



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Mário Jorge Dias Guindeira

Determinação Experimental dos Coeficientes de Sorção e Difusão de COVs em Materiais de Construção

MEM
Porto, 2003

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

Índice de Temas

1.	Introdução	10
1.1.	Apresentação do Tema	10
1.2.	Objetivos	10
1.3.	Organização	10
2.	Fundamentos Teóricos e Metodologia Experimental	17
2.1.	Introdução	17
2.2.	Fenómenos de Sorção	17
2.2.1.	Apresentação de Equilíbrio	17
2.2.2.	Equilíbrio para os materiais de construção	17
2.2.3.	Método de análise	17
2.3.	Fenómenos de Difusão	17
2.3.1.	Apresentação de Equilíbrio	17
2.3.2.	Equilíbrio para os materiais de construção	17
2.3.3.	Método de análise	17
2.3.4.	Método de análise de difusão	17
3.	Materiais e Equipamentos Utilizados	25
3.1.	Introdução	25
3.2.	Compostos Químicos e Materiais Utilizados	25
3.3.	Tecnicas de Análise	25
3.3.1.	Difusão de vapor de água	25
3.3.2.	Obtenção da curva de sorção	25
3.3.3.	Difusão de vapor de água	25
3.4.	Tecnicas de Difusão	25
3.4.1.	Método de análise	25
3.4.2.	Obtenção da curva de sorção	25
3.4.3.	Difusão de vapor de água	25
4.	Apresentação de resultados	45
4.1.	Introdução	45
4.2.	Obtenção de resultados	45
4.2.1.	Obtenção de resultados	45
4.2.2.	Obtenção de resultados	45
4.2.3.	Obtenção de resultados	45
4.3.	Obtenção de resultados	45
4.3.1.	Obtenção de resultados	45
4.3.2.	Obtenção de resultados	45
4.3.3.	Obtenção de resultados	45
5.	Conclusões	50
5.1.	Conclusões de ordem geral	50
5.2.	Conclusões de ordem específica	50

Dissertação submetida para satisfação parcial dos requisitos de grau de mestre em Engenharia Mecânica (Perfil de especialização em Fluidos e Calor)

Dissertação realizada sob a supervisão de Professor Doutor Armando Santos Do Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Porto, 2003

Índice

Índice de Temas

1	Introdução	10
1.1	Apresentação do Tema	10
1.2	Considerações Gerais sobre a QAI	11
1.3	Objectivos	14
1.4	Organização da Dissertação	16
2	Fundamentos Teóricos e Metodologias Experimentais	17
2.1	Introdução	17
2.2	Fenómenos de Sorção	18
2.2.1	<i>Isotérmicas de Equilíbrio</i>	<i>19</i>
2.2.2	<i>Equações para as isotérmicas de adsorção</i>	<i>19</i>
2.2.3	<i>Métodos de avaliação da capacidade de adsorção</i>	<i>21</i>
2.2.4	<i>Factores de influência</i>	<i>23</i>
2.2.5	<i>Observações relevantes relativamente a resultados obtidos por diversos autores.</i>	<i>24</i>
2.3	Fenómenos de Difusão	25
2.3.1	<i>Mecanismos de Difusão em Meios Porosos</i>	<i>26</i>
2.3.2	<i>Factores de influência</i>	<i>29</i>
2.3.3	<i>Difusão através de uma Placa</i>	<i>29</i>
2.3.4	<i>Métodos de avaliação da difusividade</i>	<i>32</i>
3	Métodos e Equipamentos Utilizados	35
3.1	Introdução	35
3.2	Compostos Químicos e Materiais Estudados	36
3.3	Teste de Adsorção	38
3.3.1	<i>Descrição da instalação experimental</i>	<i>38</i>
3.3.2	<i>Obtenção das concentrações de COVs</i>	<i>41</i>
3.3.3	<i>Determinação do Coeficiente de Partição</i>	<i>41</i>
3.4	Testes de Difusão	42
3.4.1	<i>Método do copo</i>	<i>42</i>
3.4.2	<i>Descrição da instalação laboratorial</i>	<i>43</i>
3.4.3	<i>Determinação do coeficiente de Difusão</i>	<i>44</i>
4	Apresentação de resultados	46
4.1	Introdução	46
4.2	Ensaaios de adsorção	47
4.2.1	<i>Testes preliminares</i>	<i>47</i>
4.2.2	<i>Determinação dos coeficientes de partição</i>	<i>49</i>
4.2.3	<i>Resultados dos coeficientes de adsorção de COVs dos materiais estudados</i>	<i>51</i>
4.3	Ensaaios de difusão	52
4.3.1	<i>Testes Preliminares</i>	<i>52</i>
4.3.2	<i>Determinação dos coeficientes de difusão</i>	<i>55</i>
4.3.3	<i>Resultados dos coeficientes de difusão para os diversos materiais estudados</i>	<i>56</i>
5	Discussão	58
5.1	Coeficientes de partição	58
5.2	Coeficientes de difusão	60

6	Conclusões	62
7	Bibliografia.....	63
8	Anexo A - calibrações	68
8.1	Calibração dos Rotâmetros	68
8.2	Calibração das Balanças	70
8.3	Calibração dos medidores de Temperatura e Humidade	72
9	Anexo B – Análise da incerteza	74
9.1	Metodologia geral.....	74
9.1.1	<i>Incerteza de uma variável X.....</i>	<i>74</i>
9.1.2	<i>Resultado experimental dependente de várias variáveis.....</i>	<i>75</i>
9.2	Incerteza na calibração	75
9.2.1	<i>Incerteza na medição do caudal.....</i>	<i>76</i>
9.2.2	<i>Incerteza na medição da massa</i>	<i>77</i>
9.2.3	<i>Incerteza na medição da temperatura e humidade relativa.....</i>	<i>78</i>
9.2.4	<i>Conclusão</i>	<i>79</i>
9.3	Incerteza no cálculo do coeficiente de partição	80
9.4	Incerteza no cálculo do coeficiente de difusão	81
10	Anexo C - Coeficientes de Partição	85
11	Anexo D – Resultados experimentais (Difusão).....	88

Índice de Figuras

Figura 2.1 Classificação das isotérmicas de adsorção segundo (Brunauer 1940)	19
Figura 2.2 Difusão em sólidos porosos	26
Figura 2.3 Difusão unidimensional numa placa (estacionária)	30
Figura 2.4 Difusão unidimensional numa placa (instacionária)	32
Figura 3.1 Materiais: Betão Celular, Cortiça, Gesso natural e Alcatifa	37
Figura 3.2 Materiais: Alcatifa, Cimento, Cortiça, Gesso cartonado, Gesso e Betão Celular	37
Figura 3.3 Esquema da Câmara de adsorção utilizada	38
Figura 3.4 Esquema da câmara de mistura utilizada	39
Figura 3.5 Esquema da instalação experimental utilizada para caracterizar a adsorção	40
Figura 3.6 Copo utilizado para a determinação do coeficiente de difusão	42
Figura 3.7 Desenho esquemático da câmara de teste com o copo difusivo	42
Figura 3.8 Esquema da instalação experimental utilizada para caracterizar a difusão	43
Figura 4.1 Influência da humidade na massa do material (alcátifa)	48
Figura 4.2 Resultado da reprodutibilidade do coeficiente de partição	49
Figura 4.3 Resultado da adsorção de m-Xileno pelo material alcátifa	49
Figura 4.4 Coeficiente de Partição K_p da adsorção de m-Xileno pelo material alcátifa	50
Figura 4.5 Resultados obtidos do Coeficiente de partição na adsorção de COVs	51
Figura 4.6 Resultados da adsorção de m-xileno pelo material aglomerado de cortiça	52
Figura 4.7 Caracterização da Concentração de m-Xileno no interior do copo	53
Figura 4.8 Esquema da instalação experimental utilizada na caracterização da massa	53
Figura 4.9 Curvas da variação da massa no copo e de uma massa calibrada	54
Figura 4.10 Resultados da reprodutibilidade pelo método de Difusão	55
Figura 4.11 Difusão do octano através do gesso natural	55
Figura 4.12 Coeficientes de difusão para os diversos materiais estudados	57
Figura 5.1 Valores dos Coeficientes de Partição obtidos de várias fontes	59
Figura 5.2 Os coeficientes de difusão para os materiais analisados	61
Figura 8.1 Esquema da instalação experimental utilizada na calibração do rotâmetro	68
Figura 8.2 Resultado da calibração no rotâmetro KDG MOBREY modelo 2-B-150	69
Figura 8.3 Resultado da calibração no rotâmetro KDG MOBREY modelo 2-D-150	69
Figura 8.4 Resultado da calibração na balança Sartorius BP2100S	70
Figura 8.5 Resultado da calibração na balança Scaltec SBA31	71
Figura 8.6 Resultado da calibração na balança Mettler H31AR	71
Figura 8.7 Esquema da instalação experimental utilizada na calibração do termopar tipo T	72
Figura 8.8 Curva de calibração do Termopar (tipo T)	72
Figura 8.9 Resultados da calibração do data Logger quanto à temperatura	73
Figura 8.10 Resultados da calibração do data Logger quanto à humidade relativa	73
Figura 10.1 Coeficiente de partição do m-xileno no betão celular	85
Figura 10.2 Coeficiente de partição do n-octano no betão celular	85
Figura 10.3 Coeficiente de partição do m-xileno na Alcatifa	86
Figura 10.4 Coeficiente de partição do n-octano na Alcatifa	86
Figura 10.5 Coeficiente de partição do m-xileno no gesso	87
Figura 10.6 Coeficiente de partição do n-octano no gesso	87
Figura 11.1 Evolução da massa do n-octano para o Gesso Cartonado	88
Figura 11.2 Evolução da massa do m-xileno para o gesso Cartonado	88
Figura 11.3 Evolução da massa do n-octano para a Cortiça	89

Figura 11.4 Evolução da massa do m-xileno para a Cortiça	89
Figura 11.5 Evolução da massa do n-octano para a Alcatifa.....	90
Figura 11.6 Evolução da massa do m-xileno para a Alcatifa	90
Figura 11.7 Evolução da massa do n-octano para o Cimento.....	91
Figura 11.8 Evolução da massa do m-xileno para o Cimento	91
Figura 11.9 Evolução da massa do n-octano para o Betão Celular	92
Figura 11.10 Evolução da massa do m-xileno para o Betão Celular.....	92
Figura 11.11 Evolução da massa do n-octano para o Gesso.....	93

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 Classificação de poluentes orgânicos no ambiente interior (OMS1998).....	12
Tabela 2.1 Resumo das características principais dos modelos e métodos mais utilizados.....	21
Tabela 3.1 Propriedades dos Hidrocarbonetos citados, Mathis (Fernandes <i>et. al.</i> 2001)	36
Tabela 3.2 Listagem dos materiais utilizados neste trabalho	36
Tabela 3.3 Constantes para o cálculo da pressão de vapor Mathis (Fernandes <i>et. al.</i> 2001).....	44
Tabela 4.1 Concentrações de COVs (m-xileno) obtidas na câmara de mistura	47
Tabela 4.2 Variação de massa adsorvida, (m-xileno) pela amostra de material (alcatifa)	50
Tabela 4.3 Resultados dos coeficientes de partição para os materiais estudados.....	51
Tabela 4.4 Coeficiente de Difusão.....	56
Tabela 4.5 Concentração de n-octano no interior do copo	56
Tabela 4.6 Resultados dos coeficientes de difusão de COVs para os materiais estudados	56
Tabela 5.1 Resultados dos coeficientes de partição obtidos por diversos autores.....	58
Tabela 5.2 Resultados dos coeficientes de difusão obtidos por diversos autores.....	60
Tabela 8.1 Massa de referência calibradas pelo IPQ.....	70
Tabela 9.1 Resultados da calibração do rotâmetro 2-B-150	76
Tabela 9.2 Resultados da calibração do rotâmetro 2-D-150.....	76
Tabela 9.3 Resultados da calibração da balança Sartoris.....	77
Tabela 9.4 Resultados da calibração da balança Scaltec	77
Tabela 9.5 Resultados da calibração da balança Mettler	78
Tabela 9.6 Resultados da calibração do Data Logger	78
Tabela 9.7 Resultados da calibração do Data Logger	79
Tabela 9.8 Resultados das incertezas relativas	79
Tabela 9.9 Incerteza no cálculo dos coeficientes de partição	80
Tabela 9.10 Resultado dos testes de reprodutibilidade.....	80
Tabela 9.11 Incerteza alatória do resultado	82
Tabela 9.12 Incerteza sistemática do resultado	82
Tabela 9.13 Incerteza dos coeficientes de difusão.....	83
Tabela 9.14 Resultados do teste da reprodutibilidade	83

Nomenclatura

- A - Área útil do provete;
 C - Concentração
 D - Difusividade molecular
 e - Espessura da provete
 K - Coeficiente de adsorção
 K_p - Coeficiente de partição
 L - Espessura
 M - Massa
 $\dot{M}$ - Caudal mássico
 $\dot{m}$ - Fluxo de massa
 p - Pressão parcial
 P_{vs} - Pressão de vapor
 Q_{ar} - Caudal de ar insuflado na câmara de mistura
 R - Constante dos gases perfeitos
 T - Temperatura
 t - Tempo
 v - Velocidade
 x - Coordenada espacial
 θ - Fracção de cobertura

Índices

- a - adsorção
d - dessorção
0 - inicial

Siglas

- CEN - Comité Européen de Normalisation
COV - Composto orgânico volátil
COVT - Compostos orgânicos voláteis totais
IDMEC - Instituto de Engenharia Mecânica
QAI - Qualidade do ar interior

Agradecimentos

Ao Professor Doutor Armando Santos, agradeço toda a atenção demonstrada e todo o apoio dado ao longo destes anos, sem o qual não teria sido possível levar a cabo este trabalho.

Ao Professor Doutor Eduardo de Oliveira Fernandes a minha gratidão pelo apoio e oportunidade de trabalhar nesta área.

Ao Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia, agradeço a disponibilidade de instalações e equipamentos.

À Dr. Gabriela Ventura do IDMEC, agradeço o apoio demonstrado e o apoio dado ao longo destes anos. O meu agradecimento igualmente à Dr. Ana Bela, do IDMEC.

Aos senhores Jorge Gonçalves e Dr. José António Gonçalves (ASGO) pela disponibilidade e colaboração prestada na execução das instalações.

As oficinas de mecânica do DEMEGI nas pessoas do Engenheiro Fernando Oliveira, e do senhor José Fernando.

Agradeço a todos os familiares e amigos que me apoiaram, mas em especial o apoio indispensável da Helena, da minha mãe e da minha irmã, que me ajudaram a ultrapassar todos os obstáculos que foram surgindo.

Resumo

A qualidade do ambiente interior dos edifícios não industriais tem vindo a ser objecto de particular interesse da comunidade científica, em virtude das suas implicações na saúde e bem-estar dos utilizadores desses espaços. Estudos recentes referem os materiais de construção e revestimento dos edifícios como dos principais factores de poluição do ambiente interior, particularmente como fonte de emissões de compostos orgânicos voláteis (COV). Mas, o comportamento destes materiais no âmbito da qualidade do ar interior não se esgota na sua participação enquanto fonte de emissão de poluentes. A sua influência estende-se através de interacções de natureza físico-química com outros poluentes existentes no ar, adsorvendo-os, provocando uma redução temporária da sua concentração, e reemitindo-os posteriormente, prolongando no tempo a sua permanência, embora com concentrações mais baixas. Neste contexto, o desenvolvimento de modelos matemáticos de previsão da concentração de poluentes em situações reais deverá contemplar esta vertente do comportamento dos materiais, para o que se torna necessário quantificar, em geral experimentalmente, os parâmetros em causa, traduzidos pelos coeficientes de difusão e de partição. Da literatura sabe-se também que é ainda escassa a informação sobre esses coeficientes e que é elevada a dispersão que caracteriza os dados disponíveis.

O principal objectivo do presente trabalho consistiu na realização de ensaios de difusão e de adsorção de COVs (m-xileno e n-octano) para alguns materiais de construção correntemente utilizados (alcatifa, gesso simples e cartonado, cimento e parqué de cortiça sem acabamento), com a finalidade de melhorar o conhecimento acerca dos coeficientes respectivos. Os resultados obtidos permitiram caracterizar os coeficientes de difusão e de partição para o parqué de cortiça, contribuíram também para a redução dos níveis de incerteza dos dados relativos a materiais já estudados. Entende-se também ter sido relevante a implementação de meios experimentais que poderão permitir, no futuro, determinar os coeficientes de difusão e de partição para novos materiais ou contemplar ensaios com mistura de COVs.

Embora com carácter pontual, foi também realizado um teste de sensibilidade que permitiu evidenciar inequivocamente o efeito de um dos principais factores de influência neste tipo de ensaios – a humidade relativa. Com efeito, a influência deste parâmetro combinada com os baixos níveis de concentração de COVs, que definem as condições sob as quais estes ensaios devem ser conduzidos, constitui uma das principais causas que explicam a dispersão de resultados experimentais.

Abstract

The quality of the interior environment of the non-industrial buildings has become object of particular interest of the scientific community, due to its implications in the health and well being of the users of these spaces. Recent studies relate the construction and covering materials of the buildings as the main factors of pollution of the interior environment, particularly as source of volatile organic composite emissions (VOC). The behaviour of these materials in the scope of the quality of interior air is not depleted in its participation while source of emission of pollutants. Its influence extends through interactions of physicist-chemistry nature with other existing pollutants in air, adsorption them, provoking a temporary reduction of its concentration, and re-emitting them later, extending out in time its permanence, even so with lower concentrations. In this context, the development of mathematical models of prevision of the concentration of pollutants in real situations should contemplate of behaviour of the materials, for what it becomes necessary to quantify, experimentally, the parameters in cause, represented by the partition and diffusion coefficients. From literature one also knows that the information is still scarce on these coefficients and that a high dispersion characterises the available data.

The main objective of the present work was the accomplishment of assays of diffusion and adsorption of VOCs (m-xileno and n-octano) for some materials of construction currently used (carpet, simple gypsum board, concrete, park of cork without finishing), with the purpose to improve the knowledge concerning the respective coefficients. The obtained results allowed the characterisation of the coefficients of diffusion and partition for the cork park and contribute for the reduction of the levels of uncertainty of the data relative to the already studied materials. It was also relevant the implementation of experimental techniques that will be able to allow, in the future, to determine the diffusion coefficients and partition for new materials or to contemplate assays with mixture of VOCs.

Although with prompt character, it was also carried out a sensitivity test that allowed without doubts to evidence the effect of one of the main factors of influences in this type of assays - the relative moistness. Impact, the influences of this parameter combined with the low levels of concentration of VOCs that define the conditions under which these assays must be lead, constitutes one of the main causes that explain the dispersion of experimental results.

1 Introdução

1.1 Apresentação do Tema

Nos dias de hoje a maior parte das pessoas passa cerca de 90% das suas vidas em espaços interiores distribuídos entre o local de trabalho, a casa onde habitam, meios de transporte e actividades culturais e de lazer, etc., o que torna o problema da qualidade do ar interior numa questão pertinente em termos de saúde e de conforto. O número de queixas de mal-estar (síndrome dos edificios doentes), de alergias e outras doenças relacionáveis com os edificios, tem aumentado, levando à necessidade de desenvolver estudos mais aprofundados sobre o ambiente interior em particular a Qualidade do Ar Interior (QAI).

A qualidade do ar interior em ambientes residenciais e de trabalho não industrial tem vindo a ser objecto de atenção crescente por parte da comunidade científica, pois podem encontrar-se centenas de compostos orgânicos e também muitos compostos inorgânicos. É dada grande importância ao estudo da influência dos compostos orgânicos voláteis (COVs), por existirem no ambiente interior em concentrações superiores às do exterior (De Bortoli, 1986). Por outro lado, o desconforto experimentado pelos utilizadores é também causado pela sensibilidade a certos odores existentes, mesmo a níveis de concentração muito baixos.

A ideia de que as principais fontes de poluição do ar interior seriam os próprios ocupantes e as actividades por eles desenvolvidas, foi posta em causa por estudos recentes que evidenciaram que as principais fontes são os materiais de construção utilizados no revestimento dos interiores e os sistemas de ventilação (Bluyssen, 1996). Atendendo ao crescente uso de novos materiais nas actuais construções (alcatifas, aglomerados de madeira e cortiça, tintas, materiais de isolamento, etc.), e por outro lado a maior estanqueidade dos edificios e a utilização de sistemas de ventilação com taxas de renovação muito baixas, por motivos de poupança de energia, são razões que podem levar ao aumento da concentração de poluentes no ar interior dos edificios.

Uma das medidas apontadas para melhorar a qualidade do ambiente interior dos edifícios, passa pelo recurso a materiais menos poluentes e a sistemas de ventilação bem dimensionados e com boa manutenção. A escolha de materiais de baixa emissão implica a prévia caracterização da qualidade dos materiais de construção quanto ao seu potencial poluidor. Um outro aspecto de grande importância é a capacidade que os materiais que compõem as superfícies do interior dos edifícios têm para adsorver e reemitir compostos presentes no ar interior. Outra propriedade a realçar é a de os materiais referidos poderem difundir compostos de outros materiais, ou seja, por exemplo, uma cola usada na aplicação de um material para revestimento de uma dada superfície no interior do edifício pode difundir-se através deste.

Os métodos considerados mais apropriados para este tipo de estudos (taxas de emissão, adsorção e difusão de compostos por materiais de construção) têm por base a realização de testes em pequenas câmaras onde se procura estabelecer as condições de semelhança relativamente aos diversos fenómenos em jogo. Esta técnica permite obter as informações padronizadas, necessárias para que se possa comparar a qualidade de diferentes materiais, cuja informação deverá ser integrada em bases de dados, o que, entre outros aspectos, permitirá conduzir à produção de novos materiais ou à reformulação de processos de fabrico.

No entanto, não se pode por este meio antecipar o conhecimento da situação real nos espaços interiores, mas poder-se-á dispor de um instrumento de avaliação com algum grau de replicabilidade inter-laboratorial para permitir a comparação do comportamento dos materiais antes de decidir aplicá-los em obra.

1.2 Considerações Gerais sobre a QAI

O ar em ambientes interiores contém uma grande variedade de gases orgânicos e inorgânicos, ainda que em quantidades reduzidas (da ordem dos ppm). Por outro lado se se atender à variação local e temporal da sua composição química torna-se evidente a complexidade da caracterização do ar dos ambientes interiores em termos dos contaminantes presentes e dos respectivos níveis de concentração.

Poluentes Gasosos no Ambiente Interior (COVs)

Os compostos orgânicos voláteis (COVs), por existirem no ambiente interior em concentrações superiores às do exterior (Shah 1988) têm sido objecto particular de estudo por parte de investigadores do ambiente interior. Um estudo europeu conduzido em 52 edifícios (Bluyssen 1996) levou à conclusão que as principais fontes emissoras de COVs são os materiais de construção bem como os sistemas de ventilação. Outras possíveis fontes são o mobiliário (Salthammer, 1997) e as actividades dos indivíduos, como por exemplo o uso de equipamentos de escritório (Wolkoff 1993a, Wadden 1995), ou o uso de produtos de limpeza (Colombo 1990, Person 1990).

A organização mundial de saúde (1998) introduziu uma classificação dos compostos orgânicos com base no valor do respectivo ponto de ebulição (Tabela 1.1):

Tabela 1.1 Classificação de poluentes orgânicos no ambiente interior (OMS1998)

Descrição	Abreviatura	Ponto de ebulição (°C)
Compostos orgânicos muito voláteis	COMV	< 0 a 50-100
Compostos orgânicos voláteis	COV	50-100* a 240-260*
Compostos orgânicos semi-voláteis	COSV	240-260* a 380-400*
Compostos orgânicos associados a matéria particulada	MOP	> 380

* Compostos polares

Os COVs emitidos pelos materiais de construção classificam-se em primários e secundários. Os poluentes primários são em geral COVs de baixa massa molecular, como resíduos de solventes, aditivos e matéria-prima não transformada na produção dos materiais. Os poluentes secundários são COVs resultantes de reacções diversas tais como hidrólise ou oxidação degradativa da acção microbiológica e de processos de reemissão de COVs adsorvidos.

Entre os COVs mais frequentes detectados em ambientes interiores encontram-se hidrocarbonetos alifáticos e cíclicos, hidrocarbonetos aromáticos, terpenos, aldeídos, cetonas, álcoois alifáticos, álcoois aromáticos, éteres, glicóis, ésteres, ácidos e hidrocarbonetos halogenados.

Existem alguns estudos relativamente à formação do COVs por processos de oxidação, seja por auto-oxidação ou reacções com o ozono ou radicais nitratos. A oxidação de monoterpenos na fase gasosa, nomeadamente α -pineno, β -pineno e limoneno, tem sido objecto de diversos estudos, com tentativas de estabelecer os mecanismos das reacções, realçando-se os trabalhos de Hatakeyama Grosjean e Hakola (citado por Nunes, 1996). Têm sido também efectuados estudos em materiais de construção e constatou-se, por exemplo, que a exposição de uma alcatifa a uma atmosfera contendo ozono origina um aumento da concentração de aldeídos e da concentração total de compostos orgânicos voláteis (COVT) e a instalação de equipamento emissor de ozono num escritório simulado originou um aumento significativo de formaldeído (Wolkof, 1995).

A humidade pode também causar reacções nos materiais. Verificou-se, por exemplo, que materiais vinílicos expostos à humidade originavam 2-etil-1-hexanol, fenol e cresol, entre outros (Gustafsson, 1992).

A actividade de microorganismos (bactérias e fungos) instalados em materiais de construção ou em sistemas de ventilação, também dá origem a certos COVs, que são normalmente designados por COVM – compostos orgânicos de origem microbiológica. Dos compostos mais representativos desse grupo constam cetonas contendo o grupo funcional na posição 2, aldeídos, álcoois e terpenos.

Concentração Total de COVS

Nos estudos das emissões de COVs de materiais em câmaras de teste, as concentrações variam bastante de acordo com o tipo e a idade da amostra, podendo ir de valores da ordem dos $\mu\text{g}/\text{m}^3$ até alguns mg/m^3 . Para além da caracterização ao nível dos compostos individuais é também importante ter informação sobre a quantidade total de COVs emitidos que existem numa dada atmosfera (COVT - Compostos orgânicos voláteis totais).

A concentração total dos compostos orgânicos voláteis COVT existente num dado ambiente interior foi durante algum tempo apresentada como um indicador da qualidade desse ambiente interior. Ou seja, foi a forma simples encontrada para dar uma informação sobre a poluição química total a que os ocupantes estão expostos num dado ambiente interior. Porém, ainda não existe um processo de determinação de COVT que seja universalmente aceite nem, muito menos, existe uma relação entre estes parâmetros e a percepção da qualidade do ar (Groes, 1995).

Um problema do uso do COVT como indicador da qualidade do ar interior prende-se com o facto de apenas ser possível detectar com técnica cromatográfica os compostos com pontos de ebulição entre 50 °C e 260 °C. Esta técnica exclui os compostos orgânicos de grande relevância como formaldeídos, acetaldeídos, aminas, hidrocarbonetos aromáticos, policíclicos, entre outros (Silva G.V. 2000).

No que se refere ao estudo de materiais de construção o valor de COVT é muito útil para atribuição de classificações, mas os métodos actuais privilegiam uma análise detalhada dos compostos individuais, quer esse valor pertença ou não ao intervalo definido por COVT. O uso do parâmetro de COVT tem vindo a ser posto em questão dado que ainda não se conseguiu encontrar uma correlação entre os valores de COVT e os efeitos na saúde ou no desconforto (Silva G.V. 2000). Por este motivo, o valor de COVT não pode ser utilizado como indicador da qualidade do ar. Será necessário investigar a relação entre COVT, odores e irritação sensorial para diferentes misturas de COVs.

Taxas de Emissão e Qualidade Ambiental dos Materiais de Construção

O conhecimento do modo como as emissões de COVs evoluem com o tempo para um certo material é um dado de grande importância para avaliar o impacto das emissões no ambiente interior e especialmente na exposição dos indivíduos. Em geral, os materiais novos apresentam taxas de emissão elevadas logo após a sua produção, que vão decrescendo com o tempo.

A taxa de decréscimo das emissões depende, entre outros factores, do material e do tipo de composto em apreciação. Como na prática é difícil seguir os processos de decréscimo de uma forma contínua, tem-se recorrido à modelação para descrever o decréscimo das emissões. Assim, o perfil do decréscimo das emissões pode ser estimado a partir de alguns

pontos medidos experimentalmente integrando num modelo considerado adequado. A modelação permite também fazer uma previsão a longo prazo reduzindo a necessidade de testes (demorados e dispendiosos). Porém, como o decréscimo das emissões varia de material para material e, para cada material, varia de composto para composto, não existe um modelo simples que possa ser aplicado a todos os materiais, o que constitui uma forte limitação da simulação dos processos de emissão e, portanto, da modelação.

Actualmente existem vários métodos para a avaliação da qualidade ambiental dos materiais de construção. Alguns deles pertencem a sistemas de classificação internos de certos países. Tal é o caso da Federation of Scandinavian HAVAC Societies (Tirkkonen 1993), que classifica os materiais em categorias A, B e C consoante o valor obtido de COVT. O método da Finish Society for Indoor Air Quality na Climate (Tahtinen 1995) define três classes de materiais tendo em conta o valor obtido de COVT, formaldeído, amoníaco, compostos carcinogénicos e odor. Um outro método da avaliação dos materiais de construção é o que é utilizado pelo Danish Indoor Climate Labeling (Wolkoff 1996) que define como critério de avaliação o tempo necessário para que a concentração de COVs identificados seja inferior a 50% do limite de detecção do odor. Quanto menor for esse tempo melhor classificação terá o material.

Os materiais são também avaliados a nível sensorial. Recentemente foi proposto um método por um grupo da ECA (ECA, 1997b) para materiais de pavimentos que aderiu já à definição de COVT baseado nos factores de resposta específicos dos compostos (Silva G.V. 2000).

1.3 Objectivos

Os materiais de construção para além de constituírem um dos principais factores de poluição do ambiente interior podem actuar como adsorventes de outros poluentes existentes na atmosfera envolvente. Essa adsorção origina um decréscimo temporário na concentração dos compostos no ar. No entanto, à posteriori a desadsorção provoca um aumento do tempo de permanência desses compostos no ambiente interior (emissões secundárias), embora a concentrações mais baixas.

A importância das interacções entre os COVs e as superfícies dos materiais de construção, por vezes designadas por efeito de poço, é largamente reconhecida e tem merecido uma atenção crescente, conforme é evidenciado por Zwelleger (1995) através da comparação de dados obtidos em câmaras de teste e em edifícios reais. Estudos conduzidos por Tirkkonen e Saarela (1997) numa moradia, demonstraram que uma parede pintada adsorvia significativamente compostos primários emitidos pelo pavimento. Por essa razão tem havido uma tentativa de caracterizar os materiais quanto à difusão e à capacidade de adsorção, bem como de desenvolver modelos que traduzam esse comportamento.

No entanto, os processos de adsorção/desadsorção são fenómenos muito complexos, pois variam com o tipo de poluentes e tipo de material, a afinidade existente entre eles, a micro-estrutura do material (porosidade, rugosidade e área específica) e os parâmetros ambientais (temperatura, humidade relativa, velocidade do ar, etc). Dados publicados por Kirchener *et*

al. (1999) para a difusão de COVs em materiais de construção mostram ainda níveis de dispersão consideráveis, atingindo valores de cerca de 1:10 para o mesmo par material/COV.

Os códigos de simulação numérica existentes não permitem uma análise rigorosa da dispersão de poluentes no interior dos edifícios; as suas principais lacunas referem-se à representação dos fenómenos de reactividade química que ocorrem no seio da fase gasosa e aos mecanismos físico-químicos da interacção das espécies gasosas com os elementos sólidos (Allard, 1998).

Assim, pode afirmar-se que actualmente,

- São ainda escassos os dados experimentais relativos às interacções dos poluentes com os materiais de construção ou de revestimento, nomeadamente propriedades de sorção e de difusão, o que impede uma correcta avaliação da importância destes mecanismos nas situações reais;
- Os dados publicados para o mesmo par material-COV revelam ainda níveis de dispersão que não podem ser explicados unicamente pela heterogeneidade dos materiais e/ou diferentes condições de teste.
- Actualmente não existe um modelo completo que permita prever a influência da adsorção/desadsorção nas concentrações do ambiente interior.

