

Métodos para Determinação do Coeficiente de Difusão de COVs em Materiais de Construção

– Estudo Comparativo –

AUTOR

David José de Magalhães Correia Tavares

Licenciado pela FEUP em Engenharia Mecânica, opção Projecto de Máquinas

Dissertação do MIEM

ORIENTADOR

Professor Doutor Armando Manuel da Silva Santos

*Docente do Departamento de Engenharia Mecânica, Secção de Fluidos e Calor
da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto*

CO-ORIENTADOR

Doutora Gabriela Ventura Silva

*Directora do Laboratório da Qualidade do Ar Interior (LQAI)
do IDMEC
da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto*



FEUP

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica

Opção Energia Térmica

Setembro de 2009

Resumo

Vivemos numa era onde, pelo seu grau de desenvolvimento industrial, tecnológico e social, há uma preocupação cada vez com maior empenho, por parte da sociedade civil e, principalmente, do sector político, em resolver muitas das heranças negativas que são resultado deste mesmo desenvolvimento.

Temas como o Ambiente, a Segurança, Saúde e Bem-estar, Conforto, etc., têm vindo a ser objecto de discussão de carácter universal, sendo a sua relevância configurada pelo crescente empenho dos políticos, no sentido de dar respostas concretas ao desejo das populações.

Um dos aspectos a que a comunidade científica tem dado grande relevância é a importância da qualidade do ambiente interior dos edifícios não industriais, devido às suas implicações na saúde e conforto dos ocupantes desses espaços, com principal enfoque na qualidade do ar interior, pelo seu potencial toxicológico de contaminação.

Na abordagem deste assunto factores há que têm maior influência na poluição do ambiente interior, dos quais se destacam os materiais de construção e revestimentos dos edifícios, em particular como fontes de emissão de compostos orgânicos voláteis (COV), referenciados em estudos relativamente recentes, mas também como meios de transmissão e retenção desses compostos. É, por esse motivo, relevante o conhecimento e compreensão dos fenómenos de sorção e de difusão, tentando quantificar os respectivos coeficientes associados.

Para que se possa decidir pela aplicação de determinado material na construção ou manutenção de edifícios, é necessário poder antever com algum rigor quantitativo alguns dos seus parâmetros que contribuem para a contaminação do ambiente interior. Para isso, têm-se desenvolvido modelos matemáticos que ambicionam prever a concentração de poluentes em ambientes reais, considerando a contribuição dos materiais e do seu comportamento, geralmente assentes em resultados experimentais, pela interpretação dos *coeficientes de difusão e de partição* como parâmetros representativos dessa mesma modelação.

Sendo, ainda, a informação relativa a estes parâmetros escassa e caracterizada por uma grande dispersão, urge confrontar os dados apresentados na literatura com os resultados experimentais obtidos com meios próprios, utilizando modelos em que se aplicam expressões matemáticas actualmente consideradas válidas para o cálculo dos referidos coeficientes.

Assim, desenvolveram-se experiências laboratoriais de análise aos fenómenos de difusão, nos laboratórios reservados ao estudo da qualidade do ar interior, nas instalações do Laboratório da Qualidade do Ar Interior (LQAI) do IDMEC/FEUP, aspirando aperfeiçoar o conhecimento relativo aos *coeficientes de difusão* de COVs em materiais de construção e reduzir os níveis de incerteza dos dados obtidos relativamente aos dados disponíveis. Estas experiências, que abarcaram duas metodologias (método do Copo Seco e método do Copo Seco Modificado), foram realizadas utilizando amostras de aglomerado de cortiça sem revestimento como material de construção, Xileno como COV e Carvão-activado e Tenax como materiais adsorventes.

Os resultados obtidos vêm, uma vez mais, para o método do Copo Seco, evidenciar a dificuldade na obtenção de resultados credíveis, devido à influência da humidade no processo de difusão/adsorção. Este método também se confirma ser bastante demorado para se conseguir obter dados que permitam a determinação do coeficiente de difusão. Os resultados obtidos pelo método do Copo Seco Modificado, versão de cinco pontos de recolha, apresentam uma evolução positiva relativamente aos apresentados para o mesmo par COV/material, pelo mesmo método, mas com um único ponto de recolha. Subsiste a dúvida da validade do resultado obtido, que carece de confirmação, quer seja por repetição do ensaio quer pela comparação com resultados futuros para condições de ensaio diferentes.

As incertezas associadas à realização dos ensaios pelos diferentes métodos e a complexidade dos fenómenos envolvidos condicionam a obtenção de resultados que se possam confirmar totalmente válidos para servir de critério de uniformização na determinação dos coeficientes de difusão de COVs em materiais de construção. Será necessária a realização de mais estudos no âmbito desta temática para permitir que os conhecimentos com ela relacionados convirjam em dados legitimamente válidos.

Methods for Determination of Diffusion Coefficient of VOCs in Construction Materials

– Comparative Study –

Abstract

We live in an age where, by its degree of industrial, technological and social development, there is a concern each time with bigger persistence, on the part of the civil society and mainly of the politician sector, in solving many of the negative inheritances that are resulted of this very development.

Themes as the Environment, Security, Health and Well-being, Comfort, etc., have come to be object of discussion of universal character, being its relevance configured though the increasing determination of the politicians, in the direction to give concrete answers to the desire of the populations.

One of the aspects that the scientific community has given great relevance is the importance of the quality of interior environment of non industrial buildings, due to its implications in the health and comfort of the occupants of these spaces, with main approach in the quality of interior air, for its toxicological potential of contamination.

In the broaching of this subject there are factors that have greater influence in the pollution of interior environment, of which stands out the construction materials and coverings of the buildings, particularly as emission source of volatile organic compounds (VOC), referenced in relatively recent studies, but also as way of transmission and retention of these compounds. It is, for this reason, relevant the knowledge and understanding about the sorption and diffusion phenomena, trying to quantify the respective associated coefficients.

To can decide for the application of particular material in the construction or maintenance of buildings, it's necessary to be able to foresee with some quantitative precision some of its parameters that contribute for the contamination of the interior environment. For this, have been developed mathematical models that have the ambition to foreseen the concentration of pollutants in real environments, considering the contribution of the materials and its behaviour, generally based on experimental results, through the interpretation of the partition and diffusion coefficients as representative parameters of this same modulation.

Still being, the relative information to these parameters scarce and characterized by a great dispersion, urges to collate the data presented in literature with the experimental results obtained with proper ways, using models wherein are applied mathematical expressions currently considered valid for the calculation of the aforesaid coefficients.

Thus, laboratorial experiments of analysis to the phenomena of diffusion had been developed, in the installations of the laboratory reserved to the study of the quality of interior air, Laboratório da Qualidade do Ar Interior (LQAI) from IDMEC/FEUP, longing to improve the knowledge related with the diffusion coefficients

of VOCs in construction materials and to reduce the uncertainty levels of data gotten to the available data. These experiments, which included two methodologies (Dry Cup method and Modified Dry Cup method), were carried through using samples of agglomerated cork without covering as construction material, Xilen as VOC and activated Carbon and Tenax as adsorventes materials.

The obtained results come, once more, for the Dry Cup method, put in evidence the difficulty in obtaining results that we can believe, due to the influence of the humidity in the diffusion/adsorption process. This method is confirmed to be also sufficiently delayed to obtain data that allows the determination of the diffusion coefficient. The results obtained by the Modified Dry Cup method, version of five collecting points, present a positive evolution relatively to the presented ones for the same pair VOC/material, by the same method, but with only one collecting point. It subsists the doubt of the validity of obtained result, which lacks of confirmation, either be through repetition of the test either by the comparison with future results for different test conditions.

The uncertainties associated to the execution of the tests by the different methods and the complexity of the involved phenomena conditions the acquisition of results that can be confirmed as totally valid to be used as uniformity criterion in the determination of the diffusion coefficients of VOCs in construction materials. It will be necessary to carry out more studies in the scope of this thematic to let the knowledge related with it to converge in legitimately valid data.

Agradecimentos

De uma forma geral, gostaria de agradecer a toda a gente que me apoiou de alguma forma na realização da minha Tese de Mestrado, em particular:

Ao meu orientador, Professor Doutor Armando Manuel da Silva Santos, quero agradecer pela contribuição com os seus conhecimentos teóricos e práticos no alinhamento eficiente dos conteúdos temáticos e nas decisões objectivas relativamente às experiências realizadas. Quero ainda agradecer pelo seu empenho em dar resposta a solicitações minhas de carácter administrativo/burocrático e experimental/instrumental;

À Doutora Gabriela Ventura Silva como minha co-orientadora e como Directora Técnica do LQAI, e ao pessoal deste organismo, nas pessoas da Mestre Anabela Martins, Mestre Susana Martins e Mestre Joana Madureira, pela partilha do espaço disponibilizado para realização dos testes laboratoriais e local de trabalho, pela permanente disponibilidade e pela simpatia demonstrada;

Ao Mestre José J. Gonçalves quero apresentar a minha enorme gratidão pelo empenho incessante no apoio à realização dos testes laboratoriais e na transmissão de elementos chave para uma compreensão ajustada dos conceitos temáticos. Quero ainda transmitir a minha enorme simpatia e mesmo amizade, que considero recíproca, desenvolvida pela sua distinta personalidade e carácter, no decorrer das várias horas de trabalho conjunto disponibilizadas para este projecto;

Ao Mestre Mário J. D. Guindeira pelo seu apoio descomprometido para a resolução de algumas situações particulares;

Ao Professor Doutor Eduardo de Oliveira Fernandes, coordenador do Laboratório do Ar Interior (LQAI), pelo acolhimento franco e disponibilização do espaço, meios e equipamento deste organismo para realização do trabalho de investigação e experimentação;

Aos meus superiores hierárquicos da empresa à qual me encontro contratualmente vinculado, SOCOMETAL, SA, nas pessoas do Eng.º Jorge Ribeiro e Eng.º Alberto M. Malafaya pela compreensão, disponibilidade horária e apoio concedidos no decorrer do calendário de realização da tese de mestrado;

À minha Mãe pelo apoio incondicional que me prestou no decorrer da realização desta dissertação.

Índice Temático

1. Introdução	1
1.1. Enquadramento do Tema	1
1.2. Conceitos gerais sobre a QAI	2
1.2.1. Fontes de contaminação do ar interior	4
1.2.2. Contribuição para a Saúde	6
1.2.3. Contribuição para o Conforto.....	7
1.2.4. Legislação e Normalização.....	8
1.3. Objectivos da Tese.....	10
1.3.1. Enquadramento do tema à abordagem da FEUP/ LQAI.....	11
1.3.2. Objectivo no âmbito da disciplina de "Projecto"	11
1.4. Organização da dissertação	12
2. O Estado-da-Arte: Bases teóricas e desenvolvimentos experimentais.....	13
2.1. Enquadramento	13
2.2. Classificação de Materiais de construção.....	13
2.3. Classificação de Compostos Orgânicos Voláteis (COV's).....	15
2.4. Fenómenos de Sorção	17
2.5. Fenómenos de Difusão	19
2.5.1. Difusão através de materiais porosos	21
2.5.2. Tipos de Difusão	22
2.5.3. Factores de influência	25
2.5.4. Difusão através de uma placa	27
2.6. Metodologias para determinação do Coeficiente de Difusão.....	28
2.6.1. Método do Copo Húmido.....	29
2.6.2. Método do Copo Seco	31
2.6.3. Método do Copo Seco modificado.....	32
2.6.4. Método da dupla câmara	35
2.6.5. Método da microbalança	40
2.6.6. Método da porosidade	42
2.6.7. Comparação entre as metodologias.....	43
3. Trabalho Laboratorial - Estudo da Difusão.....	45
3.1. Enquadramento	45
3.2. Materiais e compostos estudados.....	45
3.3. Metodologias aplicadas.....	47
3.3.1. Método do Copo Seco	47
3.3.2. Método do Copo Seco modificado (Tubos de Tenax)	49
3.4. Instalação Laboratorial	51
4. Análise dos resultados e comparação com dados da literatura	57
4.1. Testes preliminares	57
4.2. Determinação do Coeficiente de Difusão.....	60
4.2.1. Método do Copo Seco	60
4.2.2. Método do Copo Seco modificado (Tubos de Tenax)	63
4.3. Comparação e discussão de resultados.....	64
5. Conclusões.....	67
6. Bibliografia	70

Índice de Figuras

Figura 2.1. Adsorção monocamada (a); Adsorção multicamada	18
Figura 2.2. Classificação das isotérmicas de adsorção	19
Figura 2.3 Difusão em sólidos porosos (primeira abordagem)	21
Figura 2.4 Difusão em sólidos porosos (segunda abordagem)	22
Figura 2.5. Representação esquemática dos mecanismos de difusão em materiais porosos.....	23
Figura 2.6. Modelo de difusão numa placa em regime permanente.....	27
Figura 2.7. Esquema do Copo Húmido.....	29
Figura 2.8. Esquema do Copo Seco	31
Figura 2.9. Esquema do copo seco modificado (1ª versão)	32
Figura 2.10. Representação esquemática da câmara CLIMPAQ	36
Figura 2.11. Representação esquemática do Método Difusiométrico	37
Figura 2.12. Representação esquemática do método câmara gémea.....	39
Figura 2.13. Representação esquemática do método da microbalança.....	41
Figura 3.1. Esquema da instalação laboratorial para os estudos da difusão [LQAI]	47
Figura 3.2. Conjunto (copo de difusão com todos os constituintes montados	48
Figura 3.3. Esquema do processo de pesagem para o método do copo seco	49
Figura 3.4. Tubo amostrador de Tenax TA	50
Figura 3.5. Esquema do equipamento para os testes do copo seco modificado.....	50
Figura 3.6. Esquema da instalação laboratorial para os estudos da difusão [LQAI]	52
Figura 3.7. Câmara de teste inserida no seu ambiente laboratoria.....	52
Figura 3.8. Definição de um espaço modelo pelo Comité Técnico CEN/TC 351	53
Figura 3.9. Borbulhador na câmara frigorífica	53
Figura 3.10. Copo utilizado no Método do Copo Seco.....	55
Figura 3.11. Copo utilizado no Método do Copo Seco Modificado	55

Índice de Gráficos

Gráfico 4.1. Variação de massa do Carvão Activado ($m = 1,04 \text{ g}$) com a humidade.....	57
Gráfico 4.2. Variação de massa do Tenax ($m = 0,31 \text{ g}$) com a humidade	58
Gráfico 4.3. Variação de massa do Carvão Activado ($m = 4,62 \text{ g}$) com a humidade.....	58
Gráfico 4.4. Variação de massa do Carvão Activado com uma concentração de Xileno de $5,29 \text{ mg/m}^3$	59
Gráfico 4.5. Variação de massa do Carvão Activado com uma concentração de Xileno de $38,04 \text{ mg/m}^3$	59
Gráfico 4.6. Variação de massa do conjunto e da humidade relativa, sendo a amostra aglomerado de cortiça sem revestimento e tendo como composto adsorvente o Carvão Activado.....	60
Gráfico 4.7. Variação de massa do conjunto em regime permanente, tendo como composto adsorvente o Carvão Activado	61
Gráfico 4.8. Variação de massa do conjunto e da humidade relativa, sendo a amostra aglomerado de cortiça sem revestimento e tendo como composto adsorvente o Tenax	62
Gráfico 4.9. Variação de massa do conjunto em regime permanente, tendo como composto adsorvente o Tenax.....	62
Gráfico 4.10. Acumulação de massa do m-Xileno ao longo do tempo	64

Índice de Tabelas

Tabela 1.1. Relação entre alguns dos principais poluentes e as fontes de contaminação	5
Tabela 2.1. Classificação do tamanho dos poros segundo a IUPAC.....	14
Tabela 2.2. Valores típicos da porosidade e diâmetro médio dos poros para alguns materiais ...	15
Tabela 2.3. Classificação de materiais de construção segundo a sua potencialidade de difusão .	15
Tabela 2.4. Classificação dos Compostos Orgânicos segundo a WHO	16
Tabela 2.5. Alguns Compostos Orgânicos e respectivas fontes de emissão	16
Tabela 2.6. Coeficientes de difusão obtidos pelo método do copo húmido	30
Tabela 2.7. Coeficientes de difusão obtidos pelo método CLIMPAQ	37
Tabela 2.8. Coeficientes de difusão obtidos pelo método Difusiométrico	39
Tabela 2.9. Coeficientes de difusão obtidos pelo método das câmaras gémeas	40
Tabela 2.10. Coeficientes de difusão obtidos pelo método da microbalança	42
Tabela 2.11. Coeficientes de difusão obtidos pelo método da porosidade.....	42
Tabela 2.12. Resumo qualificativo das diferentes metodologias	43
Tabela 3.1. Propriedades físicas do m-Xileno	46
Tabela 3.2. Parâmetros do sistema analítico durante as análises dos tubos Tenax TA.....	51
Tabela 3.3. Condições experimentais estabelecidas segundo a Norma ISO 16000-9:2006	53
Tabela 3.4. Valores da resolução dos equipamentos utilizados	54
Tabela 4.1. Valores para o cálculo do Coeficiente de Difusão para este primeiro ensaio	61
Tabela 4.2. Valores para o cálculo do Coeficiente de Difusão para este segundo ensaio	63
Tabela 4.3. Massa recolhida nos tubos de Tenax TA, pelo método do Copo Seco Modificado	63
Tabela 4.4. Coeficiente de difusão pelo método do Copo Seco Modificado	64
Tabela 4.5. Coeficientes de difusão obtidos pelos métodos executados in situ	64
Tabela 4.6. Comparação dos valores dos Coeficientes de difusão obtidos por diferentes métodos executados in situ	65
Tabela 4.7. Comparação dos valores dos Coeficientes de difusão obtidos por diferentes autores para diversos métodos.....	65

Nomenclatura

A	Área do material (m^2)
A_t	Área da secção transversal do tubo de amostragem (m^2)
C	Concentração do composto (g/cm^3)
C_1	Concentração do composto na câmara primária (g/cm^3)
C_2	Concentração do composto na câmara secundária (g/cm^3)
C_i	Concentração na vizinhança do tubo de amostragem (g/cm^3)
C_m	Concentrações do COV no material (g/m^3)
d	Comprimento da camada gasosa estagnada (m)
d_0	Diâmetro molecular (m)
d_p	Diâmetro médio dos poros (m)
D	Coeficiente de difusão (m^2/s)
D_0	Factor de Arrhenius
D_{ar}	Coeficiente de difusão no ar (m^2/s)
D_{ef}	Coeficiente de difusão efectivo (m^2/s)
D_m	Coeficiente de difusão molecular (m^2/s)
D_k	Coeficiente de difusão de Knudsen (m^2/s)
D_{kef}	Coeficiente de difusão de Knudsen efectivo (m^2/s)
D_p	Coeficiente de difusão através dos poros (m^2/s)
D_s	Coeficiente de difusão através da parte sólida do material (m^2/s)
E_0	Energia de activação para a difusão de massa (J)
J	Fluxo de difusão por unidade de área ($g/m^2.s$)
K_i	Coeficiente de partição de equilíbrio entre o ar e o material
L	Espessura (m)
L_x	Comprimento do caminho efectivo médio (m)
$\dot{m}$	Caudal mássico através do material (mg/s)
M	Massa molar (g/mol)
n	Densidade do gás (mol/m)
q_v	Taxa de amostragem (m^3/h)
P_{vs}	Pressão de vapor (Pa)
Q	Caudal volúmico (m^3/h)
Q_{ar}	Caudal volúmico de ventilação da câmara de teste (m^3/h)
R	Constante dos gases perfeitos, 8,314 (J/mol.K)
S	Probabilidade de fixação
t	Tempo (s)
T	Temperatura (K)
V	Volume (m^3)
V_p	Volume dos poros (m^3)
x	Distância ao longo da difusão (m)
α	Razão de orientação das incrustações
ε	Porosidade
ϕ	Fracção volúmica das incrustações
λ	Livre percurso médio (m)
θ	Fracção da superfície coberta
τ	Factor tortuosidade
Ω	Velocidade média molecular (m/s)

Siglas

AVAC	Aquecimento, Ventilação, Ar Condicionado (sistemas de climatização)
CLIMPAQ	Sistema experimental usado no método da dupla câmara
COMV	Compostos orgânicos muito voláteis
COSV	Compostos orgânicos semi-voláteis
COVM	Compostos orgânicos voláteis de origem microbiológica
COVs	Compostos orgânicos voláteis
COVT	Compostos orgânicos voláteis totais
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
IDMEC	Instituto de Engenharia Mecânica
IUPAQ	International Union of Pure and Applied Chemistry
LQAI	Laboratório da Qualidade do Ar Interior
QAI	Qualidade do Ar Interior
SCE	Sistema Nacional de Certificação Energética e Qualidade do ar Interior nos Edifícios
SED	Síndrome dos Edifícios Doentes
WHO	World Health Organization

1. Introdução

1.1. Enquadramento do Tema

Cada vez mais a vida quotidiana das populações modernas está vinculada à permanência em espaços interiores, durante a maior parte das horas diárias, sejam elas actividades domésticas, profissionais, de comércio, de lazer, etc.. A particularidade de cada um dos diversos espaços frequentados em cada período, muitos deles partilhados por várias pessoas simultânea e prolongadamente, torna pertinente a problemática da *qualidade do ar interior* (QAI), dadas as suas implicações na saúde e no conforto dos seus ocupantes. A possível estagnidade desses espaços, que muitas vezes são exíguos e dependentes de sistemas de climatização, vem agravar as condições para a sua “segura” frequência e, principalmente, permanência, estando registados cada vez maior número de casos relacionados com o *Síndrome dos Edifícios Doentes*.

A preocupação da comunidade científica com a qualidade do ar interior em ambientes residenciais e de trabalho não industrial, onde se podem encontrar centenas de compostos orgânicos e também muitos inorgânicos, tem-se projectado para a sociedade, com principal enfoque no sector político, por ser este que pode ter um papel decisivo na criação de regras que atenuem esta problemática. Todos estes factores conduziram ao estabelecimento de normas e legislação geral e específica com reflexos neste âmbito.