Nestas circunstâncias, a realização de estudos laboratoriais destinados a colmatar tais lacunas constitui uma tarefa indispensável ao desenvolvimento de modelos de previsão das concentrações de poluentes em ambientes interiores, nomeadamente no que se refere ao conhecimento dos parâmetros que afectam as equações constituintes de tais modelos. Assim, considerou-se como principais objectivos desta dissertação:

- Implementar metodologias experimentais para o estudo do comportamento de materiais de construção e revestimento de edifícios, em termos das suas interacções com os compostos orgânicos voláteis.
- Realizar ensaios experimentais de difusão e adsorção de COVs (*m*-xileno e *n*-octano) para alguns materiais de construção correntemente utilizados (alcatifa, gesso simples e cartonado, cimento, betão celular e parqué de cortiça).
- Contribuir, quer para o incremento da informação relativa aos coeficientes de difusão e adsorção de COVs desses materiais, quer para a redução dos níveis de incerteza dos dados para materiais já estudados.

1.4 Organização da Dissertação

Esta dissertação encontra-se dividida em seis capítulos.

Primeiro capítulo – *Introdução* – é feito um enquadramento do tema em estudo, salientando-se algumas questões ainda por resolver, e descrevem-se os objectivos a que o presente trabalho se propõe responder.

Segundo capítulo – *Fundamentos Teóricos e Metodologias Experimentais* – são referidos aspectos fundamentais sobre fenómenos de difusão e de sorção de gases em sólidos porosos numa perspectiva de aplicação às questões colocadas, nomeadamente quanto às metodologias mais usadas para o estudo experimental da difusão e sorção de COVs em materiais de construção.

Terceiro capítulo – *Métodos e Equipamentos Utilizados* – apresentam-se as metodologias usadas neste trabalho para o estudo experimental dos fenómenos de adsorção e de difusão, cujos resultados são traduzidos através da determinação dos coeficientes de partição e de difusão, respectivamente. Neste capítulo faz-se ainda a descrição detalhada das instalações laboratoriais e dos procedimentos seguidos para a realização das experiências.

Quarto capítulo – *Apresentação de Resultados* – é feita a apresentação dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção e de difusão de COVs para os materiais seleccionados e determinam-se os respectivos coeficientes de partição e de difusão.

Quinto capítulo – *Discussão* – é feita a discussão dos resultados obtidos no presente estudo bem como a comparação destes com os resultados publicados por diversos autores.

Sexto e último capítulo – *Conclusão* – são apresentadas as conclusões do presente trabalho e sugeridos possíveis desenvolvimentos futuros.

2.2 Fundamentos de Termodinâmica

A termodinâmica é uma das áreas da física que se ocupa do estudo da energia e da sua transformação. É a ciência que estuda as condições de equilíbrio e as transformações que ocorrem entre os estados de equilíbrio de um sistema termodinâmico.

$$Q = \frac{\text{energia de pontos de ebulição dos líquidos}}{\text{energia de pontos de ebulição dos gases}}$$

Eq. 2.1

2 Fundamentos Teóricos e Metodologias Experimentais

Na termodinâmica, os sistemas são classificados em função da sua capacidade de trocar energia com o exterior. Um sistema fechado é aquele que não troca matéria com o exterior, mas pode trocar energia. Um sistema isolado não troca nem matéria nem energia com o exterior. A termodinâmica estuda as condições de equilíbrio e as transformações que ocorrem entre os estados de equilíbrio de um sistema termodinâmico.

2.1 Introdução

Conforme foi referido no capítulo anterior, os materiais de construção para além de serem importantes fontes de poluição do ambiente interior podem actuar como adsorventes de outros poluentes existentes na atmosfera envolvente. Assim, o desenvolvimento de modelos matemáticos de previsão das concentrações e de dispersão dos poluentes no ar, exige conhecer os fenómenos físico-químicos em jogo, incluindo as interações entre os poluentes e as superfícies sólidas da envolvente. Estas interações integram-se num processo complexo de transferência de massa, onde intervêm fenómenos de sorção e de difusão de compostos químicos em materiais de construção.

Neste capítulo são referidos aspectos fundamentais sobre fenómenos de difusão e de sorção de gases em sólidos porosos, bem como das metodologias mais usadas para o estudo experimental da difusão e sorção de COVs em materiais de construção.

A sorção é o fenómeno de absorção de uma substância por outra. É o processo pelo qual as moléculas de uma substância se fixam na superfície ou no interior de outra. É o processo pelo qual as moléculas de uma substância se fixam na superfície ou no interior de outra. É o processo pelo qual as moléculas de uma substância se fixam na superfície ou no interior de outra.

$$S = \frac{\text{massa de substância adsorvida por unidade de massa de sólido}}{\text{massa de substância adsorvida por unidade de massa de sólido}}$$

Eq. 2.2

2.2 Fenómenos de Sorção

A extensão em que ocorre adsorção é normalmente expressa em termos da fracção da superfície coberta, θ (Atkins, 1994)

$$\theta = \frac{\text{número de pontos de adsorção ocupados}}{\text{número de pontos de adsorção livres}} \quad \text{Eq 2.1}$$

A adsorção de moléculas ou átomos por uma superfície pode dar-se de duas formas: adsorção física e adsorção química.

Na adsorção física verificam-se interacções de Van der Waals, sendo a quantidade de energia envolvida da ordem da entalpia de condensação (~ 20 kJ/mol, Atkins, 1994). Estas energias são insuficientes para provocar quebras de ligações nas moléculas, verificando-se que estas mantêm a sua identidade na adsorção física. A adsorção física pode ser considerada como um fenómeno reversível, representado pela equação:



Em que A é a molécula da espécie gasosa, S o ponto de adsorção da superfície, A_{ads} a espécie adsorvida e ΔH_{ad} a energia envolvida.

Na adsorção química as moléculas fixam-se à superfície, formando uma ligação química, em geral covalente. A energia envolvida na adsorção química é muito superior à da adsorção física, sendo os valores típicos da ordem dos 200 kJ/mol (Atkins, 1994). Uma molécula que sofra este tipo de adsorção pode perder a sua identidade. Por essa razão a adsorção química pode ser considerada um fenómeno irreversível, representado pela equação:



Em que A é a molécula da espécie gasosa, S o ponto de adsorção da superfície, B a espécie formada pela ligação química entre a molécula A e S , e ΔH_{ad} a energia envolvida.

A taxa de adsorção de uma molécula, no caso da adsorção física, é em geral rápida, embora se possa tornar mais lenta se a superfície for porosa. No caso da adsorção química, depende da energia química, e da energia de activação. Em qualquer dos casos, a proporção de moléculas adsorvidas relativamente ao número de colisões é denominado probabilidade de fixação

$$S = \frac{\text{taxa de adsorção de partículas pela superfície}}{\text{taxa de colisão das partículas com a superfície}} \quad \text{Eq 2.4}$$

2.2.1 Isotérmicas de Equilíbrio

Numa fase inicial, em que é suposto existir um adsorvente “limpo” na presença de um composto gasoso, estabelece-se um fluxo de moléculas de gás inteiramente no sentido da superfície do sólido, passando de seguida a ocorrer também um fluxo em sentido inverso (dessorção). O estado de equilíbrio é atingido quando os fluxos de adsorção e de dessorção se igualam. A quantidade de substância adsorvida no estado de equilíbrio depende da temperatura e da concentração dessa substância na fase gasosa.

Para um dado material, a relação de equilíbrio, obtida a temperatura e pressão total constantes, entre a massa de substância adsorvida e a concentração na fase gasosa é designada por isotérmica de sorção. Mais concretamente, estas isotérmicas serão ainda designadas de adsorção ou de dessorção, consoante o equilíbrio seja estabelecido com valores da concentração sucessivamente crescentes ou decrescentes, respectivamente. Uma das suas utilidades consiste em permitir avaliar a capacidade de adsorção de um determinado material relativamente a um dado composto.

A generalidade das isotérmicas de equilíbrio pode ser caracterizada através da sua forma e enquadrada num dos cinco tipos representados na Figura 2.1.

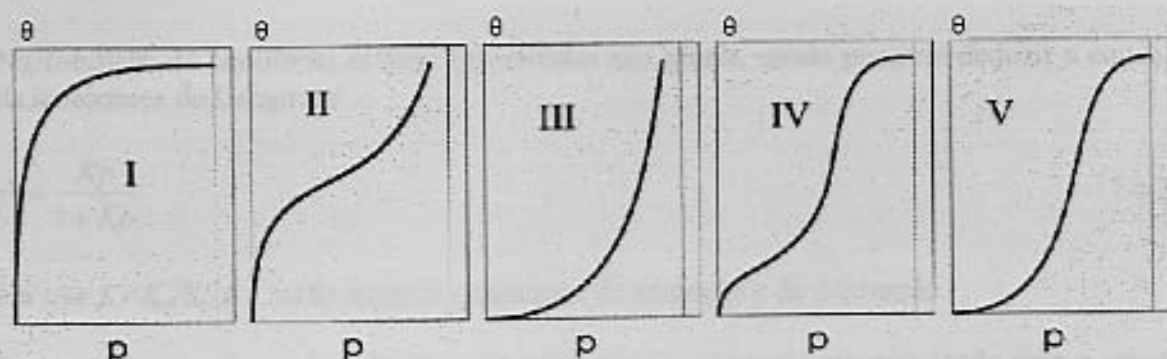


Figura 2.1 Classificação das isotérmicas de adsorção segundo (Brunauer 1940)

As isotérmicas do tipo I são características de sólidos microporosos (p. ex. zeólitos e carvão activado). Há um limite de saturação finito que corresponde ao completo preenchimento dos microporos. Nas isotérmicas dos tipos II e III, típicas em adsorventes com uma gama larga de poros, a quantidade adsorvida tende para um valor elevado, correspondendo à adsorção em camadas múltiplas. As isotérmicas dos tipos IV e V correspondem respectivamente às isotérmicas dos tipos II e III quando ocorre a condensação (Silva J.A. 1998)

2.2.2 Equações para as isotérmicas de adsorção

A actividade de um gás é normalmente associada à sua pressão parcial, p , pelo que as isotérmicas de adsorção são relações do tipo

$$\theta = f(p) \quad \text{Eq 2.5}$$

Isotérmica de Langmuir

Trata-se do modelo de isotérmica simples e muito comum. Neste modelo admite-se a existência à superfície de um número fixo de locais de adsorção e que cada um deles não adsorva mais do que uma partícula (uma só camada). Também se negligenciam as interações entre partículas adsorvidas pelo que a energia de adsorção é constante.

Nestas condições, a velocidade de adsorção, v_a , é proporcional à pressão parcial e à fracção de locais não ocupados ($1-\theta$):

$$v_a = K_a(1-\theta)p \quad \text{Eq 2.6}$$

Inversamente, a velocidade de dessorção, v_d , é proporcional à fracção de locais ocupados:

$$v_d = K_d\theta \quad \text{Eq 2.7}$$

Na condição de equilíbrio as duas velocidades são iguais, sendo possível deduzir a equação da isotérmica de Langmuir

$$\theta = \frac{Kp}{1+Kp} \quad \text{Eq 2.8}$$

em que $K=K_a/K_d$ é a razão entre as constantes de adsorção e de dessorção.

Para pequenos valores de p (baixas concentrações), a equação anterior tende para a relação linear

$$\theta = Kp \quad \text{Eq 2.9}$$

também designada por lei de Henry.

Este modelo é apropriado para o caso da adsorção física de gases a muito baixas concentrações sobre superfícies homogêneas e com abundância de locais disponíveis para a adsorção. Tal situação ocorre com frequência nos materiais de construção existentes em ambientes interiores (Allard *et al.* 1998).

Como já foi referido, equação de Langmuir não contempla outras hipóteses, como, por exemplo, a adsorção em múltiplas camadas. Assim, existem outras equações de isotérmicas (B.E.T., Freundlich,...) que não serão aqui tratadas por se entender não serem relevantes para o presente trabalho.

2.2.3 Métodos de avaliação da capacidade de adsorção

Vários estudos têm sido efectuados no âmbito da QAI com vista à avaliação da capacidade de adsorção dos materiais. Apresenta-se de seguida metodologias possíveis para a realização desses estudos.

Método da câmara de teste

Trata-se de um dos métodos mais usados para o estudo dos materiais, principalmente quando se pretende a sua caracterização em termos de emissões. Podem também ser efectuados ensaios de sorção em condições dinâmicas e estáticas (Silva, G.V., 2000):

Ensaio dinâmico – o material a estudar é submetido a um ambiente no interior da câmara com concentração de composto constante e conhecida;

Ensaio estático – neste caso o material é submetido a um ambiente com uma dada concentração inicial.

Em ambos os casos é monitorizada a evolução de concentração ao longo do tempo. Posteriormente, os resultados obtidos são analisados com base em modelos adequados tendo em conta as condições reais das experiências.

Para análise dos resultados obtidos, o modelo de Dunn e Tichenor (1988), para fontes de emissão constante, que inclui os submodelos de diluição, de pressão de vapor e do poço, têm sido usados por vários autores (Colombo *et al.* 1993, Bluyssen *et al.*, 1995, kirchner 1995).

Tabela 2.1 Resumo das características principais dos modelos e métodos mais utilizados

Modelo e método	Parâmetros escolhidos para descrever o efeito de adsorção	Referências
Modelo do poço	Factor de adsorção e factor de desadsorção $k_a(h^{-1})$ e $k_d(h^{-1})$	Dunn e Tichenor 1988
Modelo dois poços	Factor de adsorção (razão entre a massa adsorvida por unidade de área e a concentração de vapor no ar) $k_{ads}=[(mg\ m^{-2})/(mg\ m^{-3})]$	De Bortoli 1996
Modelo Langmuir	Factor de adsorção e factor de desadsorção $k_a(m/h)$ e $k_d(h^{-1})$	Tichenor 1990
Regressão n/linear	Massa desadsorvida: M/C_0 (mg por mg/m^3)	Van der Wal e Hoogeveen 1994

O modelo de De Bortoli *et al.* 1996, é um modelo que representa a extensão do modelo do poço, com quatro constantes de adsorção ou dois poços reversíveis, denominado de modelo dos dois poços. O modelo de Tichenor (1990), assume um processo de adsorção que segue a isotérmica de Langmuir. O modelo de Van der Wal e Hoogeveen (1994), baseia-se numa

regressão não linear, empírico, que se aplica a dados de desadsorção. Comparando as diferenças entre a curva obtida pelo ajuste do modelo e a curva ideal, pode calcular-se a massa desadsorvida, que é uma medida da capacidade de adsorção. Na tabela 3.2.1 apresenta-se um resumo das características principais dos modelos e métodos mais utilizados nos estudos em câmaras de teste.

Método da área específica

O poder de adsorção de um material depende da área da sua superfície em contacto com a atmosfera, sendo tanto maior quanto maior for o número de poros que apresentar. Medindo a área da superfície específica, recorrendo por exemplo à técnica de adsorção de azoto a baixas temperaturas (77 K), é possível avaliar a capacidade de adsorção de um material.

Método da "CLIMPAQ"

Neste método usam-se duas câmaras de teste especiais, designadas comercialmente por *CLIMPAQ*, entre as quais é colocado o material a estudar. Numa delas (câmara primária) é introduzido ar com uma dada concentração de COV's, enquanto que a outra câmara (câmara secundária) é alimentada por um determinado caudal de ar puro. Conhecidos os caudais e medindo as concentrações à entrada e à saída das câmaras após um dado intervalo de tempo, é possível obter a capacidade de adsorção do material (Meninghaus *et al.* 1998). Este método é apontado (Fernandes, O.F. 2001) como capaz de permitir a caracterização simultânea das propriedades de sorção e de difusão dos materiais de construção, embora seja de operação complexa e requeira um vasto conjunto de equipamentos.

Método gravimétrico

O método gravimétrico consiste em determinar a capacidade de adsorção e desadsorção, através da pesagem de uma amostra colocada numa balança, onde passa um gás inerte contendo COVs numa concentração conhecida (Kirchner, 1999). Trata-se de um método clássico, particularmente adequado para a determinação das isotérmicas de sorção, sendo recomendado na norma CEN/TC 89 N 337 E (1994) para a determinação das curvas de equilíbrio higroscópico dos materiais de construção. Após um período inicial de estabilização, uma amostra do material a estudar (provete) é submetido consecutivamente a uma série de ambientes, com níveis de concentração crescentes (adsorção). O estado de equilíbrio correspondente a cada um destes níveis é determinado pela pesagem do provete e corresponde à condição de massa constante. Após a determinação da massa de COV adsorvida para cada valor da concentração a curva de adsorção pode ser desenhada. As isotérmicas de desorção são obtidas por processo idêntico, mas seguindo patamares de concentração decrescentes.

Vários estudos têm sido efectuados com vista ao desenvolvimento e validação do método da micro-balança na investigação da sorção de COV's por materiais de construção sob condições controladas de pressão, temperatura e humidade relativa ambientes Mathis (Fernandes *et. al.* 2001).

Assumindo como linear (lei de Henry) a relação entre a massa de COV adsorvida, M_a , e a concentração na fase gasosa, M_{COV}/M_{ar} , tal linearidade pode ser expressa pelo coeficiente de partição, definido através da expressão

$$K_p = \frac{M_a / M_0}{M_{COV} / M_{ar}} \quad \text{Eq 2.10}$$

onde M_0 é a massa inicial do provete.

Uma vez que neste trabalho se utilizou o método gravimétrico para a realização dos estudos de adsorção, a descrição mais detalhada será apresentada no capítulo 3. Quanto aos resultados publicados neste domínio, serão tidos em conta aquando da discussão dos resultados obtidos neste trabalho, apresentados no capítulo 5.

2.2.4 Factores de influência

Um dos principais problemas que surgem aquando da implementação destas metodologias prende-se com a dificuldade em gerar ambientes de teste com humidade suficientemente constante. Com efeito, a concentração de vapor de água correspondente a valores próximos de 50% de humidade relativa, típicos em ambientes interiores, é muito superior aos valores correntes da concentração de COV's. Variações relativamente pequenas da concentração de vapor de água mostram-se elevadas quando comparadas com as concentrações de COV's. Por outro lado, quando múltiplos gases estão presentes, estabelece-se uma competição entre as moléculas gasosas pelos mesmos locais de adsorção do substrato. Assim, dado que o provete adsorve ambas as substâncias, o aumento de massa devido à adsorção de COV pode ser mascarado pelas flutuações devidas à adsorção da água.

Perturbações idênticas podem ocorrer devido a variações de temperatura, pelo que é desejável que este parâmetro permaneça constante Mathis (Fernandes *et. al.* 2001).

Naturalmente que o comportamento à sorção de COV's por parte dos materiais de construção depende também das respectivas propriedades, ainda que nem sempre de forma sistemática. Por parte dos compostos orgânicos, pode referir-se a influência dos níveis de concentração (Kephelopoulos *et al.* 1996), da polaridade (Van der Wal e Hoogeveen, 1994) e da volatilidade (Levsen *et al.* 1993). No que toca aos materiais é de referir a influência da área específica e da macroporosidade (Silva, G.V. 2000).

Para além da influência da temperatura e da humidade relativa, atrás referidos, outros factores de natureza experimental (velocidade do ar, factor de carga, volume) são

susceptíveis de influenciar os fenómenos de sorção, embora estejam exclusivamente relacionados com metodologias de ensaio em câmara de teste.

2.2.5 Observações relevantes relativamente a resultados obtidos por diversos autores.

No trabalho publicado por Silva, G.V. (2000) é apresentada uma síntese de resultados obtidos por diversos autores, mostrando a influência de diferentes parâmetros experimentais em estudos realizados em câmaras de teste. Eis algumas das observações:

Concentração – a concentração dos compostos na atmosfera da câmara (compostos individuais e misturas) não influenciou a taxa de desadsorção. No entanto, outros estudos efectuados mostraram que o coeficiente de adsorção da alcatifa relativamente a n-decano diminuiu para valores de concentração muito elevados.

Polaridade dos compostos – o tempo de adsorção varia de composto para composto: para compostos apolares a adsorção pela alcatifa de lã foi quase completa em 24 h, mas para os compostos polares o período de tempo foi muito maior. Uma placa de gesso mostrou um forte poder de adsorção, em especial para compostos polares.

Volatilidade – as observações para adsorção de uma alcatifa para uma série de n-alcanos, verificaram um aumento do poder de adsorção com a diminuição da volatilidade.

Pressão de vapor – estudos efectuados observaram que no caso de duas alcatifas a adsorção foi maior para o α -pineno do que para o tolueno, o que parece estar relacionado com as diferenças na pressão de vapor dos compostos: compostos com pressão de vapor mais baixo são mais facilmente adsorvidos que compostos com pressão de vapor superiores.

Compostos individuais ou em mistura – estudos efectuados com um composto isolado ou em presença de uma mistura conduziram a resultados semelhantes

Variação entre materiais – o poder de adsorção varia de material para material e de composto para composto.

Aditividade – Estudos efectuados mostraram que pelo menos para os compostos mais voláteis, as massa desadsorvidas pelas matérias considerados individualmente são aditivas, permitindo efectuar uma previsão da massa desadsorvida por uma possível combinação desses materiais.

Área específica e macroporosidade – a área específica deve fornecer informação acerca da capacidade de adsorção dos materiais, esperando-se que os materiais mais adsorventes tenham uma área específica maior.

Temperatura – Estudos efectuados verificaram que a taxa de desadsorção de COVs adsorvidos por uma alcatifa diminui quando a temperatura aumenta de 23 °C para 30 °C. Outros estudos sobre o efeito da adsorção de revestimento de parede em PVC, relativamente

ao 2-butoxietanol, a várias temperaturas (16 °C, 23 °C e 30 °C) mostraram que a adsorção aumenta com o aumento da temperatura.

Humidade relativa – Estudos efectuados com diferentes valores de humidade relativa, mostraram para um revestimento de parede de PVC um aumento da adsorção de 2-butoxietanol com o aumento da humidade relativa

Velocidade do ar à superfície do material – Estudos efectuados com uma placa de gesso pintada exposta a uma mistura de 17 COVs a duas velocidades, mostraram que a taxa de desadsorção aumenta com o aumento da velocidade, no entanto o mesmo estudo realizado com alcatifa não revelou o mesmo tipo de efeito, o que foi explicado pela própria estrutura da alcatifa, cuja velocidade do ar à superfície é irrelevante.

Factor de carga (área do material /volume da câmara) - Estudos da influência do factor de carga mostraram que o coeficiente de adsorção de uma alcatifa relativamente a n-decano, aumentava diminuindo o factor de carga. Esta diferença foi explicada pelo facto da própria câmara de teste ter propriedades adsorventes, cuja contribuição foi maior quando os factores de carga foram mais baixos.

Tempo de adsorção – Estudos numa alcatifa de lã com uma mistura de compostos, mostraram que a massa desadsorvida aumenta com o aumento do tempo de adsorção. Outro estudo revelou que quanto mais longo era o tempo de adsorção de n-decano por três alcatifas menor era a fracção de composto desadsorvido.

Volume da câmara de teste - não foi encontrada diferença significativa na taxa de desadsorção de COVs em diversos materiais, num estudo feito em diversas câmaras de teste (1 m³ versus 15 m³).

Como se pode concluir desta síntese, não é fácil conduzir estudos sobre os fenómenos de emissão, difusão e sorção de forma sistemática. A complexidade que decorre da natureza dos fenómenos em jogo é agravada pela diversidade ao nível dos materiais, dos compostos químicos e das condições experimentais.

2.3 Fenómenos de Difusão

A difusão é um processo pelo qual a matéria é transportada de uma região para outra de um sistema como resultado de movimentos moleculares aleatórios (Crank, 1975). No caso de substâncias isotrópicas a teoria matemática da difusão tem por base a hipótese de que a taxa de transferência de substância que se difunde através de uma área unitária de uma secção é proporcional à componente normal do gradiente de concentrações (1ª lei de Fick). Isto é,

$$\dot{m} = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Eq 2.11}$$

onde $\dot{m}$ é o fluxo de massa transferida, C a concentração, x a coordenada espacial e D o coeficiente de difusão ou difusividade. No caso geral, a difusividade depende da concentração mas em muitas situações, por exemplo em soluções diluídas, pode ser considerada independente dessa variável.

No caso da difusão de um poluente no ar a concentração pode ser relacionada com a pressão parcial, p , pela equação de estado dos gases ideais

$$C = \frac{Mp}{RT} \quad \text{Eq 2.12}$$

onde M é a massa molecular do poluente, R a constante dos gases ideais e T a temperatura.

Da aplicação da lei de conservação da massa a um volume elementar paralelepipedico e tendo em conta a 1ª lei de Fick (Eq 2.11) para o processo de transferência, pode deduzir-se a seguinte equação diferencial de difusão:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla C) \quad \text{Eq 2.13}$$

Para o caso de um processo de transporte unidimensional (direcção x) e assumindo a difusividade constante, a equação anterior pode tomar a seguinte forma simplificada:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Eq 2.14}$$

2.3.1 Mecanismos de Difusão em Meios Porosos

Considere-se a difusão de um gás através de uma estrutura sólida porosa. A estrutura da matriz sólida apresenta caminhos tortuosos de diversas larguras; obstáculos internos que o fluxo de gás ao difundir-se terá de enfrentar para mover-se.

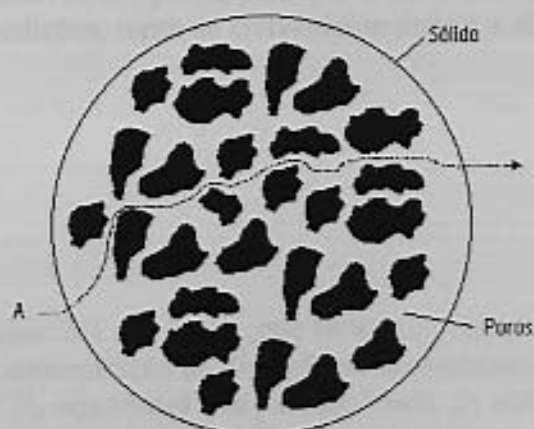


Figura 2.2 Difusão em sólidos porosos

É natural que quanto mais longo for esse caminho e/ou menor for a dimensão dos poros, maior será a dificuldade do gás em movimentar-se (Figura 2.2), pelo que a configuração geométrica é determinante para o fenómeno difusivo.

As taxas de adsorção e de dessorção em meios porosos são geralmente controladas pelo transporte no interior da matriz porosa e não propriamente pela cinética da sorção nas superfícies sólidas. Uma vez que o transporte convectivo, quando existe, é em geral pouco intenso, torna-se conveniente considerar um transporte do tipo difusivo nos termos definidos pela lei de Fick. Assim, o fluxo de massa transferido por difusão unidimensional num meio poroso será dado por,

$$\dot{m} = -D_{ef} \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Eq 2.15}$$

Tem-se agora um coeficiente efectivo para a difusão (ou difusividade efectiva), D_{ef} , dependente de diversas variáveis susceptíveis de influenciarem a difusão como a temperatura, a pressão e as propriedades da matriz porosa (porosidade ε_p , esfericidade ϕ , tortuosidade τ).

A difusão nos poros pode ocorrer através de diferentes mecanismos consoante a dimensão dos poros, da concentração e de outras condições (Ruthven, 1984). Nos microporos, as moléculas do sorvato nunca escapam ao campo de forças da superfície do adsorvente pelo que o transporte ocorre através de saltos entre os sítios activos de adsorção – *difusão superficial*.

Nos macroporos podem identificar-se quatro mecanismos de transporte: difusão molecular (de Fick ou ordinária), difusão de Knudsen, difusão superficial e escoamento tipo Poiseuille. A difusividade efectiva nos macroporos é então o resultado complexo das contribuições de mais do que um mecanismo. Embora cada um destes mecanismos esteja razoavelmente compreendido, nem sempre é fácil determinar *a priori* a difusividade efectiva devido à forte dependência relativamente aos detalhes da matriz porosa. Assim, é em geral assumido que o transporte ocorre apenas através dos poros, pelo que o fluxo através dos elementos sólidos é negligenciado. Nessas condições, torna-se conveniente definir a difusividade nos poros, D_p , nos seguintes termos:

$$\dot{m} = -\varepsilon_p D_p \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Eq 2.16}$$

onde ε_p é a porosidade.

Os efeitos da orientação aleatória dos poros (que leva a um maior comprimento da difusão e a um menor gradiente de concentração na direcção do escoamento) e a variação do diâmetro dos poros fazem com que D_p seja menor que a difusividade, D , através de um poro cilíndrico recto. Estes efeitos são em geral considerados através de um factor de tortuosidade, τ .

$$D_p = \frac{D}{\tau} \quad \text{Eq 2.17}$$

A tortuosidade pode ser avaliada teoricamente a partir da porosidade e da distribuição de dimensões dos poros e da sua forma. Contudo, uma metodologia considerada mais simples e rigorosa consiste em tratar a tortuosidade como um parâmetro empírico a ser determinado experimentalmente para um dado adsorvente.

Difusão molecular – A difusão molecular é o mecanismo de transporte dominante quando o livre percurso médio (l.p.m.) das moléculas do gás é pequeno quando comparado com o diâmetro dos poros. Se o transporte nos macroporos ocorre unicamente por difusão molecular tem-se $D_p = D_m / \tau$, onde D_m é a difusividade molecular. Em Ruthven (1984) apresentam-se expressões para avaliar D_m , designadamente para misturas binárias gasosas.

Difusão de Knudsen – Tratando-se de gases leves e se a pressão for suficientemente baixa, ou se os poros forem estreitos da ordem do livre percurso médio das moléculas do gás a difundir-se, o soluto irá colidir preferencialmente com as paredes dos poros e menos com outras moléculas gasosas, podendo-se desprezar o efeito decorrente das colisões entre moléculas no fenómeno difusivo. Neste caso, cada espécie química presente numa mistura gasosa difunde independente das demais, sendo este de mecanismo de transporte denominado por *difusão de Knudsen* e ao qual corresponde uma difusividade, D_k , dado por

$$D_k = \frac{1}{3} \Omega d_p \quad \text{Eq 2.18}$$

onde d_p é o diâmetro médio dos poros e Ω a velocidade média molecular, dada pela teoria cinética dos gases

$$\Omega = \sqrt{\frac{8RT}{M\pi}} \quad \text{Eq 2.19}$$

Quando a tortuosidade é conhecida na difusão de Knudsen, o coeficiente pode ser corrigido

$$D_{kor} = D_k \frac{\varepsilon_p}{\tau} \quad \text{Eq 2.20}$$

Em situações de transição, em que ambas as difusões molecular e de Knudsen são importantes, a difusividade pode ser avaliada por expressões matemáticas envolvendo as duas contribuições (Ruthven, 1984).

Difusão superficial – Para além dos dois mecanismos anteriores, que envolvem o transporte na fase gasosa através dos poros, o transporte também pode processar-se através das superfícies, onde as moléculas da substância em difusão estão fisicamente adsorvidas.. Naturalmente, a mobilidade destas moléculas é em geral muito menor do que na fase gasosa. A uma temperatura mais elevadas, a espessura da camada de moléculas adsorvidas diminui pelo que a difusão superficial também diminui. Devido à existência simultânea e em paralelo

de transporte por outros mecanismos, a medição directa da difusão superficial é complexa, ou mesmo praticamente impossível (Ruthven, 1984).

A difusão superficial é significativa apenas em poros de dimensão reduzida, em que o fluxo através da fase gasosa pode ser inteiramente atribuído à difusão de Knudsen. A difusividade efectiva é então dada por

$$D_{ef} = D_K + \frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p} KD, \quad \text{Eq 2.21}$$

onde K é uma constante.

2.3.2 Factores de influência

Tal como no caso dos fenómenos de sorção, os fenómenos de difusão também são sensíveis à influência de parâmetros diversos, tais como a temperatura, a humidade relativa, a velocidade do ar, a taxa de ventilação, etc. Este efeito influencia os processos de difusão, tanto ao nível do material como no processo de transferência de massa entre o meio poroso e a envolvente (ECA 1991). O aumento da temperatura também pode acelerar eventuais reacções químicas no material.

Embora não tenha ainda sido possível estabelecer uma função específica para descrever a dependência da difusividade com a concentração, a sua dependência com a temperatura obedece a uma relação do tipo Arrhenius (Zogzas, *et al.*1994). A equação seguinte descreve esta função:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad \text{Eq 2.22}$$

Nesta equação, D_0 é o factor de Arrhenius, E_0 é a energia de activação para a difusão de massa, R a constante universal dos gases perfeitos e T é a temperatura absoluta. Verifica-se pois, um aumento da difusividade com a temperatura. Para contemplar o efeito da difusividade com a concentração a atitude mais comum consiste no recurso a modelos semiempíricos (Zogzas, *et al.*1994). Em Crank (1975), também se apresentam métodos de resolução da equação diferencial da difusão para certos tipos de dependência da difusividade com a concentração.

2.3.3 Difusão através de uma Placa

Soluções da equação diferencial da difusão para uma variedade de condições iniciais e de fronteira e para diversas geometrias são exaustivamente apresentadas por Crank, 1975. O caso da difusão unidimensional num meio limitado por dois planos paralelos é de particular

interesse para o presente trabalho, uma vez que representa uma situação análoga à que se pretende materializar com as experiências de difusão realizadas, conforme é descrito no Capítulo a seguir.

Regime permanente

Seja então o modelo representado na Figura 2.3 representativo da difusão unidimensional através de uma placa de espessura L , cujas faces em $x=0$ e $x=L$ são mantidas sob concentrações constantes C_1 e C_2 , respectivamente.

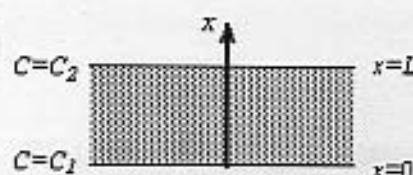


Figura 2.3 Difusão unidimensional numa placa (estacionária).

Após algum tempo, estabelece-se o regime permanente, caracterizado por uma distribuição constante de concentrações em todos os pontos do material. Assumindo a invariabilidade do coeficiente de difusão, a Eq 2.14 reduz-se a

$$\frac{d^2 C}{dx^2} = 0 \quad \text{Eq 2.23}$$

e a sua solução será

$$\frac{C - C_1}{C_2 - C_1} = \frac{x}{L} \quad \text{Eq 2.24}$$

que traduz um perfil linear de concentrações entre os valores C_1 e C_2 .

O fluxo de massa transferido tem o mesmo valor para qualquer plano do domínio, sendo dado por

$$\dot{m} = -D \frac{dC}{dx} = \frac{D(C_1 - C_2)}{L} \quad \text{Eq 2.25}$$

Assim, conhecendo a espessura L e as concentrações superficiais C_1 e C_2 , é possível determinar o coeficiente de difusão, D , desde que seja possível medir o fluxo de massa, $\dot{m}$.

Por vezes, a transferência de massa numa das faces, por exemplo em $x=L$, processa-se por evaporação para um ambiente com concentração C_∞ para o qual a concentração de equilíbrio na superfície do sólido é C_2 . Nesse caso, tem-se como condição-fronteira

$$\frac{dC}{dx} + \alpha (C - C_2) = 0 \quad \text{Eq 2.26}$$

e a solução da equação de difusão será

$$\frac{C - C_1}{C_\infty - C_1} = \frac{\alpha}{1 + \alpha L} x \quad \text{Eq 2.27}$$

e

$$\dot{m} = \frac{\alpha D (C_1 - C_2)}{1 + \alpha L}$$

Noutras situações práticas, são conhecidas não as concentrações C_1 e C_2 , mas sim as pressões parciais p_1 e p_2 , respectivamente. Nesses casos, a transferência de massa em regime permanente é dada por

$$\dot{m} = \frac{\alpha_p (p_1 - p_2)}{L} \quad \text{Eq 2.28}$$

onde α_p é a constante de permeabilidade.

Se o coeficiente de difusão for constante e a isotérmica de sorção for linear (linearidade da relação entre a pressão parcial e a correspondente concentração de equilíbrio no material), então as Equações 2.25 e 2.28 são equivalentes.

Uma isotérmica linear pode ser traduzida pela relação

$$C_{eq} = S p \quad \text{Eq 2.29}$$

onde C_{eq} é a concentração dentro do material em equilíbrio com a pressão parcial exterior e S a solubilidade. Assim, das relações entre C e p resulta

$$\alpha_p = D S \quad \text{Eq 2.30}$$

Regime instacionário

Ter-se-á em conta unicamente o caso em que a distribuição inicial da substância em difusão é uniforme (C_0) e igual concentração nas faces do material (C_1).

Em termos práticos, o sistema representado na Figura 2.4 pode representar o caso da adsorção ou dessorção de um gás por uma placa delgada de material sólido.

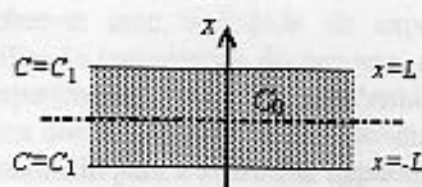


Figura 2.4 Difusão unidimensional numa placa (instacionária).

A solução da equação diferencial da difusão para este caso é dada por

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left[-D(2n+1)^2 \pi^2 t / 4L^2\right] \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2L} \quad \text{Eq 2.31}$$

Se $M(t)$ representar a massa de substância adsorvida pelo sólido no instante t e M_{∞} a massa adsorvida quando $t \rightarrow \infty$, obtém-se

$$\frac{M(t)}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left[-D(2n+1)^2 \pi^2 t / 4L^2\right] \quad \text{Eq 2.32}$$

Esta solução é também aplicável à difusão através de um material cilíndrico de altura L , com uma das bases selada (impermeável) e a outra sujeita a uma concentração constante.

As soluções correspondentes para tempos relativamente curtos são dadas por

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)L - x}{2\sqrt{Dt}} + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)L + x}{2\sqrt{Dt}} \quad \text{Eq 2.33}$$

e

$$\frac{M(t)}{M_{\infty}} = 2 \left(\frac{Dt}{L^2} \right)^{1/2} \left[\pi^{-1/2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \frac{nL}{\sqrt{Dt}} \right] \quad \text{Eq 2.34}$$

2.3.4 Métodos de avaliação da difusividade

Embora a maior parte dos métodos de determinação da difusividade sejam baseados nas leis de Fick da difusão, há diferenças significativas na forma de aplicação dessas leis aos dados experimentais, assim como no tipo de experiências usadas. Por exemplo, pode recorrer-se às

soluções analíticas da Eq 2.14 para várias geometrias, mas também se pode recorrer a soluções numéricas adequadas às condições particulares sob as quais as experiências foram realizadas.

Por outro lado, pode conceber-se uma variedade de experiências de acordo com as especificidades do método utilizado (geometrias do provete, adsorção / dessorção, nível de sofisticação da instalação experimental, etc.). O problema inclui ainda a questão dos métodos de avaliação estatística dos resultados. Nestas circunstâncias, compreende-se a não existência de um método normalizado para a avaliação experimental da difusividade.

Métodos de permeação

Baseados na 1ª lei de Fick, estes métodos foram inicialmente desenvolvidos para a avaliação da difusividade através de membranas de material polímero (Crank, 1975).

Uma das formas possíveis, regime permanente, consiste em colocar uma placa delgada de material de uma dada espessura entre duas células de difusão isotérmicas, mantidas a concentrações diferentes e constantes. Uma vez estabelecido o equilíbrio, conhecidas essas concentrações e o fluxo de massa transferida é possível obter a difusividade por aplicação da Eq 2.25. Na prática, uma das células de difusão pode ser materializada através de um recipiente (*copo*) contendo uma fonte de composto químico a uma determinada concentração; a outra célula poderá ser um ambiente suficientemente ventilado com concentração nula. A transferência de massa entre as células de difusão processa-se através de uma placa (tampa) constituída pelo material a estudar. Mais detalhes sobre este método (*método do copo*), serão descritos no Capítulo 3.

Uma outra forma de avaliar a difusividade é baseada no período inicial instacionário que precede o regime permanente correspondente às condições de equilíbrio. Se uma das faces do material a testar for mantida a uma concentração C_1 , mantendo a outra com uma concentração nula, após um período de tempo suficientemente longo (teoricamente infinito), estabelece-se a condição de difusão em regime permanente. Assumindo difusividade constante, concentração inicial nula e assegurando que a substância em difusão é permanentemente removida no lado de menor concentração, a quantidade de substância, M , que permeia a matriz sólida, quando $t \rightarrow \infty$, é dada como função linear do tempo pela equação

$$M = \frac{A}{L} DC_1 \left(t - \frac{L^2}{6D} \right) \quad \text{Eq 2.35}$$

onde A é a área transversal. Assim, a representação gráfica da evolução temporal de M após um intervalo de tempo suficientemente elevado reduz-se a uma recta que intersecta o eixo dos tempos no valor $L^2/6D$. Esta quantidade permite obter D .

Embora estes dois métodos pareçam de aplicação simples, existem dificuldades sob o ponto de vista experimental, tais como (Zogzas, *et al.* 1994):

- obtenção da placa delgada com espessura constante e estrutura homogénea;
- selagem dos bordos da placa por forma a garantir a difusão unidimensional;
- erros de medição da massa;
- eventual aumento de volume do material;
- manutenção das concentrações superficiais constantes.

Método de sorção

Este método é baseado na quantidade de substância adsorvida por uma amostra de material que é colocada num ambiente de concentração constante, registando-se a evolução do peso da amostra até atingir o estado de equilíbrio.

Seja, por exemplo, o sistema representado na Figura 2.4. A Eq 2.32 pode ser resolvida graficamente em ordem a Dt/L^2 , permitindo obter D a partir das curvas de adsorção ou de dessorção. Alternativamente, pode recorrer-se à formulação seguinte, correcta para quatro algarismos significativos e $M(t)/M_\infty < 2/3$ no caso da dessorção:

$$\theta = \frac{\pi^2 Dt}{4L^2} = -\ln x + \frac{q}{p} + \frac{rq^2}{2p^3} \quad \text{Eq 2.36}$$

$$x = \frac{\pi^2}{8} \frac{M(t)}{M_\infty} \quad \text{Eq 2.37}$$

$$p = 1 + x^8 + x^{24} \quad \text{Eq 2.38}$$

$$q = \frac{1}{9}x^8 + \frac{1}{25}x^{24} \quad \text{Eq 2.39}$$

$$r = 1 + 9x^8 + 25x^{24} \quad \text{Eq 2.40}$$

3.3 Composição Química e Materiais Utilizados

Foram selecionados dois compostos orgânicos (*n*-Hexano e *n*-Octano) utilizados para avaliação da influência da estrutura de construção de materiais para armazenamento dos materiais das edificações. Foram selecionados por serem 3 compostos de alta volatilidade.

Tabela 3.1 Composição química dos compostos orgânicos. Fonte: Adaptado de [28] [29].

Compostos orgânicos	<i>n</i> -Hexano	<i>n</i> -Octano
3 Métodos e Equipamentos Utilizados	114,2	114,2
Forma química		
Átomos de Carbono (C)	6	8
Átomos de Hidrogênio (H)	14	18
Átomos de Oxigênio (O)	0	0
Massa molecular (g/mol)	98,18	114,23
Ponto de ebulição (°C)	68,7	125,6
Ponto de fusão (°C)	-95,3	-89,3
Densidade (g/cm³)	0,66	0,70
Índice de refração	1,37	1,41
Índice de viscosidade	0,31	0,35

3.1 Introdução

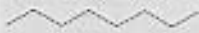
Neste capítulo apresentam-se as metodologias usadas neste trabalho para o estudo experimental dos fenômenos de adsorção e de difusão, cujos resultados são traduzidos através da determinação dos coeficientes de partição e de difusão, respectivamente, e nos termos definidos no capítulo anterior. Os testes foram efectuados para vários materiais e para dois compostos químicos. Apresenta-se também uma descrição detalhada das instalações laboratoriais e dos procedimentos seguidos para a realização das experiências.

Materiais	Adsorção (mg/g)	Difusão (cm²/s)	Partição
Concreto com areia	1,8	2,0E-10	Aglomerado de concreto e areia com grão fino (até 0,075 mm) na proporção de 1:2,5:1,25.
Grão natural	14,4	1,2E-10	Agglomerado de grão com forma de placa.
Concreto armado	9,4	1,2E-10	Agglomerado de grão com forma de placa com reforço com aço.
Papelão de Corrugado	1,24	1,0E-10	Partículas de aglomerado de cartão com revestimento de superfície resultantes de diversos processos de fabricação e contínuo 2 do tipo de 2,5 mm de espessura.
Batido Chique	2,0	1,0E-10	Agglomerado de betão com grão de placa.
Alumina	1,2	2,0E-10	Alumina de alta pureza com grão de placa.

3.2 Compostos Químicos e Materiais Estudados

Foram seleccionados dois compostos orgânicos (*m*-Xileno e *n*-Octano) utilizados nos solventes da indústria de construção de materiais para revestimentos dos interiores dos edifícios. Estes compostos pertencem à família dos Hidrocarbonetos.

Tabela 3.1 Propriedades dos Hidrocarbonetos citado, Mathis (Fernandes *et. al.* 2001)

Propriedades dos compostos orgânicos	m-Xileno	n-Octano
Fórmula Molecular	(1,3)-(CH ₃) ₂ (C ₆ H ₄)	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃
Fórmula estrutural		
Massa Molecular (g/mol)	106.167	114.2
Pressão de vapor a 23°C (Pa)	1003	1674
Ponto de ebulição (°C)	139.1	125.6
(2) Polaridade (10 ⁻²⁴ m ³)	14.2	15.9
Entalpia de vaporização (kJ/mol)	35.66	34.41
Número CAS	108-38-3	11-65-9

Os materiais de construção estudados neste trabalho (Tabela 3.2) tiveram diversas origens: a cortiça foi fornecida gentilmente pelo fabricante, os restantes foram comprados em lojas de acesso directo ao público.

Tabela 3.2 Listagem dos materiais utilizados neste trabalho

Materiais	Espessura (mm)	Massa Volúmica (kg/m ³)	Descrição
Cimento com areia	7.6	2095.8	Aglomerado de cimento e areia com grão fino (areia de reboco) na proporção de um para três
Gesso natural	14.4	1188.2	Aglomerado de gesso em forma de placa
Gesso cartonado	9.4	955.3	Aglomerado de gesso em forma de placa com acabamento em cartão.
Parqué de Cortiça natural	6.24	655.4	Pavimento de aglomerado de cortiça sem acabamento de superfície, resultantes de diversos processos de fabrico (bloco e contínuo) e do uso de diferentes resinas.
Betão Celular	20.1	595.9	Aglomerado de betão em forma de placa.
Alcatifa	3.2	271.7	Alcatifa de revestimento para pavimentos, em fibras de nylon.

Após a recepção no laboratório, os materiais foram sujeitos a uma quarentena de aproximadamente 30 dias, para garantir a homogeneidade do material. Após esse período, os materiais eram preparados, e acondicionados com papel de alumínio e mantidas sob condições de temperatura e humidade controladas.

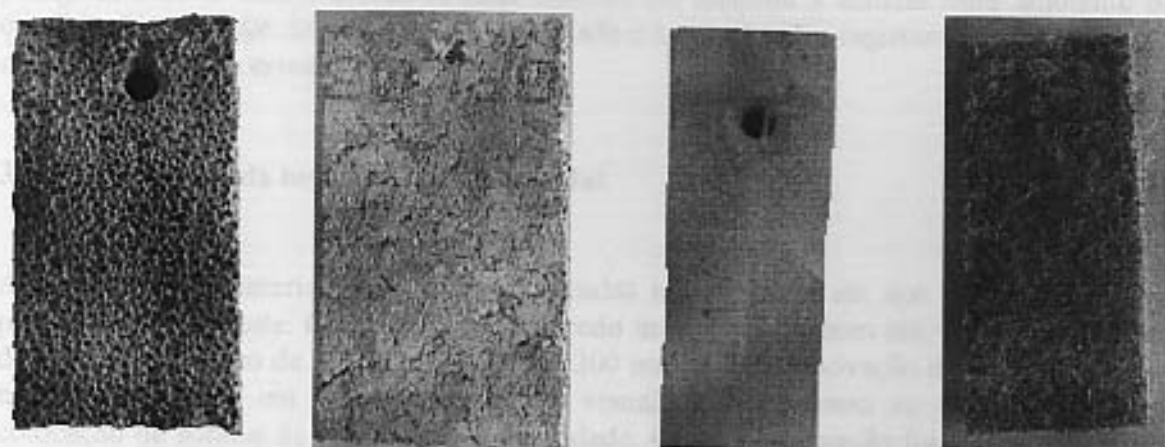


Figura 3.1 Materiais: Betão Celular, Cortiça, Gesso natural e Alcatifa

Para o teste da adsorção a preparação das amostras (materiais), foram cortados em forma de pequenos rectângulos com dimensões aproximadas 50x20 mm (Figura 3.1). Já na difusão os materiais foram cortados em forma de círculo com diâmetro de 105 mm (Figura 3.2). Com o objectivo de conservar as propriedades intrínsecas do material foram mantidas as respectivas faces e a espessura.

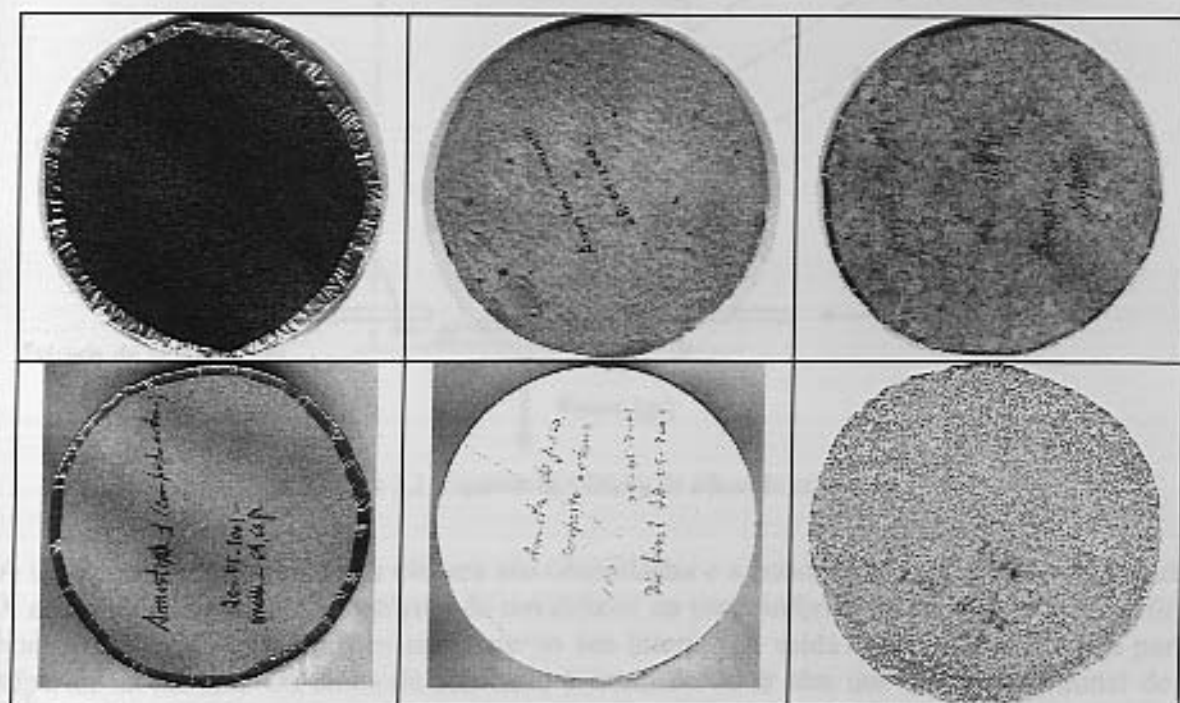


Figura 3.2 Materiais: Alcatifa, Cimento, Cortiça, Gesso cartonado, Gesso e Betão Celular

3.3 Teste de Adsorção

Para a realização dos testes de adsorção optou-se pelo método gravimétrico que, conforme se referiu no capítulo 2, permite determinar directamente as isotérmicas de sorção através da pesagem. Para o efeito, coloca-se uma amostra do material a estudar num ambiente com condições constantes de temperatura, humidade e concentração, registando-se a evolução da massa até atingir o estado de equilíbrio.

3.3.1 Descrição da instalação experimental

As amostras de material a testar são colocadas num suporte em aço inox, cuja massa é pesada continuamente. O conjunto foi colocado numa câmara com um volume aproximado de 2 litros (diâmetro de 100 mm e altura de 200 mm) e com renovação de ar (Figura 3.3). A tampa da câmara, em acrílico, permite a visualização e acesso ao seu interior para a colocação de sondas de temperatura e humidade. O ar de renovação foi promovido por um compressor isento de óleo (KNF, modelo N035 AT.18) que passa previamente por um filtro de carvão activado, para purificação, antes de entrar na câmara. Para prevenir a adsorção de possíveis contaminantes foi usado um tubo em teflon para conduzir o ar para a câmara.

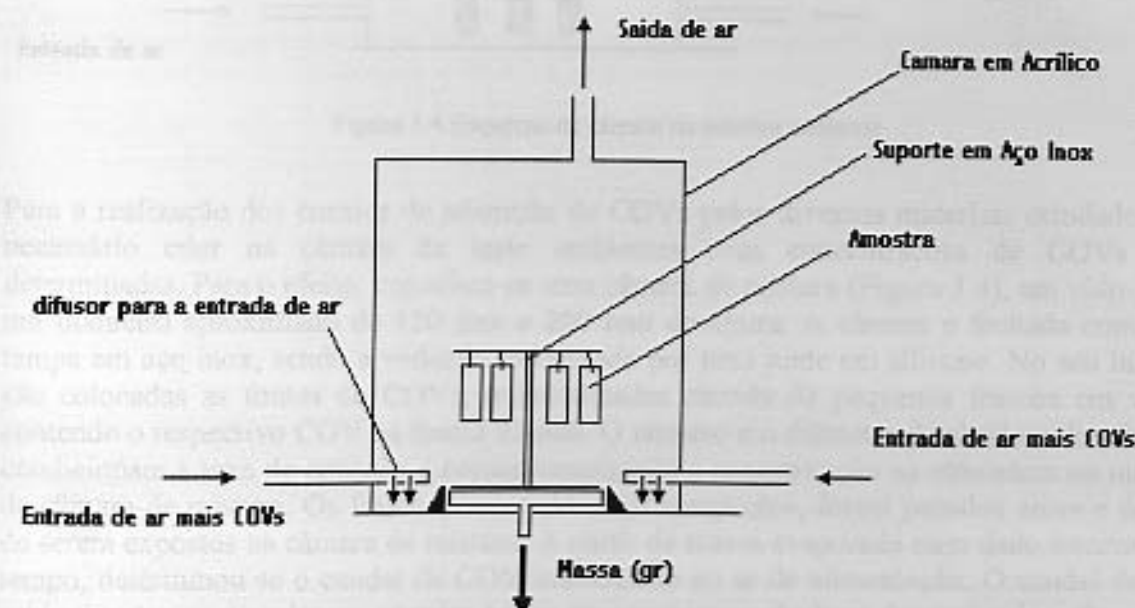


Figura 3.3 Esquema da Câmara de adsorção utilizada

A temperatura e humidade na câmara são controladas e a concentração de COVs conhecida. A entrada de ar é efectuada através de um difusor na parte inferior da câmara para garantir a homogeneidade das condições ambiente no seu interior. A saída do ar efectua-se pela parte superior da câmara. Os tubos de admissão e exaustão do ar têm um diâmetro nominal de 6 mm, sendo de teflon, para prevenir a adsorção de possíveis contaminantes. O difusor é constituído por um tubo de teflon de 6 mm diâmetro, perfurado e com forma circular.

Para medir a variação de massa da amostra foi utilizada uma balança da marca Scaltec modelo SBA31 (capacidade 220g, resolução 0.0001g) e um computador (Hewlett Packard – pentium 100 Mhz), tendo sido desenvolvido um programa em Basic para aquisição de dados da variação da massa ao longo do tempo, usando-se para isso uma sonda da marca TESTO do tipo “TESTOSTOR – Data Logger”. O computador permite efectuar também a monitorização dos dados de temperatura e da humidade. Os respectivos ficheiros são posteriormente lidos num programa de cálculo. Os coeficientes de partição K_p são obtidos através de uma folha de cálculo “EXCEL”.

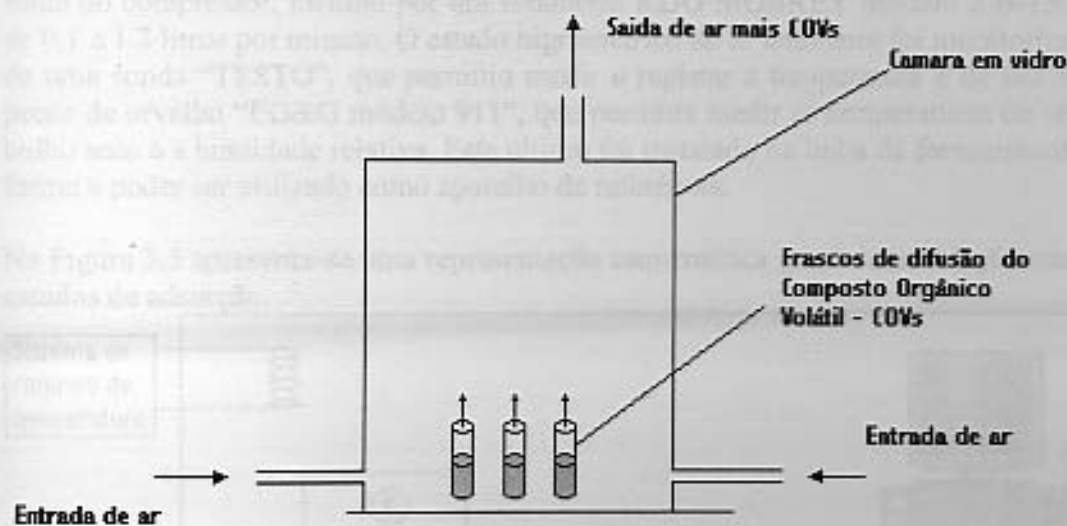


Figura 3.4 Esquema da câmara de mistura utilizada

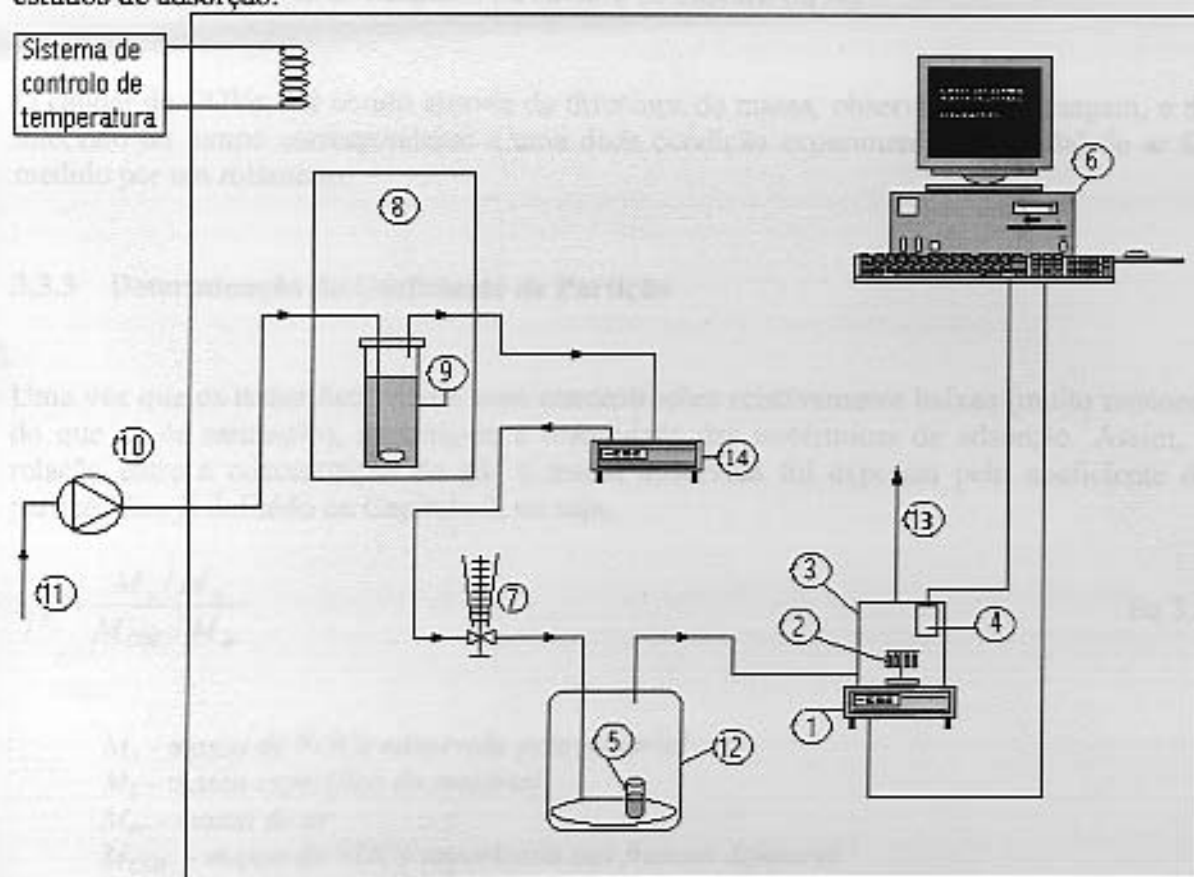
Para a realização dos ensaios de adsorção de COVs pelos diversos materiais estudados, foi necessário criar na câmara de teste ambientes com concentrações de COVs bem determinadas. Para o efeito, concebeu-se uma câmara de mistura (Figura 3.4), em vidro, com um diâmetro aproximado de 120 mm e 200 mm de altura. A câmara é fechada com uma tampa em aço inox, sendo a vedação assegurada por uma junte em silicone. No seu interior são colocadas as fontes de COVs, materializadas através de pequenos frascos em vidro, contendo o respectivo COV na forma líquida. O número e o diâmetro da abertura dos frascos condicionam a taxa de emissão e consequentemente a concentração na atmosfera no interior da câmara de mistura. Os frascos, contendo estes compostos, foram pesados antes e depois de serem expostos na câmara de mistura. A partir da massa evaporada num dado intervalo de tempo, determinou-se o caudal de COV introduzido no ar de alimentação. O caudal de ar à saída da câmara de mistura, contém assim uma concentração bem determinada e dentro de uma gama aproximada de 50 mg/m³ a 500 mg/m³.

As condições do ambiente na câmara de ensaios, foram estabelecidas segundo o protocolo definido no âmbito do projecto “European Data Base on Indoor Air Pollution Sources in Buildings” (Clausen *et al.* 1998): temperatura (23±1) °C; humidade relativa (45±5)%. A taxa de renovação usada foi de 60 h⁻¹, aproximadamente.

A temperatura no interior da câmara era estabelecida através do controlo automático da temperatura da sala. O controlo de humidade era efectuado através do borbulhamento do ar de alimentação. O processo de borbulhamento teve lugar num recipiente em aço inoxidável contendo água desionizada, mantida a uma temperatura próxima da do ponto de orvalho correspondente às condições do ar da zona de teste. Deste modo, conseguiu-se obter a saturação do ar àquela temperatura, o qual adquiriu a humidade requerida, após o aquecimento até à temperatura de 23 °C.

O controlo da taxa de renovação de ar era efectuado através da regulação do caudal de ar à saída do compressor, medido por um rotâmetro KDG MOBREY modelo 2-B-150, na gama de 0.1 a 1.2 litros por minuto. O estado higrométrico do ar ambiente foi monitorizado através de uma sonda "TESTO", que permitiu medir e registar a temperatura e de um medidor de ponto de orvalho "EG&G modelo 911", que permitia medir as temperaturas de orvalho e de bolbo seco e a humidade relativa. Este último foi instalado na linha de fornecimento de ar, de forma a poder ser utilizado como aparelho de referência.

Na Figura 3.5 apresenta-se uma representação esquemática geral da instalação usada para os estudos de adsorção.



1 Balança, 2 Amostras, 3 Câmara em Acrílico, 4 Sonda de temperatura e humidade (texto), 5 Frasco difusor (Contem COVs), 6 Computador para aquisição de dados, 7 Rotâmetro, 8 Câmara frigorífica com controlo de temperatura, 9 Câmara de borbulhamento, 10 Bomba de vácuo, 11 Entrada de ar limpo, 12 Câmara de mistura, 13 saída de ar, 14 medidor de ponto de orvalho e humidade relativa

Figura 3.5 Esquema da instalação experimental utilizada para caracterizar a adsorção

3.3.2 Obtenção das concentrações de COVs

A concentração de COV no ar à saída da câmara de mistura foi determinada dividindo o caudal de COV evaporado pelo caudal de ar. Assumida como nula a concentração à entrada da câmara, a concentração na câmara de teste foi obtida pela expressão

$$C = \frac{\dot{M}_{COV}}{Q_{ar}} \quad \text{Eq 3.1}$$

C – concentração do ar à saída da câmara de mistura (g/m^3)

$\dot{M}_{COV}$ – Caudal de COVs difundido para a atmosfera da câmara de mistura pelos frascos difusores (m^3/h)

Q_{ar} – Caudal de ar insuflado na câmara de mistura (m^3/h)

O caudal de COVs, foi obtido através da diferença de massa, observada por pesagem, e do intervalo do tempo correspondente a uma dada condição experimental. O caudal de ar foi medido por um rotâmetro.