No seu trabalho de investigação, os estudiosos destas matérias têm dado grande importância ao estudo da influência dos compostos orgânicos voláteis (COVs) porque, existindo em concentrações superiores nos ambientes interiores relativamente aos exteriores [1], apresentam, muitos deles, odores desagradáveis e toxicidade preocupante, mesmo que se apresentem em concentrações muito baixas.

Há a ideia de que é o ser humano, e as actividades por si realizadas, a principal fonte de poluição do ar interior. Contudo, estudos científicos relativamente recentes mostram que vários materiais usados na construção, assim como os sistemas de ventilação, revelam ser a principal fonte de contaminação desses ambientes [2, 3]. No entanto, a sua participação na qualidade do ar interior não se limita ao seu contributo como fonte de emissão de poluentes, sendo também relevantes os fenómenos da sorção, dos quais se perfilam fenómenos físico-químicos de interacção com outros poluentes existentes no ar interior. Os fenómenos de sorção, através da adsorção, promovem uma redução temporária da concentração de poluentes no espaço interior que, posteriormente, serão libertados para este mesmo espaço, através da desadsorção, a uma taxa muito inferior, diminuindo assim a sua concentração no local, embora conduzindo a uma extensão da sua permanência. Atendendo ao crescente uso de novos materiais nas actuais construções, e pelos factores anteriormente referidos, condicionadores de um desadequado espaço interior, pode estar em causa o conforto e a saúde dos seus ocupantes por, potencialmente, levar ao aumento da concentração de poluentes no ar interior dos edifícios.

O conhecimento da interacção entre os materiais de construção e os COVs é, pelo anteriormente exposto para cada um destes elementos, de extrema importância

para se perceber a sua influência na qualidade do ar interior. Esforços têm sido direccionados para distinguir os materiais quanto às suas características de difusividade e capacidade de adsorção, sendo acompanhados pelo desenvolvimento de modelos matemáticos que traduzem esses comportamentos.

Estão já determinadas medidas que respondem positivamente à garantia de uma boa qualidade do ar dos ambientes interiores, que podem passar por, entre outras, recorrer a materiais menos poluentes e a sistemas de climatização/ventilação bem dimensionados e com adequada manutenção. Para se poder optar por materiais de baixa emissão de poluentes, ditos limpos, é necessário caracterizá-los quanto ao seu potencial poluidor e relevar as suas características de sorção e difusão. Um exemplo prático dos fenómenos que ocorrem com a maioria dos materiais de construção é o de, por aplicação de uma cola para fixar determinado material a uma superfície interior, poder haver uma difusão de compostos, emitidos por aquela através do material para o ambiente interior, podendo prolongar-se no tempo o efeito dos compostos devido aos fenómenos de sorção.

Na perspectiva de responder às necessidades concretas de caracterizar o binómio material/COV e suas interacções, por vezes designadas por “efeito de poço”, foram desenvolvidos métodos experimentais, apoiados em teorias matemáticas, onde se simulam condições normalizadas para permitir a sua reprodução em qualquer laboratório, admitindo esperar resultados semelhantes, com determinada experiência, para o mesmo material/composto. Havendo a hipótese de validar os dados obtidos, estes podem servir para comparar os diversos materiais, a partir de uma base de dados, que pode e deve ser a nível mundial e que se pretende que seja continuamente actualizada com novos valores.

O nível de conhecimento que existe actualmente relativamente a todos os fenómenos em jogo nesta temática e, em particular, aos valores mais exactos dos coeficientes em questão, não permite, ainda, prever as condições nos espaços interiores derivadas da existência de determinados materiais e compostos, podendo, no entanto, servir de instrumento de comparação do comportamento dos materiais antes de decidir aplicá-los em obra. É, assim, pertinente concluir que, privilegiando, quando possível, uma acção preventiva em vez da curativa, se pode obter uma resposta mais adequada e eficaz aos problemas que, até então, têm sido sistémicos.

1.2. Conceitos gerais sobre a QAI

Conheçamos algumas perspectivas para a definição de Qualidade do Ar Interior:

“É a natureza do ar que afecta a saúde e o bem-estar dos ocupantes dos edifícios” [4].

“Qualidade aceitável do ar interior: ar que não apresenta contaminantes desconhecidos em concentrações prejudiciais como determinado por entidades reconhecidas e em que uma maioria substancial das pessoas expostas (80% ou mais) não apresenta insatisfação.” [5]

Estas duas definições permitem enquadrar a QAI às prioridades exigidas a quem tem, ou pode ter, responsabilidades na tomada de acções para garantir que, pelo menos daqui em diante, se possam frequentar, trabalhar e viver em espaços minimamente confortáveis e seguros do ponto de vista da qualidade do ar interior.

Estando a deficiente qualidade do ar interior associada ao aparecimento e/ou intensificação de muitas doenças, principalmente alergias, problemas respiratórios e mesmo neurológicos, percebe-se o seu impacto crescente na qualidade de vida das pessoas. Vários estudos têm atribuído à má qualidade do ar interior a incidência de relatos de queixas entre os ocupantes desses locais, relativas à saúde e ao desconforto ambiental, como também, elevado número de absentismo, temperamento alterado, insatisfação e baixo rendimento no trabalho. A evolução que se vem verificando nos materiais e tecnologias de construção e na ventilação e climatização dos espaços interiores tem agravado o problema da QAI, que se torna particularmente delicado, principalmente porque a permanência das pessoas nesses espaços tem aumentado [6].

Para além das já referidas possíveis fontes de contaminação (materiais de construção e sistemas de ventilação e climatização), também o mobiliário [7], as actividades dos indivíduos (bioefluentes), ar atmosférico (do exterior) contaminado, produtos de combustão (CO_2 , CO , NO_x , partículas, etc.), equipamentos e produtos de uso doméstico, contribuem grandemente para a poluição desses espaços.

O ar encontrado em ambientes interiores tem presente, para além de partículas em suspensão, uma grande variedade de gases orgânicos e inorgânicos, ainda que em quantidades reduzidas (da ordem das ppm). Em particular, os COVs são tidos em especial atenção por se apresentarem nos espaços interiores em concentrações superiores às encontradas em ambientes exteriores, e porque, na grande diversidade de compostos existentes no ar, muitos se apresentam toxicologicamente perigosos para a saúde humana. Existem alguns estudos relativamente à formação de COVs por processos de oxidação e outros que mostram que a actividade de microorganismos (bactérias e fungos) instalados em materiais de construção ou em sistemas de ventilação, também podem dar origem a certos COVs (COVM - compostos orgânicos de origem microbiológica).

O conceito de Síndrome dos Edifícios Doentes (SED) é associado às questões da falta de qualidade do ar nos ambientes interiores de um edifício, considerando-o como um todo na sua problemática de identificação das causas individualizadas para cada sintoma de má qualidade do ar. Segundo a Agência de Protecção Ambiental (EPA) [6], algumas das medidas para eliminar a Síndrome dos Edifícios Doentes e as Doenças Relacionadas com o Edifício passam por remover as fontes de poluentes, implementar uma adequada taxa de ventilação, filtrar o ar usado na renovação e, particularmente importante, educar os ocupantes com boas práticas de prevenção relativamente à QAI (por exemplo, não fumar em espaços fechados).

Tem-se revelado importante o uso do parâmetro COVT (Compostos orgânicos voláteis totais) pelo facto de ser a forma que se considerou mais simples de dar uma informação sobre a poluição química total a que os ocupantes estão expostos num dado ambiente interior. Esta necessidade surge da dificuldade em caracterizar e medir muitos dos COVs individualmente e principalmente as suas misturas. O COVT tem-se apresentado como um indicador da qualidade do ar de um ambiente interior, embora não exista um processo de determinação deste que seja universalmente aceite, nem

existe uma relação entre este parâmetro e a percepção da real qualidade do ar interior [8].

Uma limitação no uso do COVT como indicador da qualidade do ar interior prende-se com o facto de, para a técnica usada para a sua determinação (cromatografia), apenas ser possível detectar os compostos com pontos de ebulição entre 50 °C e 260 °C, excluindo, assim, compostos orgânicos de grande relevância como formaldeído, acetaldeído, aminas, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, entre outros [9]. Este parâmetro tem sido utilizado para classificar materiais de construção, no entanto, a análise detalhada dos COVs individuais é privilegiada.

Não havendo, ainda, uma correlação entre os valores de COVT e os efeitos na saúde e no desconforto [9], este não pode ser utilizado como indicador da qualidade do ar, sendo necessário investigar a relação entre COVT, odores e irritação sensorial para diferentes misturas de COVs.

1.2.1. Fontes de contaminação do ar interior

A história moderna mostra-nos que a mudança na arquitectura, na qualidade e no conforto dos edifícios tem sido reflexo da evolução das sociedades, passando a população, tendencialmente, a concentrar-se em grandes centros urbanos onde os espaços interiores são geralmente mais exíguos e onde o nível de poluição ambiental é superior. É nestes centros urbanos que o consumo energético tem maior expressão, havendo neste momento uma maior consciência para esta problemática. Foi nos anos 70 que, devido à crise energética, se incentivaram políticas para se projectar construções energeticamente mais eficientes, levando a um substancial aumento da estagnidade dos espaços interiores.

Os modernos edifícios, climatizados artificialmente e revestidos com novos materiais, projectados para oferecer o máximo de conforto aos seus ocupantes, podem revelar-se ameaçadores para a saúde humana e mesmo contribuir para consideráveis consumos energéticos. Estes novos ambientes climatizados são considerados complexos em virtude da infinidade de componentes químicos e biológicos emitidos por diversas fontes, e que, dependendo das condições físicas do ambiente, como humidade do ar, temperatura e ventilação, podem interagir entre si.

Os relatos dos sintomas e sinais relacionados com os “edifícios doentes”, que muitas vezes só afectam alguns dos seus ocupantes, frequentemente não desaparecem com o abandono desses espaços, sendo necessário, para atenuar esses relatos e queixas, identificar e mitigar as fontes de contaminação e os seus meios de propagação.

Sendo que são múltiplas e diversas estas fontes emissoras de contaminantes nos espaços interiores, é conveniente classificá-las em *fontes internas* e *fontes externas*.

Como *fontes internas* temos os materiais de construção e de revestimento, o mobiliário [7] e a decoração, os ocupantes desses espaços e as suas actividades, produtos de limpeza [10], processos de combustão (tabaco, gás, madeira e carvão), equipamentos eléctricos e electrónicos [6] e os sistemas de ventilação e de climatização (sistemas AVAC). Destas, as principais fontes emissoras de COVs são os materiais de construção e os sistemas de ventilação [3].

Como *fontes externas* temos a água canalizada e possíveis infiltrações e o ar exterior insuflado no interior dos edifícios. As condições de contaminação deste ar exterior dependem de factores como a poluição atmosférica, as condições meteorológicas locais, o grau de urbanização e respectiva localização do edifício, mais em particular, do ponto de recolha desse ar.

A Tabela 1.1. correlaciona alguns dos principais poluentes dos ambientes interiores com as respectivas fontes de contaminação.

Tabela 1.1. Relação entre alguns dos principais poluentes e as fontes de contaminação [11]

Poluentes dos amb. Int.	Partículas (PM10)*	CO ₂	CO	Ozono	Formaldeído (HCHO)	(COVs) Compostos Orgânicos Voláteis	Fungos e bactérias
Ar exterior (tráfego, indústria, ...)	X e solo	X	X				X
Respiração		X					
Fumo de tabaco	X	X	X				
Processos de combustão	X	X	X				
Vapores metálicos e orgânicos	X						
Aerossóis	X						
Toners de fotocopiadoras e impressoras a laser				X			
Motores eléctricos e de combustão				X			
Mobiliário					X	X	
Produtos cosméticos e de limpeza					X	X	
Revestimento de pavimentos						X	
Materiais de isolamento						X	
Tintas, vernizes, colas e solventes						X	
Estofos, carpetes e outros têxteis						X	
Locais húmidos e/ou sujos							X
Sistemas de ventilação e climatização	X						X

* PM10 – partículas em suspensão no ar com diâmetro inferior a 10µm, passíveis de ser inaláveis.

Estes poluentes apresentam-se nos ambientes interiores com determinadas concentrações, sendo estas dependentes da conjugação de vários factores como a volumetria do espaço, as taxas de emissão e de eliminação dos poluentes e a taxa de renovação de ar [12]. A taxa de eliminação de poluentes pode ser conseguida através de ventilação controlada com filtros ou através da adsorção dos materiais. Esta adsorção pode posteriormente levar a uma taxa de emissão secundária por desadsorção dos poluentes anteriormente retidos. Uma das habituais características dos materiais novos é a de apresentarem taxas elevadas de emissão de COVs pouco tempo após a sua produção, havendo um decréscimo dessa taxa de emissão ao longo do tempo (mais ou menos extenso). É de primordial importância conhecer, para um determinado material, o modo como as emissões de COVs progridem no tempo, no

sentido de avaliar o seu impacto no ambiente interior e consequentemente nos seus ocupantes.

Em consequência da relevância que estes poluentes têm para a saúde e bem-estar das pessoas, estão definidas estratégias para melhorar a qualidade do ar interior. Estas passam pelo *controlo da exposição*, através de adequada ventilação, ou por *controlo na fonte*, que é a abordagem que se apresenta mais eficaz para melhorar a qualidade do ar interior [13]. Por controlo na fonte actua-se sobre elementos como o ar exterior, as bactérias e fungos, humidade, materiais de construção, actividades humanas, sistemas de climatização, etc. Acções como a limpeza e manutenção dos equipamentos AVAC, a opção pela utilização de materiais “limpos” e a proibição de fumar em espaços fechados são as adequadas para garantir que determinadas fontes de contaminação não contribuam para a degradação da qualidade do ar interior. Uma adequada estratégia que contribui para salvaguardar a qualidade do ar interior passa por limitar o grau de toxicidade dos materiais que têm interacção com o espaço interior.

A consciencialização pela problemática da emissão de COVs pelos materiais de construção leva a que os mercados mais responsáveis se preocupem em procurar incorporar nos edifícios materiais que apresentem baixas emissões, havendo já, a título voluntário, um processo de rotulagem desses materiais, que comprova a sua baixa emissividade.

1.2.2. Contribuição para a Saúde

Em face de uma infinidade de fontes de contaminação do ar interior, algumas anotadas no ponto anterior, e da cada vez mais eficiente estanquidade dos espaços interiores, assiste-se a um aumento da concentração de poluentes nesses espaços, potenciado por insuficiente ventilação, conduzindo à degradação do estado de saúde dos seus ocupantes [6]. O avanço do conhecimento científico, dos seus métodos e dos seus meios, permite, cada vez com mais evidências, relacionar diversos problemas de saúde com uma deficiente qualidade do ar interior.

O impacto da qualidade do ar de interiores sobre a saúde e bem-estar das pessoas que frequentam espaços climatizados artificialmente, tem sido tema de pesquisas na área da Saúde Pública desde 1970. [14]

Os efeitos dos poluentes na saúde variam em função do tempo de exposição e das suas concentrações, podendo distinguir-se em *efeitos agudos* e *efeitos crónicos*.

Os *efeitos agudos* traduzem altas concentrações de um determinado poluente que, ao serem atingidas, podem ter repercussões imediatas nos ocupantes. Não são estes os casos que particularizam o conteúdo desta dissertação, por representarem situações que, pelo seu impacto quase imediato, são mais de cariz de situações de emergência do que de baixos fluxos de poluentes temporalmente extensos.

Os *efeitos crónicos* estão relacionados com níveis de concentração mais baixos mas com uma exposição temporal muito mais prolongada, conduzindo ao aparecimento de efeitos nocivos que derivam da exposição acumulada a esses teores de poluentes.

Os anteriormente referidos efeitos dos poluentes na saúde têm, como um dos mais relevantes e complicados factores de influência, a caracterização da referenciada população mais susceptível, como os mais novos, os mais idosos e os que, de alguma forma, já padecem de problemas de saúde (principalmente a nível respiratório e deficiente imunidade), podendo, a sua resposta a substâncias irritantes e de odores desagradáveis, diferir dos adultos ditos saudáveis.

Sendo as partículas suspensas no ar um elemento poluente com características particularmente nocivas (quanto mais pequenas pior), são-lhe associados efeitos prejudiciais à saúde, tais como reacções inflamatórias pulmonares, com redução das suas funções respiratórias, doença pulmonar obstrutiva crónica e efeitos adversos sobre o sistema cardiovascular.

São os gases presentes no ar interior que representam o maior grupo de elementos poluentes, apresentando, cada um deles, um grau de nocividade mais ou menos preocupante. Estes podem ainda interagir entre si (processo conhecido como sinergia), aumentando, desta forma, a magnitude do seu impacto negativo, pelo facto de que o efeito sinérgico é superior à soma dos efeitos individuais. Destacam-se neste grupo o Dióxido de Carbono, o Monóxido de Carbono, o Ozono, o Formaldeído e os Compostos Orgânicos Voláteis. Genericamente, o efeito destes gases na saúde é revelado por náuseas, asfixia, problemas de visão, redução da destreza física e intelectual, irritações nas mucosas (olhos, nariz e garganta), cefaleias e, porventura, cancro. Particularizando, os Compostos Orgânicos Voláteis, pela sua diversidade, pela sua dispersão, individual ou composta, nos ambientes interiores, e pela sua potencial toxicidade (para muitos compostos ainda desconhecida), são substâncias que interessa salientar. Assim, estes compostos surgem como inimigos silenciosos da saúde, podendo conduzir a danos do sistema nervoso, fígado e rins, irritações nas vias respiratórias, membranas mucosas e pele, fadiga, dores de cabeça, náusea e problemas ao nível da reprodução e mesmo cancerígenos. Uma pesquisa publicada na revista médica Thorax mostra que crianças expostas a elevadas concentrações de COVs estão quatro vezes mais propensas a desenvolver doenças respiratórias.

Ainda como elemento poluente de referência temos os microrganismos, como bactérias e fungos, que apresentam características infecciosas bastante específicas, complexas e graves, potencialmente fatais.

1.2.3. Contribuição para o Conforto

Numa abordagem a condições preliminares (curtos períodos de exposição, concentrações baixas ou toxicidade reduzida), incubadoras das situações críticas de saúde abordadas no ponto anterior, verifica-se a existência de condições para o aparecimento de sintomas de mal-estar, devido à presença dos poluentes já ali referenciados.

São nomeadamente os gases e as partículas que provocam efeitos gradativos dispersos, conduzindo a condições de incomodidade que, não se revelando doenças perfeitamente caracterizadas, se reflectem em sensações quer ao nível dos sentidos, como odores desagradáveis, desconforto térmico, deturpação da nitidez visual, quer

ao nível das funções físicas e neurológicas, como cansaço, dificuldade de concentração, dores de cabeça, irritação na pele e mucosas e dificuldade respiratória.

Também neste aspecto a exposição aos COVs tem uma relevância capital, podendo levar a situações de cansaço, dores de cabeça, tonturas, fraqueza, sonolência e irritação dos olhos e pele, sendo estes sintomas característicos da Síndrome do Edifício Doente.

1.2.4. Legislação e Normalização

A preocupação da comunidade científica para com a problemática da contribuição da poluição do ar na degradação da qualidade da saúde e bem-estar das populações, não é de agora. Já em 1970 se abordava o assunto do impacto da qualidade do ar de interiores sobre a saúde e bem-estar das pessoas que frequentam espaços climatizados artificialmente [14], e em 1977 realizava-se, em Porto Rico, um simpósio internacional onde especialistas de todo o mundo sintetizavam os conhecimentos disponíveis, àquela data, sobre os efeitos das partículas em suspensão na saúde humana [15]. Só mais recentemente os governos têm tomado consciência da necessidade de dar resposta a problemas generalizados de saúde pública, os quais estão focalizados, muitas vezes, na qualidade do ar, quer seja do ar ambiente (exterior), quer seja do ar dos ambientes interiores. Nesse sentido, têm-se tomado medidas de concepção de normas e regulamentos que ambicionam dar resposta aos principais problemas instalados de má qualidade do ar respirado que, principalmente, os locais mais industrializados apresentam. Essas orgânicas de regulação da exposição ocupacional aos perigos nos espaços interiores, principalmente nos locais de trabalho, são baseadas na experiência acumulada por grupos de peritos na sua avaliação aos resultados de saúde dos trabalhadores e pesquisas toxicológicas.

Algumas destas, por serem das mais relevantes a nível nacional, no espectro da sua aplicabilidade, são anotadas seguidamente:

Internacionais:

- o **ANSI/ASHRAE Standard 62.1-2007** – Ventilation for Acceptable Indoor Air Quality - “American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers”;
- o **WHO** – World Health Organization;

Nacionais:

- o **D.L. n.º 78/2006 de 4 de Abril** — Certificação Energética e da Qualidade do Ar Interior nos Edifícios;
- o **D.L. n.º 79/2006 de 4 de Abril** — Regulamento dos Sistemas Energéticos de Climatização dos Edifícios, impondo a obrigatoriedade das auditorias da Qualidade do Ar Interior nos edifícios (RSECE);
- o **D.L. n.º 80/2006 de 4 de Abril** — Regulamento Nacional das Características do Comportamento Térmico de Edifícios (RCCTE);

- o **Lei nº 37/2007 de 14 de Agosto** — Normas para a protecção dos cidadãos da exposição involuntária ao fumo do tabaco;
- o **D.L. nº 305/2007 de 24 de Agosto** – Protecção da segurança e saúde dos trabalhadores contra os riscos ligados à exposição a agentes químicos no trabalho;
- o **D.L. n.º 181/2006 de 6 de Setembro** — Limitação do teor de COVs em tintas e vernizes;
- o **NP 1796:2007** — Segurança e Saúde no Trabalho. Valores limite de exposição profissional a agentes químicos;
- o **CEN/TC 351 (*Construction products: assessment of release of dangerous substances*)** — Comité técnico que visa a normalização, nomeadamente o desenvolvimento de métodos de ensaio para a determinação de substâncias perigosas nos materiais de construção, sob a alçada da Directiva dos Produtos de Construção (89/106/EEC). [13]

O crescente interesse das autoridades nacionais por esta temática e a obrigatoriedade de dar resposta à Directiva Europeia n.º 2002/91/CE, relativa ao desempenho energético dos edifícios, por transposição desta em legislação nacional, levou à entrada em vigor, em 2006, de legislação nacional específica para o Sistema Nacional de Certificação Energética e da Qualidade do Ar Interior nos Edifícios (SCE). Pela sua aplicação, a qualidade do ar interior (QAI) é admitida como componente fundamental na avaliação energética dos edifícios, assim como na qualidade do ambiente interior, através da implementação de directrizes para determinação de caudais mínimos de renovação de ar, dos parâmetros físicos (temperatura, humidade relativa e velocidade do ar), e de concentrações mínimas recomendadas de poluentes do ar interior. Assume-se, assim, ficarem asseguradas, pelo cumprimento destes requisitos, as condições de conforto térmico e higiene requeridas nos espaços interiores, conduzindo esta garantia de uma boa QAI a um dos objectivos principais no projecto, construção, reconstrução dos edifícios e manutenção dos seus sistemas de climatização.

Pela quantidade de compostos, e possíveis misturas de compostos, passíveis de estar presentes nos ambientes interiores, e pela enorme diferenciação na sua toxicidade, grande parte desses compostos, e misturas, ainda não está perfeitamente caracterizada pela comunidade científica, não sendo possível apresentar, por enquanto, valores aceitáveis da sua concentração e exposição. O conceito de COVT (compostos orgânicos voláteis totais) vem dar resposta, embora com limitações pela sua análise conjunta, à necessidade de delimitar estes compostos não totalmente caracterizados, em termos de concentração e exposição.

A título particular, por estar no âmbito das actividades do LQAI e porque tem como esquema de avaliação um princípio voluntário, o “LQAI Scheme” é um esquema de avaliação de materiais de construção que permite atribuir uma Declaração de Produto com Avaliação Ecológica Positiva, baseado, com algumas adaptações, no Relatório ECA-IAQ nº 18 - “Evaluation of COV emissions from building Products” (European Collaborative Action, Indoor Air Quality & its Impact on Man).

1.3. Objectivos da Tese

No âmbito da disciplina de Projecto, elemento curricular do Mestrado Integrado em Energia Térmica - FEUP, esta dissertação, para além dos objectivos particulares da disciplina, veio enquadrar-se num projecto de investigação promovido pelo Laboratório da Qualidade do Ar Interior (LQAI), no campo dos estudos relacionados com a difusão de compostos orgânicos voláteis em materiais de superfícies interiores. Motivações pessoais contribuíram para a escolha deste tema, pelo conhecimento prévio do conceito de Compostos Orgânicos Voláteis e problemáticas relacionadas com a qualidade do ar de ambientes interiores.

Tomando como válidos os conhecimentos transmitidos nos capítulos anteriores, pode afirmar-se que actualmente:

- o 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;
- o 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;
- o Não existe um modelo completo que permita prever a influência da adsorção/desadsorção nas concentrações típicas dos ambientes interiores.

Nestas circunstâncias, a realização de estudos laboratoriais direccionados para dar resposta a essas insuficiências constitui uma tarefa indispensável ao desenvolvimento de modelos de previsão das concentrações de poluentes em ambientes interiores, particularmente no que se refere ao conhecimento dos parâmetros que intervêm nas equações com contribuição em tais modelos. Assumindo tais desafios, considerou-se como principais objectivos desta dissertação:

- o Realizar ensaios experimentais de difusão do COV (*m*-xileno) para um material de construção correntemente utilizado (aglomerado de cortiça sem revestimento), para determinar o respectivo coeficiente de difusão;
- o Comparar os valores obtidos por diferentes métodos, para diferentes materiais/COVs, determinados por diferentes autores e discuti-los com base nos valores agora obtidos no âmbito deste trabalho;
- o Contribuir para aumentar a informação relativa aos coeficientes de difusão de COVs em materiais de construção e reduzir os níveis de incerteza relacionados com valores apresentados por outros autores.

1.3.1. Enquadramento do tema à abordagem da FEUP/LQAI

[16]

O Laboratório da Qualidade do Ar Interior (LQAI) é um projecto de 1996 da responsabilidade de dois Centros de Investigação da Universidade do Porto, sendo um deles da Faculdade de Engenharia, área de Engenharia Mecânica e outro da Faculdade de Ciências, área de Química.

Este laboratório, sendo o único em Portugal cujo sistema de rotulagem de materiais de construção é reconhecido internacionalmente, tem como objectivos estratégicos apoiar o desenvolvimento industrial de materiais de revestimento "limpos" para a indústria da construção de edifícios e a caracterização da qualidade do ar interior em edifícios, ambicionando contribuir para um ambiente interior mais saudável.

Um dos projectos nacionais em que o laboratório está actualmente envolvido, apoiado pelo Programa POCI2010, é o da "Difusão de compostos orgânicos voláteis em materiais de superfícies interiores. Influência da micro-estrutura dos materiais.". Neste contexto, o conteúdo desta tese reverte para o incremento do conhecimento e da sensibilidade relativamente às metodologias experimentais a aplicar e à grandeza dos valores passíveis de representar as características difusivas do par material/composto.

1.3.2. Objectivo no âmbito da disciplina de "Projecto"

Tendo como fonte a página da disciplina de Projecto da área científica de Fluidos e Calor [www.fe.up.pt]:

"Objectivos específicos

Trabalho individual de projecto visando a integração e aplicação de conhecimentos, competências e atitudes adquiridas ao longo do curso, através da resolução de problemas da área de conhecimento da opção de Energia Térmica. Pode ser um trabalho de investigação ou de desenvolvimento envolvendo meios experimentais e/ou de simulação, que promova o desenvolvimento de capacidades de iniciativa, de decisão e de pensamento criativo e crítico.

Resultados esperados

Deve promover a análise de situações novas, recolha de informação pertinente, selecção das metodologias de abordagem e dos instrumentos de resolução do problema proposto, sua resolução, exercício de síntese e conclusões, elaboração de relatório, apresentação pública e discussão de resultados."

1.4. Organização da Dissertação

Ao longo da dissertação, que se encontra dividida em cinco capítulos, é feito um enquadramento do tema em análise e das problemáticas da qualidade do ar interior, aprofundando o conhecimento de conceitos teóricos e de métodos que, se pretende, respondam aos objectivos aqui propostos.

- o Primeiro capítulo – *Introdução* – é realizado um enquadramento do tema, particularizando alguns conceitos sobre a QAI e salientando algumas problemáticas emergentes, sendo também descritos os objectivos a que esta dissertação se propõe responder;
- o Segundo capítulo – *O Estado-da-Arte* – são transmitidos aspectos fundamentais sobre fenómenos de sorção e, principalmente, de difusão de gases em sólidos porosos, nomeadamente quanto às metodologias mais usadas para o estudo experimental da difusão de COVs em materiais de construção, passando, ainda, pela sua classificação;
- o Terceiro capítulo – *Trabalho Laboratorial - Estudo da Difusão* – é feita uma descrição detalhada das técnicas instrumentais estudadas e respectiva instalação laboratorial;
- o Quarto capítulo – *Análise dos resultados e comparação com dados da literatura relacionada* – são expressos os resultados obtidos nos ensaios de difusão do Xileno no aglomerado de cortiça sem revestimento, com determinação dos respectivos coeficientes de difusão, culminando na comparação e discussão de resultados;
- o Quinto capítulo – *Conclusões* – são apresentadas conclusões da abordagem preconizada nesta dissertação, que, em resumo, apresenta uma visão pessoal dos assuntos aqui considerados e reflectem a análise comparativa entre dados obtidos experimentalmente *in situ*, assim como entre dados presentes em literatura relacionada. São também sugeridas reflexões e acções para futuras abordagens ao tema em agenda.

2. O Estado-da-Arte

Bases teóricas e desenvolvimentos experimentais

2.1. Enquadramento

Os materiais de construção, ao serem elementos integrantes que se encontram presentes nos ambientes interiores em grandes extensões, têm um papel fundamental na caracterização da qualidade do ar desses espaços, principalmente devido ao desenvolvimento que têm sofrido no propósito de contribuir para uma mais eficaz conservação energética dos edifícios. Há, no entanto, estudos que os têm identificado como importantes fontes de emissão de COVs em ambientes interiores, podendo ter, ainda, uma acção de remoção e transporte desses compostos, dos e para os referidos ambientes, por adsorção e difusão, respectivamente.

Por sua vez, os COVs são elementos químicos com um impacto bastante penalizador na qualidade do ar desses ambientes interiores, principalmente pelas características toxicológicas que podem, muitos deles, apresentar, ainda que se manifestem nesses espaços em concentrações baixas.

A adsorção e a difusão são processos importantes nas acções de transporte de massa de COVs através dos materiais, sendo a adsorção a interacção entre as moléculas de gás e a superfície do material e a difusão a transferência da massa do gás através do material [17]. É, assim, relevante que, no estudo da difusão, se contemple uma síntese a conceitos relativos aos fenómenos de sorção.

Aspirando contribuir para ampliar o grau de conhecimento sobre a análise da dispersão de poluentes no ar de ambientes interiores e poder prever as respectivas concentrações, através do desenvolvimento de modelos matemáticos, impõe-se conhecer os fenómenos físico-químicos em jogo, incluindo as interacções entre os poluentes e as superfícies sólidas da envolvente.

2.2. Classificação de Materiais de construção

O desenvolvimento industrial tem permitido, ao longo das décadas, uma expansão da oferta ao mercado de materiais de construção, apresentando uma gama cada vez mais alargada de materiais com qualidade comprovadamente crescente. Os materiais de construção exercem um papel importante na qualidade do ar interior devido ao facto de estarem permanentemente presentes nesses espaços e de representarem aí grandes áreas de ocupação.

Do ponto de vista dos construtores, a escolha dos materiais certos para incorporação nas construções/reconstruções pode acrescentar dificuldades se o critério incluir, para além do factor custo dos materiais, factores como durabilidade, facilidade de manutenção, bioimpacto (ex. características biodegradáveis e de contribuição para ambientes limpos), bioeficiência, etc.. Em face desta problemática classificar os materiais de construção usados em interiores torna-se indispensável para

os poder caracterizar quanto à sua condição de poluidor, adsorção ou difusor do ar interior, facilitando, desta forma, a escolha dos materiais.

Uma possível classificação, e talvez a mais intuitiva, apresenta os materiais de construção usados em interiores como sendo *materiais húmidos* ou *materiais secos*.

Os *materiais húmidos*, como colas, tintas e vernizes, são na sua grande generalidade fontes poluentes, num período mais ou menos prolongado após a sua aplicação, apresentando inicialmente elevada emissão de COVs, que vai diminuindo ao longo do tempo.

Os *materiais secos* representam a maioria dos materiais de construção para interiores, aplicados em pavimentos, tectos e paredes, quer incorporem elementos estruturais (tijolos, cimento, e outros), quer sirvam de revestimento (cortiça, madeira, gesso, reboco, pedra, papel de parede, alcatifa, linóleo, etc.). São materiais com emissão de COVs tipicamente baixa, podendo, essa emissão, ocorrer em períodos curtos (dias), ou mesmo longos (anos), devido ao fluxo migratório que ocorre através dos materiais até à superfície.

Para se compreender o comportamento da difusão nos materiais de construção é importante caracterizar a sua textura que, necessariamente, obriga a que sejam determinados certos parâmetros como a área específica, o volume dos poros e a distribuição de tamanhos dos poros. Assim, uma outra possível classificação para os materiais de construção para interiores está relacionada com a sua microestrutura, distinguindo-os em *materiais porosos* e *materiais não-porosos*.

São escassos os materiais de construção que pertencem ao grupo dos *materiais não-porosos*, dos quais se destacam o vidro, plásticos, metais e cerâmicas vidradas.

Os *materiais porosos* representam a maioria dos materiais de construção para interiores, dos quais o cimento, o gesso, a madeira, materiais de isolamento e outros são considerados materiais muito porosos. A quase totalidade dos materiais considerados porosos apresenta uma estrutura heterogénea, contudo, desde que sejam determinadas as suas propriedades, poderão ser tratados como macroscopicamente homogéneos.

Por sua vez os poros podem ser classificados em função do seu diâmetro como microporos, mesoporos e macroporos, de acordo com os valores da tabela 2.1.:

Tabela 2.1. Classificação do tamanho dos poros segundo a IUPAC [18]

Categoria	Diâmetro do poro (nm)
Microporos	< 20
Mesoporos	20 a 500
Macroporos	> 500

Na tabela 2.2. são apresentados valores típicos da porosidade de alguns materiais de construção, relacionando-os com o diâmetro médio dos poros (determinados por porosimetria por intrusão de mercúrio).

Tabela 2.2. Valores típicos da porosidade e diâmetro médio dos poros para alguns materiais [17]

Material	Porosidade ε (%)	Diâmetro médio dos poros (μm)
Betão	10,4	0,96
Tijolo	17,1	1,98
Argamassa	22,6	0,07
Placa de gesso	27,7	10,54
Betão celular	29,9	66,03

Da análise dos dados apresentados na literatura científica relacionada observa-se uma grande dispersão dos valores da porosidade para os materiais de construção, caracterizada por uma relação quase generalizada entre o aumento da porosidade e o respectivo aumento do coeficiente de difusão. [19]

Segundo um estudo realizado no âmbito do projecto Europeu Mathis [20], os materiais podem ser divididos em categorias de acordo com as suas potencialidades de difusão, em alta, média e baixa difusão.

Foram, então, propostas as classes de acordo com os seguintes parâmetros:

Tabela 2.3. Classificação de materiais de construção segundo a sua potencialidade de difusão [1]

Valores do Coeficiente de difusão ($\times 10^6 \text{ m}^2/\text{h}$)	Classificação	Materiais de construção
$0 < D < 150$	Baixa difusividade	Papel de parede; PVC;
$150 \leq D < 1000$	Média difusividade	Aglomerado de cortiça; Alcatifa; Cimento com areia
$1000 < D < 3000$	Alta difusividade	Gesso cartonado e natural; Betão celular; Materiais do tipo mineral aglutinado

2.3. Classificação de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs)

Os *Compostos Orgânicos Voláteis* têm uma particular relevância na qualidade do ar interior pelo facto de poderem ter especial impacto nocivo na saúde dos ocupantes dos espaços interiores, para além do desconforto provocado por odores indesejados. Em virtude de se encontrarem em concentrações superiores nos ambientes interiores relativamente aos ambientes exteriores, os COVs têm tido focalizados em si estudos liderados pela comunidade científica da área (a Agência Ambiental dos Estados Unidos, EPA, calcula que a exposição a esses poluentes é de 2 a 5 vezes superior em ambientes fechados).

COVs são compostos orgânicos que possuem elevada pressão de vapor sob condições normais de pressão, devido às suas fracas forças intermoleculares, evaporando facilmente à temperatura ambiente. [21] Apresentam ponto de ebulição entre 50 °C e 250 °C, massa molar compreendida entre 16 e 250 g/mol e são pouco solúveis em água.

Em 1998 a Organização Mundial de Saúde [14] estabeleceu uma classificação para os compostos orgânicos assente no seu ponto de ebulição em condições normais de pressão, enquadrando os COVs num dos quatro grupos, como representado na Tabela 2.4.:

Tabela 2.4. Classificação dos Compostos Orgânicos segundo a WHO [22]

Grupo de Compostos Orgânicos	Ponto de Ebulição (°C)
Compostos orgânicos muito voláteis (COMV)	< 0 a 50-100
Compostos orgânicos voláteis (COV)	]50-240] ou]100-260]*
Compostos orgânicos semi-voláteis (COSV)	]240-380] ou]260-400*]
Compostos orgânicos de matéria particulada (MOP)	> 380

* Compostos polares

Os COVs incorporam materiais de construção como tintas, vernizes e colas, incluindo essencialmente solventes como o Xileno, Benzeno e Tolueno. São COVs uma grande variedade de moléculas à base de carbono, tais como Aldeídos, Cetonas e outros Hidrocarbonetos leves, encontrando-se como os mais frequentes detectados em ambientes interiores os hidrocarbonetos alifáticos e cíclicos, hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos halogenados, éteres, glicóis, ésteres e ácidos. Na Tabela 2.5. apresentam-se alguns dos principais COVs e respectivas fontes de emissão.

Tabela 2.5. Alguns Compostos Orgânicos e respectivas fontes de emissão

Compostos Orgânicos Voláteis	Fontes de emissão
Cetonas	Tintas e produtos de polimento
Hidrocarbonetos Alifáticos (Octano, Decano, Hexano, etc.)	Tintas, adesivos, gasolina, toners de fotocopiadoras, carpetes e processos de combustão
Hidrocarbonetos Aromáticos (Tolueno e Benzeno)	Tintas, adesivos, gasolina, papel de parede e processos de combustão

Os COVs emitidos pelos materiais de construção podem ser classificados em *primários* e *secundários*.

Os *COVs primários* têm normalmente baixa massa molecular, e encontram-se em resíduos de solventes, aditivos e matéria-prima não reprocessada.

Os *COVs secundários* são resultantes de processos de reacção como hidrólise e oxidação degradativa, de processos de acção microbiológica e de processos de reemissão de COVs adsorvidos. Existem estudos para estes vários processos que apresentam resultados fidedignos no sentido de os apontar como potenciadores da formação de COVs.

2.4. Fenómenos de Sorção

A sorção representa fenómenos físico-químicos decorrentes da interacção de substâncias no interior ou na superfície de outras. [23]
A sorção compreende a adsorção e a desadsorção, correspondendo à acção conjugada destes dois fenómenos.

Temos assim que adsorção é o fenómeno de fixação/penetração de moléculas ou átomos de um fluido, líquido ou gás, numa superfície sólida.

A desadsorção é o fenómeno inverso da adsorção, caracterizando-se pelo destacamento das moléculas e átomos do fluido da superfície do corpo sólido.

Tendo consciência de que é na camada superficial do corpo sólido que estes fenómenos são mais preponderantes, é necessário caracterizar o parâmetro “tensão superficial”, que condiciona os fenómenos de sorção. Este parâmetro depende da temperatura, concentração da substância adsorvida (adsorvato), estado de agregação do adsorvente, etc. [12]

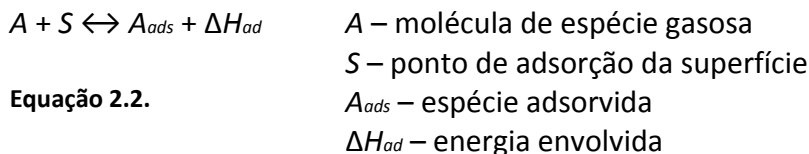
A adsorção ocorre numa extensão da superfície do corpo sólido que é normalmente expressa em termos de fracção da superfície coberta, θ , e que é representada como: [24]

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

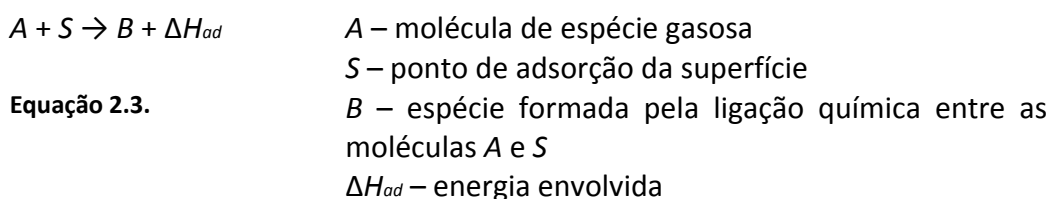
Equação 2.1.

A forma como a adsorção de moléculas ou átomos se desenvolve numa superfície pode distinguir-se em *adsorção física* e *adsorção química*.

A *adsorção física* é caracterizada por ligações de Van der Waals, em que a quantidade de energia envolvida é insuficiente para provocar quebras nas ligações das moléculas, sendo esta da ordem da entalpia de condensação (≈ 20 kJ/mol) [25]. As moléculas mantêm assim a sua identidade e por isso este fenómeno pode ser considerado como reversível, sendo representado por:



A *adsorção química* caracteriza-se pela fixação das moléculas do soluto à superfície do sólido, formando uma ligação química, que é em geral covalente. A energia envolvida é muito superior à da adsorção física, sendo possível que uma molécula perca a sua identidade, e por isso este fenómeno possa ser considerado irreversível, sendo representado por:



A proporção de moléculas adsorvidas relativamente ao número de colisões é designada por probabilidade de fixação:

$$S = \frac{\text{taxa de adsorção de partículas pela superfície}}{\text{taxa de colisões das partículas com a superfície}}$$

Equação 2.4.

No caso da adsorção física a taxa de adsorção das moléculas é em geral rápida, podendo tornar-se mais lenta no caso de a superfície ser porosa. Já no caso da adsorção química a taxa de adsorção depende das energias química e de activação.

Em termos do filme de soluto que se forma na superfície do sólido, a adsorção distingue-se normalmente em:

Adsorção monocamada, na qual se forma uma delgada camada na superfície do sólido (Figura 2.1. (a));

Adsorção multicamada, formando-se várias camadas sobrepostas de adsorvato na superfície do adsorvente (Figura 2.1. (b)).