3.3.3 Determinação do Coeficiente de Partição

Uma vez que os testes decorreram com concentrações relativamente baixas (muito menores do que as de saturação), assumiu-se a linearidade das isotérmicas de adsorção. Assim, a relação entre a concentração do gás e massa adsorvida foi expressa pelo coeficiente de partição K_p , já definido no Capítulo 2, ou seja,

$$K_p = \frac{M_a / M_0}{M_{COV} / M_{ar}} \quad \text{Eq 3.2}$$

M_a - massa de VOCs adsorvida pelo material

M_0 - massa específica do material

M_{ar} - massa de ar

M_{COV} - massa de VOCs vaporizada nos frascos difusores

3.4 Testes de Difusão

3.4.1 Método do copo

Para os testes de difusão recorreu-se ao método do copo, cujo princípio foi descrito no capítulo anterior. Uma amostra do material a estudar foi colocada como tampa num copo, construído em aço inoxidável, que continha o composto orgânico volátil (Figura 3.6). A parte inferior do copo tinha 100 mm de diâmetro interior, 105 mm diâmetro exterior e 100 mm de altura. O diâmetro interior do aro era também de 100 mm pelo que a área da amostra disponível para a transferência de massa tinha também essa dimensão. A vedação foi feita por aperto através do aro de fixação roscado no copo. Para evitar a transferência de massa pela periferia da amostra, esta foi selada com uma fita de alumínio.

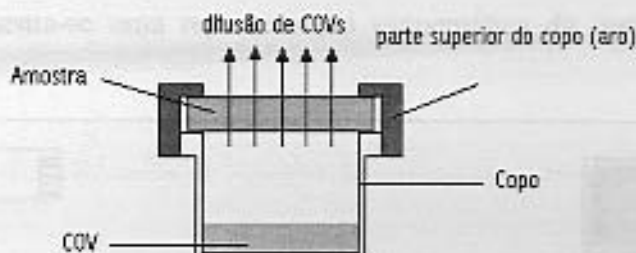


Figura 3.6 Copo utilizado para a determinação do coeficiente de difusão

O conjunto foi depois colocado numa câmara, com condições controladas de temperatura e de humidade relativa, e pesado continuamente (Figura 3.7). A ligação entre o material e o copo era assegurada através de um aro de fixação. Em consequência das diferenças de pressão parciais entre o interior do copo e o ambiente da câmara, estabelecia-se um fluxo de vapor através da amostra do material. Atingido o regime permanente, a perda de massa observada por unidade de tempo, representava o caudal mássico de COV através da amostra.

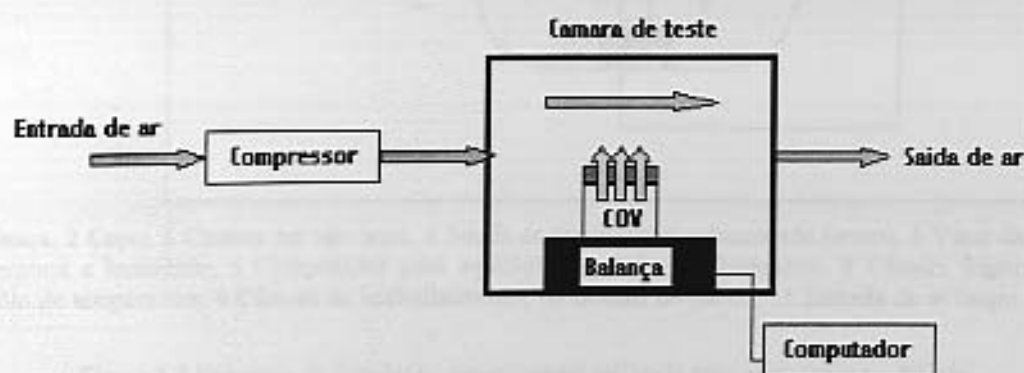


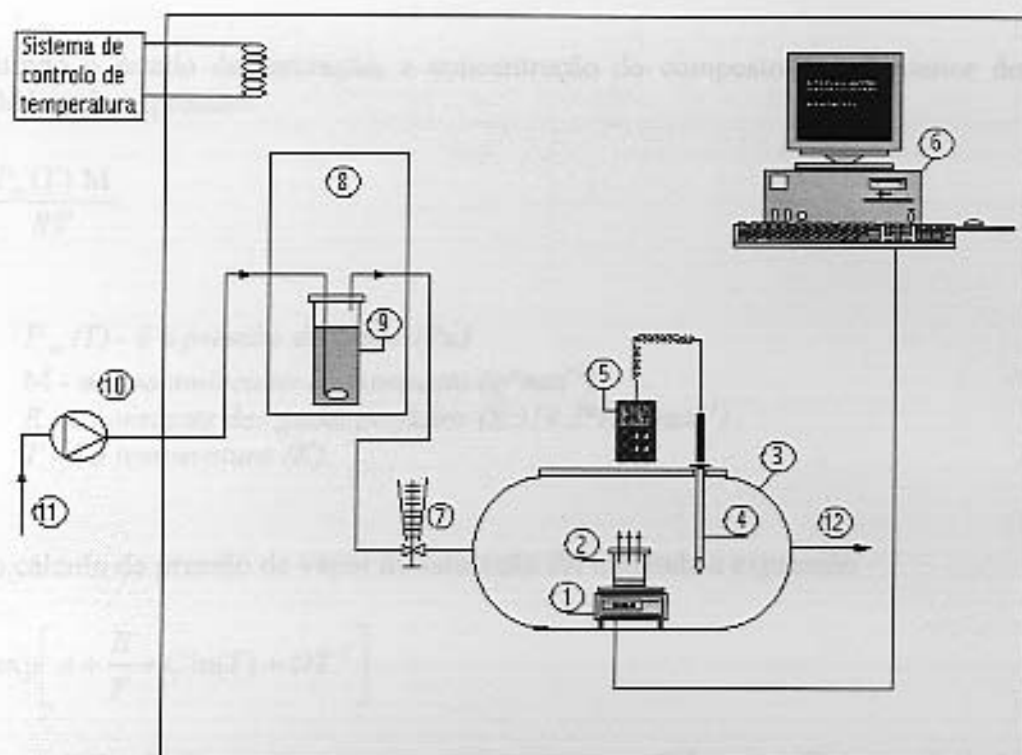
Figura 3.7 Desenho esquemático da câmara de teste com o copo difusivo

3.4.2 Descrição da instalação laboratorial

Para medir a variação de massa do composto foi utilizada uma balança digital Sartorius BP2100S (capacidade 2100g, resolução 0.01g) e um computador (Hewlett Packard - pentium 100 MHz), tendo sido desenvolvido um programa em basic para a aquisição de dados relativos à variação da massa ao longo do tempo. O ficheiro gerado pelo programa de aquisição de dados é posteriormente lido por software, sendo os coeficientes de difusão obtidos através de uma folha de cálculo "EXCEL".

O copo e a balança são colocados no interior de uma câmara climatizada em aço inoxidável com um volume de 255 litros. A tampa, em vidro, permite a visualização e o acesso ao seu interior. Como vedante foi utilizada uma junta de silicone. O ar de renovação foi promovido por um compressor isento de óleo (KNF, modelo N035 AT.18), passando por um filtro de carvão activado, para purificação, antes de entrar na câmara. Para prevenir a adsorção de possíveis contaminantes foi usado um tubo em teflon para conduzir o ar para a câmara.

Na Figura 3.8 apresenta-se uma representação esquemática da instalação usada para os estudos de difusão.



1 Balança, 2 Copo, 3 Câmara em aço inox, 4 Sonda de temperatura e humidade (texto), 5 Visor da sonda de temperatura e humidade, 6 Computador para aquisição de dados, 7 Rotâmetro, 8 Câmara frigorífica com controlo de temperatura, 9 Câmara de borbulhamento, 10 Bomba de vácuo, 11 Entrada de ar limpo, 12 Saída de ar

Figura 3.8 Esquema da instalação experimental utilizada para caracterizar a difusão

As condições de ensaio na câmara que foram estabelecidas segundo o protocolo definido no âmbito do projecto “European Data Base on Indoor Air Pollution Sources in Buildings” (Clausen *et al.*, 1998), foram as seguintes: $T=(23\pm1)^\circ\text{C}$, $HR=(45\pm5)\%$. De forma a garantir uma concentração nula no interior da câmara de ensaio (do lado exterior da amostra a ensaiar), foi utilizada uma taxa de renovação do caudal de ventilação superior a 1 renovação por hora.

Tal como no caso dos ensaios de adsorção, a temperatura no interior da câmara era estabelecida através do controlo automático da temperatura da sala e o controlo de humidade era efectuado através do borbulhamento do ar de alimentação.

O controlo da taxa de renovação de ar era efectuado através da regulação do caudal de ar à saída do compressor, medido por um rotâmetro KDG MOBREY modelo 2-D-150, na gama de 0.6 a 4.6 litros por minuto, e precisão de 2.5%. Parâmetros como a temperatura e humidade dentro da câmara foram registados por meio de sensores apropriados nomeadamente o sensor da temperatura e humidade da “TESTO”.

3.4.3 Determinação do coeficiente de Difusão

Admitindo o estado de saturação, a concentração do composto C no interior do copo é calculada pela expressão:

$$C = \frac{P_v(T) M}{RT} \quad \text{Eq 3.3}$$

$P_v(T)$ - é a pressão de vapor (Pa)

M - massa molecular do composto ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

R - é constante dos gases perfeitos ($8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)

T - é a temperatura (K).

Para o cálculo da pressão de vapor de saturação foi utilizada a expressão

$$P_v = \exp \left[A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT^E \right] \quad \text{Eq 3.4}$$

Onde A, B, C, D e E são constantes, cujos valores, para m-Xileno e n-Octano, são indicadas na Tabela

Tabela 3.3 Constantes para o cálculo da pressão de vapor Mathis (Fernandes *et al.* 2001)

	A	B	C	D	E
m-Xileno	84.747	$-7.5941 \cdot 10^{-3}$	-9.2570	$5.5500 \cdot 10^{-6}$	2.00
n-Octano	71.886	$-6.9339 \cdot 10^{-3}$	-7.2653	$3.3802 \cdot 10^{-6}$	2.00

Admitindo que a concentração no interior da câmara é nula, o coeficiente de difusão D será dado nos termos definidos no capítulo anterior, ou seja

$$D = \frac{\dot{M} \cdot e}{A \cdot C} \quad \text{Eq 3.5}$$

$\dot{M}$ - caudal de COVs transferido;

e - espessura da provete (material da amostra utilizada);

A - área útil do provete;

C - concentração do composto volátil no interior do copo.

4.1 Introdução

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos nos estudos de absorção e de difusão de COVs (benzeno e tolueno) para os materiais edificações (gesso sílice e cartão de fibra, cimento, betão exposto e pinturas), com vista à determinação dos coeficientes de partição e de difusão. São levados em conta publicações de estudos das propriedades adsorptivas de materiais à base de cimento, e trabalhos de um autor de grande peso na nacional (o de importância e conhecimento de particular interesse a realimenta este estudo. Também se efectuaram estudos semelhantes para outros materiais utilizados no revestimento do interior das habitações, para os quais se existem poucas publicações de maior importância, mas ainda caracterizados por algumas áreas de incerteza.

4.2 Ensaios de adsorção

Para as experiências de adsorção foi utilizado o método gravimétrico. Antes dos ensaios propriamente ditos, foram realizados alguns testes preliminares que tinham como finalidade a verificação da decomposição da amostra de amostra de adsorção em várias vertentes. É o caso, por exemplo, de verificar para os materiais de amostras pré-determinadas para a zona de ensaio, a possibilidade de ocorrência de volatilização.

4.2.1 4 Apresentação de resultados

Geração da Curva de Adsorção de COVs

Estes testes tiveram como objectivo caracterizar a adsorção quanto à sua aptidão para proporcionar, na zona de ensaio, condições com concentrações de COVs pré-determinadas. Nos ensaios realizados, verificou-se a existência efectiva dos níveis de adsorção e a concentração foi sempre determinada nas condições reais sob as quais os ensaios

4.1 Introdução

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios de adsorção e de difusão de COVs (n-Octano e m-Xileno) para os materiais seleccionados (gesso simples e cartonado, alcatifa, cimento, betão celular e cortiça), com vista à determinação dos coeficientes de partição e de difusão. Não havendo resultados publicados de estudos das propriedades adsorventes de materiais à base de cortiça, e tratando-se de um material de grande produção nacional (e de exportação), considerou-se de particular interesse a realização deste estudo. Também se efectuaram estudos semelhantes para outros materiais utilizados no revestimento do interior dos edifícios, para os quais já existem dados publicados das suas propriedades, mas ainda caracterizados por elevados níveis de dispersão.

O estudo de COVs é um dos aspectos mais importantes na avaliação da qualidade do ambiente interior, sendo a sua determinação uma das principais prioridades da investigação científica e tecnológica.

Teste de adsorção de COVs em materiais

Sabendo-se que a adsorção de COVs é um processo complexo, envolvendo a adsorção física e química, bem como a difusão, foi necessário desenvolver um método de ensaio que permitisse a determinação dos coeficientes de adsorção e de difusão de COVs em materiais de construção.

Uma vez que a adsorção de COVs é um processo complexo, foi necessário desenvolver um método de ensaio que permitisse a determinação dos coeficientes de adsorção e de difusão de COVs em materiais de construção.

4.2 Ensaios de adsorção

Para as experiências de adsorção foi utilizado o método gravimétrico. Antes dos ensaios propriamente ditos, foram realizados alguns testes preliminares que tinham como finalidade a verificação do desempenho da instalação de ensaios de adsorção em várias vertentes. É o caso, por exemplo, da aptidão para estabelecer as condições pré-determinadas para a zona de ensaio, e a sensibilidade às grandezas de influência.

4.2.1 Testes preliminares

Geração da Concentração de COVs

Estes testes tiveram como objectivo caracterizar a instalação quanto à sua aptidão para proporcionar, na zona de ensaios, ambientes com concentrações de COVs pré-determinadas. Note-se, no entanto, que aquando da realização efectiva dos ensaios de adsorção a concentração foi sempre determinada nas condições reais sob as quais os ensaios decorreram.

Na Tabela 4.1 apresentam-se os resultados obtidos para as concentrações de COVs (m-Xileno) em função do número de frascos difusores

Tabela 4.1 Concentrações de COVs (m-xileno) obtidas na câmara de mistura

Concentração	Nº de Frascos	Q_{COVs} (kg/h)	Q_{ar} (m ³ /h)	C (mg/m ³)
C 1	1	0.0062	0.0608	102.3
C 2	2	0.0128	0.0608	210.6
C 3	3	0.0199	0.0608	327.4
C 4	4	0.0254	0.0617	411.6

O caudal de COVs foi obtido, medindo as massas evaporadas nos frascos durante um determinado intervalo de tempo, nos termos descritos no Capítulo 3

Teste de sensibilidade à humidade relativa

Sabendo-se que a humidade relativa é uma das possíveis grandezas de influência a ter em conta neste tipo de estudos, mas principalmente pelas perturbações provocadas no início do programa experimental, resolveu-se fazer um teste de sensibilidade a essa variável.

Uma vez que a humidade na zona de ensaio era estabelecida a partir de um processo de borbulhamento, a temperatura constante, do ar de alimentação, provocou-se um aumento gradual e progressivo da humidade relativa desde um valor de 42% até 73%, mantendo

constante a temperatura ($\sim 23^{\circ}\text{C}$) e a concentração de COVs ($\sim 422\text{ mg/m}^3$) na zona de ensaio. Tal foi possível por simples aquecimento da água do borbulhador. Em consequência, foi observado um aumento da massa da amostra de material (alcatifa) colocada na zona de teste. O resultado pode ser observado no gráfico da Figura 4.1.

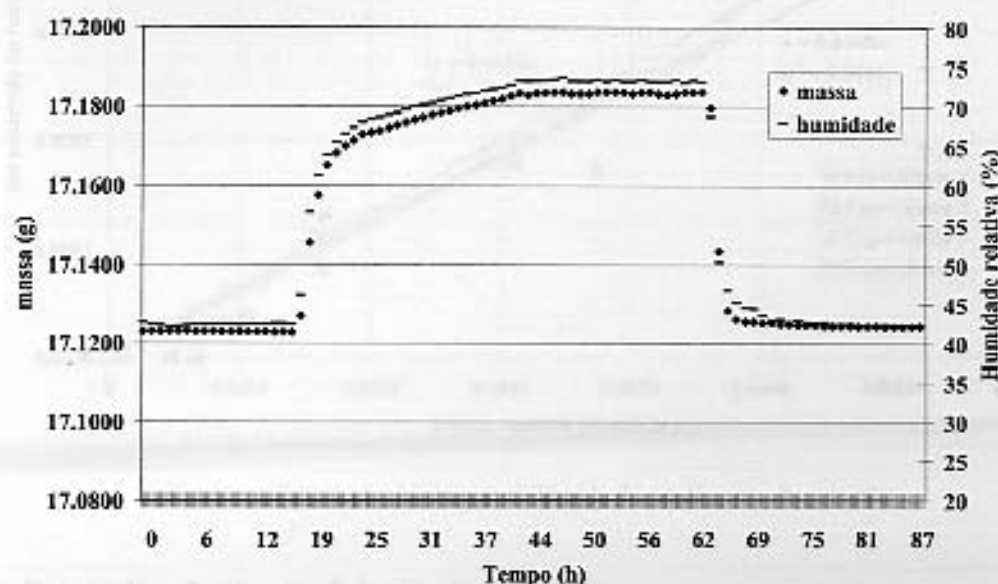


Figura 4.1 Influência da humidade na massa do material (alcatifa) condições constantes de temperatura ($\sim 23^{\circ}\text{C}$) e concentração de COVs ($\sim 400\text{ mg/m}^3$).

O aumento da massa da amostra de material foi cerca de 60 mg correspondendo a um aumento da humidade relativa de 31%. Note-se que o aumento da massa associada a um valor de 422 mg/m^3 da concentração de COV tinha sido apenas de 14.2 mg, o que comprova a forte influência da humidade relativa nos ensaios de adsorção.

Reprodutibilidade do coeficiente de partição

Para testar a reprodutibilidade da adsorção do composto n-octano na a mostra alcatifa, a experiência foi reproduzida quatro vezes. Depois de concluída a primeira experiência, retiram-se as amostras da alcatifa e lava-se toda a instalação, repetem-se todos os procedimentos, até um total de quatro. Observámos que o coeficiente médio de partição foi de 0.63 com uma incerteza de $\pm 8\%$ (Tabela 9.10 anexo B) num intervalo de confiança de 95%, (Figura 4.2).

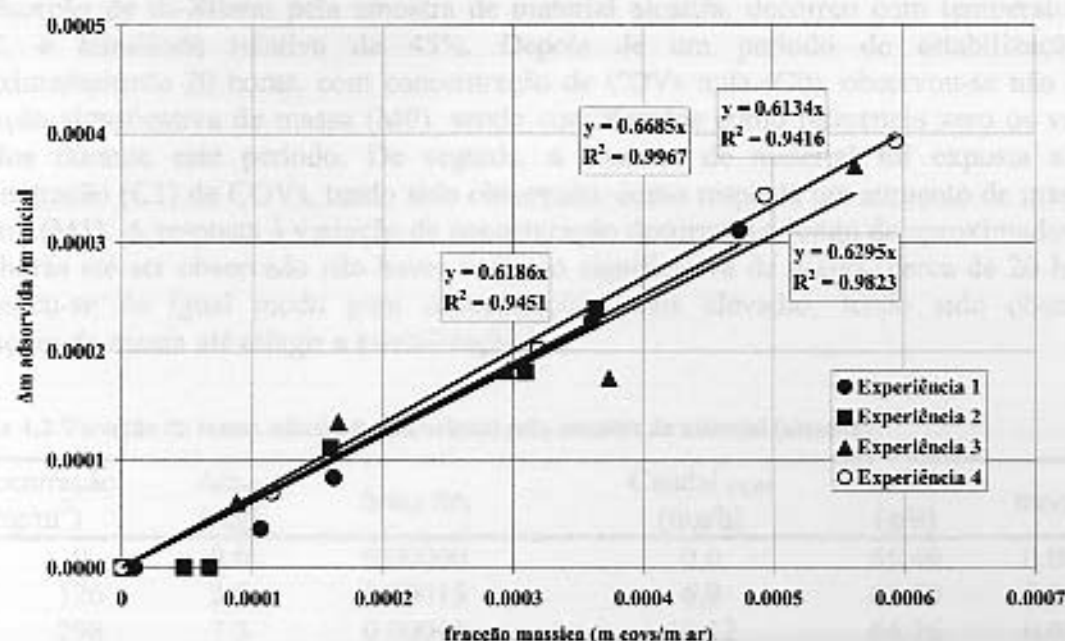


Figura 4.2 Resultado da reprodutibilidade do coeficiente de partição

4.2.2 Determinação dos coeficientes de partição

Na Figura 4.3 mostram-se, como exemplo, os resultados dos ensaios de adsorção efectuados para o par alcatifa/m-Xileno.

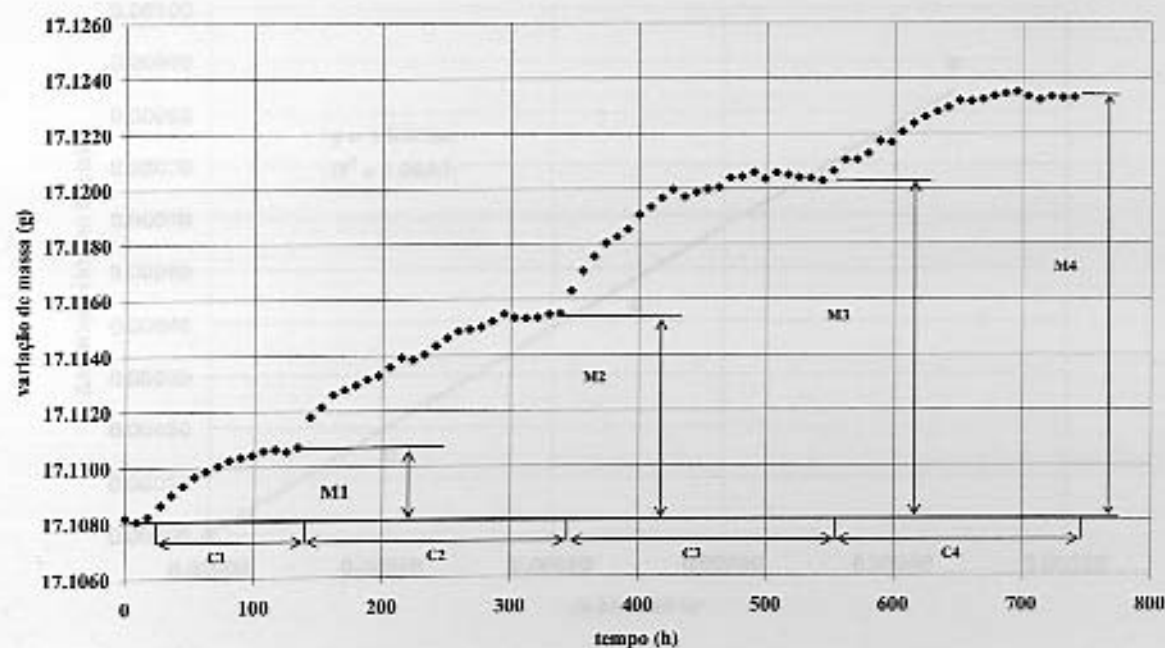


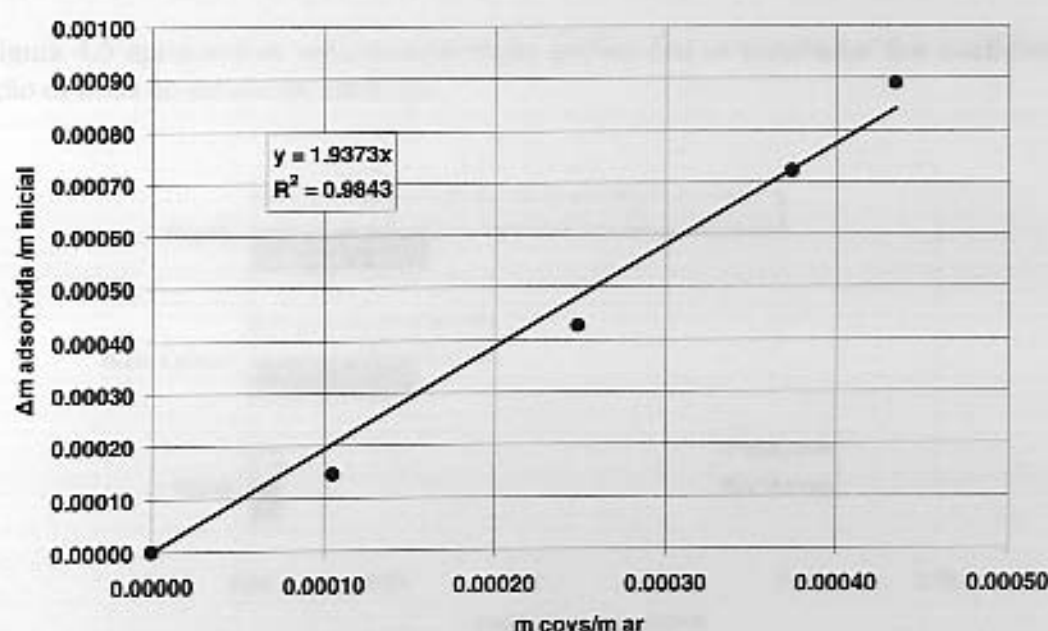
Figura 4.3 Resultado da adsorção de m-Xileno pelo material alcatifa.

A adsorção de m-Xileno pela amostra de material alcatifa, decorreu com temperatura de 23°C, e humidade relativa de 45%. Depois de um período de estabilização de aproximadamente 20 horas, com concentração de COVs nula (C0), observou-se não haver variação significativa de massa (M0), sendo considerados como referência zero os valores obtidos durante este período. De seguida, a amostra de material foi exposta a uma concentração (C1) de COVs, tendo sido observado, como resposta um aumento de massa de 2.5 mg (M1). A resposta à variação da concentração decorreu ao longo de aproximadamente 120 horas até ser observado não haver variação significativa de massa (cerca de 20 horas). Procedeu-se de igual modo para concentrações mais elevadas, tendo sido observado variações de massa até atingir a estabilização.

Tabela 4.2 Variação de massa adsorvida, (m-xileno) pela amostra de material (alcatifa)

Concentração (mg/m ³)	Δm_{ad} (mg)	$\Delta m_{ad} / m_i$	Caudal COV (mg/h)	Caudal ar (g/h)	m_{COV}/m_{ar}
C0 0	0.0	0.00000	0.0	65.49	0.00000
C1 126	2.5	0.00015	6.9	65.59	0.00011
C2 298	7.3	0.00043	16.12	64.76	0.00025
C3 448	12.3	0.00072	25.14	67.24	0.00037
C4 521	15.2	0.00089	28.15	64.76	0.00043

O cálculo do coeficiente de partição K_p obtém-se, para cada valor testado da concentração, pela divisão de $\Delta m_{ad}/m_i$ (massa adsorvida a dividir pela massa específica do material) por m_{COV}/m_{ar} (massa do composto orgânico volátil evaporada a dividir pela massa de ar). Ver exemplo tipo (adsorção de m-Xileno pela amostra de material alcatifa) na Tabela 4.2.

Figura 4.4 Coeficiente de Partição K_p da adsorção de m-Xileno pelo material alcatifa.

Como à partida se admite a linearidade das isotérmicas de adsorção para gamas inferiores da concentração, aplicou-se aos dados a técnica da regressão linear. Da observação do gráfico da Figura 4.4, o coeficiente de partição de adsorção do composto orgânico volátil m-Xileno para a amostra de material alcatifa tem o valor de 1.94 (adimensional).

4.2.3 Resultados dos coeficientes de adsorção de COVs dos materiais estudados

Os valores obtidos nas medições dos coeficientes de partição, das diversas amostras dos materiais analisados, podem ser vistos na Tabela 4.3. Observamos que o material que obteve maior coeficiente foi a alcatifa, seguido do betão celular, e por último o gesso.

Tabela 4.3 Resultados dos coeficientes de partição para os materiais estudados

Material	Coeficiente de Partição			
	n-Octano		m-Xileno	
	K_p	Incerteza	K_p	Incerteza
Alcatifa	0.63	± 0.09	1.9	± 0.3
Betão celular	0.59	± 0.14	0.9	± 0.5
Gesso natural	0.10	± 0.02	0.11	± 0.02
Aglomerado de Cortiça natural	-	-	-	-

Observou-se que para o mesmo material mas compostos diferentes, foram obtidos maiores coeficientes de adsorção para compostos com pontos de ebulição maiores (m-xileno). A alcatifa foi o material estudado cujo coeficiente de partição, foi superior a um, embora só se tenha observado esta situação para a adsorção do m-xileno.

Na Figura 4.5 apresenta-se uma representação gráfica dos os resultados dos coeficientes de partição obtidos no estudo da adsorção.

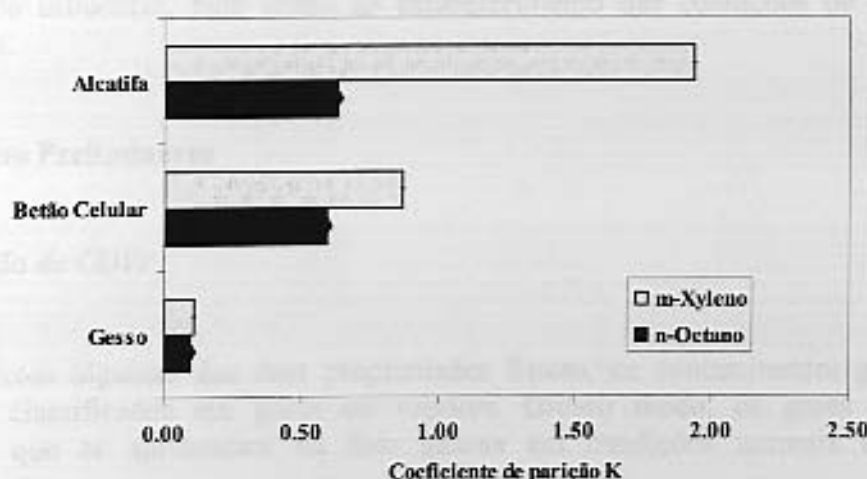


Figura 4.5 Resultados obtidos do Coeficiente de partição na adsorção de COVs

Para o caso do material aglomerado de cortiça obteve-se um valor nulo para o coeficiente de partição conforme pode ser visto na Figura 4.6, a variação de massa adsorvida do m-xileno pela cortiça é praticamente nula ao fim de 350 horas. Analogamente, a situação repetiu-se para a experiência de adsorção do n-octano, não tendo sido observada qualquer variação de massa no material estudado.

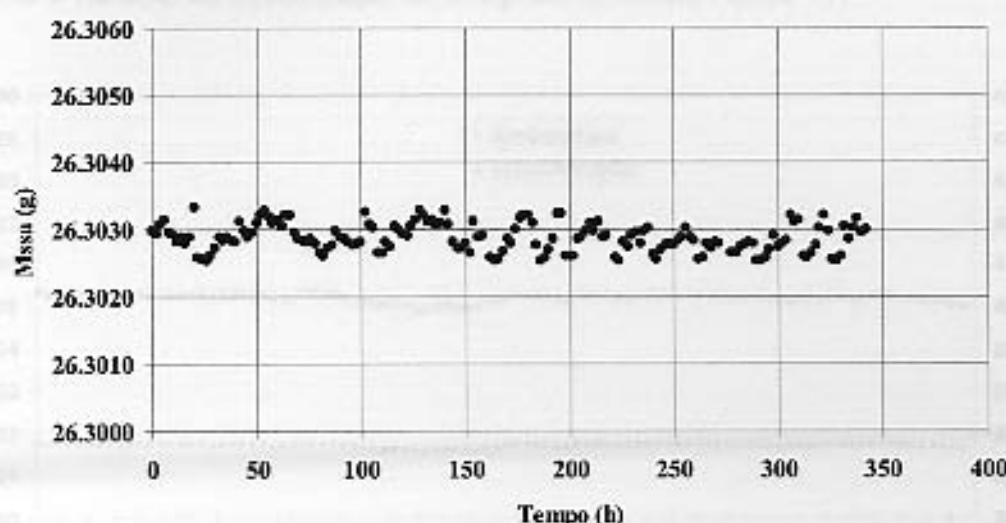


Figura 4.6 Resultados da adsorção de m-xileno pelo material aglomerado de cortiça

4.3 Ensaios de difusão

Para a experiência da difusão foi utilizado o método do copo. Tal como nos ensaios da adsorção, também nestes foram efectuados testes preliminares para verificar o desempenho da instalação, também neste ensaio foi dada uma atenção especial à sensibilidade das grandezas de influência, bem como ao estabelecimento das condições de operação das experiências.