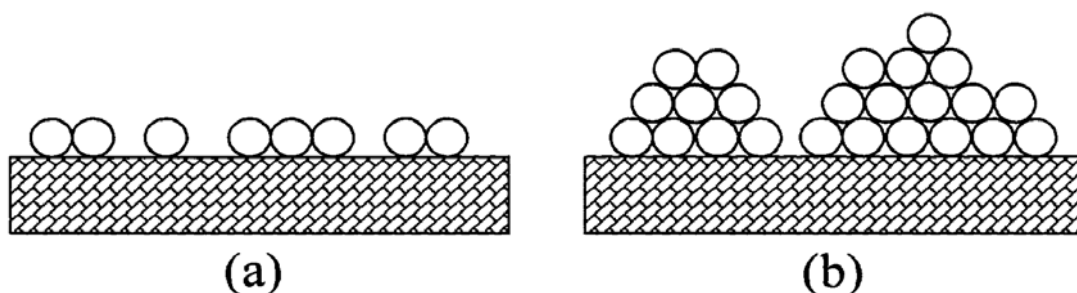


Figura 2.1. Adsorção monocamada (a); Adsorção multicamada (b)

Podem-se, assim, descrever os fenómenos de sorção segundo uma cadeia de acontecimentos conjugados de adsorção e de desadsorção. Partindo de uma situação inicial em que se considera haver um material adsorvente “limpo” de substâncias contaminantes, e estando este na presença de um composto gasoso, estabelece-se um fluxo de moléculas desse gás no sentido da superfície do sólido (adsorção). Este fluxo de moléculas passa a ter também o sentido inverso (desadsorção) assim que a concentração desse gás no sólido se apresenta próxima do equilíbrio com a concentração do ambiente envolvente. O estado de equilíbrio é atingido quando os fluxos de adsorção e de desadsorção se igualam. A quantidade de substância adsorvida no estado de equilíbrio depende da temperatura e da concentração dessa substância na fase gasosa. Esta relação de equilíbrio leva-nos ao conceito de *Isotérmicas de sorção*.

Isotérmicas de sorção

As Isotérmicas de sorção representam, para um dado material mantido a temperatura e pressão total constantes, a relação de equilíbrio entre a massa da substância sorvida e a concentração dessa substância na fase gasosa. Tendo em consideração o sentido do fluxo das moléculas do gás, estas isotérmicas poderão ser

designadas por Isotérmicas de adsorção, equilíbrio estabelecido com valores da concentração sucessivamente crescentes, ou Isotérmicas de desadsorção, equilíbrio estabelecido com valores da concentração sucessivamente decrescentes.

As Isotérmicas de adsorção permitem avaliar a capacidade de adsorção de um determinado material relativamente a um dado composto, podendo ser caracterizadas através da sua forma, como se representa na Figura 2.2.

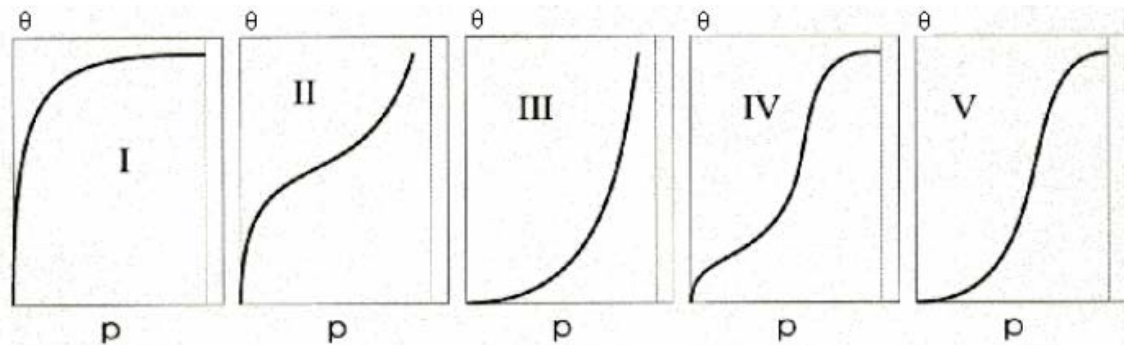


Figura 2.2. Classificação das isotérmicas de adsorção [9]

As isotérmicas do tipo I são características de sólidos microporosos (p. ex. zeólitos e carvão activado). As curvas deste tipo apresentam um limite de saturação finito que corresponde ao completo preenchimento dos microporos.

As isotérmicas dos tipos II e III são típicas de adsorventes com uma gama larga de poros. Estas curvas denotam uma tendência para valores elevados da quantidade adsorvida devido à adsorção em camadas múltiplas.

As isotérmicas dos tipos IV e V equivalem respectivamente às isotérmicas dos tipos II e III quando ocorre a condensação. O desenvolvimento destas curvas revela o total preenchimento dos poros. [26]

A actividade de um gás é normalmente associada à sua pressão parcial, p , pelo que as isotérmicas de adsorção são relações do tipo $\theta = f(p)$.

Um dos modelos mais comuns para obtenção das isotérmicas de adsorção é o das *Isotérmicas de Langmuir*, devido à sua simplicidade. Neste modelo admite-se a existência à superfície de um número fixo de locais de adsorção em que cada um deles não adsorve mais do que uma partícula (uma só camada), sendo também negligenciáveis as interacções entre partículas adsorvidas, o que conduz a valores constantes da energia de adsorção.

2.5. Fenómenos de Difusão

O processo de transferência de massa através de um elemento sólido, ocorrendo de forma espontânea, pode efectuar-se por difusão através dos poros do material ou através da parte sólida. É este, então, o fenómeno de difusão através de um elemento sólido, que se caracteriza por ser um processo pelo qual a matéria é transportada de uma região para outra de um dado sistema, neste caso, sólido, como

resultado de movimentos moleculares aleatórios, gerados por um gradiente de concentrações [27]. Tomando o movimento *Browniano* das moléculas como princípio físico, o sistema evolui de um estado inicial instável para um estado final de mínima energia e, portanto, em equilíbrio, sendo este equilíbrio atingido ao fim de um determinado tempo. A concentração do gás tende, então, para um estado de equilíbrio, com a redução do gradiente de concentrações inicialmente existente.

Sendo que o transporte de massa convectivo, quando existe, tem pouca expressão, pode-se negligenciá-lo e considerar unicamente o transporte de massa difusivo. Quando o material poroso é composto por partículas sólidas impermeáveis à difusão, esta só pode ocorrer através dos poros do material, havendo, ainda, o caso de poder ocorrer quando as moléculas apresentam capacidade de se difundir através do material sólido.

No caso de substâncias isotrópicas, a teoria matemática da difusão, expressa na primeira lei de Fick, assenta na hipótese de que a taxa de transferência da substância que se difunde através de uma área unitária de uma secção é proporcional à componente normal do gradiente de concentrações. Assim, o fluxo de massa transferido por difusão unidimensional num meio poroso será dado pela primeira lei de Fick:

$$J = -D(c) \frac{\partial C}{\partial x}$$

Equação 2.5.

J – fluxo de difusão

D – coeficiente de difusão através do material

C – concentração do gás

x – distância no deslocamento através do material

Para o caso geral a difusividade depende da concentração mas, em muitas situações, por exemplo em soluções diluídas, pode ser considerada independente dessa variável.

No caso de o processo de difusão depender do tempo, pela aplicação da lei de conservação da massa a um volume de controlo elementar paralelepipedico, e tendo em consideração a primeira lei de Fick para o processo de transferência, pode deduzir-se a seguinte equação diferencial de difusão:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (D \cdot \vec{\nabla} C)$$

Equação 2.6.

D – coeficiente de difusão

C – concentração

t – tempo

Considerando o processo de transporte unidimensional, e assumindo a difusividade constante, temos a segunda lei de Fick, podendo reescrever-se a Equação 2.6. da seguinte forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(c) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Equação 2.7.

Visto que o coeficiente de difusão depende 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), o conceito de difusão efectiva (D_{ef}), também conhecida como difusividade efectiva, reflete o contributo de algumas destas variáveis.

2.5.1. Difusão através de materiais porosos

Os materiais considerados porosos distinguem-se por categorias de acordo com a sua matriz sólida, segundo o descrito no ponto 2.2, apresentando, para cada categoria, caminhos tortuosos de dimensões diversas que se apresentam como obstáculos internos à difusão dos gases. É obvio que quanto menor for a dimensão dos poros, assim como maior o comprimento dos caminhos tortuosos, maior será a dificuldade da movimentação do gás através do material no seu processo de difusão. [28]

Podem ocorrer diferentes mecanismos de transporte, em função da dimensão dos poros. Uma primeira abordagem assume que as moléculas se difundem através dos poros e do sólido, como se representa na Figura 2.3. [29]



Figura 2.3 Difusão em sólidos porosos (primeira abordagem)

Neste caso o coeficiente de difusão efectivo (D_{ef}) define-se pela seguinte equação:

$$D_{ef} = f(D_p, D_s, \alpha, \phi)$$

Equação 2.8.

D_p – difusividade nos poros

D_s – difusividade na parte sólida do material

α – razão de orientação das incrustações

ϕ – fracção volúmica das incrustações

Contudo assume-se que o transporte de massa ocorre, numa segunda abordagem, apenas através dos poros, desprezando-se o fluxo através da parte sólida, como se representa na Figura 2.4.

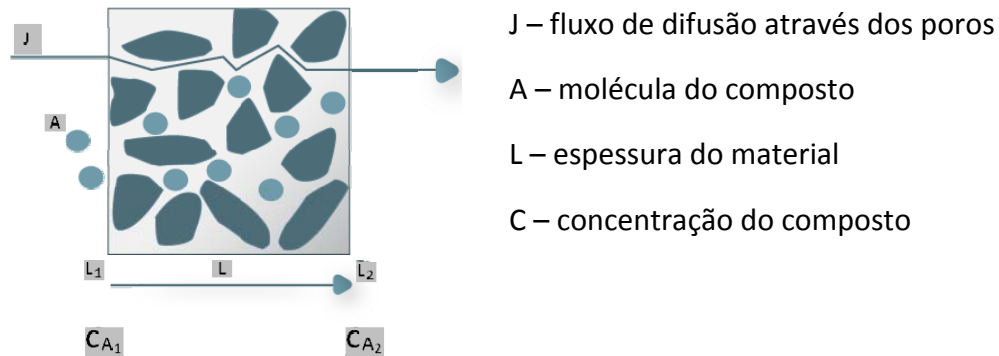


Figura 2.4 Difusão em sólidos porosos (segunda abordagem)

A difusividade através dos poros pode ser definida matematicamente pela expressão

$$J = -\varepsilon \cdot D_p \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$$

Equação 2.9.

D_p – difusividade nos poros

ε – porosidade do material

Este parâmetro D_p apresenta-se inferior ao anterior parâmetro de difusividade, D , Equação 2.5., na perspectiva de que D reflecte um fluxo através de um poro cilíndrico recto, enquanto D_p espelha um percurso mais longo através do sólido poroso devido à orientação aleatória dos poros e à variação dos seus diâmetros.

Sendo esta característica geométrica responsável por conduzir a menores gradientes de concentração na direcção do escoamento, é definido um factor que relaciona D_p com D , designado de *factor de tortuosidade* (τ).

$$D_p = \frac{D}{\tau}$$

Equação 2.10.

Embora este factor possa ser avaliado teoricamente conhecendo a porosidade e a dimensão e distribuição dos poros, poderá ser mais simples e rigoroso determiná-lo experimentalmente para cada material.

2.5.2. Tipos de Difusão

Como referido anteriormente, a difusão nos poros pode ocorrer através de diferentes mecanismos de transporte, relacionando-se com a dimensão dos poros, com a concentração do gás e outras condições. [30]

Adoptando estas diferenciações, podemos analisar os tipos de difusão por dimensão dos poros.

Nos *microporos*, o transporte ocorre através de saltos entre os sítios activos de adsorção, *difusão superficial*, por dificuldade das moléculas de sorvato em libertarem-se do campo de forças da superfície do adsorvente.

Nos *macroporos* podem ser identificados três mecanismos de transporte, havendo um contributo partilhado entre si. São eles, a difusão molecular, difusão de Knudsen e difusão superficial. Cada um destes mecanismos está razoavelmente bem estudado, mas o resultado complexo das contribuições de mais do que um deles introduz complexidade na obtenção da difusividade efectiva (D_{ef}), e por isso a assumpção de que o transporte ocorre apenas através dos poros.

A Figura 2.5. apresenta esquematicamente os mecanismos de transporte da difusão.

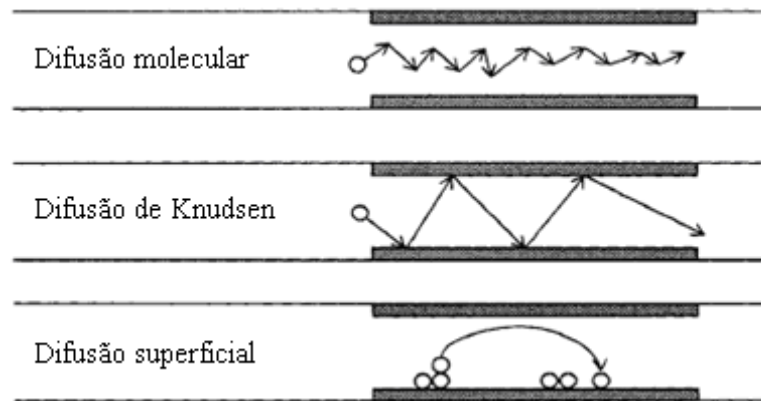


Figura 2.5. Representação esquemática dos mecanismos de difusão em materiais porosos [30]

Há, ainda, um outro conceito que é necessário introduzir para se poder caracterizar melhor os diferentes tipos de difusão, que é o conceito de *livre percurso médio* (λ) entre colisões. Este conceito reflecte a distância média que uma partícula percorre entre colisões com outras partículas idênticas em movimento. [31]

$$\lambda = \frac{1}{\pi \cdot d_0^2 \cdot n \cdot \sqrt{2}}$$

Equação 2.11.

d_0 – diâmetro molecular

n – massa volúmica do gás

Difusão molecular (de Fick ou ordinária) – É o mecanismo de transporte dominante nos materiais com macroporos. A condição essencial para a sua ocorrência é a do tamanho dos poros ser muito maior do que o livre percurso médio das moléculas ($dp/\lambda \gg 10$), conferindo ao fluxo difusivo uma resistência à sua passagem, assente essencialmente nas colisões entre as próprias moléculas do gás. Se o transporte através dos poros se faz unicamente por difusão molecular teremos:

$$D_p = \frac{D_m}{\tau}$$

Equação 2.12.

D_m – difusividade molecular

Difusão de Knudsen – Neste mecanismo de transporte as colisões das moléculas do gás com as paredes dos poros caracteriza o tipo de difusão. Estas colisões devem-se a uma reduzida dimensão dos poros e/ou a uma baixa pressão parcial, característica dos gases leves. O livre percurso médio fica assim limitado pela dimensão reduzida dos poros, menores que λ , ($d_p/\lambda \ll 0.1$). Como este tipo de difusão sofre apenas pequenas variações com a temperatura [17], podemos caracterizá-la analiticamente através da difusividade (D_k), por:

$$D_k = \frac{1}{3} \cdot \Omega \cdot d_p$$

Equação 2.13.

d_p – diâmetro médio dos poros

Ω – velocidade média molecular

Por sua vez, a velocidade média molecular, Ω , tendo por base a teoria cinética dos gases, é definida como:

$$\Omega = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \cdot M}}$$

Equação 2.14.

R – constante dos gases perfeitos

T – temperatura absoluta

M – massa molecular do composto orgânico

Sendo conhecida a tortuosidade (τ), o coeficiente de difusividade pode assim ser corrigido:

$$D_{kef} = D_k \cdot \frac{\varepsilon}{\tau}$$

Equação 2.15.

No caso em que os dois anteriores mecanismos de transporte, difusão molecular e de Knudsen, são considerados relevantes, deve avaliar-se a difusividade pela contribuição de ambos os mecanismos [30], pela equação:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_k} \quad , [17]$$

Equação 2.16.

Se $D_k \gg D_m$, predomina a difusão de Knudsen

Se $D_k \ll D_m$, predomina a difusão molecular

Difusão superficial – Tal como a difusão de Knudsen, também a difusão superficial é significativa apenas em poros de dimensão reduzida. Neste processo o transporte de massa realiza-se através das superfícies, local onde as moléculas da substância em difusão estão fisicamente adsorvidas. Nestas circunstâncias, a mobilidade das moléculas é em geral muito menor do que na fase gasosa. Este processo de difusão é dependente da temperatura, na medida em que, uma elevação da temperatura conduz a uma diminuição da espessura da camada de moléculas adsorvidas, pelo que a difusão superficial também diminui.

A medição directa da difusão superficial é praticamente impossível quando conjugada com outros mecanismos [30], apresentando-se quase sempre associada à

difusão de Knudsen, sendo o cálculo da difusividade efectiva configurando pela equação:

$$D_{ef} = D_k + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot K \cdot D_s$$

Equação 2.17.

D_{ef} – difusividade efectiva
 D_k – difusividade de Knudsen
 D_s – difusividade superficial
 K – constante

Em materiais de construção, materiais macroporosos, a contribuição da difusão superficial é geralmente reduzida, podendo ser ignorada. [30]

2.5.3. Factores de influência

O fluxo de massa transferido por difusão nos materiais porosos depende de diversos parâmetros como as propriedades da matriz porosa (porosidade e tortuosidade), propriedades do gás (pressão de vapor e massa molecular), parâmetros ambientais (temperatura, humidade relativa e pressão) e características do ar (velocidade do ar, taxa de ventilação e concentração de poluentes).

Particularizam-se, a seguir, alguns desses factores:

Propriedades da matriz porosa

É de senso comum que, para materiais com estruturas porosas menos compactas, a difusão é facilitada. Nesta lógica, a caracterização do meio poroso, a nível macroscópico, passa pelo conhecimento do parâmetro porosidade (ε), ou seja:

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V}$$

Equação 2.18.

ε ($0 \leq \varepsilon \leq 1$) – porosidade
 V_p – volume do espaço poroso
 V – volume total do sólido

Um outro parâmetro que está directamente associado à matriz porosa, por espelhar o trajecto real das partículas por essa matriz, é a tortuosidade (τ). Num meio poroso, dada a diversidade de caminhos possíveis para se dar a difusão, cada conjunto de moléculas percorre um percurso diferente, com distâncias diferentes e consequentemente valores de τ diferentes. A tortuosidade pode ser quantificada através da equação:

$$\tau = \frac{L_x}{L}$$

Equação 2.19.

τ (≥ 1) – tortuosidade
 L_x – comprimento do caminho efectivo médio no meio poroso
 L – distância mais curta

Durante a difusão através de meios porosos, um fenómeno que pode diminuir a transferência de massa é a possível adsorção das moléculas de gás pela superfície dos poros.

Concentração

Não existe, ainda, um enquadramento matemático que relacione a difusividade com a concentração, sendo o resultado de alguns estudos experimentais a fonte de constatação que permite concluir que existe, de facto, uma influência da concentração nos coeficientes de difusão dos materiais. Temos como exemplo estudos sobre a difusão do vapor de água através de materiais de construção, que revelaram que diferentes níveis de concentração poderão conduzir a diferenças significativas nos coeficientes de difusão [32]. Por este motivo, recorre-se normalmente a modelos semiempíricos [33], assentes em funções exponenciais ou logarítmicas [27], no sentido de tentar ultrapassar a dificuldade de determinar quantitativamente a variação do coeficiente de difusão com a concentração.

Como exemplo, pode referir-se a experiência desenvolvida por Park [27], que mostra, para o seu trabalho, uma relação entre o aumento da concentração e o aumento do coeficiente de difusão.

Temperatura

No factor anterior assumiu-se a dificuldade em descrever a dependência da difusividade com a concentração, no entanto pode apresentar-se uma dependência da difusividade com a temperatura obedecendo a uma relação do tipo Arrhenius [33], que se representa da seguinte forma:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

Equação 2.20.

D_0 – factor de Arrhenius

E_0 – energia de activação para a difusão de massa

R – constante dos gases perfeitos

T – temperatura

Desta equação verifica-se que à medida que a temperatura aumenta, D também aumenta.

Como já foi referido para o processo de difusão superficial, a sua dependência com a temperatura reflecte-se numa diminuição deste tipo de difusão com a elevação da temperatura, pelo facto de as moléculas do gás volatilizarem com maior facilidade. É importante apontar que o aumento da temperatura também pode acelerar eventuais reacções químicas entre compostos e no material.

Humidade relativa

A relação entre a difusividade e a humidade relativa não se apresenta ainda numa teoria geral, sendo incipiente o conhecimento sobre os fenómenos de interacção dos COVs com a humidade, para os processos de sorção e difusão. Experimentalmente verifica-se que a humidade relativa tem efeitos na determinação

do coeficiente de difusão de COVs pelos materiais de construção, quando os métodos utilizados se baseiam no processo de medição de massa. Para além de outras possíveis consequências, a humidade pode também causar reacções nos materiais [34].

Propriedades dos compostos

A literatura mostra-nos estudos que correlacionam o coeficiente de difusão com a massa molecular [35].

Nas suas experiências, Meininghaus *et al* mostra que o cálculo do coeficiente de difusão, para um determinado composto, é independente da presença de outros compostos, podendo, este fenómeno, ser explicado pelo elevado número de locais de adsorção nos materiais de construção [36].

2.5.4. Difusão através de uma placa

O estudo que é realizado no seguimento desta dissertação decorre do conceito particular de difusão unidimensional num meio limitado por dois planos paralelos. Partindo de uma situação em que se dá início ao processo de difusão através de uma superfície sólida, representada por um aumento da difusividade, e após algum tempo em que se mantêm as condições ambientais iniciais e de emissão do composto, estabelece-se o regime permanente, caracterizado por uma distribuição constante de concentração em todos os pontos do material.

Seja então o modelo apresentado na Figura 2.6., 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.

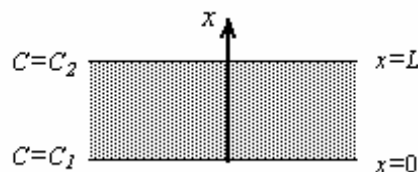


Figura 2.6. Modelo de difusão numa placa em regime permanente

Assumindo então o regime permanente e a invariabilidade do coeficiente de difusão, recordando a Equação 2.7, anteriormente apresentada,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(c) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Equação 2.7.

Sendo regime permanente $\rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} = 0$;

e $D(c)=\text{constante}$

podemos agora reduzi-la a

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0$$

Equação 2.21

tendo como solução a equação

$$\frac{C - C_1}{C_2 - C_1} = \frac{x}{L}$$

Equação 2.22.

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 o caudal mássico dado por:

$$\dot{m} = -DA \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{DA(C_1 - C_2)}{L}$$

Equação 2.23.

Será então possível determinar o coeficiente de difusão (D), conhecendo a espessura L e as concentrações superficiais C_1 e C_2 , desde que se consiga medir o fluxo de massa.

Em determinadas situações, a transferência de massa numa das faces, por exemplo $x=L$, tendo como concentração de equilíbrio na superfície do sólido a C_2 , efectua-se por evaporação para um ambiente com concentração C_∞ . Neste caso, a condição fronteira é:

$$\frac{\partial C}{\partial x} + \alpha(C - C_2) = 0$$

Equação 2.24.

sendo a solução para a equação da difusão dada por:

$$\frac{C - C_1}{C_\infty - C_1} = \frac{\alpha}{1 + \alpha L} x \quad \text{e} \quad \dot{m} = \frac{\alpha \cdot A \cdot D(C_1 - C_2)}{1 + \alpha L}$$

Equação 2.25.

2.6. Metodologias para determinação do Coeficiente de Difusão

Com o objectivo de determinar experimentalmente os coeficientes de difusão de COVs em materiais de construção, pode-se recorrer à aplicação de diversos métodos, os quais, baseados nas leis de Fick para a difusão, apresentam diferenças significativas na forma de aplicação dessas leis aos dados experimentais, assim como na execução procedimental da experiência usada. Isto justifica a não existência de um método normalizado para a avaliação experimental da difusividade, complicada, ainda, pelos métodos de avaliação estatística dos resultados.

Na execução dos ensaios, deve-se ter em linha de conta o valor da concentração de COVs introduzido no sistema, devendo, este, representar o mais possível os valores típicos dos ambientes interiores.

As principais metodologias empregues no estudo experimental da difusão de COVs em materiais de construção são apresentadas seguidamente.

2.6.1. Método do Copo Húmido

A designação de Copo Húmido deve-se ao facto de a concentração máxima de COV se encontrar dentro do copo, onde o COV se encontra na fase líquida.

Este método, tendo sido originalmente usado para a determinação dos coeficientes de difusão para o vapor de água [37], tem sido utilizado na determinação dos coeficientes de difusão em materiais de construção [32]. A ASHRAE (1997) considera este o método mais simples para determinação destes coeficientes nos materiais de construção. Este mesmo método foi aplicado a COVs no Laboratório da Qualidade do Ar Interior (LQAI) do IDMEC/FEUP, na realização de experiências no âmbito de algumas teses de mestrado.

A Figura 2.7. representa o esquema, em corte, do copo preparado com os respectivos materiais para ensaio do método.

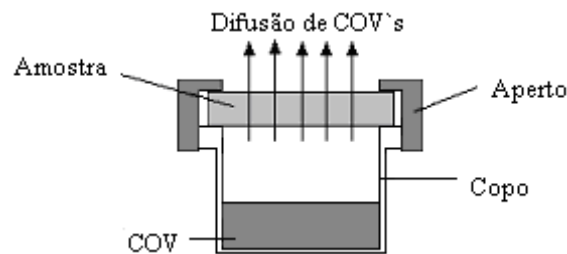


Figura 2.7. Esquema do Copo Húmido [38]

O copo deve ser em material considerado impermeável e inerte para os compostos a serem analisados, que neste caso, para os COVs, é em aço inox. Dentro do copo é depositado o composto a ser estudado, numa quantidade que garanta uma concentração de saturação para todo o tempo da experiência. No topo do copo, a fazer de tampa, coloca-se uma amostra do material através do qual se vai difundir o composto, garantindo uma vedação perfeita com dispositivo(s) de aperto (evitando fugas).

O conjunto (copo preparado) tem de ser colocado numa atmosfera controlada em termos de temperatura e humidade relativa, sendo necessário registar periodicamente a massa do conjunto através de uma micro-balança, para se determinar a quantidade de COV que se difundiu através do material. A difusão do COV é resultado das diferenças de pressão parcial entre o interior e o exterior do copo, que gera um fluxo ascendente de saída. Estas pesagens devem realizar-se até que a variação de massa por unidade de tempo permaneça constante, atingindo assim o regime permanente.

Assumindo o estado de saturação no interior do copo, a concentração do composto (C) no seu interior é calculada pela equação:

$$C = \frac{P_{vs}(T)M}{RT}$$

Equação 2.26.

P_{vs} – pressão de vapor na superfície à temperatura T

M – massa molecular

R – constante dos gases perfeitos

T – temperatura

O cálculo do coeficiente de difusão, para o esquema representado na Figura 2.6, só pode ser realizado quando se atinge o estado de equilíbrio, conhecendo-se assim a taxa de perda de massa do COV. Podemos, nestas circunstâncias, aplicar a primeira lei de Fick e assumir o regime permanente no cálculo do coeficiente de difusão, obtendo esta equação:

$$D_{ef} = \frac{\dot{m}L}{AC}$$

Equação 2.27.

D_{ef} – coeficiente de difusão efectivo do material (m^2/s)

$\dot{m}$ – caudal mássico difundido através do material (mg/s)
(obtido pelo declive da curva de perda de massa)

L – espessura do material (m)

A – área de transferência (m^2)

C – concentração do composto gasoso (mg/m^3)

O método apresenta como vantagens a facilidade da sua aplicabilidade e a simplicidade dos cálculos. Há, contudo, autores que defendem que este método sobrestima o valor calculado do coeficiente de difusão (D_{ef}) [39], dado que se realiza sob condições de concentração muito superiores às realmente encontradas em ambientes interiores (o COV líquido colocado no interior do copo conduz a uma concentração de saturação).

Dado que este método tem por base de controlo a variação da massa e não da concentração de COV, apenas pode ser testado um composto de cada vez.

Para se ter uma ideia da ordem de grandeza dos valores do coeficiente de difusão (D_{ef}) que se têm obtido experimentalmente por este método e aperceber da gama de dispersão que estes valores compreendem, apresentam-se na Tabela 2.6. alguns resultados, existentes na literatura para este método, do (D_{ef}) de COVs em materiais de construção.

Tabela 2.6. Coeficientes de difusão obtidos pelo método do copo húmido [1]

Material de construção	Coeficiente de Difusão ($\times 10^6 \text{ m}^2/\text{h}$)				
	n-Octano				m-Xileno
	Knudsen	Kirchner	K. Saarela	Guindeira	Guindeira
Betão Celular	2736	3649	1429	2428	3203
Gesso natural	-	-	-	2369	-
Gesso cartonado	3021	2867	1602	1592	1778
Alcatifa	1261	1269	867	830	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	-	-

2.6.2. Método do Copo Seco

A designação de Copo Seco deve-se ao facto de a concentração máxima de COV estar presente fora do copo, onde o composto se encontra na fase líquida, e se negligenciar a concentração do COV dentro do copo.

Na perspectiva de contrariar as condições de concentração elevada de COVs do método anterior, evoluiu-se para um método, Método do copo seco, que baseado quase integralmente nas anteriores ferramentas, utiliza concentrações de COVs mais próximas das habitualmente encontradas em ambientes interiores.

Tal como no método do copo húmido, este método também foi desenvolvido para realização de estudos de difusão do vapor de água [40], tendo sido posteriormente aplicado no estudo da difusão de COVs.

A Figura 2.8. representa o esquema, em corte, do copo preparado com os respectivos materiais para ensaio do método.

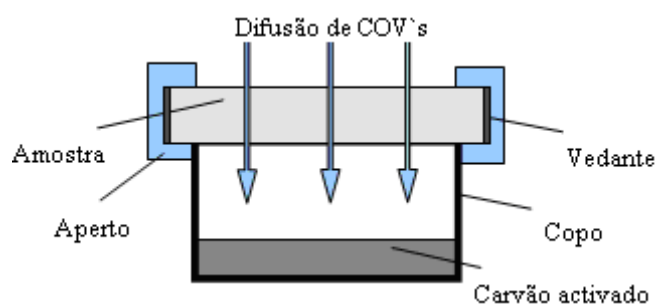


Figura 2.8. Esquema do Copo Seco [38]

Para este método, as características do copo são iguais às do copo utilizado no método do copo húmido, assim como a fixação do material. Há no entanto uma alteração significativa no elemento colocado no interior do copo, que neste caso passa a ser um dessecante. A função do dessecante é a de adsorver o COV que se difunde para o interior do copo, criando nesse espaço uma pressão de vapor praticamente nula. [39]

Para que haja difusão através do material de construção, que se encontra a fazer de tampa do copo, é necessário que seja gerada uma concentração de COV no exterior do copo, num ambiente controlado, geralmente uma câmara climatizada. A concentração de COV na câmara deve ser constante e baixa, de valores não muito afastados dos normalmente encontrados em ambientes interiores.

Dado que o gradiente de concentrações entre o exterior e o interior do copo é muito baixo em comparação com o do método do copo húmido, gerando um fluxo descendente de entrada, compreende-se que neste caso seja muito mais lento o processo de difusão, conduzindo a ensaios experimentais mais prolongados.

Vários factores condicionam a taxa de emissão de COVs no interior da câmara como a temperatura, a concentração do composto e a área de abertura dos recipientes onde se encontra esse composto. A utilização de recipientes de abertura definida, com o COV na fase líquida, permite ter controlo sobre a concentração do composto na câmara.

Neste caso a concentração de COV é calculada para o interior da câmara segundo a seguinte equação:

$$C = \frac{\dot{m}_c}{Q_{ar}}$$

Equação 2.28.

C – concentração do composto gasoso na câmara (mg/m^3)

$\dot{m}_c$ – caudal mássico do COV evaporado para a câmara (mg/s)
(obtido por pesagem da massa evaporada num dado intervalo de tempo)

Q_{ar} – caudal volúmico de ar insuflado na câmara (m^3/s)

Sendo este método uma derivação do método do copo húmido, são aplicadas as mesmas leis físicas e matemáticas. Assim, admitindo a concentração no interior do copo nula, a primeira lei de Fick, Equação. 2.5., adequa-se perfeitamente ao cálculo do coeficiente de difusão.

2.6.3. Método do Copo Seco modificado

No alinhamento dos princípios assumidos para o método do copo seco, baixas concentrações de composto, este método, sendo uma derivação do método anterior, foi desenvolvido no Laboratório da Qualidade do Ar Interior (LQAI) do IDMEC/FEUP, no âmbito de um projecto de investigação, para determinar os coeficientes de difusão de COVs utilizando a amostragem passiva.

A Figura 2.9. representa o esquema, em corte, da primeira versão do copo preparado com os respectivos materiais para ensaio do método.

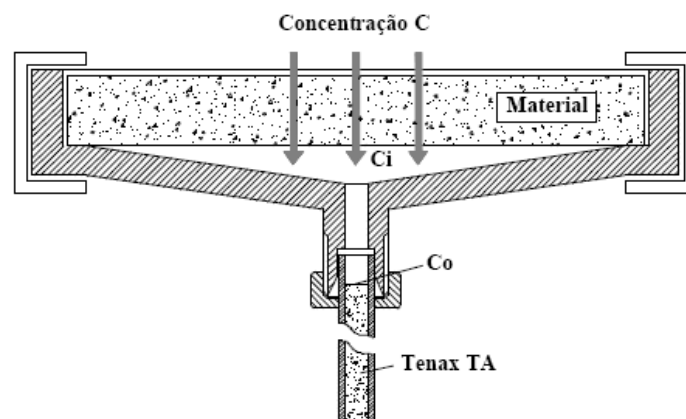


Figura 2.9. Esquema do copo seco modificado (1ª versão) [38]

Este copo, relativamente ao do método do copo seco, só varia na sua geometria, como sugere a Figura 2.9. A utilização de um dessecante, tubo com enchimento de Tenax TA, posicionado na extremidade oposta ao material em estudo, conduz a concentrações consideradas nulas na superfície deste (C_0) e uma concentração (C_i) no interior do copo, visto que o seu papel é o de adsorver o composto que se difundiu através do material para o interior do copo. Após algum tempo de adsorção, os tubos de Tenax são analisados por cromatografia gasosa e por espectrometria de massa.

Estes amostradores passivos baseiam-se no transporte de massa promovido por um gradiente de concentrações entre o interior e o exterior do copo que, quando em equilíbrio dinâmico, pode ser expresso pela primeira lei de Fick para a difusão, admitindo a seguinte equação:

$$\dot{m} = -D \cdot A \frac{dC}{dx}$$

Equação 2.29.

Tal como para os métodos anteriores, podemos esperar um comportamento próximo do regime permanente, visto tratar-se de um processo relativamente lento que actua com um adsorvente de elevada capacidade de adsorção. O cálculo do caudal da massa de COV adsorvido é realizado de acordo com a seguinte equação:

$$\dot{m} = \frac{\delta m}{\delta t}$$

Equação 2.30.

$\dot{m}$ – caudal mássico de COV (mg/s)

$\frac{\delta m}{\delta t}$ – variação de massa do composto adsorvido para um determinado intervalo de tempo de amostragem

Recorrendo novamente à Equação 2.29., para as condições no interior do copo e considerando a difusão unidireccional, esta equação rearranja-se da seguinte forma:

$$\dot{m} = \frac{D_{ar} \cdot A_t (C_i - C_0)}{d}$$

Equação 2.31.

D_{ar} – coeficiente de difusão do composto no ar (m²/s)

A_t – área da secção transversal do tubo de Tenax (m²)

C_i – concentração no interior do copo (mg/m³)

C_0 – concentração à superfície do adsorvente (mg/m³)

d – comprimento da camada gasosa estagnada (m)

Expressando, agora a equação em função do valor da concentração no interior da câmara (C), tem-se:

$$\dot{m} = \frac{D_{ef} \cdot A (C - C_i)}{L}$$

Equação 2.32.

D_{ef} – coeficiente de difusão efectivo do material

A – área do material poroso

C – concentração no interior da câmara

C_i – concentração no interior do copo

L – espessura do material poroso

Assumindo o regime permanente o cálculo do coeficiente de difusão efectivo resulta em:

$$D_{ef} = D_{ar} \cdot \frac{L}{d} \cdot \frac{A_t}{A} \cdot \frac{(C_i - C_0)}{(C - C_i)}$$

Equação 2.33.

A concentração (C_i) é resultado da difusão de massa, entre o interior da câmara de teste e o interior do copo, através do material poroso que faz de elemento fronteira entre estes dois espaços.

Porque estamos a lidar com uma filosofia de amostragem diferente da dos anteriores métodos, temos necessidade de abordar um outro parâmetro, *Taxa de amostragem*.

Taxa de amostragem (uptake rate)

A *Taxa de amostragem* (q_v) de um amostrador passivo é a velocidade à qual o amostrador capta um composto gasoso da atmosfera envolvente, dependendo do comprimento da camada gasosa estagnada, da secção do amostrador, do tempo de amostragem, do coeficiente de difusão do composto no ar e da concentração do composto no ambiente. Esta taxa pode ser determinada teórica ou experimentalmente.

A determinação deste parâmetro é necessária na amostragem passiva para se poder estabelecer uma relação entre a massa do composto adsorvido pelo dessecante e a sua concentração na atmosfera envolvente que, sendo considerada constante, pode ser calculada teoricamente a partir da geometria do amostrador e do coeficiente de difusão do composto no ar.

Para a obtenção da Taxa de amostragem é necessário recorrer às Equações 2.30. e 2.31., reescrevendo-as da seguinte forma:

$$\delta m = q_v (C_i - C_0) \delta t$$

Equação 2.34.

Sendo $q_v = \frac{D_{ar} \cdot A_t}{d}$, a Taxa de amostragem.

Equação 2.35.

Como se verifica na Equação 2.35., a taxa de amostragem depende apenas do coeficiente de difusão do composto no ar e da geometria do amostrador utilizado.

Considerando a situação ideal de regime permanente, $C_0 = 0$, da Equação 2.34. obtém-se o caudal de COV ($\dot{m}$), com a introdução do valor da massa de composto fixada pelo adsorvente num dado intervalo de tempo ($\delta m / \delta t$).

Com estes dados, através da Equação 2.33., determina-se o coeficiente de difusão (D_{ef}).

Neste mesmo contexto experimental, poderão ainda ser adaptadas alterações no que diz respeito ao número de amostradores colocados simultaneamente no mesmo copo, na realização da experiência. Com a introdução de mais amostradores pretende-se fazer uma análise comparativa com os dados dos testes com um único amostrador, que se apresentaram baixos relativamente a valores obtidos por outros métodos, para o cálculo dos coeficientes de difusão.

2.6.4. Método da dupla câmara

Como o nome do método sugere, são utilizadas duas câmaras idênticas para a realização de ensaios segundo este método. Na zona de comunicação entre as duas câmaras é colocado o material a estudar, sendo, a uma delas (câmara primária), fornecido ar com uma determinada concentração de COVs, e na outra (câmara secundária) é introduzido um certo caudal de ar limpo. Estando já a experiência a decorrer, recolhem-se amostras das duas câmaras, através dos pontos de colheita, sendo as respectivas concentrações monitorizadas periodicamente até se atingir o regime permanente.

Contrariamente aos métodos do copo, este método permite um melhor controlo sobre o nível de concentração de COV induzido ao sistema e a análise das condições em regime não permanente, sendo ainda possível testar simultaneamente vários COVs, quando as condições de análise o permitirem.

Conhecidos os caudais, através da medição das concentrações à entrada e saída das duas câmaras, num dado intervalo de tempo, é possível caracterizar-se o coeficiente de difusão do respectivo material de construção.

Este método caracteriza-se por ter como pontos menos positivos a complexidade operativa da experimentação e a necessidade de vasto conjunto de equipamentos.

Implementando os princípios fundamentais do método da dupla câmara, foram aplicados sistemas com diferentes abordagens:
[1, 37]

Método CLIMPAQ

Através desta abordagem, realizada por Meininghaus *et al* (1998) [50] para determinar coeficientes de difusão, são utilizadas duas câmaras tipo *CLIMPAQ* com volume de 50 litros, entre as quais se coloca o material a estudar. Induzindo caudais controlados de ar com determinada concentração de COV (câmara primária) e ar limpo (câmara secundária), são efectuadas medições nas duas câmaras até se atingir o regime permanente.

Através da Figura 2.10. consegue-se ter uma percepção da estrutura utilizada para este método:

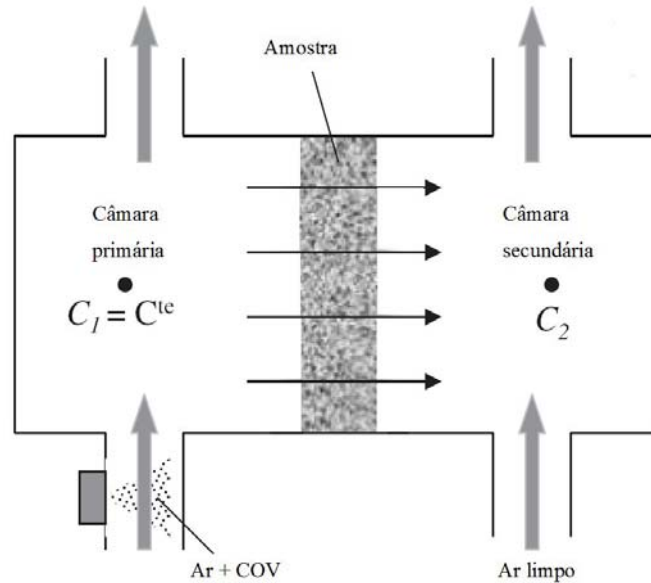


Figura 2.10. Representação esquemática da câmara CLIMPAQ [41]

Para o cálculo do coeficiente de difusão de cada material é aplicada a primeira lei de Fick para a difusão e adaptada segundo a Equação:

$$D_{ef} = -\frac{\dot{m}}{A} \cdot \frac{\Delta x}{\Delta C} = -\frac{Q \cdot L}{A} \cdot \frac{C_2}{C_2 - C_1} \quad D_{ef} - \text{coeficiente de difusão efectivo do material (m}^2/\text{s)}$$

Equação 2.36.

$\dot{m}$ – caudal mássico do COV que atravessa o material (mg/s)

A – área do material poroso (m²)

Q – taxa de ventilação (m³/s)

L – espessura do material poroso (m)

C_1 e C_2 – concentrações de COV nas câmaras primária e secundária respectivamente (mg/m³)

Para a obtenção desta equação assumiram-se alguns pressupostos:

- o o gradiente de concentrações no interior do material é considerado unidimensional e linear;
- o o coeficiente de difusão é independente da concentração;
- o o gradiente de concentrações na primeira lei de Fick modificada é considerado como sendo a diferença de concentrações entre as duas superfícies opostas da amostra de material.

Como é impossível medir directamente as concentrações na superfície do material, a forma que se considera mais eficaz na minimização do erro gerado por esta limitação é a de homogeneizar o ar no interior das câmaras, por intermédio de ventiladores,

assumindo-se, assim, que as concentrações nas superfícies da amostra são as mesmas das existentes nos espaços das câmaras, desprezando-se o efeito convectivo.

Alguns resultados, existentes na literatura, do coeficiente de difusão de COVs em materiais de construção obtidos pelo método *CLIMPAQ*, são apresentados na Tabela seguinte:

Tabela 2.7. Coeficientes de difusão obtidos pelo método *CLIMPAQ* [39]

Material de construção	Coeficiente de Difusão ($\times 10^6 \text{ m}^2/\text{h}$)	
	n-Octano	Acetato de Etilo
Pavimento em PVC	0	0
Gesso	3021	4051
Betão Celular	2736	2038

Existe uma variante a este método, designado de *Método FLEC*, desenvolvido por Meininghaus and Uhde [10], mantendo os mesmos princípios do *Método CLIMPAQ*.