4.3.1 Testes Preliminares

Concentração de COVs

De acordo com algumas das suas propriedades físicas, os contaminantes gasosos do ar podem ser classificados em gases ou vapores. Grosso modo, os gases referem-se a substâncias que se apresentam na fase gasosa em condições normais de pressão e temperatura.

Ao contrário, os vapores referem-se à forma gasosa de algumas substâncias que em condições normais de pressão e temperatura se encontram na fase líquida ou sólida. Assim sendo, a concentração do composto no interior do copo é gerada pela volatilização deste, dependendo da sua temperatura e pressão. Pode ser visto num exemplo de um teste preliminar a variação da concentração do composto m-xileno, Figura 4.7.

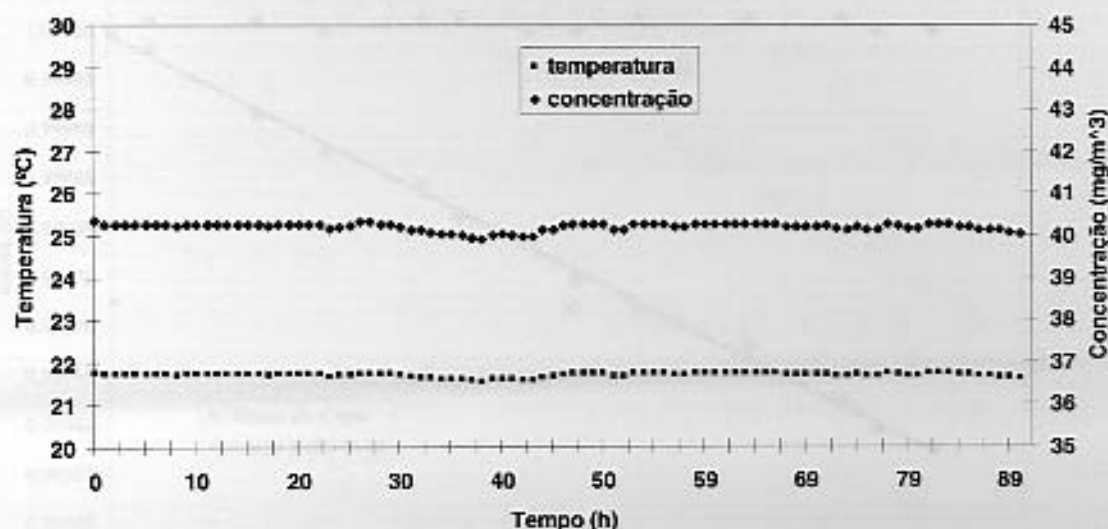
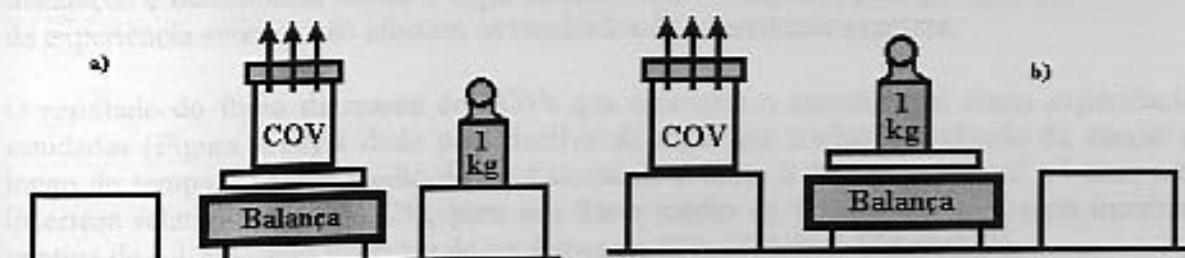


Figura 4.7 Caracterização da Concentração de m-Xileno no interior do copo

Medição da massa

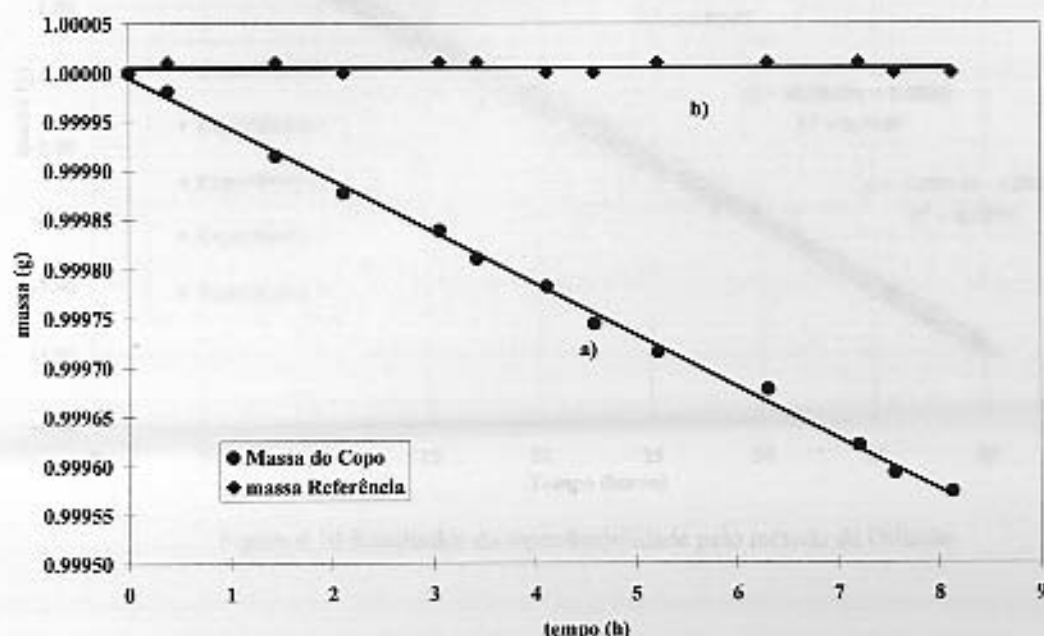
Com o objectivo de caracterizar a medição da variação da massa do composto COV, foi implementada uma experiência, cujo princípio pode ser visto na Figura 4.8. A experiência consiste em medir a variação da massa de COVs, que se difunde pelo material que pretendemos estudar, e em simultâneo medir uma massa constante, previamente calibrada (no caso presente utilizamos uma massa de 994,96 g).



a) medição da massa do copo mais material mais COVs b) medição da massa de 1 kg

Figura 4.8 Esquema da instalação experimental utilizada na caracterização da massa

Os resultados da experiência podem ser visualizados na Figura 4.9. Conforme se verifica, a resposta da balança à mesma solicitação mantém-se ao longo do tempo, não revelando qualquer tipo de deriva.



a) curva da variação da massa no copo b) curva da variação da massa de 1 kg

Figura 4.9 Curvas da variação da massa no copo e de uma massa calibrada

Reprodutibilidade do coeficiente de difusão

Para testar a reprodutibilidade da difusão do composto n-octano na amostra de betão celular, a experiência foi reproduzida, cinco vezes. Depois de concluída uma experiência, toda a instalação é desmontada sendo o copo lavando com detergente, para garantir que os COVs da experiência anterior não afectem os resultados da experiência seguinte.

O resultado do fluxo da massa de COVs que atravessa o material nas cinco experiências estudadas (Figura 4.10) é dado pelo declive da recta que traduz a evolução da massa ao longo do tempo. O valor médio do coeficiente de difusão é de $2445 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$ com uma incerteza relativa inferior a 2%, para um fluxo médio de 0.0869 g/h com uma incerteza relativa de $\pm 1.8\%$, num intervalo de confiança de 95% (Tabela 9.14 Anexo B).

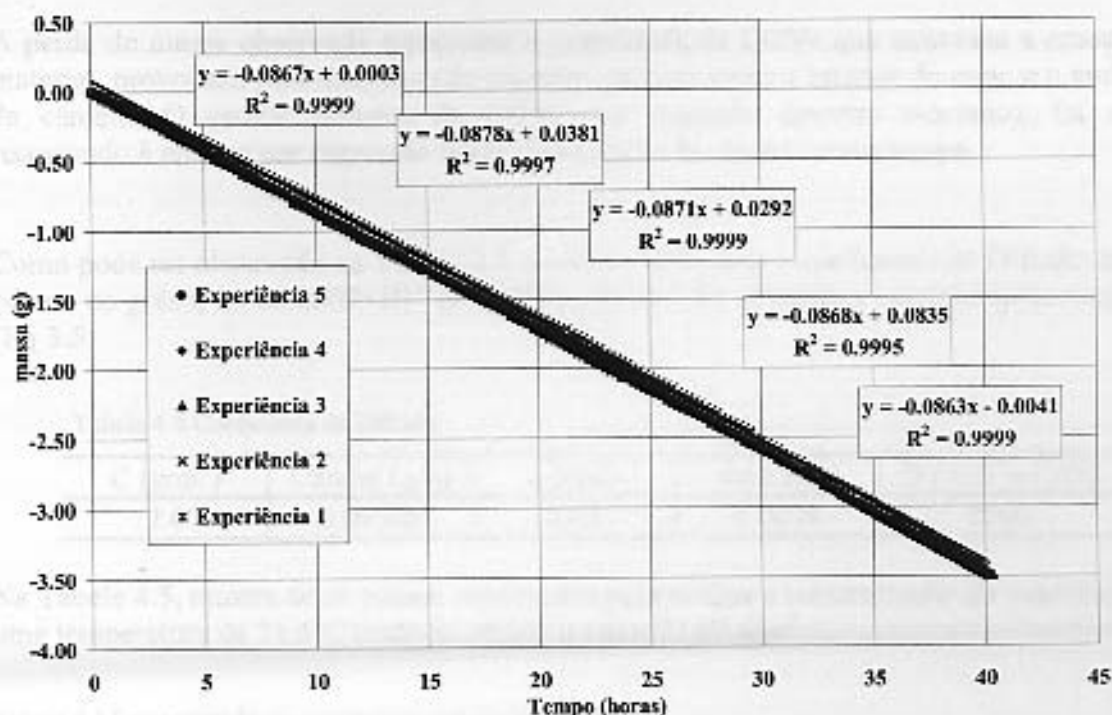


Figura 4.10 Resultados da reprodutibilidade pelo método de Difusão

4.3.2 Determinação dos coeficientes de difusão

Na Figura 4.11, mostra-se uma representação gráfica de evolução da massa ao longo do tempo.

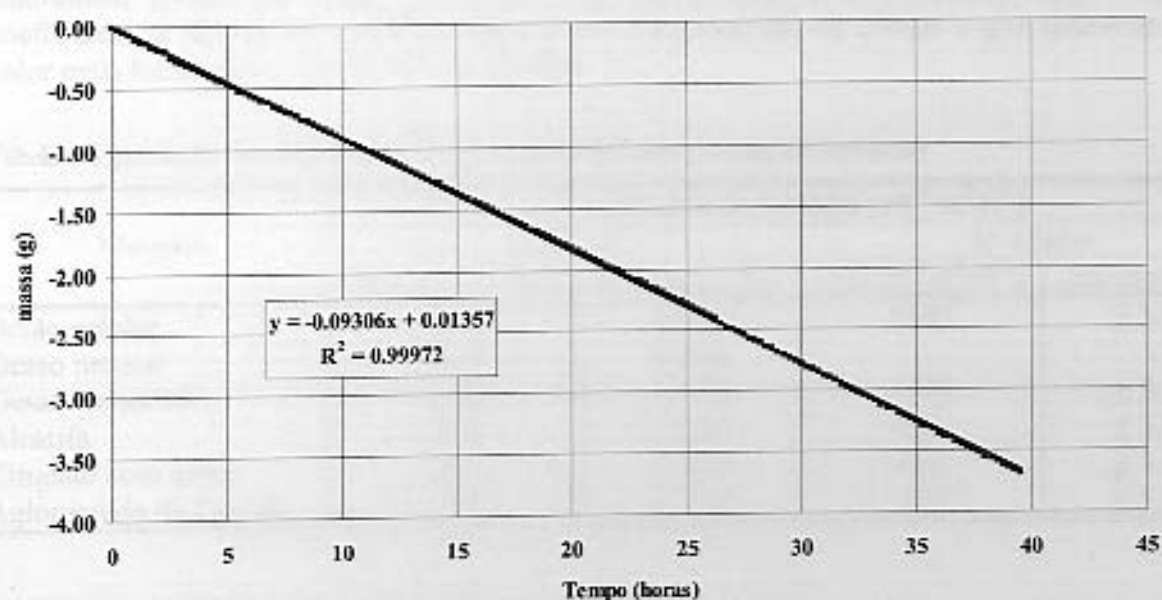


Figura 4.11 Difusão do octano através do gesso natural

A perda de massa observada representa a quantidade de COVs que atravessa a amostra de material, provocada pela diferença de pressões parciais entre o interior do copo e o ambiente da câmara. O caudal mássico de COVs (no exemplo descrito n-octano), foi obtido recorrendo à análise por regressão linear da variação de massa *versus* tempo.

Como pode ser observado na Tabela 4.4, o valor obtido para o coeficiente de Difusão do n-octano no gesso, foi de $2369 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$. Para o efeito, foi utilizada a equação apresentada na (Eq 3.5)

Tabela 4.4 Coeficiente de Difusão

C (g/m ³)	Caudal (g/h)	e (mm)	Área (m ²)	D ($\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}^*$)
72.07	0.09306	14.4	0.0078	2369

Na Tabela 4.5, mostra-se os passos necessários para avaliar a concentração do n-octano, para uma temperatura de 21.6°C tendo-se obtido o valor 72.07 g/m³

Tabela 4.5 Concentração de n-octano no interior do copo

M. M. (g/mol)	R (j $\times$ k ⁻¹ $\times$ mol ⁻¹)	T (°C)	P _{vs} (Pa)	C (g/m ³)
114.22	8.314	294.75	1546.2	72.07

4.3.3 Resultados dos coeficientes de difusão para os diversos materiais estudados

Os valores dos coeficientes de difusão obtidos para as diversas amostras dos materiais analisados, podem ser vistos na Tabela 4.6. Observou-se que o material com maior coeficiente de difusão foi o betão celular sendo o aglomerado de cortiça o que apresenta o valor mais baixo para o coeficiente de difusão.

Tabela 4.6 Resultados dos coeficientes de difusão de COVs para os materiais estudados

Material	Coeficiente de Difusão ($10^{-6} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$)			
	n-octano		m-xileno	
	D ($\times 10^{-6} \text{ m}^2 \times \text{h}^{-1}$)	Incerteza (%)	D ($\times 10^{-6} \text{ m}^2 \times \text{h}^{-1}$)	Incerteza (%)
Betão celular	2428	± 3.06	3203	± 3.07
Gesso natural	2369	± 3.03	-	-
Gesso Cartonado	1592	± 3.02	1778	± 3.11
Alcatifa	830	± 3.86	851	± 3.89
Cimento com areia	547	± 3.10	664	± 3.14
Aglomerado de Cortiça	155	± 3.06	165	± 3.08

Observamos haver diferenças no coeficiente de difusão para materiais cuja composição é parecida, gesso natural e gesso cartonado. Esta diferença na difusão do composto n-octano em materiais parecidos deve-se à sua composição, um deles contém duas películas de cartão, uma em cada face, alterando significativamente as propriedades do fenómeno difusivo. O gesso cartonado tem um coeficiente de difusão menor em cerca de 30%, que o gesso natural. Isto deve-se ao aumento da resistência à passagem do composto, provocada pela existência do cartão nas faces do material.

Na Figura 4.12 podem ser visualizados, de forma gráfica, os resultados da difusão obtidos no estudo da difusão.

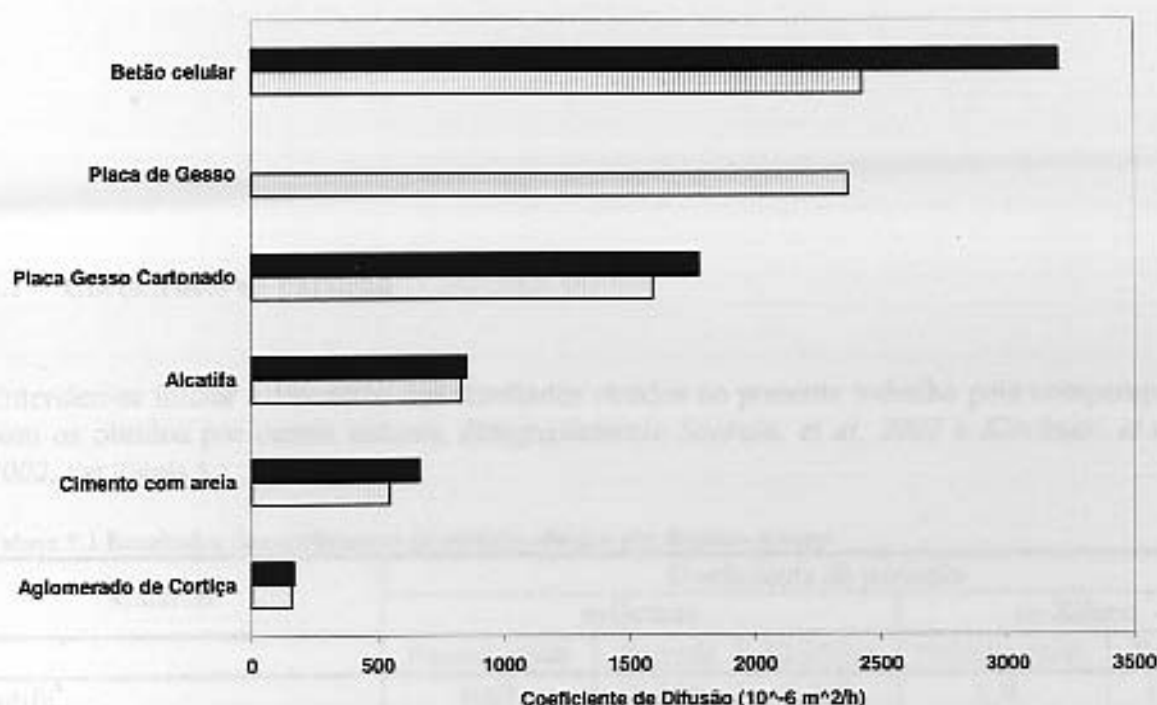


Figura 4.12 Coeficientes de difusão para os diversos materiais estudados

5 Discussão

5.1 Coeficientes de partição

Entendeu-se iniciar a discussão dos resultados obtidos no presente trabalho pela comparação com os obtidos por outros autores, designadamente *Saarela, et al, 2002* e *Kirchner, et al, 2002*, ver Tabela 5.1

Tabela 5.1 Resultados dos coeficientes de partição obtidos por diversos autores

Material	Coeficiente de partição				
	n-Octano			m-Xileno	
	<i>Presente estudo</i>	<i>Saarela</i>	<i>Kirchner</i>	<i>Presente estudo</i>	<i>Saarela</i>
Alcatifa	0.63	0.226	0.381	1.9	1.028
Papel de parede *	-	0.211	-	-	1.217
Betão celular	0.59	0.043	0.120	0.9	0.144
PVC revestimento de chão *	-	0.010	-	-	0.361
Gesso simples	0.10	-	-	0.11	-
Gesso Cartonado	-	0.010	0.105	-	0.010
Aglomerado de Cortiça natural	**	-	-	**	-

(*) - para comparação (**) - valores não detectados

A alcatifa foi o material que obteve maior coeficiente de partição, quer no presente estudo, quer na literatura consultada. Observámos que os valores para o coeficiente de partição foram superiores à unidade para adsorção do m-xileno, e inferiores para adsorção do n-octano. No betão celular e gesso natural obteve-se coeficiente de partição inferiores à unidade quer no presente estudo quer na literatura estudada. Também foi observado que os valores obtidos neste estudo foram superiores aos valores obtidos nos estudos por *Saarela* e por *Kirchner*.

Em todos os materiais estudados, a adsorção do m-xileno foi superior à do n-octano. Este diferente comportamento da adsorção do m-xileno e do n-octano pode ser explicado pelas volatilidades diferentes (pressão de vapor). Uma explicação a uma escala molecular, o m-Xileno ao contrário do n-Octano, tem um dipolo permanente devido ao arranjo dos electrões na sua estrutura aromática, podendo assim ser facilmente polarizado.

Por último, há que referir que o material aglomerado de cortiça apresenta um valor do coeficiente de partição nulo. Pode ser visto na Figura 4.6, que a variação de massa adsorvida de m-xileno pela cortiça é praticamente nula. Situação analogamente foi obtida para a adsorção do n-octano.

Em termos de comparação, deve ter-se em conta as diferenças no tempo de exposição do material aos diversos níveis de concentração. No presente estudo a duração das experiências chegaram a atingir centenas de horas, enquanto que nos estudos de *Kirchner*, e *Saarela*, os tempos de exposição eram da ordem das horas. Esta diferença pode explicar resultados diferentes da adsorção para o mesmo material e o mesmo composto orgânico, e justificar que no presente estudo se obtiveram valores superiores do coeficiente de partição. Atendendo ao tempo de exposição, estamos provavelmente perante um comportamento da adsorção do tipo *multi-camada*, enquanto nos estudos *Kirchner*, e *Saarela*, o tempo de exposição é nitidamente inferior, podendo ter um comportamento de *adsorção superficial*, justificando assim o valores inferiores dos coeficientes de partição.

Na Figura 5.1 podem ser visualizados de forma gráfica, os coeficientes de partição obtidos no presente estudo e na literatura estudada.

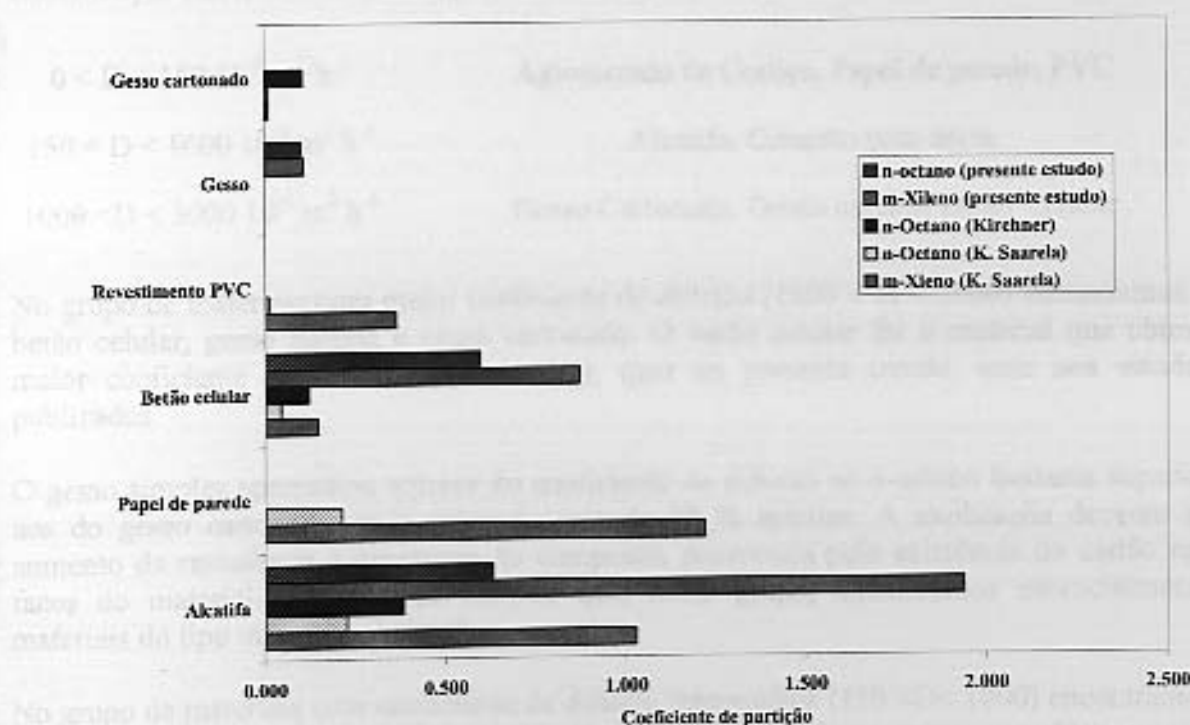


Figura 5.1 Valores dos Coeficientes de Partição obtidos de várias fontes

5.2 Coeficientes de difusão

Também aqui se optou por iniciar a discussão pela comparação dos resultados da difusão obtidos, com os obtidos por diversos autores, designadamente *Saarela, et al 2002*, *Kirchner et al 2002*, e *Knudsen 2002*, ver Tabela 5.2.

Tabela 5.2 Resultados dos coeficientes de difusão obtidos por diversos autores

Material	Coeficiente de Difusão ($10^{-6} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$)				
	n-Octano				m-Xileno
	<i>Presente estudo</i>	<i>Knudsen</i>	<i>Kirchner</i>	<i>k. Saarela</i>	<i>Presente estudo</i>
Betão celular	2428	2736	3649	1429	3203
Gesso natural	2369	-	-	-	-
Gesso Cartonado	1592	3021	2867	1602	1778
Alcatifa	830	1261	1269	867	851
Cimento com areia	547	-	-	-	664
Aglomerado de Cortiça natural	155	-	-	-	165
Papel de parede *	-	23	39.2	8	-
PVC revestimento de chão *	-	0	0.9	8	-

(*) - para comparação

Segundo um estudo realizado no âmbito do projecto Europeu Mathis (Fernandes *et. al.* 2001), os materiais podem ser divididos em categorias de acordo com as suas potencialidades de difusão (alta, média e baixa difusão). De seguida apresenta-se a classificação dos materiais estudados nas classes propostas:

$0 < D < 150 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$ Aglomerado de Cortiça, Papel de parede, PVC

$150 < D < 1000 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$ Alcatifa, Cimento com areia,

$1000 < D < 3000 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$ Gesso Cartonado, Gesso natural, Betão Celular

No grupo de materiais com maior coeficiente de difusão ($1000 < D < 3000$) encontramos o betão celular, gesso natural e gesso cartonado. O betão celular foi o material que obteve maior coeficiente de difusão (Tabela 5.2), quer no presente estudo, quer nos estudos publicados

O gesso simples apresentou valores do coeficiente de difusão ao n-octano bastante superior aos do gesso cartonado, cujo valor é cerca de 30 % inferior. A explicação deve-se ao aumento da resistência à passagem do composto, provocada pela existência do cartão nas faces do material. Também se verifica que, neste grupo, encontramos essencialmente materiais do tipo mineral aglutinado.

No grupo de materiais com coeficiente de difusão intermédios ($150 < D < 1000$) encontramos a alcatifa e o cimento com areia. A alcatifa foi o material deste grupo que obteve maior

coeficiente de difusão, tendo sido obtido um valor próximo do valor apresentado por Saarela, sendo inferior aos obtidos por Knudsen e Kirchner, (Tabela 5.2).

Na Figura 5.2, podem ser visualizados, de forma gráfica, os coeficientes de difusão obtidos no presente estudo, e na literatura consultada.

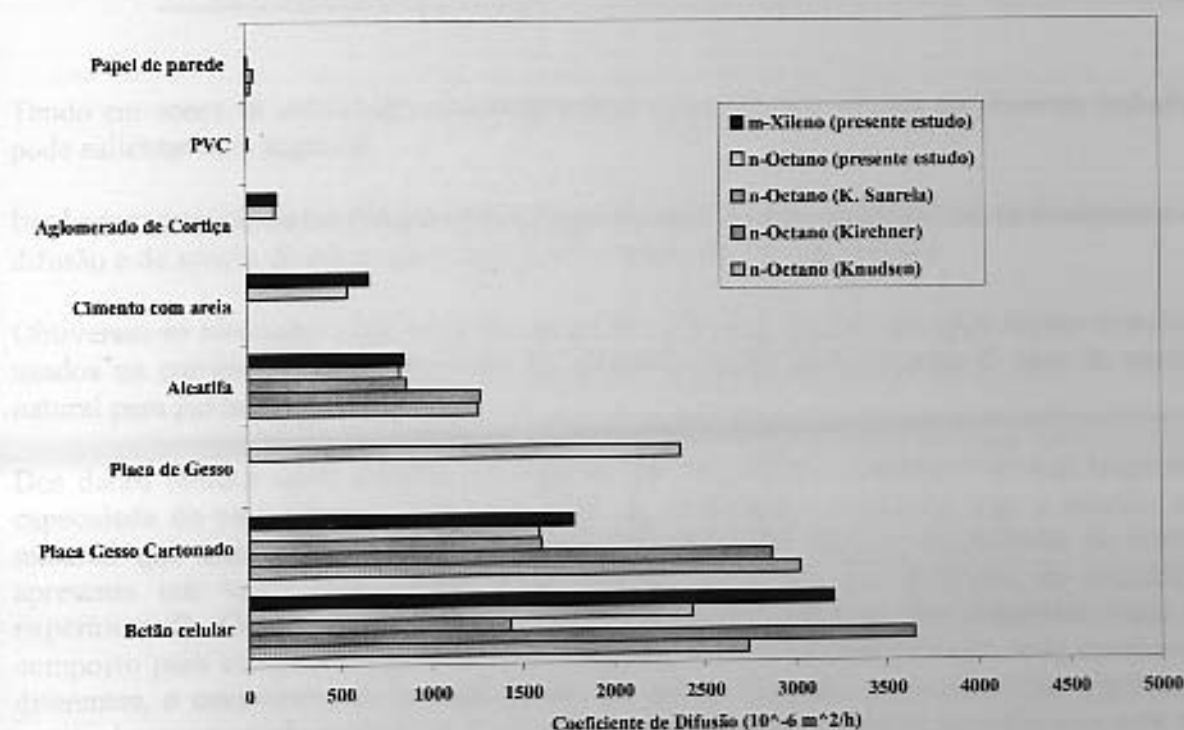


Figura 5.2 Os coeficientes de difusão para os materiais analisados

Por último temos o grupo de materiais com menor coeficiente de difusão ($0 < D < 150$), onde se encontra o aglomerado de cortiça e na literatura consultada, revestimento PVC e papel de parede. O aglomerado de cortiça é constituído por pequenos pedaços de cortiça que, com adição de aglutinantes e posterior prensagem, dão a forma final em forma de placa. A existência dos aglutinantes pode justificar o baixo valor do coeficiente de difusão.

6 Conclusões

Tendo em conta as actividades desenvolvidas e os resultados obtidos no presente trabalho, pode salientar-se o seguinte:

Implementaram-se meios laboratoriais que permitem o estudo experimental de fenómenos de difusão e de sorção de compostos orgânicos voláteis em sólidos porosos.

Obtiveram-se resultados para os coeficientes de difusão e de partição para alguns materiais usados na construção e revestimento de edifícios, nomeadamente para o caso da cortiça natural para pavimentos.

Dos dados obtidos neste trabalho para alguns dos materiais estudados e no que respeita à capacidade de adsorção de COVs presentes na atmosfera, verificou-se que a alcatifa é o material que tem maior coeficiente de partição, enquanto que o aglomerado de cortiça apresenta um valor praticamente nulo (abaixo do limite de detecção da instalação experimental). Como era de esperar, a capacidade de adsorção dos materiais varia de composto para composto, tendo-se observado que para o mesmo material, mas compostos diferentes, o coeficiente de partição é superior para o caso do m-Xileno. Uma explicação possível, a uma escala molecular, é a de que o m-Xileno ao contrário do n-Octano, tem um dipolo permanente devido ao arranjo dos electrões na sua estrutura aromática, podendo assim ser facilmente polarizado. É também de salientar que a obtenção das condições de equilíbrio em termos da adsorção física exigia elevados períodos de tempo, por vezes de dezenas de horas, enquanto que em estudos publicados por outros autores os tempos de exposição eram da ordem das horas. Este facto pode explicar resultados diferentes para o mesmo par material/composto orgânico, e justificar que no presente estudo tivessem sido obtidos valores superiores do coeficiente de partição.