Método Difusiométrico

Também neste método são utilizadas duas câmaras idênticas, com volume de 50 litros cada, estando a amostra do material a estudar a separa-las [42]. A experiência é realizada em situação estática, tendo os limites com o exterior fechados. Sendo introduzida uma determinada concentração de COV numa das câmaras, garante-se que a outra, para as condições iniciais, apresenta uma concentração nula desse COV. São realizadas amostragens periódicas com tubos de adsorventes, através dos respectivos orifícios de amostragem, sendo esses tubos posteriormente analisados para determinar a concentração de COV.

A Figura 2.11. apresenta a estrutura experimental utilizada no *Método Difusiométrico*:

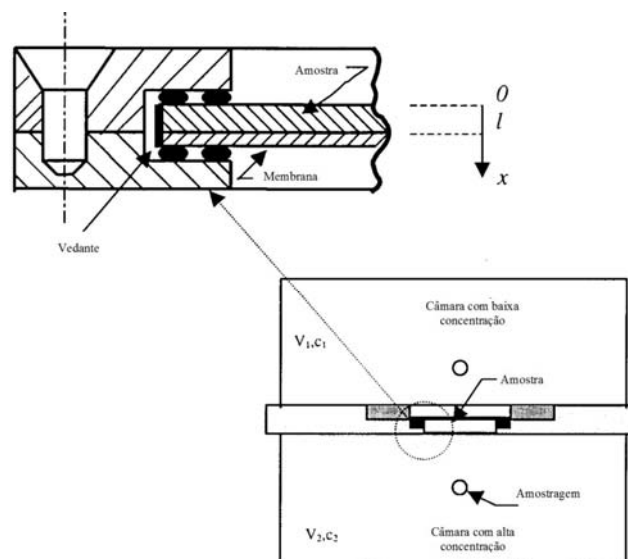


Figura 2.11. Representação esquemática do Método Difusiométrico [42]

Para o cálculo do coeficiente de difusão de cada material é aplicada a segunda lei de Fick unidimensional, segundo a Equação:

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2}$$

Equação 2.37.

D_m – coeficiente de difusão do material (m^2/s)

C_m – concentrações do COV no material (mg/m^3)

Para a resolução desta equação são definidas as seguintes condições:

Condições iniciais: $C = 0$ para $t = 0$ e $0 \leq x \leq L$

L – espessura da amostra (m)

Condições fronteira: $C_{m,1} = kC_1$; baixas concentrações na câmara

$C_{m,2} = kC_2$; altas concentrações na câmara

k – coeficiente de partição de equilíbrio entre o ar e o material

C – concentração de COV no ar da câmara (mg/m^3)

E assumem-se alguns pressupostos:

- o o ar é perfeitamente homogêneo dentro das câmaras e a resistência por convecção é desprezável quando comparada com a resistência à transferência de massa difusiva. A mistura do ar nas câmaras é garantida com recurso a ventiladores;
- o há um equilíbrio instantâneo entre a concentração superficial do material e a do ar da câmara.

Uma vantagem associada a este método relaciona-se com a possibilidade de obtenção dos coeficientes de difusão e de partição em regime transiente. A sua determinação é, no entanto, complexa, por estes dois coeficientes serem obtidos e calculados em simultâneo com recurso ao método dos mínimos quadrados, baseado em dados experimentais. Assim, os resultados obtidos por cálculo podem conduzir ao risco de apresentar múltiplas soluções.

Alguns resultados, existentes na literatura, do coeficiente de difusão de COVs em materiais de construção obtidos pelo método *Difusiométrico*, são apresentados na Tabela seguinte:

Tabela 2.8. Coeficientes de difusão obtidos pelo método *Difusiométrico* [42]

	Coeficiente de Difusão ($\times 10^6 \text{ m}^2/\text{h}$)		
	Carpete	Contraplacado	Azulejo
Tolueno	0,15	-	-
Nonano	0,10	-	0,05
Decano	0,02	0,05	0,007
Undecano	0,01	-	0,003
Ciclohexano	-	0,56	-
Etilbenzeno	-	0,15	0,06

Método das Câmaras Gêmeas

Segundo a metodologia de Hansson e Stymne [43] é usada uma câmara de aço inoxidável composta por dois compartimentos cilíndricos com volume de 62 ml. A amostra é colocada entre os dois compartimentos, ficando sujeita, numa fase inicial, durante um período de tempo, a um fluxo de ar limpo que é introduzido em ambas as câmaras. Ultrapassado o pré-tratamento, insere-se ar com determinada concentração de COV no compartimento inferior, continuando o outro (compartimento superior) a ser condicionado com um fluxo de ar limpo. Recolhas de ar de ambos os compartimentos são continuamente efectuadas e analisadas por cromatografia gasosa, até ser atingido o estado estacionário em ambos.

A Figura 2.12. retrata esquematicamente o *Método das Câmaras Gêmeas*

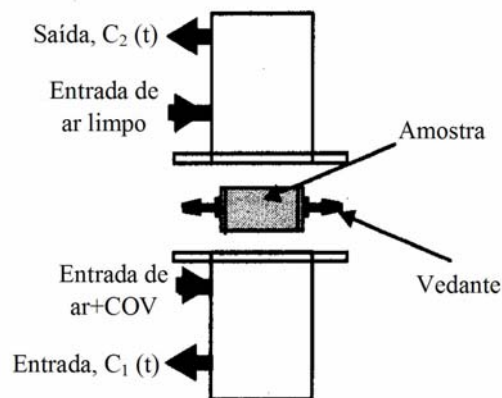


Figura 2.12. Representação esquemática do método câmara gêmea [29]

A seguinte equação, segunda lei de Fick, ilustra o processo de difusão através do material, considerado unidimensional:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{D}{k_i} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}$$

Equação 2.38.

D – coeficiente de difusão do material (m^2/s)

C_i – concentrações do COV a determinada distância da superfície do material (mg/m^3)

K_i – coeficiente de partição de equilíbrio entre o ar e o material ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3} / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)

Alguns resultados, existentes na literatura, do coeficiente de difusão de COVs em materiais de construção obtidos pelo método *das câmaras gémeas*, são apresentados na Tabela seguinte:

Tabela 2.9. Coeficientes de difusão obtidos pelo método *das câmaras gémeas* [44]

	Coeficiente de Difusão ($\times 10^6 \text{ m}^2/\text{h}$)		
	Gesso sem pintura	Gesso pintado	Carpete revestida a PVC
n-Butanol	22	7,8	$(0,24 - 3,3) \times 10^{-4}$
Hexanol	19	14	$(0,19 - 4,4) \times 10^{-4}$
Decano	34	34	$(0,23 - 3,6) \times 10^{-5}$
Undecano	17	13	$(0,19 - 1,4) \times 10^{-3}$
Dodecano	38	9	$(0,13 - 1,7) \times 10^{-3}$
Tetradecano	0,5	3,1	$(0,27 - 4,4) \times 10^{-5}$
Hexafluoreto de enxofre	780	1600	-

2.6.5. Método da Microbalança

À semelhança dos métodos do copo húmido e seco, neste método também se utiliza o controlo da variação de massa como base para se calcular o coeficiente de difusão, sendo, por este motivo, apenas possível testar um composto de cada vez.

Como se apresenta na Figura 2.13., a amostra do material é colocada dentro de uma pequena câmara anexada a uma microbalança de alta resolução. É, então, fornecido à câmara ar limpo e seco, permitindo, assim, encurtar o tempo de estabilização da massa. Quando as condições de equilíbrio são atingidas, passa-se a fornecer à câmara ar com uma determinada concentração de COV, originando um ganho de massa no decorrer de determinado tempo, que culmina em novo equilíbrio.

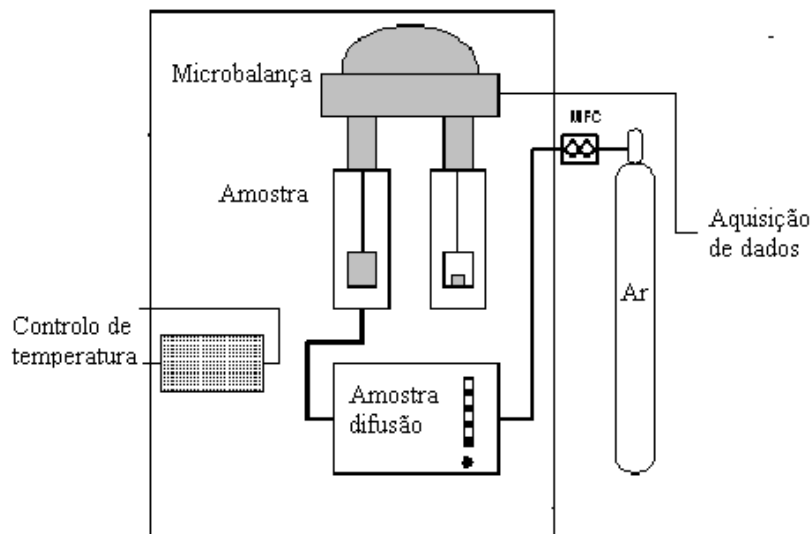


Figura 2.13. Representação esquemática do método da microbalança [44]

O coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}) pode ser determinado por um modelo matemático baseado em dados de adsorção e de desadsorção [40]. Assumindo os princípios da difusão através de uma placa, a taxa de variação de massa devido à difusão de Fick é dada por:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \cdot \exp\left(\frac{-D_{ef}(2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2}\right)$$

Equação 2.39.

M_t – massa total de COV, adsorvido ou desadsorvido ao longo do tempo t

M_∞ – quantidade de massa após atingir o equilíbrio

$2L$ – espessura da amostra

D_{ef} – coeficiente de difusão efetivo

n – compreendido entre 0 e o valor de convergência do somatório

Na Tabela 2.10. apresentam-se resultados do coeficiente de difusão de COVs em materiais de construção, pelo método da microbalança, existentes na literatura.

Tabela 2.10. Coeficientes de difusão obtidos pelo método da microbalança [44]

Composto orgânico	Coeficiente de Difusão ($\times 10^6 \text{ m}^2/\text{h}$)	
	Pavimento PVC	Placa poliuretano
n-Butanol	$2,7 \times 10^{-3}$	30
Hexanol	$2,0 \times 10^{-3}$	-
Decano	$1,8 \times 10^{-3}$	2,2
Undecano	$2,0 \times 10^{-3}$	11
Dodecano	$6,9 \times 10^{-4}$	7,7
Tetradecano	$4,2 \times 10^{-4}$	0,54

2.6.6. Método da Porosidade

A abordagem deste método tem como princípio orientador a análise da microestrutura dos materiais porosos, tendo esta sido clarificada no ponto 2.2., através da sua classificação.

O *Método da Porosidade* consiste na realização de um teste onde se aplica um banho de mercúrio que permite caracterizar a estrutura porosa dos materiais (tamanho dos poros e sua orientação) através da porosimetria por intrusão do mercúrio. Este método é então utilizado para a determinação do coeficiente de difusão efectivo dos compostos em materiais de construção, recorrendo ao modelo matemático proposto por Carniglia [45], com a determinação do factor de tortuosidade do material, porosidade total e distribuição do tamanho dos poros.

Há dados que fundamentam a ideia de que, por este método, o coeficiente de difusão é proporcional à porosidade do material [41], e que os valores obtidos do coeficiente de difusão são mais realistas do que os determinados pelos métodos do copo húmido e do método CLIMPAQ.

Este método tem como principal vantagem o curto espaço de tempo (poucas horas) para a sua conclusão com resultados, o que é uma evolução positiva relativamente aos métodos anteriormente abordados que necessitam de algum tempo para atingirem as condições do estado de equilíbrio. Como desvantagem, tem o facto de só poder ser aplicado a materiais homogéneos, não sendo assim aplicável a materiais não porosos, alcatifas e material aglomerado. Também a possível interacção entre o COV e o material não é considerado por este modelo. [39]

Seguidamente apresenta-se uma tabela com alguns resultados recolhidos da literatura para o coeficiente de difusão de COVs em materiais de construção pelo método da porosidade.

Tabela 2.11. Coeficientes de difusão obtidos pelo método da porosidade [39]

Material de construção	Coeficiente de Difusão ($\times 10^6 \text{ m}^2/\text{h}$)		
	Octano	Dodecano	Metano
Betão Celular	3530	2840	5760
Betão	1080	864	1640
Gesso cartonado	3240	2630	5290

2.6.7. Comparação entre as metodologias

Após terem sido abordados os principais métodos actualmente utilizados, e que ainda carecem de estudos mais aprofundados, para medir os coeficientes de difusão de compostos orgânicos em materiais de construção, parece-me pertinente fazer uma análise comparativa, resumida às vantagens e inconvenientes desses métodos, Tabela 2.12.

Tabela 2.12. Resumo qualificativo das diferentes metodologias [38]

Método	Variante	Vantagens	Inconvenientes
Método do Copo	Copo húmido	• Procedimento experimental simples • Cálculo simples e rápido • Estudo de qualquer material	• Concentração de COV elevada • Possível sobreestimação do coeficiente de difusão • Apenas permite estudar 1 composto em cada experiência
	Copo seco	• Procedimento experimental simples • Cálculo simples e rápido • Condições experimentais próximas das de ambientes reais	• Experiências de longa duração • Apenas permite estudar 1 composto em cada experiência • Sensível à humidade
	Copo seco modificado	• Permite estudar a difusão de vários compostos em simultâneo • Condições experimentais próximas das de ambientes reais	• Dificuldade em obter a <i>taxa de amostragem (uptake rate)</i> • Para altas concentrações a resposta do adsorvente não é linear • Assume-se o gradiente de concentrações constante • Necessita de várias amostragens
Método da Dupla Câmara	Climpac/Flec	• Permite estudar a difusão de vários compostos em simultâneo • Condições experimentais próximas das de ambientes reais	1. Experiência relativamente complicada 2. Muito tempo para atingir o regime permanente 3. Assume-se o gradiente de concentrações constante 4. Necessita de várias amostragens
	Difusiométrico Câmaras gémeas		• 1. , 2. e 4. • Requer concentrações constantes
Método da Microbalança		• Não são necessárias amostragens do ar	• Necessita de concentrações elevadas de COVs • Apenas permite estudar 1 composto em cada experiência
Método da Porosidade		• Obtenção de resultados em tempo curto (sensivelmente 2h) • Permite estudar outras propriedades da microestrutura porosa dos materiais	• Procedimento de análise relativamente complicado • Aplicável apenas a materiais homogêneos • Não contempla as possíveis interacções entre o COV e o material

Como já foi referido anteriormente, há uma diversidade de factores que influenciam o valor calculado do coeficiente de difusão. Na literatura encontra-se relatada a influência das condições ambientais, sendo ainda de considerar, para cada método, a existência de diferentes mecanismos de difusão aplicados e diferentes condições-fronteira, que podem explicar a discrepância observada nos valores obtidos por vários autores, para os diferentes métodos.

3. Trabalho Laboratorial - Estudo da Difusão

3.1. Enquadramento

O aprofundar do conhecimento dos parâmetros envolvidos nos fenómenos de difusão, particularmente do coeficiente de difusão, tem, no trabalho experimental, uma ferramenta prática que responde com dados objectivos aos modelos matemáticos que pretendem representar os fenómenos em causa. Todo o trabalho laboratorial foi realizado nas instalações do Laboratório da Qualidade do Ar Interior (LQAI) existente no Instituto de Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (IDMEC/FEUP), pertencendo-lhe todo o material utilizado na execução dos ensaios.

Para o estudo da difusão, alguns dos métodos utilizados para a determinação do coeficiente de difusão necessitam de incluir um adsorvente sólido para a recolha dos COVs no ar. É, por este motivo, necessário ter presentes os fenómenos de sorção, dado que, dependendo do elemento dessecante, tem que se entender como este pode afectar os resultados obtidos.

3.2. Materiais e compostos estudados

Tendo a temática desta tese um enquadramento de continuidade com os estudos que têm vindo a ser realizados pelo Laboratório da Qualidade do Ar Interior (LQAI) do IDMEC/FEUP, os materiais e compostos utilizados na realização dos ensaios laboratoriais foram os disponibilizados por este laboratório. A sua escolha corresponde a critérios de disponibilidade destes para utilização e da sua representatividade no tipo de experiências que se pretendiam realizar.

Material de Construção

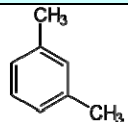
A escolha do material de construção recaiu no aglomerado de cortiça sem revestimento de superfície, por ser aquele que, na altura, se encontrava em estudo para outro tipo de grandezas. Sendo este um material com grande expressão na produção nacional, considerou-se de particular interesse a sua utilização neste estudo. Este material pode ser caracterizado como macroporoso, tendo uma baixa capacidade de adsorção de COVs.

É constituído por uma base natural de cortiça moída prensada, fixada geometricamente por colas sintéticas, apresentando uma densidade de $434,5 \text{ kg/m}^3$. É um material muito usado na indústria da construção civil por possuir muito boas características de isolamento acústico, térmico e durabilidade.

Composto Orgânico Volátil (COV)

No que respeita ao COV utilizado, m-Xileno, este corresponde ao grupo dos Hidrocarbonetos, sendo-lhe atribuídas as seguintes propriedades:

Tabela 3.1. Propriedades físicas do m-Xileno [20]

	Fórmula Molecular	Esquema Molecular	Massa Molar (g/mol)	Pressão de vapor a 23 °C (Pa)	Ponto de ebulição (°C)	Massa volúmica (g/ml)	Entalpia de vaporização (kJ/mol)	Número CAS
m-Xileno	C ₈ H ₁₀		106,167	1003	139,1	0,864	35,66	108-38-3

A opção por este composto teve por princípio o conhecimento da sua habitual presença nos ambientes interiores e a existência de alguma literatura científica onde este composto é estudado, permitindo posterior comparação de resultados.

O m-Xileno está presente nos solventes utilizados no fabrico de materiais de revestimento de interiores e na constituição de materiais sintéticos.

Adsorventes

Os adsorventes têm por função recolher COVs do ar, contribuindo assim para a redução da concentração destes nos espaços onde estão inseridos. A sua selecção é condicionada pela afinidade deste com a natureza dos compostos em estudo, pela sua capacidade de adsorção e pelas condições ambientais presentes (temperatura e humidade relativa).

Há vários materiais utilizados como adsorventes sólidos, destacando-se, para o nosso caso, o Carvão activado e o Tenax. Estes podem dividir-se em duas categorias: adsorventes à base de carbono e resinas poliméricas orgânicas, respectivamente. Os primeiros são mais efectivos na colheita de compostos orgânicos muito voláteis relativamente aos segundos, podendo optar-se, para algumas situações particulares, por usá-los de forma combinada.

Carvão activado – Foi um dos primeiros adsorventes conhecidos e é actualmente um dos mais utilizados, usualmente designado por adsorvente amorfo. Apresenta uma área específica entre 200 e 1200 m²/g, uma distribuição de tamanhos de poros alargada, porosidade entre 0,6 e 0,85 e diâmetro médio dos poros de 29 Å. O carvão activado tem uma elevada capacidade de adsorção que se deve à sua área superficial de adsorção, às propriedades internas dos poros, ao volume dos poros e correspondente tamanho [46]. A humidade tem um efeito perturbador na sua capacidade de adsorção, podendo saturar o adsorvente, pelo facto de que as moléculas de água competem com o composto gasoso pela ocupação dos pontos de adsorção, sendo por isso considerado um adsorvente hidrofílico. [47]

Tenax - O Tenax TA, polímero de óxido de 2,6-difenil fenileno, é um polímero macroporoso, semicristalino, com baixa polaridade. Possui uma área específica entre 20 e 35 m²/g.

Como principais vantagens o Tenax apresenta boa afinidade com uma larga gama de compostos, baixa afinidade com a humidade (hidrofóbico) e apresenta uma elevada estabilidade térmica [45, 46]. Esta última característica, grande estabilidade

térmica, permite a completa desadsorção térmica dos COVs recolhidos, facilitando a análise desses compostos e a reutilização do adsorvente. Estas características levam a que se assuma o Tenax como sendo o adsorvente mais utilizado em estudos de COVs em ambientes interiores.

O Tenax apresenta no entanto, como desvantagem, uma baixa capacidade de adsorção dos compostos mais voláteis, sendo necessário, para aumentar essa capacidade, realizar uma mistura com adsorventes selectivos.

3.3. Metodologias aplicadas

3.3.1. Método do Copo Seco

Tomando em linha de conta que, para os meios existentes *in situ*, este método se apresenta de fácil implementação e realização, e que permite usar concentrações de COVs baixas, próximas das encontradas em ambientes interiores, pode compreender-se a opção pela realização das experiências por este método.

Na Figura seguinte é representada esquematicamente a instalação laboratorial utilizada para os testes, de acordo com o referido método:

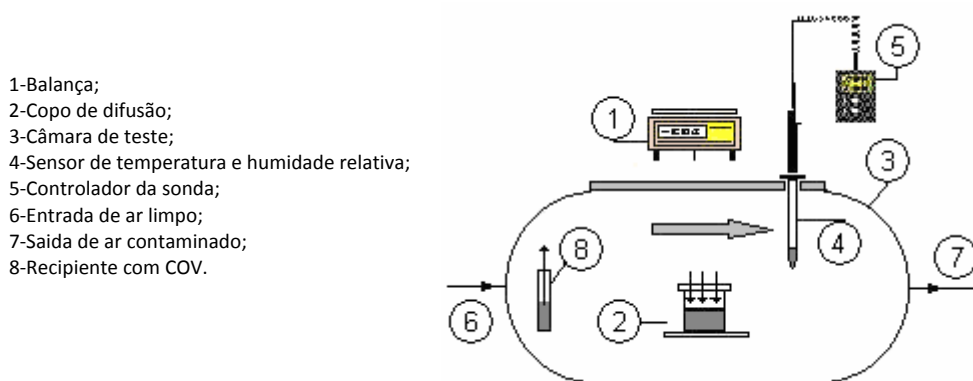


Figura 3.1. Esquema da instalação laboratorial para os estudos da difusão [LQAI]

O copo de difusão -2-, em aço inox, com 160,0 mm de diâmetro útil de transferência, é constituído pelo corpo do copo, onde é introduzido o dessecante, sendo fechado com uma amostra do material a estudar, e a estanquidade assegurada por intermédio de um vedante plano em anel de Viton que se instala entre o material e um aro metálico, com aperto garantido por ganchos de parafuso. Para evitar a transferência de massa pela periferia do material, este foi selado com folha de alumínio na sua área circular periférica.

O conjunto é apresentado na Figura 3.2.



Figura 3.2. Conjunto (copo de difusão com todos os constituintes montados) [38]

Como se representa na Figura 3.1., este conjunto foi colocado na câmara de teste -3- em condições controladas de temperatura e humidade, onde se manteve a estabilizar, nessas condições, durante pelo menos 72 horas.

A amostra de material, antes de ser integrada neste conjunto, foi sujeita a condições de estabilização similares às condições de ensaio (23 ± 1 °C, 45 ± 5 % Hr) numa câmara condicionadora.

O dessecante utilizado, que permite garantir, no interior do copo, uma pressão de vapor praticamente nula [39], foi, num primeiro teste o Carvão Activado (Sigma Aldrich, 4-12 mesh) e num segundo teste o Tenax TA.

Após o período de estabilização, introduziu-se na câmara de teste um recipiente com COV (m-Xileno) na fase líquida, com uma abertura que permitiu a libertação deste para o interior da câmara, conduzindo a uma determinada concentração. Esta concentração é mantida constante ao longo do teste, até que se estabelece o regime permanente no sistema, o que permite obter os dados que levam ao cálculo do coeficiente de difusão.

Para se ter controlo sobre a evolução do sistema e conseguir dados para o cálculo do coeficiente de difusão é necessário realizar medições periódicas à massa do conjunto. Acompanhando essas pesagens, foram feitas medições da temperatura, humidade relativa e taxa de renovação de ar. A medição da massa do conjunto foi realizada com uma balança digital posicionada do lado exterior da câmara de teste, por intermédio de um gancho que permitiu a pesagem em suspensão, com o objectivo de introduzir o mínimo de perturbação nas condições do interior da câmara. A opção pela utilização de uma balança no interior, em carga permanente, poderia provocar o chamado erro de deriva.

Na Figura 3.3., está representada esquematicamente parte da instalação laboratorial, reflectindo o processo de pesagem.

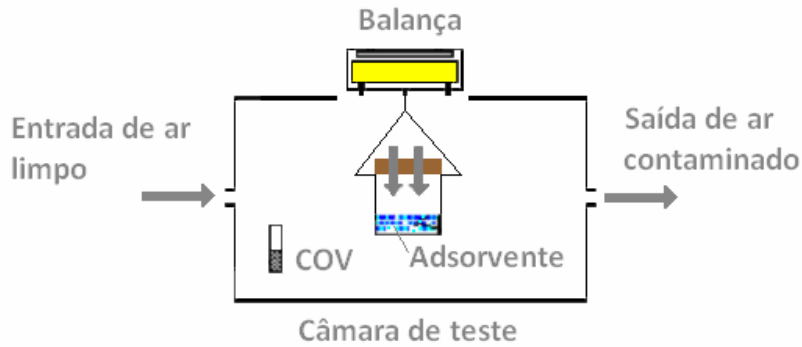


Figura 3.3. Esquema do processo de pesagem para o método do copo seco

Obtidos os dados essenciais para a determinação do coeficiente de difusão, estes foram trabalhados no sentido de poderem ser usados nas equações necessárias para a sua obtenção. Assim, partindo dos princípios já esmiuçados nos pontos anteriores, 2.5., 2.5.1., 2.5.4. e 2.6.2., e indo de encontro à primeira lei de Fick, o cálculo fica resumido às seguintes equações:

$$C = \frac{m/t}{Q_{ar}}$$

Equação 3.1

C – concentração no interior da câmara (mg/m^3)

m – massa de COV evaporada (mg)

t – tempo decorrido entre medições da massa de COV (h)

Q_{ar} – caudal volúmico de ventilação da câmara de teste (m^3/h)

$$D = \frac{\dot{m} \cdot L}{A \cdot C}$$

Equação 3.2

D – coeficiente de difusão da cortiça sem revestimento (m^2/s)

$\dot{m}$ – caudal mássico do COV (mg/s)

L – espessura do material poroso (m)

A – área da cortiça em contacto com o COV (m^2)

C – concentração no interior da câmara (mg/m^3)

3.3.2. Método do Copo Seco modificado (Tubos de Tenax)

Este método, como já foi referido, é uma derivação do método do copo seco, através do qual se pretende obter dados para o cálculo do coeficiente de difusão. As potenciais vantagens deste método, para além das já comuns ao do método do copo seco, são as de obter os dados por processo passivo e a rapidez na obtenção de resultados finais.

Os testes utilizando este método tiveram, neste trabalho, o objectivo de aferir os resultados obtidos no trabalho anterior, onde este método foi implementado pela primeira vez, com um só ponto de recolha, tendo-se obtido, então, valores do coeficiente de difusão muito inferiores aos esperados [38], por comparação com

resultados obtidos por outros métodos para o mesmo par material/COV. Assim, para garantir que efeitos geométricos entre o copo e o tubo não tivessem impacto nos dados obtidos, evoluiu-se para uma solução com múltiplos pontos de recolha, mais precisamente cinco, com recurso a tubos amostradores com Tenax TA, como apresentado na Figura 3.4.



Figura 3.4. Tubo amostrador de Tenax TA [38]

O uso de amostradores difusivos, apesar de inúmeras vantagens, não tem vulgarizada a sua utilização para este propósito, devido à grande dificuldade na obtenção das taxas de amostragem (*uptake rate*). O esquema da instalação laboratorial é apresentado na Figura 3.5.

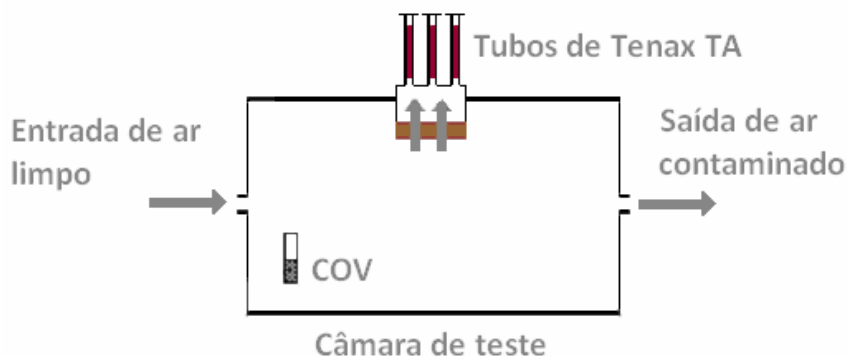


Figura 3.5. Esquema do equipamento para os testes do copo seco modificado

À semelhança do método anterior, o material em estudo faz de tampa do copo, com 79,0 mm de diâmetro útil de transferência, no lado que permanece no interior da câmara, sendo o outro lado, que está no exterior da câmara, constituído por orifícios onde se acoplam os tubos de Tenax. A estanquidade do copo é garantida por aperto, com recurso a o-rings em Viton, que se posicionam entre o material e o aro de aço inox. Este conjunto foi instalado na tampa de vidro da câmara de teste, onde se tinha providenciado uma abertura para um correcto encaixe, tendo aí ficado sujeito às condições controladas de temperatura e humidade desta.

Após uma fase de estabilização às condições da câmara, foi introduzido no interior desta um recipiente contendo m-Xileno, conferindo ao ar da câmara uma determinada concentração de COV. O composto que se difunde da câmara para o copo através do material é recolhido num tubo com Tenax TA ligado ao interior do copo.

Para a análise de COVs recorreu-se a um sistema de desadsorção térmica, seguindo-se uma pré-concentração criogénica, de marca DANI, modelo STD 33.50, acoplada ao cromatógrafo gasoso de marca Agilent Technologies, modelo 6890N, com um detector selectivo de massa (MSD 5973). No processo de desadsorção térmica das amostras, durante o período de aquecimento (10 min), os tubos dos analitos adsorvidos são atravessados por um fluxo de hélio que os transporta para um pré-

concentrador que se encontra à temperatura de -35°C . A amostra é posteriormente aquecida a 300°C e transportada por um fluxo de hélio, através de uma linha de transferência aquecida a 250°C , para o injector do cromatógrafo. Após cada injeção, todo o sistema deve ser descontaminado por um fluxo de hélio em contracorrente (*backflush*) a uma temperatura 20°C superior à temperatura de injeção, de modo a minimizar riscos de contaminação entre amostras. Os parâmetros usados no sistema analítico apresentam-se na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Parâmetros do sistema analítico durante as análises dos tubos Tenax TA

		Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (min)	Fluxo (ml/min)
STD	Desadsorção	260	10	10
	Pré-concentração	-35	10	10
	Injecção	300	5	10
	Backflush	320	25	2
GC Injector		250		
Forno	Valor inicial	40	5	
	Rampa	$6^{\circ}\text{C}/\text{min}$	40	
	Valor final	280	5	
MSD		280		

3.4. Instalação Laboratorial

Para poder realizar as experiências que permitiram recolher dados, possibilitando dar algumas respostas direccionadas à temática que se pretende esclarecer, foi necessário preparar as condições requeridas para a sua concretização, as quais passaram por adaptar uma logística já pré-estabelecida pelo Laboratório da Qualidade do Ar Interior do Instituto de Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (LQAI). Foi, então, nas suas instalações que se levaram a cabo as experiências para os métodos do Copo Seco e do Copo Seco Modificado.

Na realização das experiências anteriormente referidas, há factores que influenciam os fenómenos em estudo. Por esse motivo, e para que se possa aferir das reais condições a que decorrem as experiências e permitir a sua repetibilidade, é necessário controlar alguns factores ambientais (temperatura e humidade relativa) [12] e características do ar do ambiente de teste (velocidade do ar, taxa de ventilação e concentração de poluentes). A forma que se apresentou mais adequada para fazer cumprir com estes requisitos, foi recorrer à utilização de uma câmara climática (câmara de teste) concebida neste mesmo laboratório para outras experiências anteriores à realização deste trabalho.

A figura seguinte representa esquematicamente a instalação experimental usada para estes estudos da difusão.

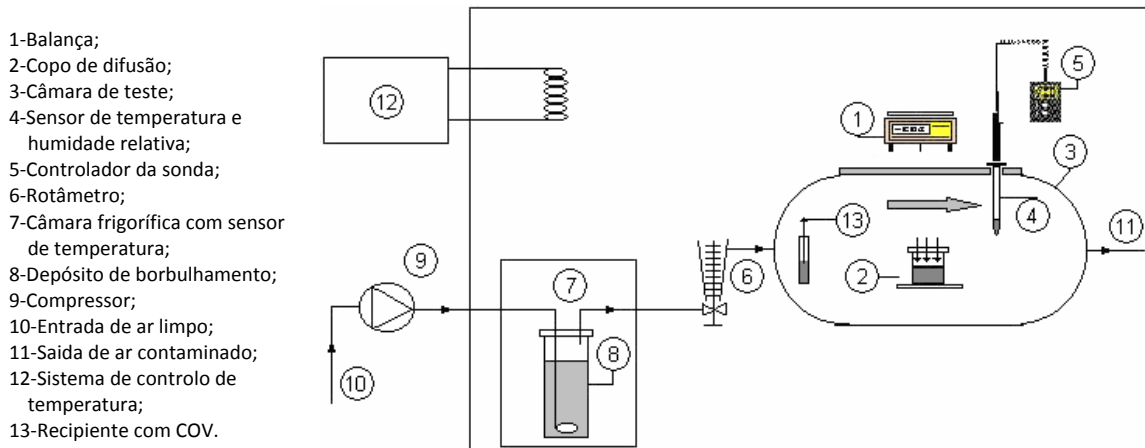


Figura 3.6. Esquema da instalação laboratorial para os estudos da difusão [38]

Câmara de teste – Este equipamento, representado na figura da instalação, Figura 3.6., e na Figura 3.7., construído com materiais inertes (corpo de aço inox, exterior e interiormente, e tampa de vidro), representa um espaço onde se procura reproduzir condições próximas das tipicamente encontradas em espaços interiores. Com uma capacidade de $0,255 \text{ m}^3$, a câmara permite que ali sejam colocados elementos de teste com uma gama alargada de dimensões e até mesmo outros equipamentos de dimensões médias, garantindo, ainda assim, uma taxa de ocupação (factor de carga – relação entre a área do material e o volume do espaço interior) que não põe em causa a estabilização do ar interior. A sua dimensão e geometria pretende ir de encontro, a uma escala mais reduzida, com a definição de um espaço interior modelo, determinado pelo Comité Técnico CEN/TC 351 (*Construction products: assessment of release of dangerous substances*), cujos parâmetros são os apresentados na Figura 3.8.



Figura 3.7. Câmara de teste inserida no seu ambiente laboratorial [48]

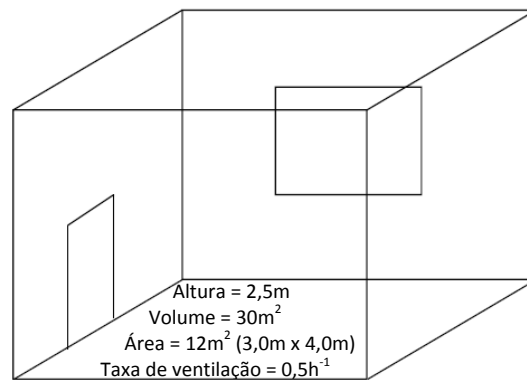


Figura 3.8. Definição de um espaço modelo pelo Comité Técnico CEN/TC 351

A tampa de vidro, que permite visualizar o interior da câmara, é acoplada a esta por intermédio de uma junta de silicone e apertada para garantir estanquidade.

Para se garantir que possíveis contaminações no interior da câmara não prejudiquem a obtenção de dados fidedignos, esta é limpa no início de cada

experiência, seguindo um procedimento estabelecido: 1 – lavagem com Extran diluído em água; 2 – lavagem com Etanol; 3 – enxaguamento; 4 – secagem. Após a limpeza, com a garantia de que a câmara fica fechada, impõe-se, durante pelo menos 24 horas, uma certa taxa de renovação de ar limpo (do exterior). O ar de renovação é assegurado por um compressor (KNF, modelo N035 AT.18) isento de óleo, passando por um filtro de carvão activado que assegura a purificação do ar antes de entrar na câmara.

Antes de se utilizar a câmara para a realização de experiências, deve-se proceder à amostragem do ar que se encontra no seu interior, para garantir que este cumpre com os parâmetros desejados. A amostragem realiza-se através de um tubo de Tenax que é analisado por cromatografia gasosa.

O ambiente interior da câmara é controlado segundo os parâmetros da temperatura, humidade relativa, velocidade do ar e correspondente taxa de renovação, sendo estabelecido como ambiente padrão o definido pela norma ISO 16000-9:2006. [49]

Condições do ambiente interior da câmara – A norma ISO 16000-9:2006 determina que as condições desejadas para a realização dos ensaios sejam as que se apresentam na tabela seguinte:

Tabela 3.3. Condições experimentais estabelecidas segundo a Norma ISO 16000-9:2006 [49]

Temperatura	Humidade Relativa	Velocidade do ar à superfície da amostra	Taxa de renovação do ar
23±1 °C	45±5 %	0,10 m/s	0,8 h ⁻¹

O controlo da temperatura da câmara é efectuado automaticamente pelo sistema de climatização do ar do laboratório, sendo as pequenas oscilações deste sistema mitigadas no interior da câmara pela resistência térmica com o exterior envolvente, que a própria introduz.

O controlo da humidade da câmara é efectuado com recurso a um sistema de borbulhamento (desenvolvido na FEUP para trabalhos anteriores na mesma área), que permite garantir valores de humidade relativa com oscilações dentro do normalizado (45±4 %), Figura 3.9.



Figura 3.9. Borbulhador na câmara frigorífica

O ar exterior (às condições ambientais exteriores) é então forçado a entrar num recipiente de aço inox (borbulhador) com uma coluna de água que, por injeção através de um elemento poroso que assegura uma dispersão desse ar em micro partículas, garante a humedificação até à saturação do ar que se difunde por essa coluna líquida. O borbulhador é mantido no interior de uma câmara frigorífica que se encontra a uma temperatura de aproximadamente 10 °C, próxima da do ponto de orvalho do ar nas condições da zona de teste [38]. Consegue-se, assim, obter a humidade relativa pretendida no interior da câmara de teste, por aquecimento do ar aos 23 °C.

O controlo da velocidade do ar no interior da câmara é efectuado por um variador de frequência, que regula o ventilador integrado no corpo da câmara, o qual garante uma suficiente uniformidade do ar no interior, evitando o surgimento de gradientes de concentração.

O controlo da taxa de renovação de ar é efectuado por regulação do caudal à saída do compressor (KNF, modelo N035 AT.18) isento de óleo.

Equipamentos de medida – Com o objectivo de se garantir o controlo das condições requeridas para o trabalho experimental, foi necessário recorrer a algum equipamento de medição.

A medição dos valores de temperatura e humidade foi realizada por equipamentos (“Testo 645” e “Testo 452”/“Testo sensor 0420.0023”), que incorporavam, cada um deles, num mesmo instrumento, sensores de temperatura e humidade (precisão de $\pm 0,5$ °C e $\pm 2\%$, respectivamente).

A medição dos valores da taxa de renovação de ar foi realizada por um rotâmetro (Cole Parmer), com escala de 0 a 7590 ml/min e precisão $\pm 0,25\%$.

A medição dos valores da massa do conjunto (copo + material + adsorvente + COV adsorvido) foi realizada através de uma balança digital (A & D, modelo GX-1000) de capacidade até 1100 g e resolução de 1 mg. A medição dos valores da massa do COV no respectivo recipiente foi realizada numa balança digital (Scaltec, modelo EBA31) de capacidade até 220 g e resolução de 0,1 mg.

Na tabela seguinte apresentam-se os valores da resolução dos equipamentos anteriormente discriminados:

Tabela 3.4. Valores da resolução dos equipamentos utilizados

Equipamento	Resolução
Testo 645	0,1 °C e 0,1%
Testo 452	0,1 °C e 0,1%
Balança digital - A & D, modelo GX-1000	1 mg
Balança digital - Scaltec, modelo EBA31	0,1 mg

Copo de teste de difusão – É este o acessório do conjunto de equipamentos utilizados para a realização destas experiências que, pela sua função e geometria, sugestiona o nome do respectivo método. Assim, temos, para a determinação do coeficiente de difusão, para cada um dos dois métodos aplicados no propósito desta dissertação, um copo de geometria particular, em conformidade com os requisitos necessários à sua correcta realização.

Para o *método do copo seco* o copo utilizado foi o que se apresenta na figura seguinte:



Figura 3.10. Copo utilizado no Método do Copo Seco [38]

É construído em aço inox, por ser este um material considerado inerte para os elementos em estudo, e composto pelo corpo do copo, um aro metálico, um vedante e elementos de aperto. O aro e o vedante (neste caso, uma junta plana), com a aplicação dos elementos de aperto, garantem uma vedação estanque entre o interior e o exterior do copo. Neste sentido, o vedante não deve permitir fugas, nem deve reagir com os compostos usados, sendo o Viton, um excelente material para garantir estas características de vedação.

Para o *método do copo seco modificado*, que é uma variante do método anterior, há alterações de forma significativas na geometria do copo, como mostra a figura abaixo:



Figura 3.11. Copo utilizado no Método do Copo Seco Modificado

Numa primeira abordagem a este método, associada a um outro trabalho de investigação precedente deste, utilizou-se um único tubo de Tenax por amostragem, havendo uma só tomada de recolha. Porque estamos a falar de trabalhos de investigação, consequentemente há razões para que se introduzam variantes que possibilitem dar respostas de validação de métodos e/ou recharacterização de conceitos. Neste âmbito foi concebido, realizado e testado pela primeira vez um copo de cinco tomadas de recolha para tubos de Tenax, como se vê na Figura 3.11.

Também para este método o copo é em aço inox, sendo constituído por duas peças que se atarraxam entre si (parte inferior e parte superior do corpo do copo), um aro metálico, vedantes (interiores e exteriores) e um aro fixador (de acoplamento à câmara). Os vedantes, neste caso orings, à semelhança do método anterior, têm no Viton um excelente material de estanquidade, como aclarado anteriormente.

4. Análise dos resultados e comparação com dados da literatura

Estabelece-se, neste capítulo, uma relação entre a teoria abordada ao longo desta dissertação e os resultados obtidos experimentalmente. Estes resultados foram baseados nos ensaios para determinação do coeficiente de difusão de COVs em materiais de construção. Os estudos incidiram num material específico, aglomerado de cortiça sem revestimento, e num COV particular, m-Xileno. Os coeficientes de difusão a seguir apresentados foram determinados segundo dois métodos (método do Copo Seco e método do Copo Seco Modificado).

4.1. Testes preliminares

Sabendo, à partida, que, nos ensaios baseados em pesagem dos elementos em análise, um dos factores que influencia a determinação do coeficiente de difusão é a humidade, derivado às características de adsorção do dessecante e mesmo do material em estudo, tomou-se como relevante a realização de um ensaio, para se poder aferir da relação daquele factor ambiental com os valores medidos no decorrer da experiência. Simultaneamente, este ensaio serviu para se verificar o desempenho da instalação para o método do copo seco.