No que respeita à capacidade de difusão de COVs, os materiais estudados podem ser agrupados nas categorias de alta, média e baixa difusão, sendo os materiais que apresentam maiores coeficientes de difusão essencialmente do tipo mineral aglutinado.

Quanto à perspectiva de desenvolvimento de trabalho futuro, julga-se pertinente sugerir:

- Continuação da determinação das propriedades de sorção e de difusão, quer para novos materiais, quer para materiais estudados mas para os quais os dados disponíveis são ainda caracterizados por níveis elevados de incerteza.
- Desenvolver estudos idênticos usando misturas de compostos, e para valores de concentração mais baixos, isto é, mais próximos dos que se verificam em situações reais.

7 Bibliografia

- Abraham M.H., Scales of solute hydrogen-bonding : Their construction and application to physical and biochemical processes, *Chem. Soc. Rev.*, 22, 73-83, 1993.
- Aizlewood C. Oseland. N.A. e Raw. G.J. Comments by *Indoor Air Bulletin*, Hal Levin. Editor 3(6) 12-13. 1996
- Allard, F., P. Blondeau, A.L. Tiffonet, – Qualité de l'air intérieur, Université de La Rochelle, 1998
- Andersen I. Lundquist G.R. e Molhve. L. 1975 indoor Air Pollution due to chipboard used as a construction material. *Atmospheric Environment* 9 1121-1127.
- Bayer C. W. 1990. An investigation into the effect of "building bakeout" conditions on building materials and furnishings. *Proceedings of indoor Air90*. 3 1121-1127
- Berglund B. Berglund. U. e Engen. T. 1987 Do sick buildings affect human performance? How should one assess them? *Proceedings of the 4th intern. Conf. On Indoor Air Quality and Climate*, *Indoor Air87* 2:477-481
- Bluyssen P.M. "Method of estimative of magnitude with several references" in First twelve month report from MATHIS Project. 1999.
- Bluyssen P.M. Air quality evaluated by a trained panel. Ph.D. Thesis. Laboratory for Heating and Air Conditioning Technical University of Denmark. 1990.
- Bluyssen P.M. Elkhuizen P.A. e Roulet C.A. The Deciplo Method: a Review *Indoor Air Bulletin Hal Levin*. Editor 3(6) 2-12. 1996b.
- Bluyssen P.M. Fernandes E. Groes L. Clausen G. Fanger G. P.O. valbjorn O. Bernhard C.A. r Roulet C.A. 1996a European Indoor Air Quality Audit Project in 56 Office Building *Indoor Air* 6:221-238.

- Bluyssen P.M. Van der Wal J.F. Cornelissen H.J.M. e Hoogeveen A.W. *European data Base on Indoor Air Pollution Sources in Buildings – Sorption effects of chemical on indoor materials – Part II* TNO Report 95-BBI-R1091 Agosto 1995a.
- Bluyssen P.M. Van der Wal J.F. Cornelissen H.J.M. Hoogeveen A.W. e Wouda P. *European data Base on Indoor Air Pollution Sources in Buildings – The effect of temperature on the chemical and sensory emission of indoor materials*. TNO Report 95-BRI-R0826 Junho 1995b.
- Borazzo J. e Girman J. 1993. Temperature effects in building bake-out. *Proceeding of Indoor Air'93 Helsinki* 6th International Conference on Indoor Air and Climate 6: 575-580.
- Borazzo J.E. Davidson C.I. e Andelman J.B. 1990. Sorption of organic vapours to indoor surfaces of synthetic and natural fibrous materials *Proceeding of Indoor Air* 903: 617-622.
- Bremer J. Witte E. e Schneider D. 1993. Measurement and Characterisation of Emissions from PVC Materials for Indoor Use. *Proceedings of Indoor Air'93*. 2:419-424
- Brown R.H. e Purnell C.J. 1987 Collection and analysis of trace organic vapour pollutants in ambient atmospheres. The performance of Tenax GC adsorbent Tube *Journal of Chromatography* 178:79-90.
- CEN/TC 89 N 337 E – Building materials – Determination of hygroscopic sorption curves, CEN, 1994
- Chang J.C.S. e Guo Z. 1992 Characterisation of organic emissions from a wood finishing product – wood stain indoor Air 2:146-153.
- Chang J.C.S. Tichenor B.A. Guo Z. 1997. Substrate Effects on VOC Emissions from Latex Paint Indoor Air 7(4):241-247.
- Cicolella A. WG14 Report Assessing Risks of Indoor Air Pollutants draft 16-22,1998.
- Clausen G. e Fernandes E.O. *Final report, European Data Base on Indoor Air Pollution Sources in Buildings*: European Commission (DGXII) Brussels 1997.
- Clausen G. Pejtersen J Saarela K. Tirkkonen T. Tahtinen M. e Dickson D. Protocol for testing of Building Materials Version 1.1 Mach 13,1998.
- Clausen P. A. Laursen B. Wolkoff P. Rasmussen E. e Nielsen P. A. "Emission of Volatile Organic Compounds from a Vinyl Floor Covering" Modeling of Indoor Air quality and Exposure ASTM STP 1205 Niren L. Nagda Ed. American Society for Testing and Materials Philadelphia 3-13,1993.
- Cochet C. Kirchgner S. e De Bortoli M. 1998. VOCEM – Further development and validation of a small test chamber method for measuring VOC emissions from building materials and products. Final Report.
- Colombo A. De Bortoli M. Knoppel H. Pecchio E. e Vissers H. 1993. Adsorption of Selected Volatile Organic Compounds on a Carpet a Wall Coating and a Gypsum Board in Test Chamber *Indoor Air* 3:276-282.
- Colombo A. De Bortoli M. Knoppel H. Schauenburg H. e Vissers H. 1990. Determination of Volatile Organic Compounds Emitted from Household Products in Small Test

- Chambers and Comparison with Headspace Analysis. *Proceeding of the Fifth International Conference of Indoor Air Quality and Climate*. 3: 599-604.
- Cometto-Muniz J.E. e Cain W.S. 1995. Mixtures of Volatile Compounds: Detection of Odor, Nasal Pungency and Eye Irritation *Proceeding of Healthy Buildings'95* 1:171-182.
- Conner T.L. Lonneman W.A. e Seila R.L. 1995 Transportion-Related Volatile Hydrocarbon Source Profiles Measured Atlanta *J. Air Waste Management Association* 45:383-394
- Conner T.L. Lonneman W.A. e Seila R.L. 1995 Transportion-Related Volatile Hydrocarbon Source Profiles Measured Atlanta *J. Air Waste Management Association* 45:383-394
- Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, Oxford, 1975
- CRC *Handbook of Chemistry and Physics and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals*, Hemisphere publishing corporation, USA 1989.
- Daubert T. e Danner R., *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals*, Hemisphere publishing corporation, USA 1989.
- De Bellis L. Haghighat F. 1996 The Impact of Environmental Conditions on Material Emission Rate *Proceeding of Indoor Air'96* 2:441-446.
- De Bortoli M. Knoppel H. Colombo A. Kefalopoulos S. Attempting to Characterize the Sink Effect in a Small Stainless Steel Test Chamber Characterizing sources of Indoor Air Pollution and Related Sink Effects – ASTM STP 1287 1996 pp 307-320.
- Dunn J.E. Tichenor B.A. 1988. Compensating for sink effects in emissions test chambers by mathematical modelling *Atmospheric Environment* 22:885-894.
- ECA (European Collaborative Action Indoor Air Quality and its Impact on Man 1989 Sick Building Syndrome – A Practical Guide Report Nr4. EUR12294 EN Luxembourg for Official Publications of the European Communities.
- ECA (European Collaborative Action Indoor Air Quality and its Impact on Man 1991a *Guideline for the Characterisation of Volatile Organic Compounds Emitted from Indoor Materials and Products Using Small Test Chambers* Report Nr.8 EUR 13593 EN Luxembourg Official Publications of the European Communities
- Fernandes E.O (FEUP), F. Maupetit, S. Kirchner, R. Meininghaus, D. Quenard, H. Sallée (CSTB), K. Saarela, A. Saarinen (VTT), H. N. Knudsen (SBI) *Extension and Enhancement of the European Data Base EDBIAPS – Mathis Doc. EAE-SB/2001-02 - Materials for Healthy Indoor Spaces and more Energy Efficient Buildings Final Report*, 2001
- Goes L. The european IAQ-Audit Project A statistical analysis of indoor environment factors Ph.D. Thesis Laboratory for Heating and Air Conditioning Technical University of Denmark 1995
- Groes L. The european IAQ-Audit Project. A statistical Analysis of Indoor Environmental Factors. Ph D. Thesis. Laboratory for Heating and Air Conditioning Technical University of Denmark 1995.
- Guo Z. "On Validation of Source and Sink Models: Problems and Possible Solutions". Modeling of Indoor Air quality and Exposure ASTM STP 1205 Niren L. Nagda Ed. American Society for testing and Materials Philadelphia 131-144. 1993

- Hodgson A.T. Garbesi K. Sextro R.G. e daisey J.M. 1992 Soil-Gas Contamination and Entry of Volatile Organic Compounds into a House Near a Landfill J. Air Waste Management Association, 42(3):277-283.
- Kephalopoulos S. Knoeppel H. e De Bortoli M. 1996 testing of Sorption and desorption of selected VOCs on/from indoor materials *Proceeding of Indoor Air '96* 2:61-66
- Levsen K. e Sollinger S. 1993 Textile floor coverings as sink for indoor air pollutants *Proceeding of Indoor Air '93* 2:395-400
- Marco Aurélio C. *Fundamentos de Transferencia de Massa* Editora UNICAMP 1998
- Meninghaus R. Knudsen H.N. e Gunnarsen L. 1998 Diffusion and Sorption of Volatile organic compounds in indoor surface materials *Proceeding of EPIC'98 Joint meeting of 2nd European Conference on Energy Performance and Indoor Climate in Buildings and 3rd International Conference on Indoor Air Quality Ventilation and Energy Conservation in Buildings* 1:33-38.
- Person A. Laurent A.M. House D.E. e Prah J. 1993 Neurobehavioral and subjective reactions of young men and women Compounds Emitted by Liquid and Pasty Household Products via Small Test Chambers. *Proceedings of the Fifth International Conference of Indoor Air Quality and Climate* 3:605-610
- Ruthven Douglas M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes *University of New Brunswick, Fredericton*. John Wiley & Sons 1984.
- Salthammer 1997 Emission of Volatile Organic Compounds from Furniture Coating *Indoor Air* 7:189-197.
- Santos A M. S., *Modelos Numéricos de Transferência de Calor e de Massa com aplicação à Secagem*, Tese de Doutorado FEUP, 1992
- Shah J.J e Singh H.B. 1988 Distribution of Volatile Organic Chemicals in Outdoor and Indoor Air A national VOCs data base. *Environmental Science Technology* 22:1381.
- Silva J.A.C. *Separation of n/iso-Paraffins by Adsorption Process* Tese de Doutorado FEUP 1998
- Silva, G.V., - *Estudo de Emissões de COV's por Materiais Usados em Interiores de Edifícios*, Tese de Doutorado, FEUP, 2000
- Sump F. D. Knapp K.T. Ray W.D. Snow R. e Burton C. 1992. The Composition of Motor Vehicle Organic Emissions under Elevated Temperature Summer Driving Conditions (75 to 105°F) *J. Air Waste Management Association* 42(2):152-158.
- Sump F. D. Knapp K.T. Ray W.D. Snow R. e Burton C. 1992. The Composition
- Tiffonnet A.L. *Contribution A L'Analyse de la Qualite de L' air interieur: Influence des Transports de Composés Organiques Volatils (VOC) entre les Parois et L'ambience*. Le Grade de Docteur L'Universite de la Rochelle 2000
- Tirkkonen T. Mattinen M.L. e Saarela K. 1993. Volatile Organic Compounds (VOC) Emission from some Building and Furnishing Materials *Proceeding of Indoor Air '93* 2:477

- Van der Wall J.F. e Hoogeveen A.W. European data Base on Indoor Air Pollution Sources in Building – Sorption effects of Chemical on indoor materials – part I TNO Report 94-BBI-RI1573 November 1994
- Wadden R. A. Secheff P.A. Franke J.E. e Contoy L.M 1995. Determination of VOC Emission Rates and Compositions for Offset Printing *J. Air Waste Management Association* 45:547-555.
- Wolhoff P Wilkins C.K. Clausen P.A. e Larsen K. 1993a. Comparison of Volatile Organic Compounds from Processed Paper and Toners from Office Copiers and Printers: Methods Emissions Rates and Modelled concentrations *Indoor Air* 3:291-297.
- Wolkoff P. 1995 Volatile Organic Compounds – Source Measurements Emissions and the Impact on Indoor Air Quality *Indoor Air Suppl* 3.
- Wolkoff P. e Nielson P.A. 1996 A new approach for Indoor Climate Climate Labeling of Building Materials – Emissions testing Modeling and Confort Evaluation Atmospheric Environment 30:2679-2689.
- Zogzas, N.P., Z.B. Maroulis, D.M. Kouris, Moisture Diffusivity – Methods of Experimental Determination, *Drying Technology*, 12(3), 483-515, 1994

8 Anexo A - calibrações

8.1 Calibração dos Rotâmetros

Na instalação experimental para o estudo da adsorção foi utilizado o rotâmetro KDG MOBREY, modelo 2-B-150, gama de 0.1 a 1.2 litros por minuto. Já na instalação para o estudo da difusão foi utilizado o rotâmetro KDG MOBREY, modelo 2-D-150, gama de 0.4 a 4,6 litros por minuto.

O método utilizado para a calibração do rotâmetro teve por base a comparação com um calibrador de bolha (Sensydine, modelo Gilibrator 2), ligado em série.

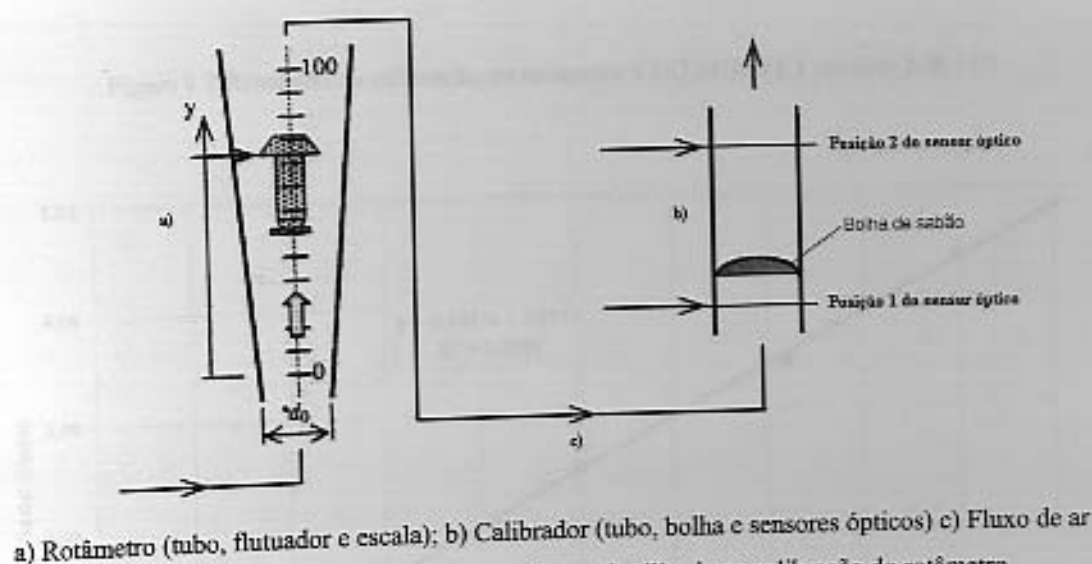


Figura 8.1 Esquema da instalação experimental utilizada na calibração do rotâmetro

A curva de calibração do rotâmetro KDG MOBREY

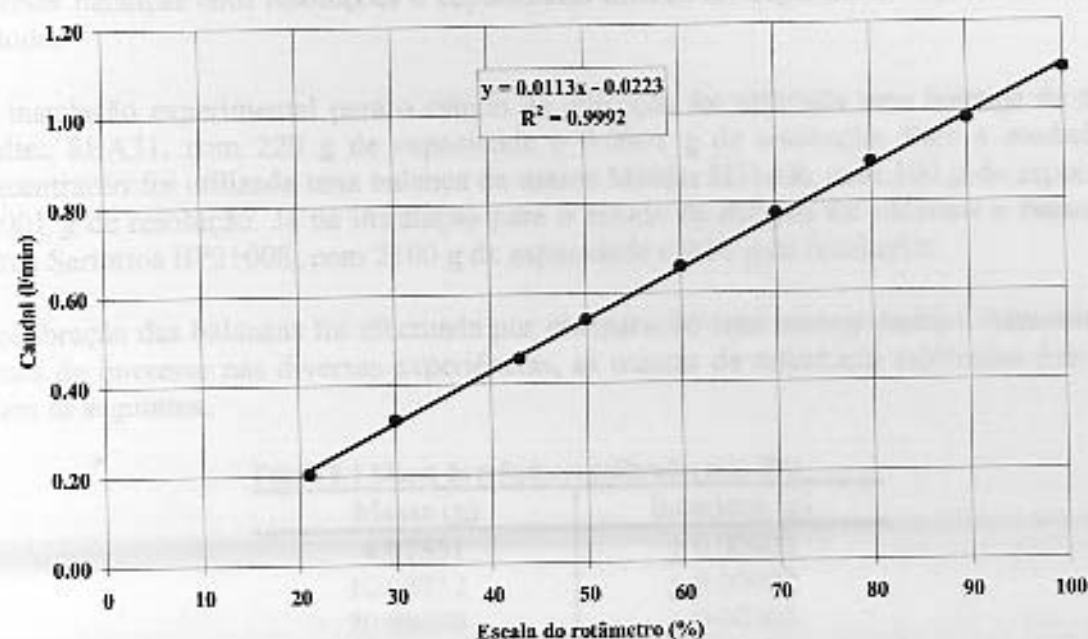


Figura 8.2 Resultado da calibração no rotâmetro KDG MOBREY modelo 2-B-150

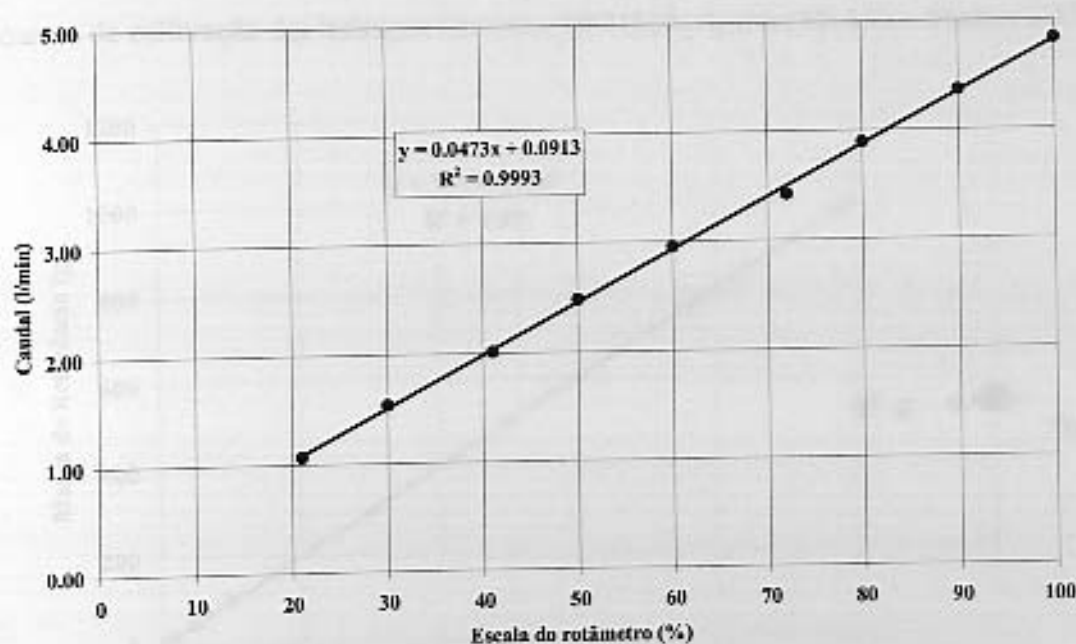


Figura 8.3 Resultado da calibração no rotâmetro KDG MOBREY modelo 2-D-150

8.2 Calibração das Balanças

Como já foi referido aquando da descrição dos métodos experimentais, foram utilizadas diversas balanças com resoluções e capacidades diferentes, dependendo da necessidade do método.

Na instalação experimental para o estudo da adsorção foi utilizada uma balança da marca Scaltec SBA31, com 220 g de capacidade e 0.0001 g de resolução. Para a medição da concentração foi utilizada uma balança da marca Mettler H31AR, com 100 g de capacidade 0.0001 g de resolução. Já na instalação para o estudo da difusão foi utilizada a balança da marca Sartorius BP2100S, com 2100 g de capacidade e 0.01 g de resolução.

A calibração das balanças foi efectuada por comparação com massas padrão. Atendendo às gamas de interesse nas diversas experiências, as massas de referência calibradas pelo IPQ, foram as seguintes.

Tabela 8.1 Massa de referência calibradas pelo IPQ

Massa (g)	Incerteza (g)
4.07551	± 0.00002
10.03812	± 0.00002
20.08694	± 0.00003
50.0098	± 0.0003
100.0395	± 0.0005
500.21	± 0.03
1000.43	± 0.04

As curvas de calibração das balanças Sartorius BP2100S, Scaltec SBA31 e Mettler H31AR

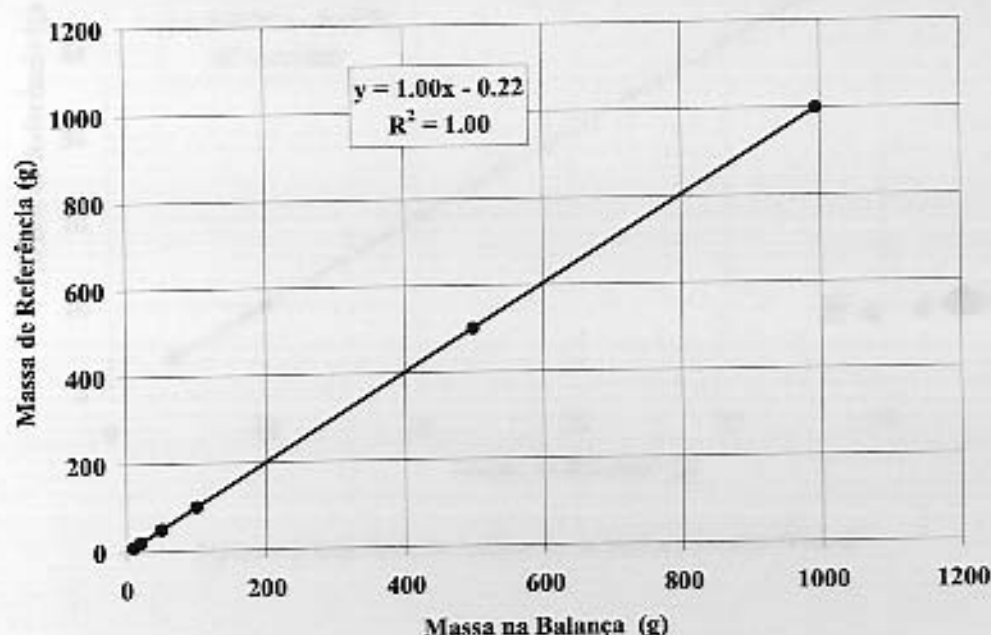


Figura 8.4 Resultado da calibração na balança Sartorius BP2100S

8.3 Calibração da Balança de Temperatura e Humidade

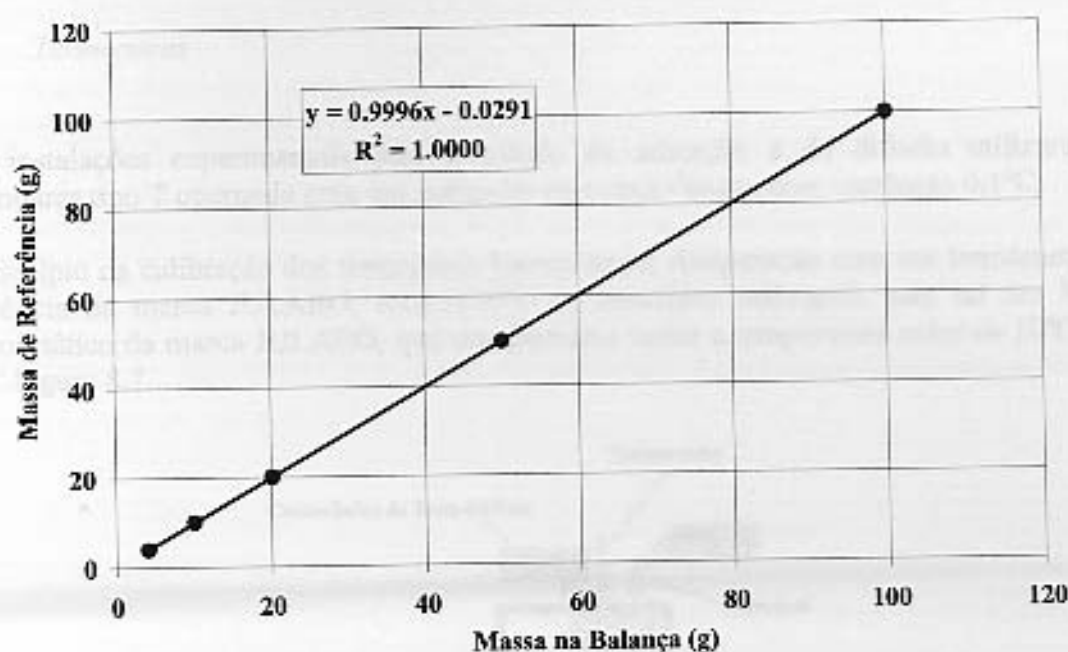


Figura 8.5 Resultado da calibração na balança Scaltec SBA31

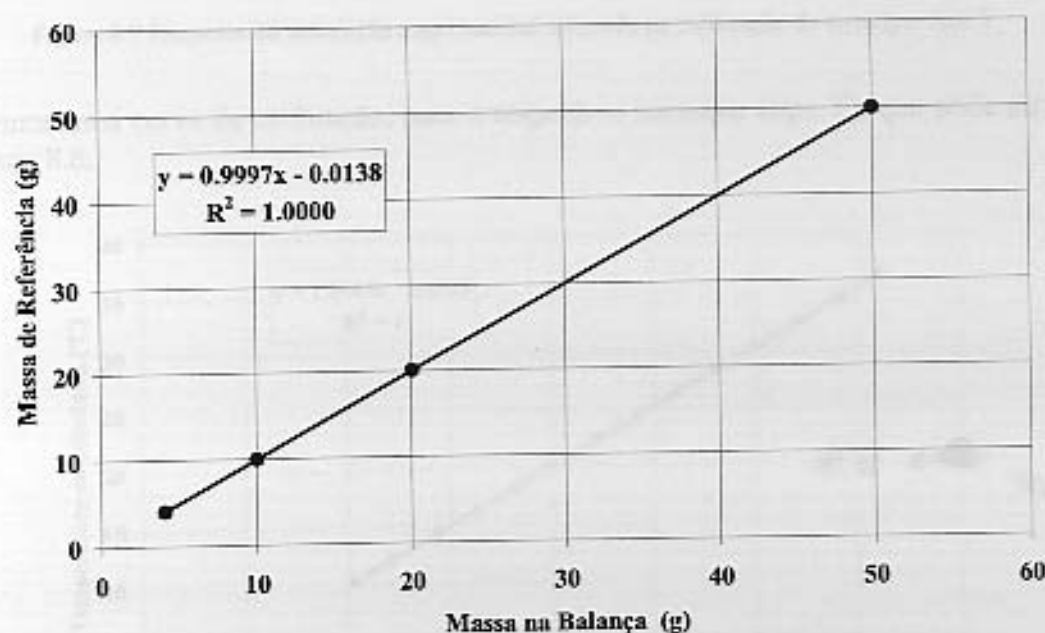


Figura 8.6 Resultado da calibração na balança Mettler H31AR

8.3 Calibração dos medidores de Temperatura e Humidade

Termopares

Nas instalações experimentais para o estudo da adsorção e da difusão utilizaram-se termopares tipo T operando com um indicador da marca Ômega com resolução 0.1°C.

O princípio da calibração dos termopares baseou-se na comparação com um termómetro de referência da marca JULABO, com 0.25°C de exactidão utilizando para tal um banho termoestático da marca JULABO, que nos permitiu variar a temperatura entre os 10°C e os 35°C Figura 8.7.

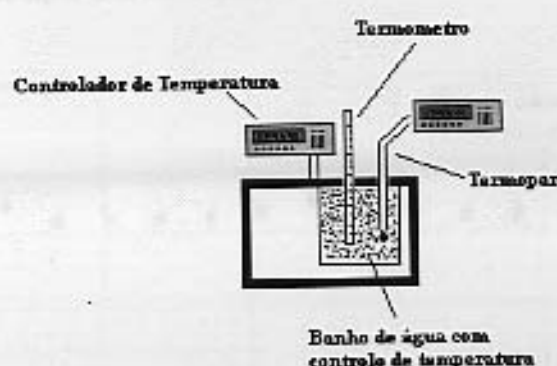


Figura 8.7 Esquema da instalação experimental utilizada na calibração do termopar tipo T

Obtivemos uma curva de calibração, para o respectivo termopar (tipo T), que pode ser vista na Figura 8.8.

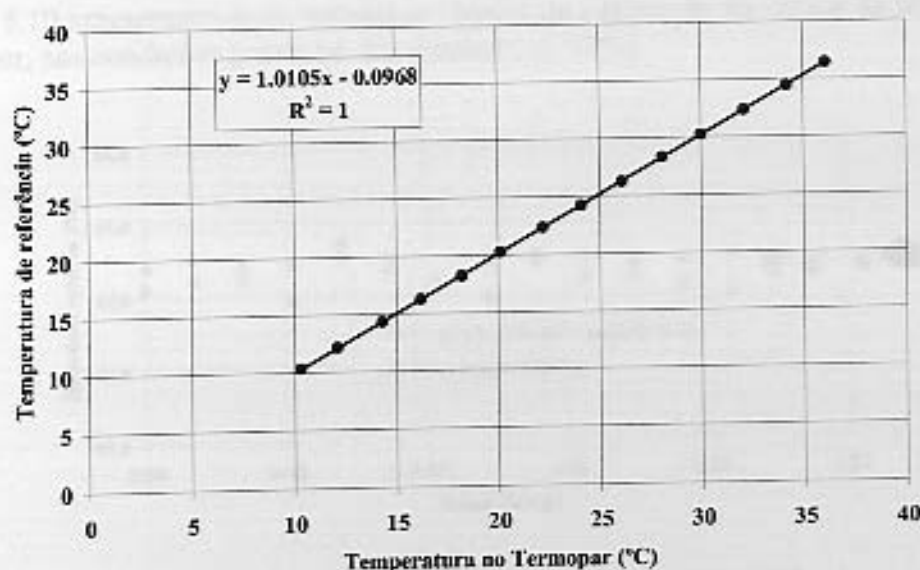


Figura 8.8 Curva de calibração do Termopar (tipo T)

Data Logger do tipo "TESTOSTOR"

O estado higrométrico e a temperatura do ar no interior da instalação foi monitorizado através de uma sonda "TESTO", que permitiu medir e registar a temperatura com resolução de 0.1°C , e a humidade com 0.1% . A calibração foi feita usando como referência um medidor de ponto de orvalho "EG&G modelo 911", que permitia medir as temperaturas de orvalho e de bolbo seco com resolução de 0.1°C e uma exactidão de 0.3°C , enquanto que a humidade relativa os valores eram de 0.1% e 0.5% , respectivamente, tendo sido instalado em série na linha de fornecimento de ar.

Dada a impossibilidade de utilizar o banho termoestático na calibração do Data Logger, os ensaios foram realizados numa pequena câmara cuja temperatura se mantinha razoavelmente constante (dentro de $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$, Figura 8.9). O termómetro de referência foi o mesmo que já havia sido usado na calibração dos termopares.

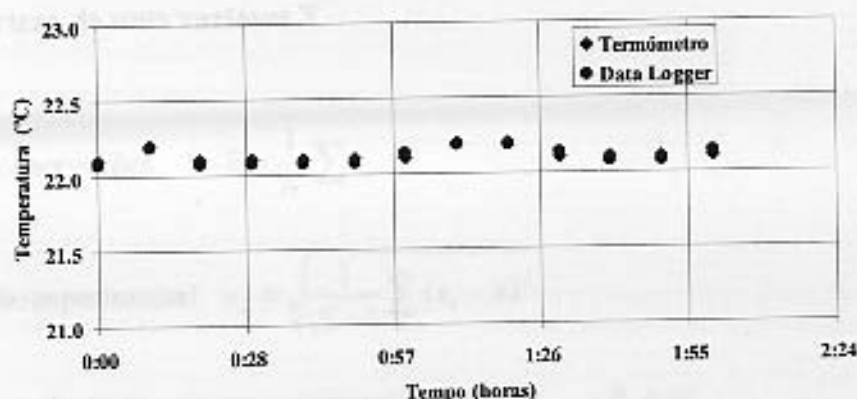


Figura 8.9 Resultados da calibração do data Logger quanto à temperatura

Na Figura 8.10 apresentam-se os resultados obtidos na calibração do sensor de humidade do Data Logger, nas condições próximas dos ensaios ($\approx 45\%$)

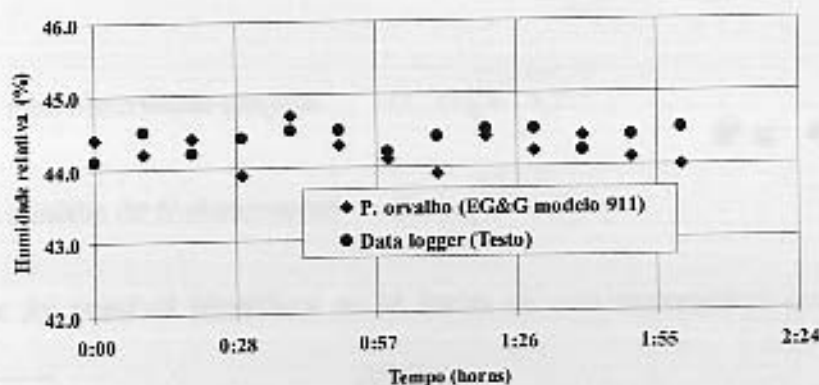


Figura 8.10 Resultados da calibração do data Logger quanto à humidade relativa

9 Anexo B – Análise da incerteza

9.1 Metodologia geral

A metodologia seguida para a análise de incerteza dos resultados experimentais foi a seguinte:

9.1.1 Incerteza de uma variável X

$$\text{Média de } N \text{ observações} \quad \bar{x} = \frac{1}{N} \sum x_i \quad \text{Eq 9.1}$$

$$\text{Desvio padrão experimental} \quad s_x = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{Eq 9.2}$$

$$\text{Limite do erro aleatório para uma observação simples} \quad P_x = t s_x \quad \text{Eq 9.3}$$

onde t é o parâmetro da distribuição de *Student* obtido para 95% confiança e $N-1$ graus de liberdade.

$$\text{Limite do erro aleatório para a média} \quad P_{\bar{x}} = t \frac{s_x}{\sqrt{N}} \quad \text{Eq 9.4}$$

$$\text{Incerteza para uma observação simples} \quad U_x = \sqrt{B^2 + P_x^2} \quad \text{Eq 9.5}$$

$$\text{Incerteza para a média de } N \text{ observações} \quad U_{\bar{x}} = \sqrt{B^2 + P_{\bar{x}}^2} \quad \text{Eq 9.6}$$

Casos em que foi possível identificar as M fontes de erro elementares que afectam cada medição:

$$B_i = \sqrt{\sum_{k=1}^M (B_i)_k^2} \quad \text{e} \quad P_i = \sqrt{\sum_{k=1}^M (P_i)_k^2} \quad \text{Eq 9.7 e Eq 9.8}$$

com $(B_i)_k$ e $(P_i)_k$ representando o limite dos erros sistemático e aleatório, respectivamente, da fonte elementar k , a ser estimado para cada variável X_i através da melhor informação disponível.

9.1.2 Resultado experimental dependente de várias variáveis $R = R(X_1, X_2, \dots, X_J)$

Assumindo a independência das variáveis e que os universos individuais de $R, X_1, X_2, \dots, X_J$ seguem distribuições normais

$$P_R = \sqrt{\sum_{i=1}^J \left(\frac{\partial R}{\partial X_i} P_{xi} \right)^2} \quad \text{e} \quad B_R = \sqrt{\sum_{i=1}^J \left(\frac{\partial R}{\partial X_i} B_{xi} \right)^2} \quad \text{Eq 9.9 e Eq 9.10}$$

Para o caso em que uma experiência foi reproduzida M vezes, ter-se-á:

$$\bar{R} = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M R_k \quad \text{Eq 9.11}$$

$$s_R = \sqrt{\frac{1}{M-1} \sum_{k=1}^M (R_k - \bar{R})^2} \quad \text{Eq 9.12}$$

$$P_R = t s_R \quad \text{Eq 9.13}$$

$$U_R = \sqrt{B_R^2 + P_R^2} \quad \text{Eq 9.14}$$

pelo que o valor do resultado das M observações será dado por

$$\bar{R} \pm U_R \quad \text{Eq 9.15}$$

que define um intervalo onde se espera que exista o valor verdadeiro do resultado com 95% de confiança.

9.2 Incerteza na calibração

O processo de calibração foi sempre conduzido com o sistema de medição (balanças, transdutores, placas de aquisição, equipamentos de registo, etc.) operando o mais próximo possível nas condições de ensaio. Nestas condições, o erro sistemático pode ser reduzido, aproximando-se do erro do instrumento padrão ou de referência $B_{\text{referência}}$ (calibrador).

9.2.1 Incerteza na medição do caudal

9.2.2 Incerteza na medição da massa

Incerteza no caudal no rotâmetro KDG MOBREY, modelo 2-B-150 (gama 0.1 a 1.2 l/min)

Tabela 9.1 Resultados da calibração do rotâmetro 2-B-150

Designação	Valor (litros/minuto)
Caudal nominal	0.984
$B_{\text{referência}}$	0.0005
P_{escala}	0.0055
$P_{(11 \text{ observações})}$	0.0049
$P = \sqrt{P_{11 \text{ observações}}^2 + P_{\text{escala}}^2}$	0.0074
$U_{\text{calibração}} = \sqrt{B^2 + P^2}$	0.009

Incerteza no caudal no rotâmetro KDG MOBREY, modelo 2-D-150 (gama 0.4 a 4.6 l/min)

Tabela 9.2 Resultados da calibração do rotâmetro 2-D-150

Designação	Valor (litros/minuto)
Caudal nominal	4.35
$B_{\text{referência}}$	0.0005
P_{escala}	0.0241
$P_{(11 \text{ observações})}$	0.0043
$P = \sqrt{P_{11 \text{ observações}}^2 + P_{\text{escala}}^2}$	0.0245
$U_{\text{calibração}} = \sqrt{B^2 + P^2}$	0.02

9.2.2 Incerteza na medição da massa

Incerteza da massa na balança Sartoris BP2100S (capacidade 2100 g e resolução 0.01 g)

Tabela 9.3 Resultados da calibração da balança Sartoris

Designação	Valor (g)
Massa referência	1000.43
Massa nominal	994.96
$B_{\text{referência}}$	0.04
P_{escala}	0.005
$P_{(10 \text{ observações})}$	0.0057
$P = \sqrt{P_{10 \text{ observações}}^2 + P_{\text{escala}}^2}$	0.0076
$U_{\text{calibração}} = \sqrt{B^2 + P^2}$	0.04

Incerteza da massa na balança Scaltec SBA31 (capacidade 220 g e resolução 0.0001 g)

Tabela 9.4 Resultados da calibração da balança Scaltec

Designação	Valor (g)
Massa referência	20.08694
Massa nominal	20.0868
$B_{\text{referência}}$	0.00003
P_{escala}	0.00005
$P_{(10 \text{ observações})}$	0.000083
$P = \sqrt{P_{10 \text{ observações}}^2 + P_{\text{escala}}^2}$	0.000097
$U_{\text{calibração}} = \sqrt{B^2 + P^2}$	0.0001

Incerteza da massa na balança Mettler H31AR (capacidade 100 g e resolução 0.0001 g)

Tabela 9.5 Resultados da calibração da balança Mettler

Designação	Valor (g)
Massa referência	20.08694
Massa nominal	20.0713
$B_{\text{referência}}$	0.00003
P_{escala}	0.00005
$P_{(10 \text{ observações})}$	0.000088
$P = \sqrt{P_{10 \text{ observações}}^2 + P_{\text{escala}}^2}$	0.000101
$U_{\text{calibração}} = \sqrt{B^2 + P^2}$	0.0001

9.2.4 Conclusão

9.2.3 Incerteza na medição da temperatura e humidade relativa

Incerteza na temperatura no Data Logger (resolução 0.1 °C)

Tabela 9.6 Resultados da calibração do Data Logger

Designação	Valor (°C)
Temperatura nominal	22.1
$B_{\text{referência}}$	0.25
P_{escala}	0.05
$P_{(13 \text{ observações})}$	0.03
$P = \sqrt{P_{13 \text{ observações}}^2 + P_{\text{escala}}^2}$	0.058
$U_{\text{calibração}} = \sqrt{B^2 + P^2}$	0.2

9.3 Incertezas no cálculo da concentração de partícula

Incerteza na humidade relativa no Data Logger (resolução 0.1 %)

Tabela 9.7 Resultados da calibração do Data Logger

Designação	Valor (%)
Humidade relativa nominal	44,4
$B_{\text{referência}}$	0.5
P_{escala}	0.05
$P_{(13 \text{ observações})}$	0.089
$P = \sqrt{P_{\text{13 observações}}^2 + P_{\text{escala}}^2}$	0.105
$U_{\text{calibração}} = \sqrt{B^2 + P^2}$	0.5

9.2.4 Conclusão

Em forma de conclusão, podemos ver em baixo um quadro com as incertezas obtidas nas calibrações dos aparelhos de medida utilizados no presente estudo

Tabela 9.8 Resultados das incertezas relativas

	Aparelho	Aplicação	Incerteza	Incerteza relativa
Massa	Balança SBA31	Adsorção	$\pm 0.0001 \text{ g}$	0.0005 %
	Balança H31AR	Concentração	$\pm 0.0001 \text{ g}$	0.0005 %
	Balança BP2100	Difusão	$\pm 0.04 \text{ g}$	0.004 %
Temperatura	Data Logger (T)	Adsorção e Difusão	$\pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$	0.9 %
Humidade	Data Logger (HR)	Adsorção e Difusão	$\pm 0.5 \text{ %}$	1.2 %
Caudal	Rotâmetro 2-B-150	Adsorção	$\pm 0.009 \text{ l/min}$	0.90 %
	Rotâmetro 2-D-150	Difusão	$\pm 0.03 \text{ l/min}$	0.57 %

9.3 Incerteza no cálculo do coeficiente de partição

Uma vez que se admitiu um modelo linear para o cálculo dos coeficientes de partição em função da concentração, a principal fonte de incerteza tem a ver com a dispersão dos valores obtidos de K_p em torno da recta ajustada, em particular o seu declive. A incerteza do declive é dada pela expressão

$$U_{K_p} = t_{N-2}^{95\%} * S_y * \sqrt{\frac{1}{\sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Eq 9.16}$$

onde, S_y é a variância, cujo valor pode ser obtido por

$$S_y^2 = \frac{1}{N-2} \sum [y_i - (a + bx_i)]^2 \quad \text{Eq 9.17}$$

em que N é o número de leituras, a é a ordenada na origem da recta ajustada e b é o declive.

Na Tabela 9.9, podem ser vistos os resultados do cálculo das incertezas para os diversos coeficientes de partição dos materiais estudados no presente trabalho.

Tabela 9.9 Incerteza no cálculo dos coeficientes de partição

Material	Coeficiente de Partição			
	n-octano		m-xileno	
	K_p	Incerteza	K_p	Incerteza
Alcatifa	0.63	± 0.09	1.9	± 0.3
Betão celular	0.59	± 0.14	0.9	± 0.5
Gesso natural	0.10	± 0.02	0.10	± 0.02
Aglomerado de Cortiça natural	-	-	-	-

Reprodutibilidade

Na Tabela 9.10, pode ver-se os resultados dos testes de reprodutibilidade para o par alcatifa n-octano (a experiência foi reproduzida num total de quatro vezes).

Tabela 9.10 Resultado dos testes de reprodutibilidade

Material	Coeficiente de Partição	
	n-octano	
	K_p	Incerteza
Alcatifa 1	0.63	± 0.09
Alcatifa 2	0.62	± 0.18
Alcatifa 3	0.6	± 0.2
Alcatifa 4	0.67	± 0.07

Se este desvio padrão experimental se mantiver para 10 observações (provavelmente seria menor), o intervalo de confiança a 95% seria de ± 0.08 em torno da média. Tratando-se pois, duma incerteza estatística de cerca de $\pm 8\%$ o que revela uma razoável segurança no processo experimental implementado para o estudo da adsorção.

9.4 Incerteza no cálculo do coeficiente de difusão

O coeficiente de difusão obteve-se a partir de medições de diversas variáveis pelo que a sua incerteza U_D , pode ser obtida pela equação da propagação das incertezas:

$$\frac{U_D}{D} = \sqrt{\left(\frac{U_{\dot{m}}}{\dot{m}}\right)^2 + \left(\frac{U_e}{e}\right)^2 + \left(\frac{U_{C_{COV}}}{C_{COV}}\right)^2 + 4\left(\frac{U_d}{d}\right)^2} \quad \text{Eq 9.18}$$

onde D , é o coeficiente de difusão, $\dot{m}$, é o cálculo mássico de COVs que atravessa o material, e , é a espessura do material, C_{COV} , é a concentração de composto orgânico no interior do copo, d , é o diâmetro da amostra.

Incerteza do caudal mássico de COVs

Uma vez que se admitiu um modelo linear para o cálculo do fluxo de COVs $\dot{m}$, evolução da massa em função do tempo (procedimento análogo ao indicado na secção 9.3), a incerteza de $\dot{m}$ corresponde à incerteza do declive da recta ajustada e é dada pela expressão:

$$U_{\text{declive}} = t_{N-2}^{95\%} * S_y * \sqrt{\frac{1}{\sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Eq 9.19}$$

onde, S_y é a variância, cujo valor é dado por

$$S_y^2 = \frac{1}{N-2} \sum [y_i - (a + bx_i)]^2 \quad \text{Eq 9.20}$$

em que N é o número de leituras, a é a ordenada na origem da recta ajustada e b é o declive

Incerteza da concentração do composto orgânico

Como a concentração depende da temperatura, as principais fontes de incerteza na sua avaliação devem-se às flutuações da temperatura (uma componente aleatória) e à qualidade da correlação usada no cálculo da pressão de vapor (componente sistemática). Assim a componente aleatória da incerteza foi obtido através do limite do erro aleatório que decorre

do desvio padrão experimental e do nível de confiança. Para a incerteza da correlação usada no cálculo da pressão de vapor foi admitido o valor de $\pm 3\%$.

Cálculo da Incerteza do coeficiente de Difusão

Na Tabela 9.11 e Tabela 9.12 é apresentado o processo do cálculo da incerteza experimental do resultado obtido para o coeficiente de difusão do n-octano no gesso cartonado.

Tabela 9.11 Incerteza aleatória do resultado

Variáveis	$\dot{m}$ (g/h)	e (mm)	C (mg/m ³)	d (mm)
Valor nominal	0.096	9.42	72.07	100
Escala	-	0.01	-	0.05
Variabilidade $P_i = t_{N-1}^{95\%} * \frac{S_i}{\sqrt{N}}$	-	0.0096	0.211	0.008
Incerteza aleatória de cada variável $P_x = \sqrt{\sum p_i^2}$	-	0.0096	0.211	0.05
Incerteza aleatória do resultado $\left(\frac{P_D}{D}\right) = \sqrt{\left(\frac{P_{\dot{m}}}{\dot{m}}\right)^2 + \left(\frac{P_e}{e}\right)^2 + \left(\frac{P_{C_{cov}}}{C_{cov}}\right)^2 + 4 * \left(\frac{P_d}{d}\right)^2}$	= 0.0034			

Tabela 9.12 Incerteza sistemática do resultado

Tabela 9.12 Incerteza sistemática do resultado

Variáveis	$\dot{m}$ (g/h)	e (mm)	C (mg/m ³)	d (mm)
Valor nominal	0.096	9.42	72.07	100
Especificações ou calibrações	-	0.01	-	0.05
Correlação	0.00009	-	2.16	-
Incerteza sistemática de cada variável $B_x = \sqrt{\sum B_i^2}$	0.00009	0.01	2.16	0.05

Incerteza sistemática do resultado	$\left(\frac{B_D}{D}\right) = \sqrt{\left(\frac{B_{\dot{m}}}{\dot{m}}\right)^2 + \left(\frac{B_e}{e}\right)^2 + \left(\frac{B_{C_{cov}}}{C_{cov}}\right)^2 + 4 * \left(\frac{B_d}{d}\right)^2}$	= 0.0301
------------------------------------	---	----------

Conhecidos os valores das componentes aleatória e sistemática, a incerteza do coeficiente de difusão U_D , é dado por

$$\left(\frac{U_D}{D}\right) = \sqrt{\left(\frac{P_D}{D}\right)^2 + \left(\frac{B_D}{D}\right)^2} \quad \text{Eq 9.21}$$

tendo-se obtido $U_D = (1592 \pm 48) 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$, a que corresponde uma incerteza relativa de $\pm 3.02 \%$

Cálculo da Incerteza no valor do coeficiente de Difusão

Na Tabela 9.13 podem ser vistos os resultados do cálculo das incertezas para os diversos coeficientes de difusão dos materiais estudados.

Tabela 9.13 Incerteza dos coeficientes de difusão

Material	Coeficiente de Difusão			
	n-octano		m-xileno	
	Difusão ($10^{-6} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$)	Incerteza (%)	Difusão ($10^{-6} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$)	Incerteza (%)
Betão celular	2428	± 3.06	3203	± 3.07
Gesso natural	2369	± 3.03	-	-
Gesso cartonado	1592	± 3.02	1778	± 3.11
Alcatifa	830	± 3.86	851	± 3.89
Cimento com areia	547	± 3.10	664	± 3.14
Aglomerado de Cortiça natural	155	± 3.06	165	± 3.08

Reprodutibilidade

Na Tabela 9.14 podem ser observados os resultados obtidos num teste de reprodutibilidade para o par (betão celular, n-octano).

Tabela 9.14 Resultados do teste da reprodutibilidade

Material	Coeficiente de Difusão	
	n-octano	
	Difusão ($10^{-6} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$)	Incerteza (%)
Betão celular 1	2441	± 3.07
Betão celular 2	2447	± 3.05
Betão celular 3	2468	± 3.06
Betão celular 4	2437	± 3.05
Betão celular 5	2428	± 3.06

Observámos que o valor médio do coeficiente de difusão nesta experiência de reprodutibilidade foi de $2445 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$, a que corresponde uma incerteza de $\pm 42 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$ num intervalo de confiança de 95%. Assim não obstante a pequena dimensão da amostra, a incerteza estatística é inferior a 2%, revelando um controlo rigoroso do processo experimental implementado (ver ensaios de difusão).

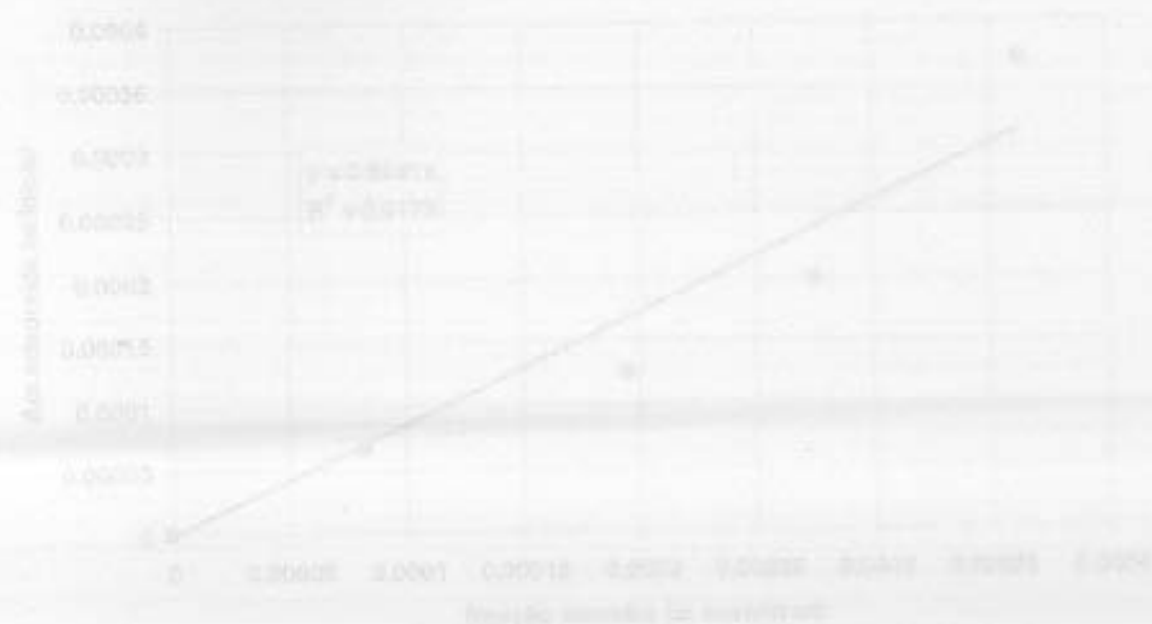


Figura 10.1 Coeficiente de permeação de vapor de água em folhas de vidro.

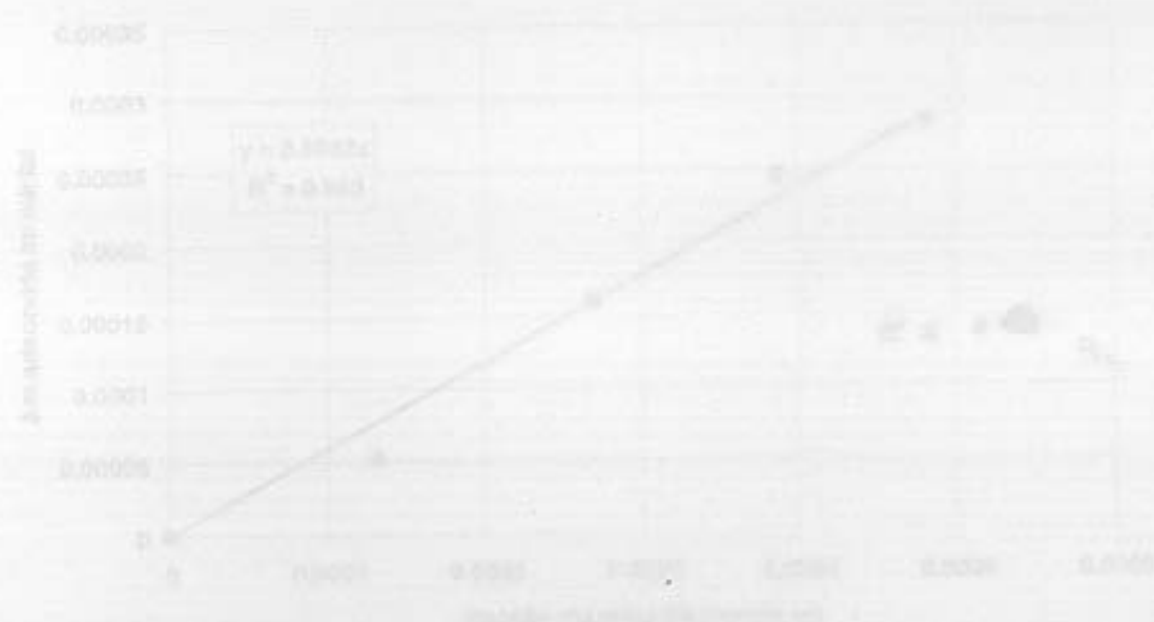


Figura 10.2 Coeficiente de permeação de vapor de água em folhas de vidro.

10 Anexo C - Coeficientes de Partição

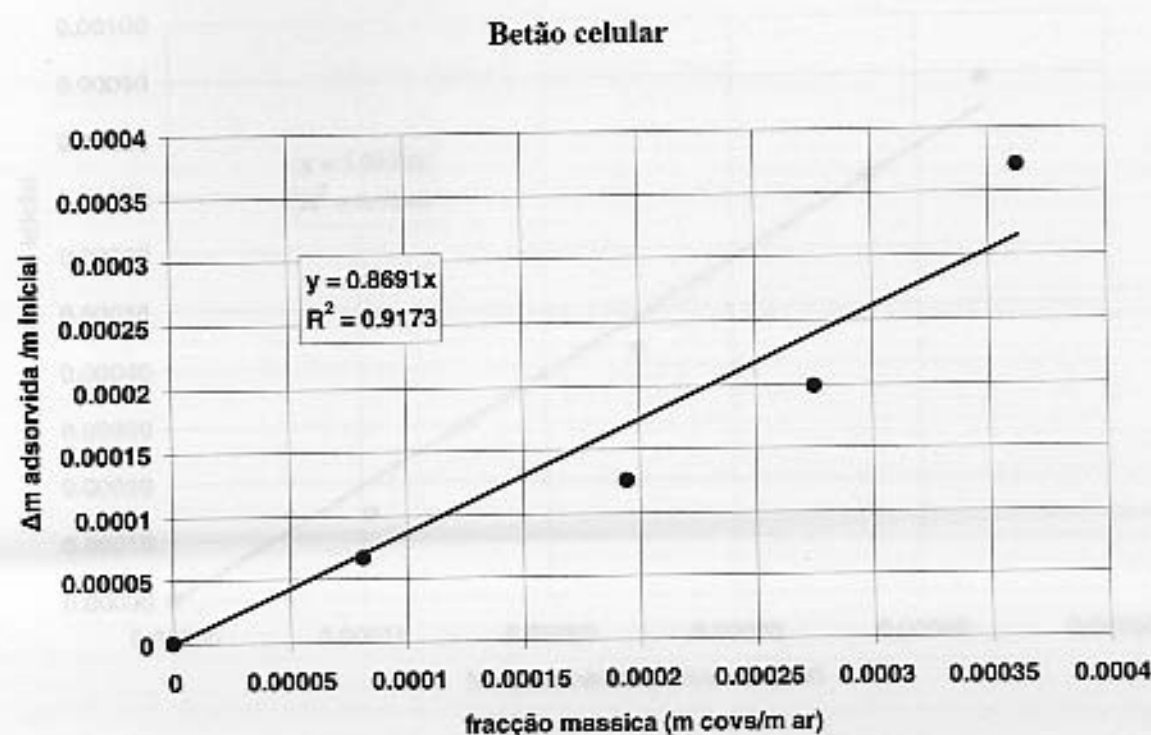


Figura 10.1 Coeficiente de partição do m-xileno no betão celular

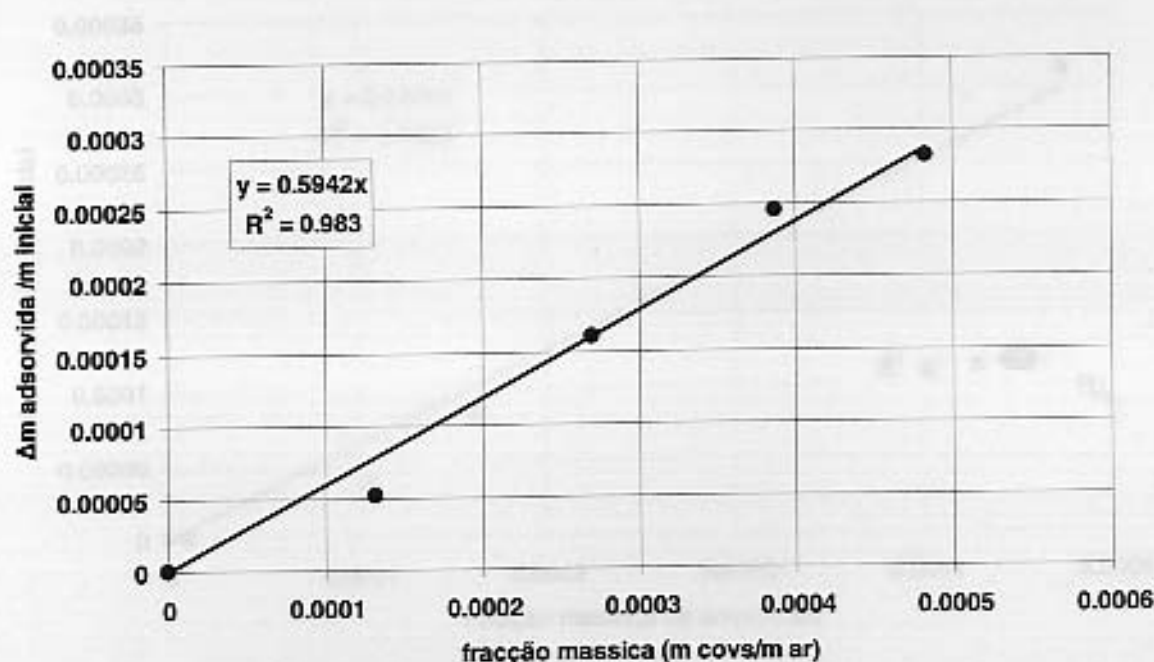


Figura 10.2 Coeficiente de partição do n-octano no betão celular

Alcatifa

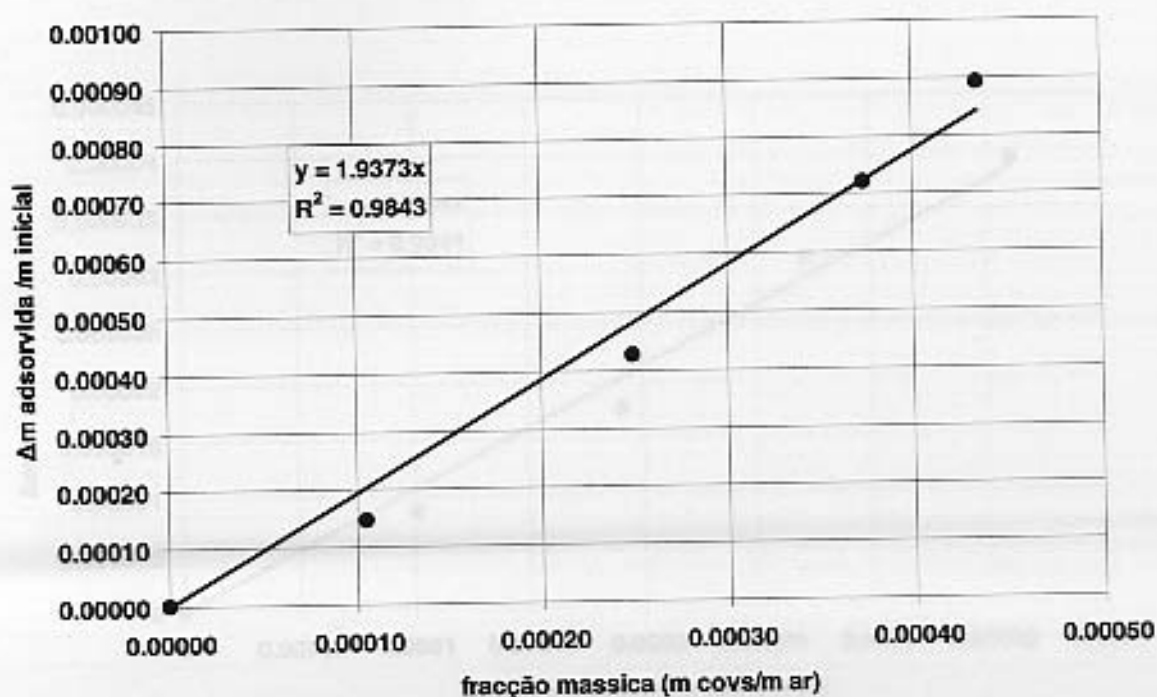


Figura 10.3 Coeficiente de partição do m-xileno na Alcatifa

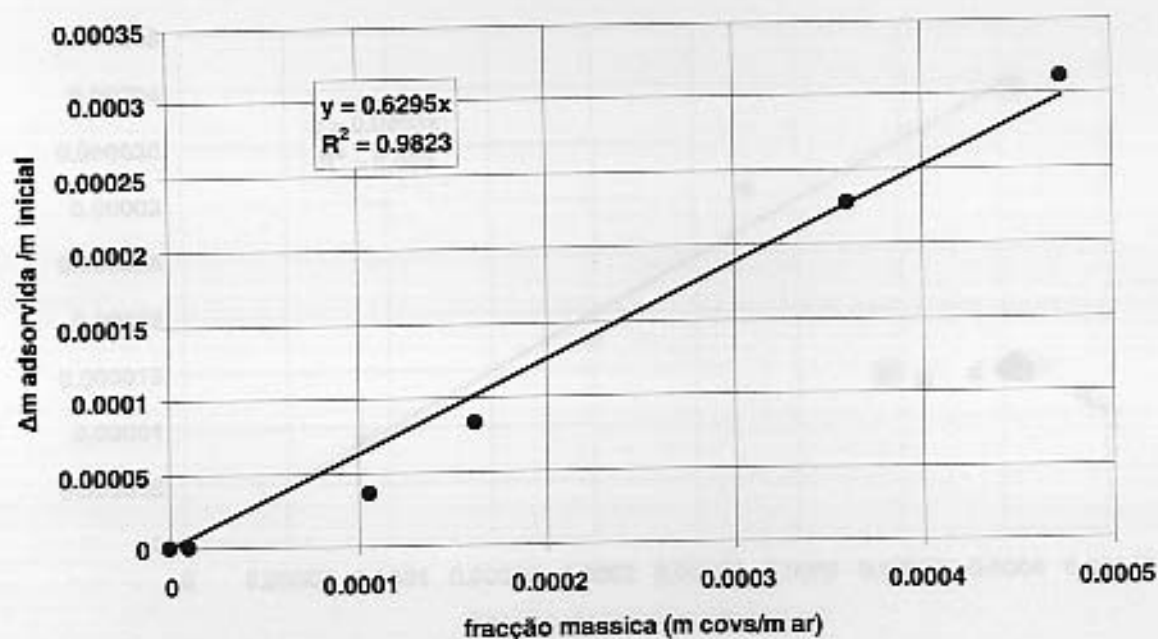


Figura 10.4 Coeficiente de partição do n-octano na Alcatifa

Gesso simples

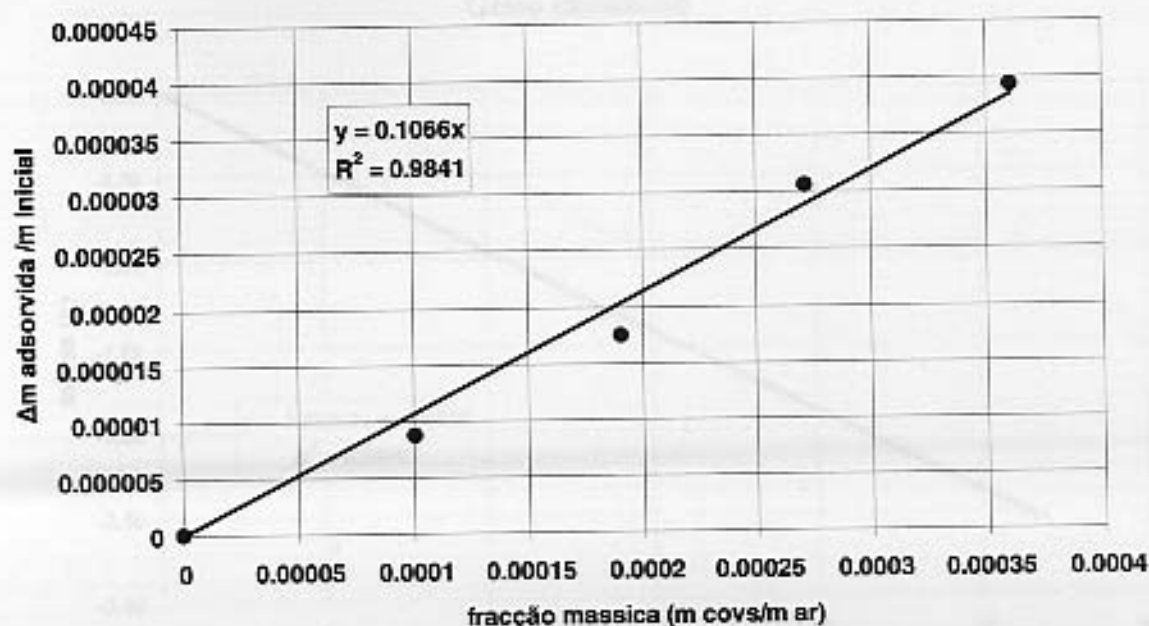


Figura 10.5 Coeficiente de partição do m-xileno no gesso

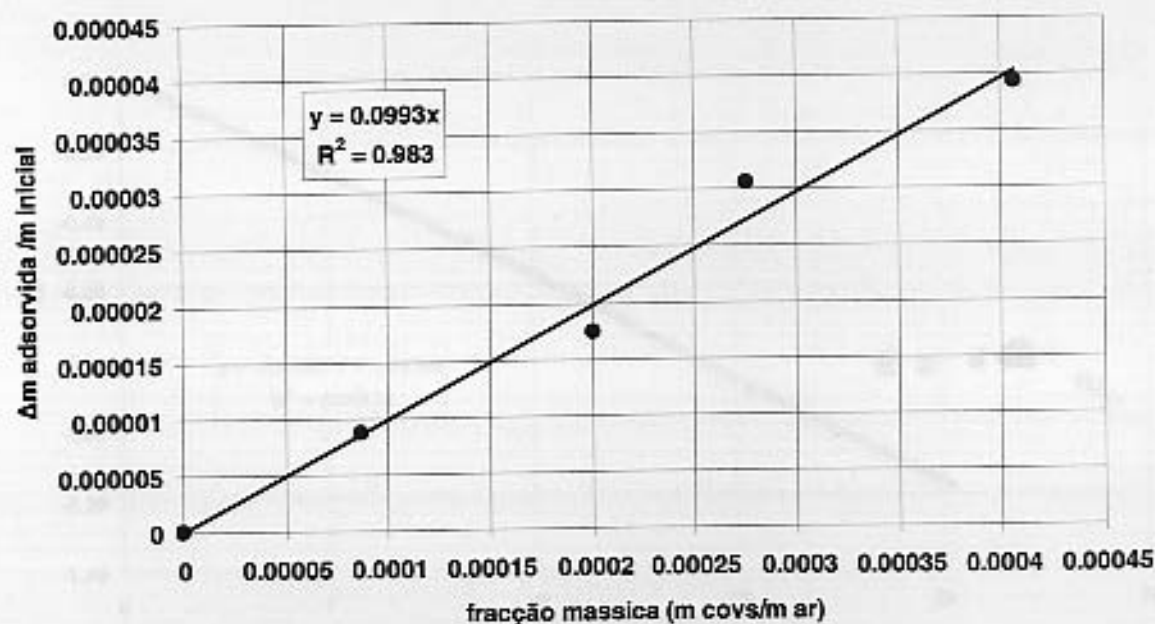


Figura 10.6 Coeficiente de partição do n-octano no gesso

11 Anexo D – Resultados experimentais (Difusão)

Gesso cartonado

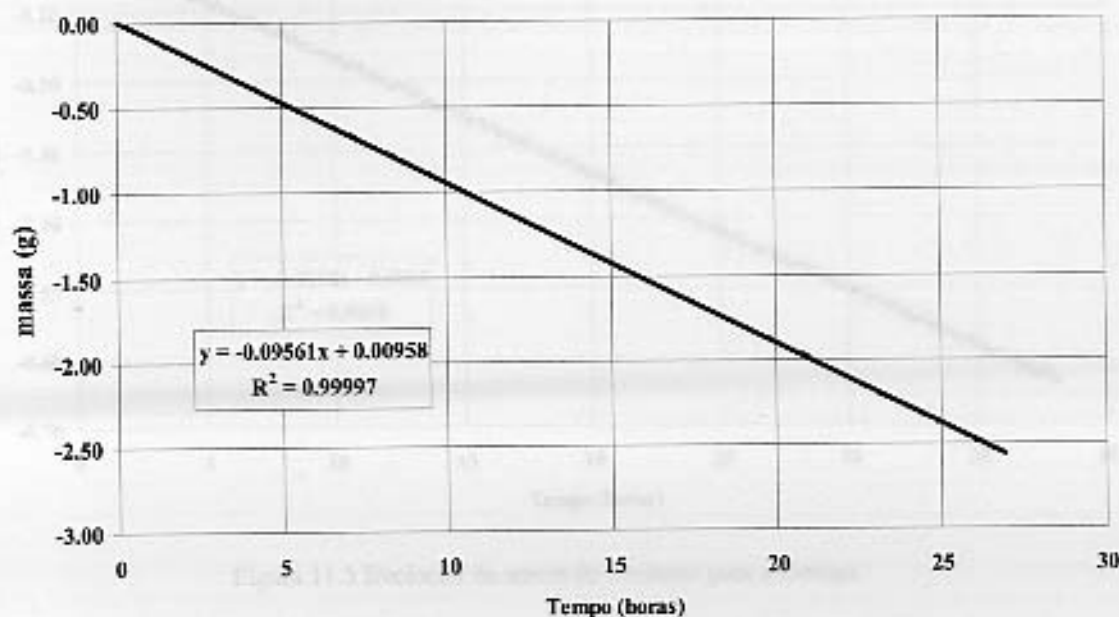


Figura 11.1 Evolução da massa do n-octano para o Gesso Cartonado

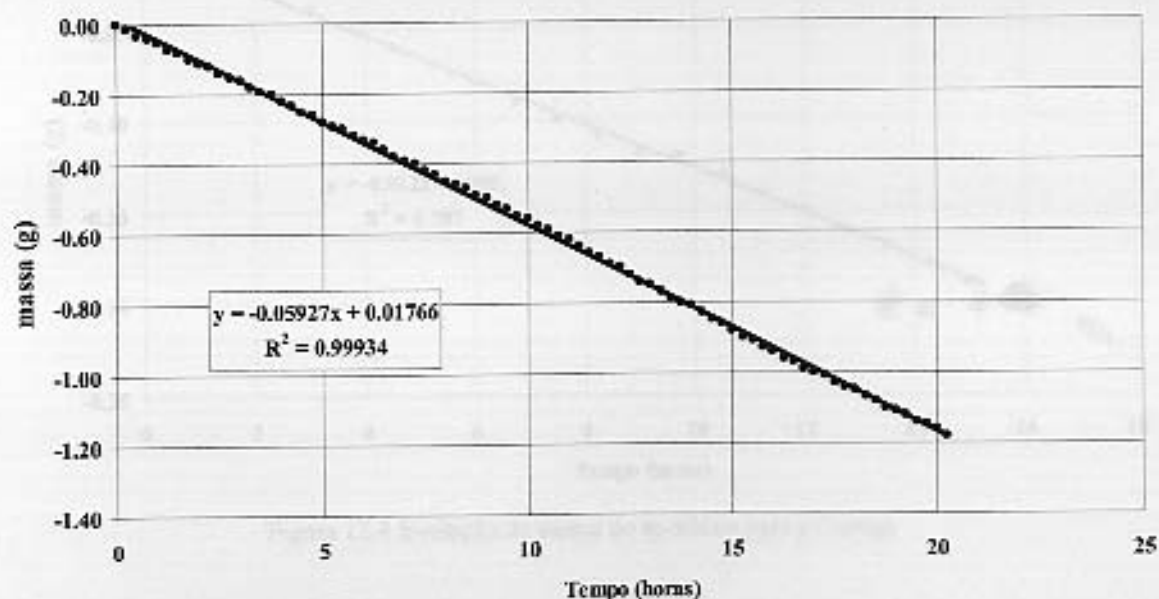


Figura 11.2 Evolução da massa do m-xileno para o gesso Cartonado

Aglomerado de cortiça

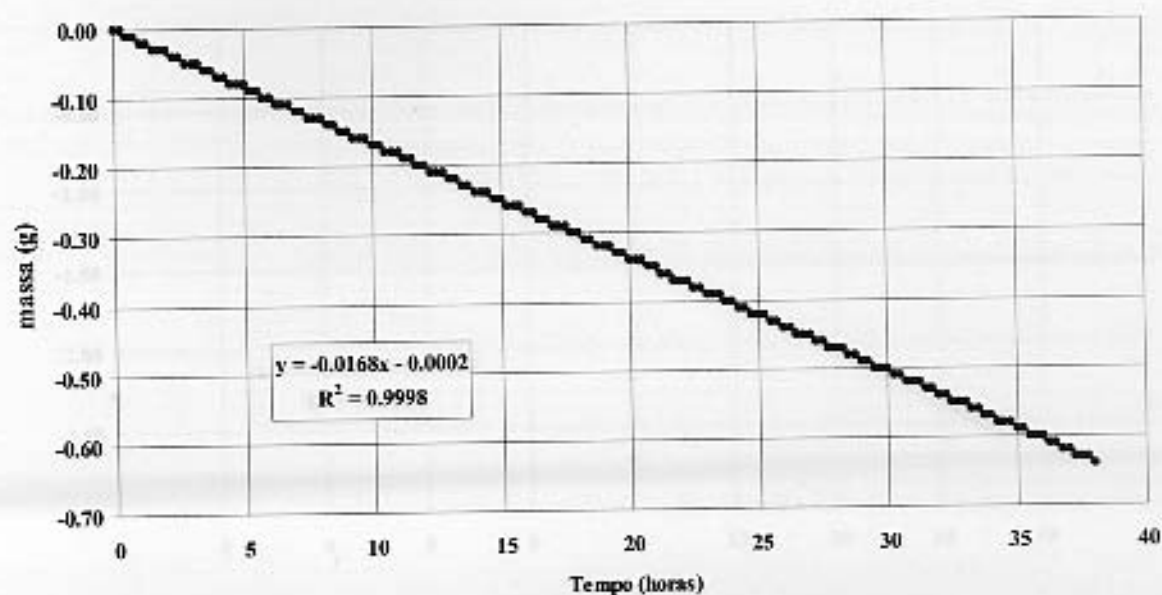


Figura 11.3 Evolução da massa do n-octano para a Cortiça

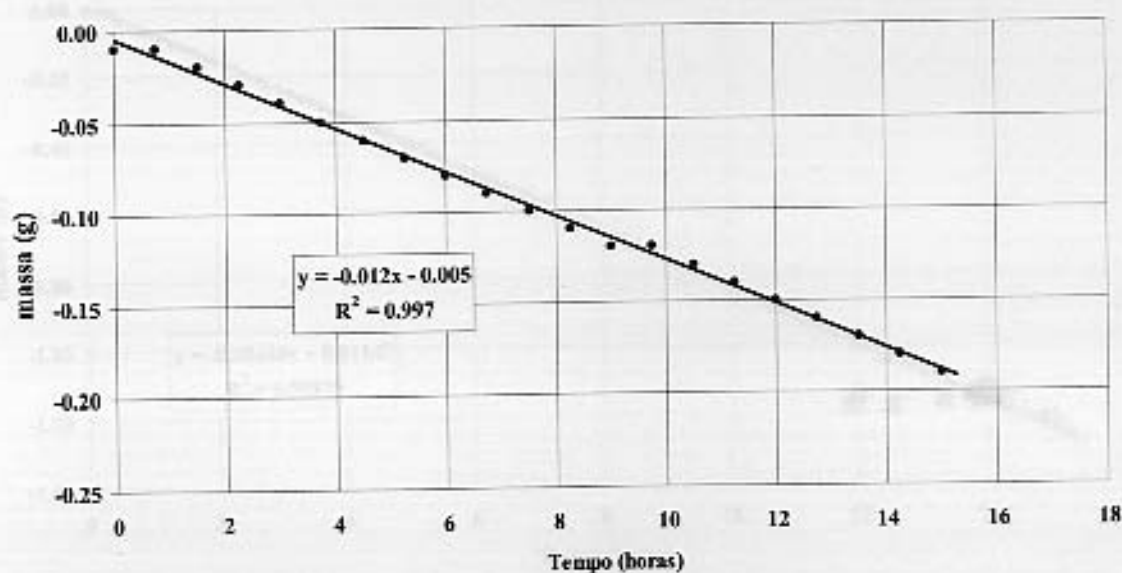


Figura 11.4 Evolução da massa do m-xileno para a Cortiça

Alcatifa

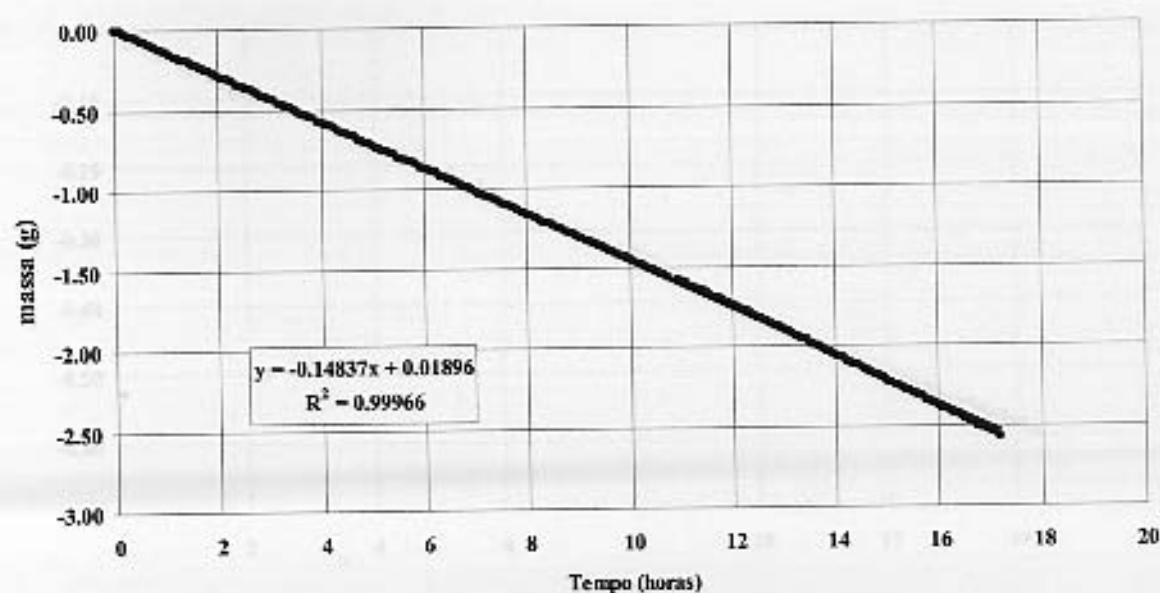


Figura 11.5 Evolução da massa do n-octano para a Alcatifa

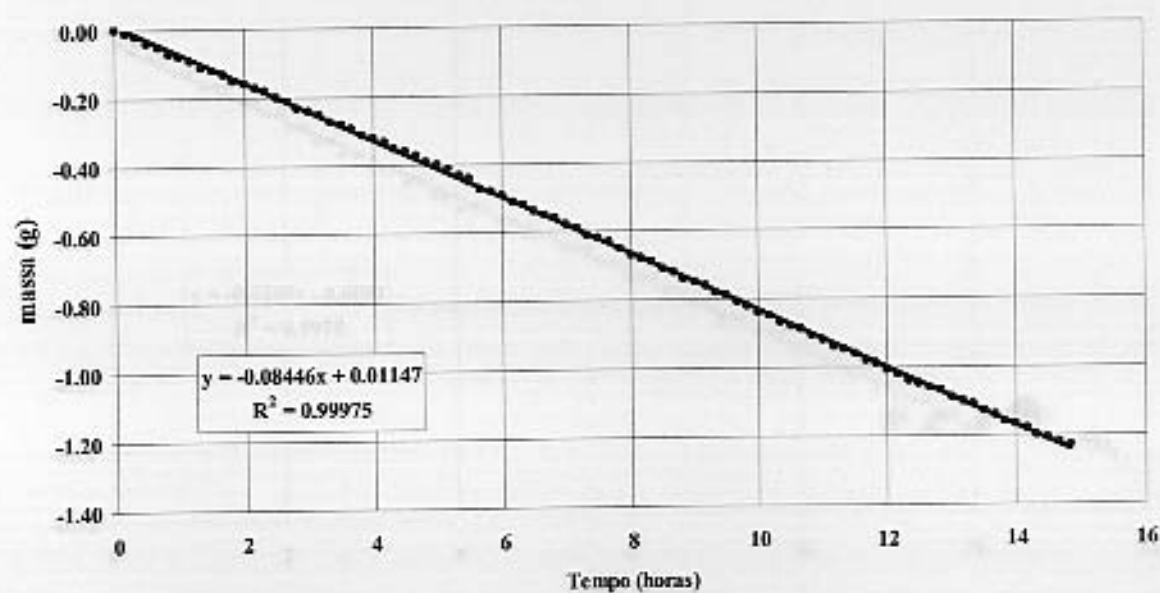


Figura 11.6 Evolução da massa do m-xileno para a Alcatifa

Cimento com areia

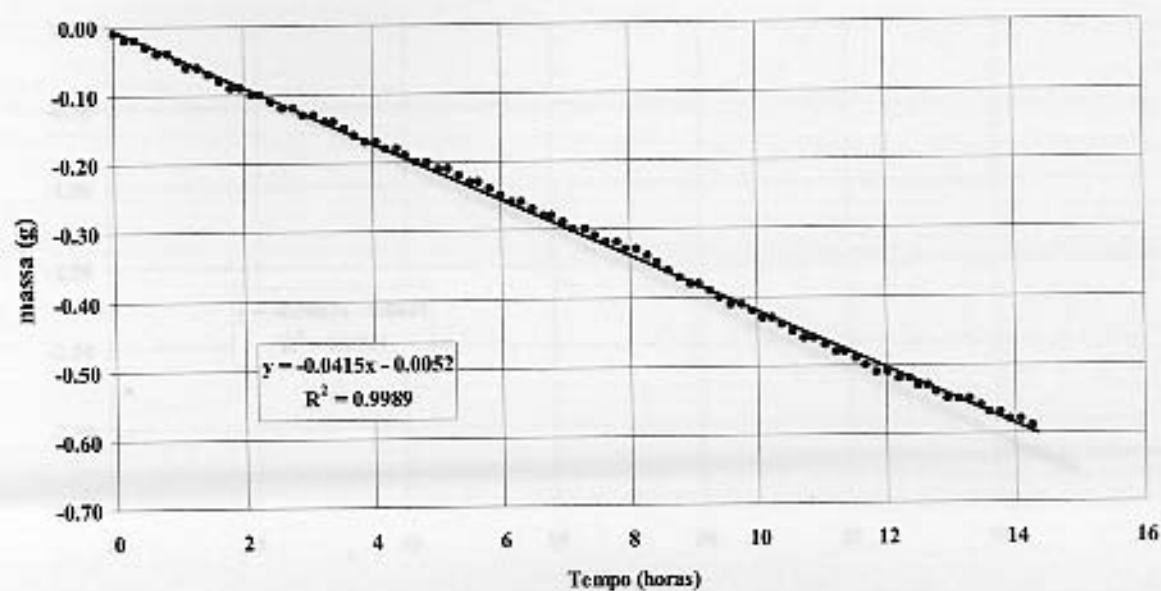


Figura 11.7 Evolução da massa do n-octano para o Cimento

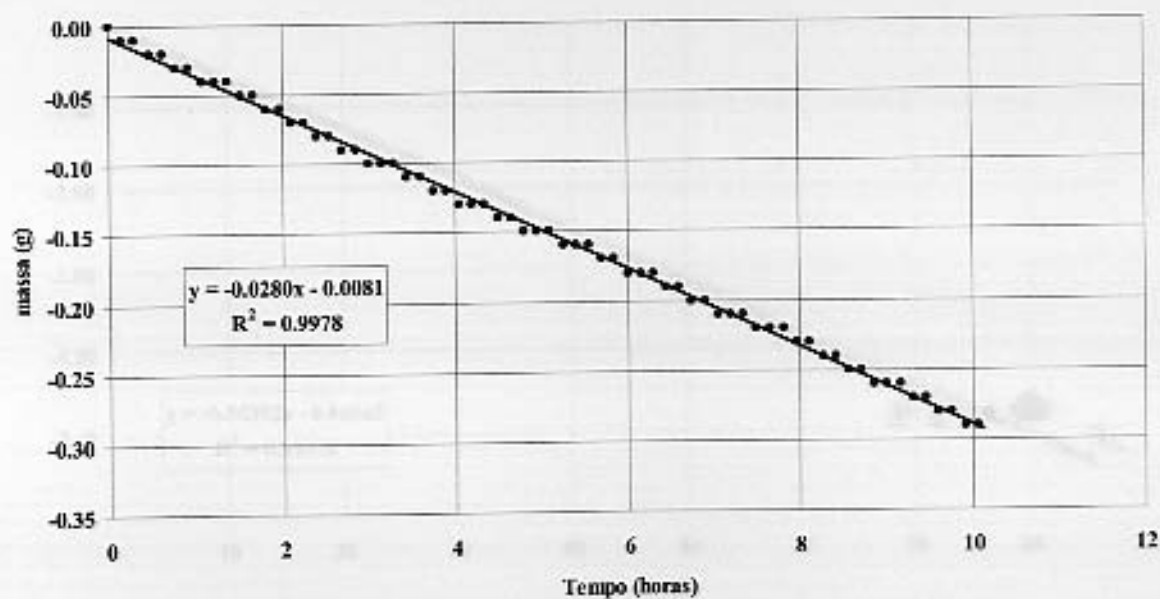


Figura 11.8 Evolução da massa do m-xileno para o Cimento

Betão celular

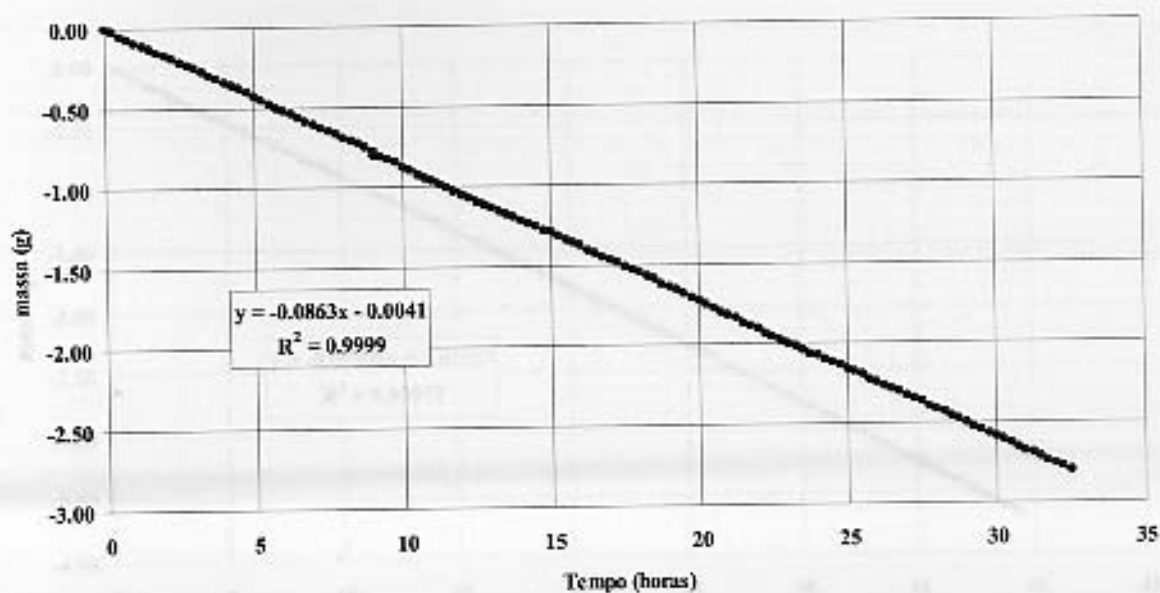


Figura 11.9 Evolução da massa do n-octano para o Betão Celular

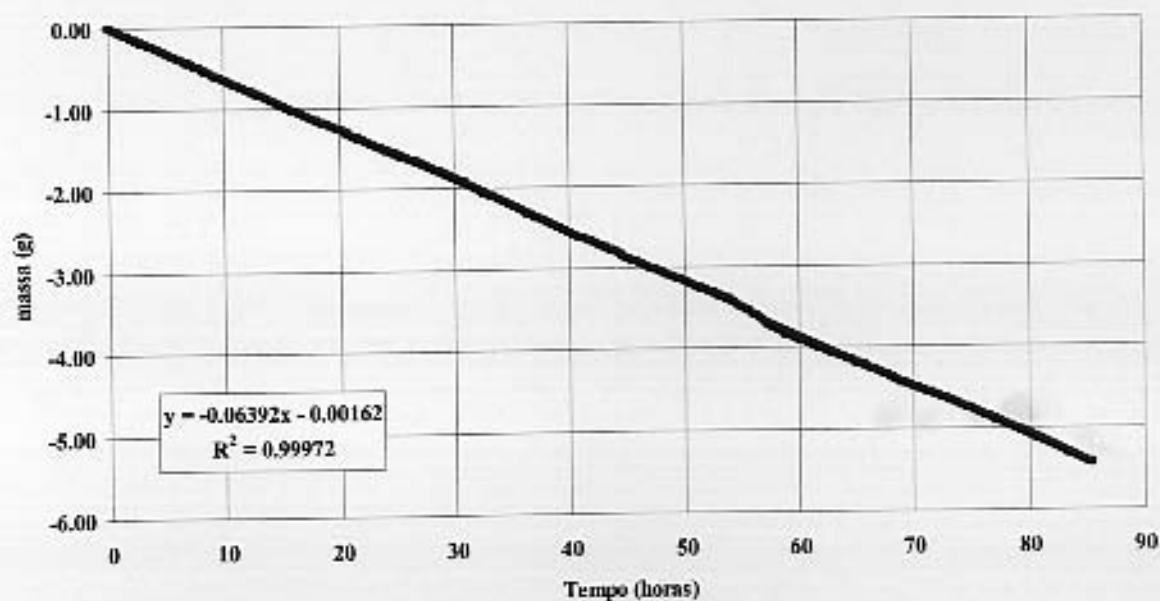


Figura 11.10 Evolução da massa do m-xileno para o Betão Celular

Gesso simples

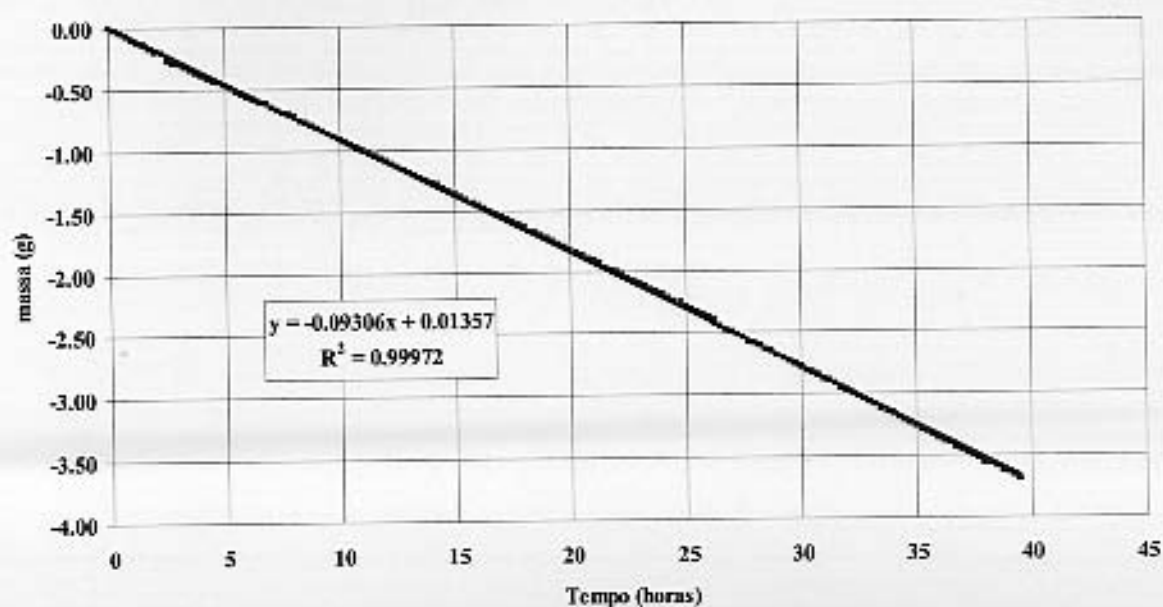


Figura 11.11 Evolução da massa do n-octano para o Gesso



FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



0000079663