Esta experiência preliminar foi realizada nas mesmas condições e com os mesmos meios utilizados posteriormente no ensaio de difusão pelo método do copo seco. Foram colocadas no interior da câmara de teste ambientalmente controlada, duas amostras (uma de carvão activado, $\approx 1,04$ g, e outra de Tenax, $\approx 0,31$ g) dentro de recipientes de material inerte, abertos. O controlo de massa destas amostras, no decorrer deste teste, permite, agora, apresentar os seguintes dados:

Gráfico 4.1. Variação de massa do Carvão Activado ($m = 1,04$ g) com a humidade

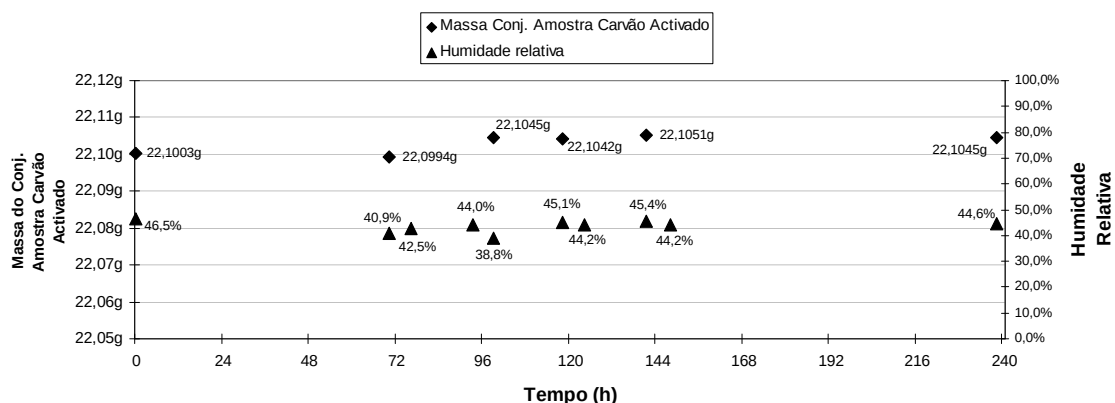
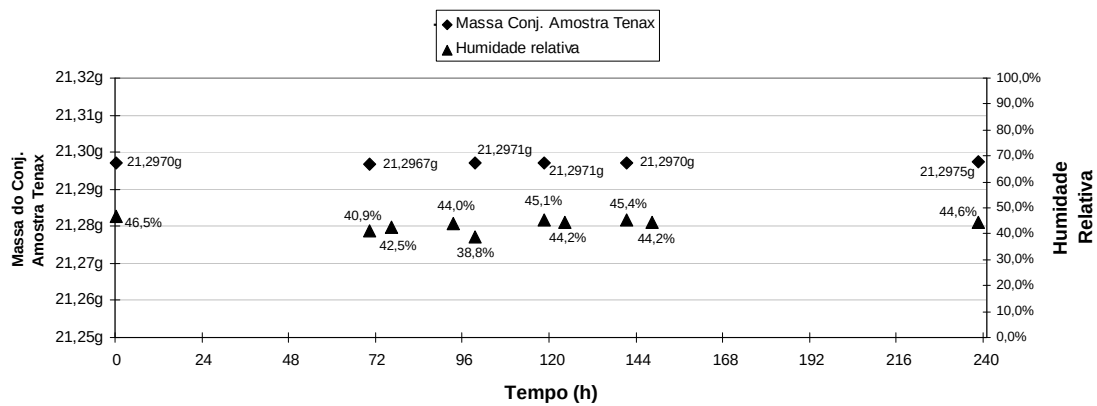


Gráfico 4.2. Variação de massa do Tenax ($m = 0,31$ g) com a humidade

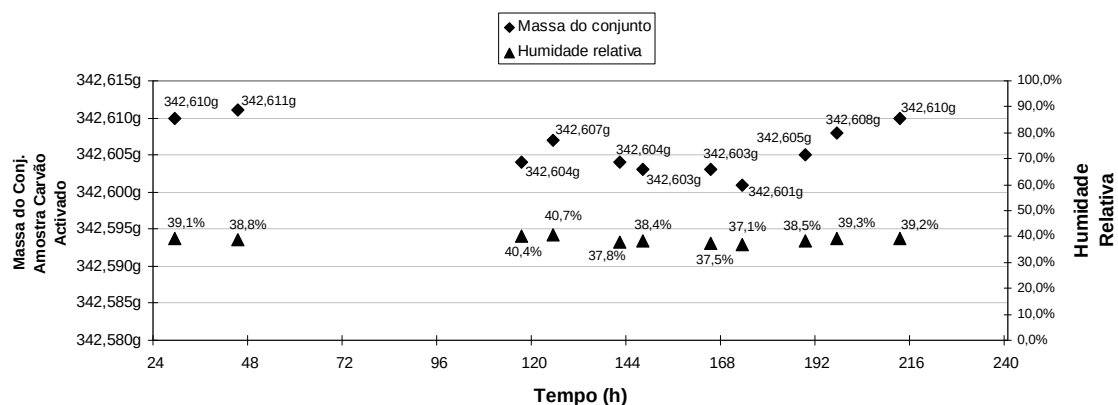


A análise dos dados figurados nos gráficos acima apresentados não revela, por si mesma, uma relação de influência directa entre a variação da massa de COV e a variação da humidade, não podendo, no entanto, ser daqui retirada a conclusão de que não existe essa influência. Pode-se, sim, anotar que para a gama de valores em jogo (variação de humidade relativa reduzida e quantidade dos adsorventes diminuta) a influência da humidade na massa dos adsorventes testados não é significativa. Nota-se, ainda assim, uma tendência da curva de massa dos adsorventes em seguir, ainda que com algum atraso, a curva da humidade relativa, em resposta à variação desta.

Consegue-se aferir, dos valores retirados dos gráficos, que a influência da humidade é mais expressiva para o Carvão Activado do que para o Tenax, confirmando o que tinha sido já referido no ponto 3.2., de que o Tenax é um composto hidrofóbico.

Foi, ainda, levada a cabo outra experiência segundo os mesmos princípios e nas mesmas condições da anteriormente relatada, mas com uma quantidade superior de adsorvente, $\approx 4,62$ g, figurada no Gráfico seguinte:

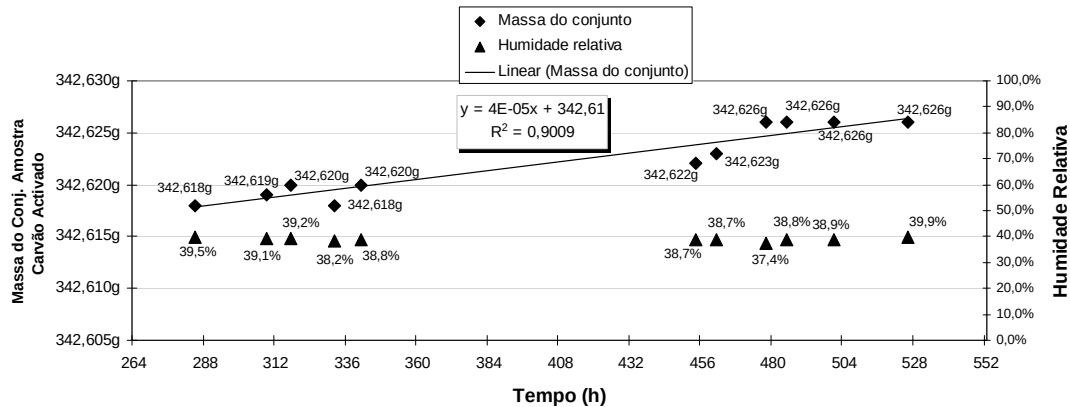
Gráfico 4.3. Variação de massa do Carvão Activado ($m = 4,62$ g) com a humidade



Agora, pela análise evolutiva deste gráfico, consegue-se ter uma percepção da influência da humidade na massa do adsorvente, percebendo-se um certo acompanhamento da curva da massa do Carvão Activado com a curva da humidade relativa, o que responde à já prenunciada influência deste parâmetro ambiental.

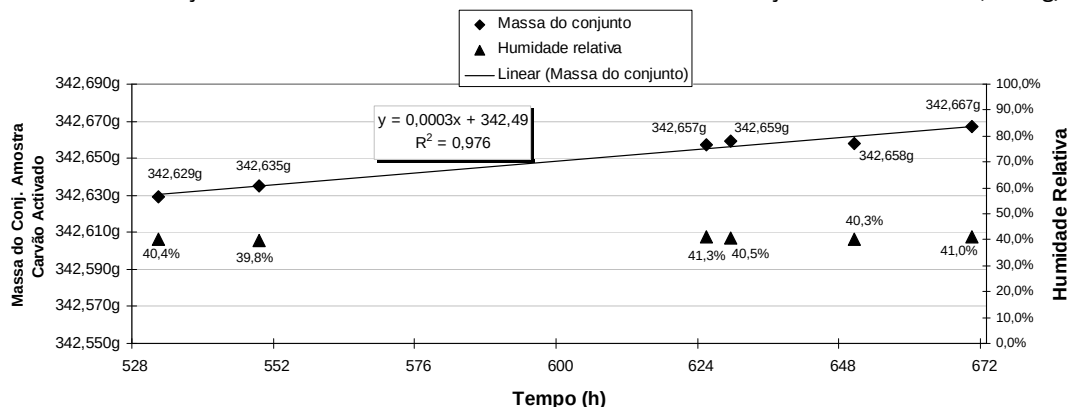
Nesta mesma experiência foi analisada, em sequência, a apetência do Carvão Activado para adsorver o COV (Xileno) presente numa determinada concentração, através da variação de massa do adsorvente. Considerando-se que o adsorvente, após o primeiro ensaio, já se encontrava estabilizado nas condições de teste, inseriu-se um recipiente com Xileno no interior da câmara que conferiu ao ar interior uma concentração de $5,29 \text{ mg/m}^3$ de Xileno (cálculo realizado no final do ensaio). O Gráfico 4.4. mostra a variação de massa do adsorvente, ao longo de determinado tempo, quando submetido à referida concentração de Xileno.

Gráfico 4.4. Variação de massa do Carvão Activado com uma concentração de Xileno de $5,29 \text{ mg/m}^3$



A variação de massa (aumento) observada deve-se à adsorção do Xileno pelo Carvão Activado, tendo sido, no entanto, uma resposta muito lenta e de pouca amplitude. De forma a poder-se observar uma resposta mais rápida, através de um aumento acentuado da massa do Carvão Activado, aumentou-se a abertura do recipiente contendo Xileno, o que elevou a concentração deste no ar para $38,04 \text{ mg/m}^3$. O resultado desta acção é revelado no Gráfico 4.5., para os mesmos critérios da análise anterior.

Gráfico 4.5. Variação de massa do Carvão Activado com uma concentração de Xileno de $38,04 \text{ mg/m}^3$



Os dados deste último gráfico confirmam que um aumento da concentração de COV conduz a um aumento da sua massa adsorvida pelo elemento adsorvente, num espaço de tempo mais reduzido.

As concentrações usadas são, no entanto, muito superiores às existentes em espaços interiores, realçando que, metodologias que se baseiam no controlo da massa adsorvida, são geralmente de realização experimental muito longa.

4.2. Determinação do Coeficiente de Difusão

Neste capítulo são apresentados os resultados dos testes efectuados *in situ* segundo os métodos aqui apontados. Os princípios e leis que estão subjacentes aos cálculos para a determinação dos coeficientes de difusão foram anteriormente abordados nos respectivos capítulos.

Para simplificação na redacção do texto considera-se que massa do conjunto representa a massa conjunta dos elementos (amostra de material, adsorvente, copo, respectivos elementos de aperto e apoio, e massa de COV/humidade).

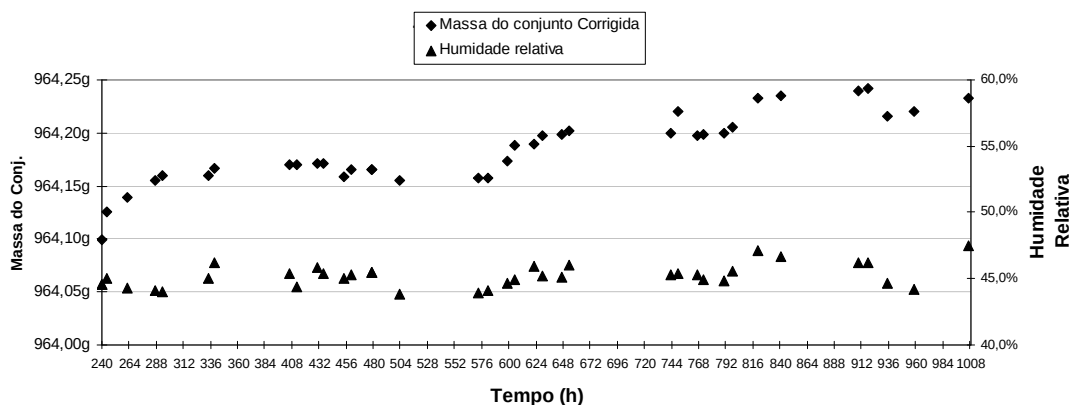
Nos gráficos que apresentam a evolução da massa do conjunto, optou-se por representa-la graficamente pelo seu valor registado (total) e não o diferencial (começando em zero), com o objectivo de permitir perceber as gamas mássicas em jogo na medição, visto a amostra de material também adsorver COV e humidade.

4.2.1. Método do Copo Seco

Tendo sido este o método escolhido para determinar o coeficiente de difusão do Xileno no aglomerado de cortiça sem revestimento, divulgam-se, seguidamente, os resultados obtidos em dois ensaios independentes.

Para o primeiro ensaio, que cumpriu com as metodologias discriminadas no ponto 3.3., tendo-se usado o Carvão Activado como material adsorvente e Xileno como COV ($C = 0,04668 \text{ g/m}^3$), os dados obtidos por pesagem periódica da massa do conjunto, estão representados no Gráfico 4.6., assim como a variação da humidade relativa no interior da câmara de teste:

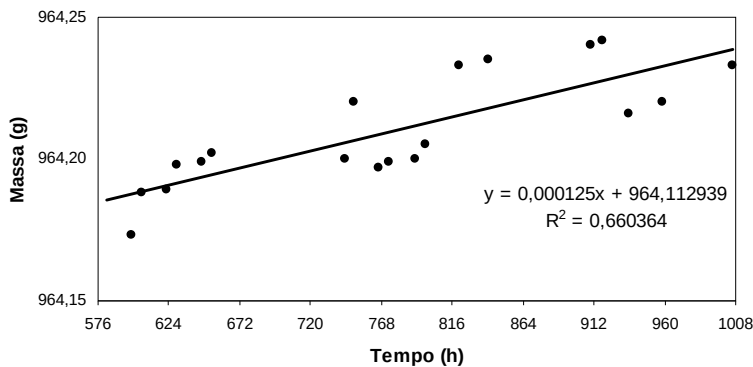
Gráfico 4.6. Variação de massa do conjunto e da humidade relativa, sendo a amostra aglomerado de cortiça sem revestimento e tendo como composto adsorvente o Carvão Activado



Da análise a este gráfico consegue-se perceber um certo acompanhamento da curva representativa da massa do conjunto, relativamente à curva da humidade relativa.

Para o cálculo do coeficiente de difusão é necessário conhecer o caudal de COV adsorvido pelo dessecante, que é obtido pelo declive da recta de tendência, na fase em que o sistema se considera estar em regime permanente. No Gráfico 4.7. é apresentada essa recta de tendência, tendo sido escolhido um intervalo de tempo [598,50 h ; 1006,50 h] onde se considera haver esse tipo de regime.

Gráfico 4.7. Variação de massa do conjunto em regime permanente, tendo como composto adsorvente o Carvão Activado



Os valores da massa, representados nos gráficos anteriores, são resultado de uma correcção aos valores registados da balança. Essa correcção resume-se a considerar a contribuição da variação do peso de uma *massa padrão* (registro=1000 g; medida=998,243 g), ao longo do ensaio, no peso registado do conjunto, e teve como objectivo a minimização do erro introduzido pela balança.

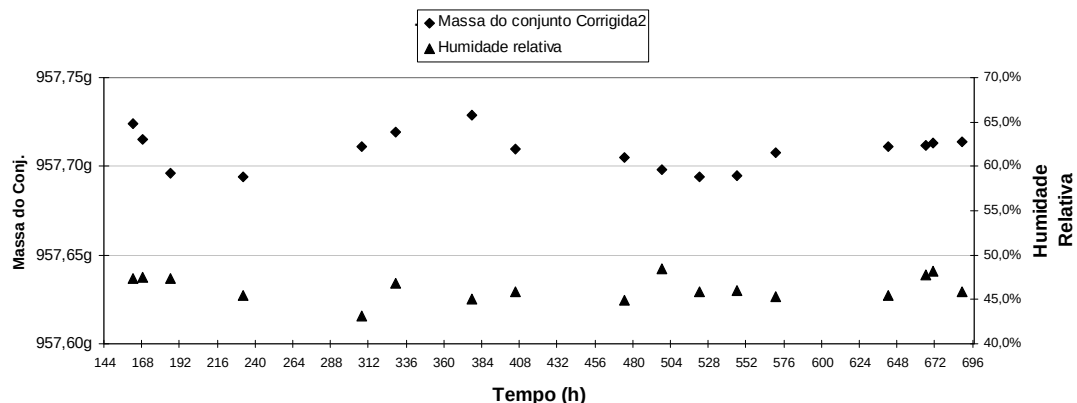
Dos valores do gráfico anterior, através do declive da recta, calcula-se o valor do caudal de COV adsorvido pelo Carvão Activado, e por consequência, salvo algumas considerações assumidas, representa o caudal difundido através da amostra de aglomerado de cortiça sem revestimento. Na Tabela 4.1., estão indicados os valores dos elementos necessários para o cálculo do Coeficiente de Difusão resultante deste ensaio.

Tabela 4.1. Valores para o cálculo do Coeficiente de Difusão, tendo como adsorvente o Carvão Activado

$C_{(\text{Xileno})}$ (g/m ³)	0,04668	Concentração do Xileno no ar da câmara
L (m)	0,00185	Espessura da amostra de aglomerado de cortiça
A (m ²)	0,019736	Área da amostra de aglomerado de cortiça
$\dot{m}$ (g/h)	0,000125	Caudal mássico do Xileno
D (m ² /h) x10 ⁶	251	Coeficiente de Difusão do Xileno através do aglomerado de cortiça sem revestimento

Para o segundo ensaio, que seguiu a mesma metodologia do primeiro, usou-se o Tenax como material adsorvente e Xileno como COV ($C = 0,04574$ g/m³), sendo os dados obtidos por pesagem periódica da massa do conjunto os representados no Gráfico 4.8., assim como a variação da humidade relativa no interior da câmara de teste:

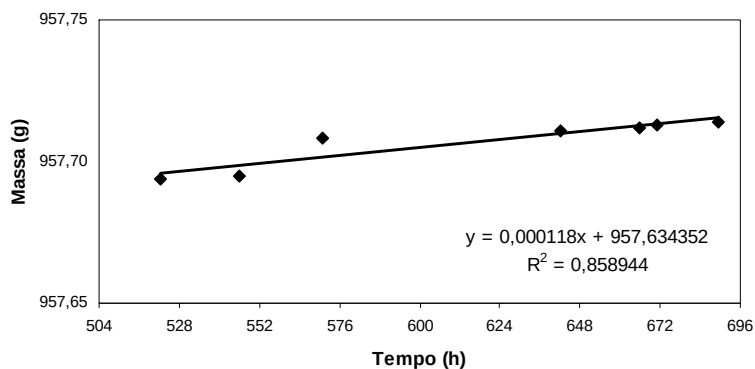
Gráfico 4.8. Variação de massa do conjunto e da humidade relativa, sendo a amostra aglomerado de cortiça sem revestimento e tendo como composto adsorvente o Tenax



Da leitura deste gráfico verifica-se uma influência mais reduzida da humidade, percebendo-se uma ligeira resposta, em atraso, da curva da massa em relação à curva da humidade relativa.

No mesmo alinhamento da experiência anterior com carvão activado, apresenta-se no Gráfico 4.9. a recta de tendência para a evolução da massa do conjunto com Tenax, [522,33 h ; 689,50 h].

Gráfico 4.9. Variação de massa do conjunto em regime permanente, tendo como composto adsorvente o Tenax



Também para este ensaio, os valores da massa, representados no gráfico acima, são resultado de correcções. Neste caso, são sujeitos a duas correcções, sendo a primeira no mesmo alinhamento da realizada para o ensaio anterior, relacionada com o erro da balança. Uma segunda correcção é materializada sobre o valor da primeira, na perspectiva de limitar a flutuação da massa pelo efeito da humidade. A segunda correcção passa, então, por considerar a contribuição da variação de peso de uma amostra de material (aglomerado de cortiça sem revestimento), que faz de prova, ao longo do ensaio, no peso herdado da correcção anterior.

Dos valores do gráfico anterior chega-se então ao valor do caudal de COV adsorvido pelo Tenax, e respectivo caudal difundido através da amostra de aglomerado de cortiça sem revestimento. Na Tabela 4.2., estão indicados os valores dos elementos necessários para o cálculo do Coeficiente de Difusão resultante deste segundo ensaio.

Tabela 4.2. Valores para o cálculo do Coeficiente de Difusão, tendo como composto adsorvente o Tenax

$C_{(Xileno)} (g/m^3)$	0,04574	Concentração do Xileno no ar da câmara
$L (m)$	0,00185	Espessura da amostra de aglomerado de cortiça
$A (m^2)$	0,019736	Área da amostra de aglomerado de cortiça
$\dot{m} (g/h)$	0,000118	Caudal mássico do Xileno
$D (m^2/h) \times 10^6$	241	Coeficiente de Difusão do Xileno através do aglomerado de cortiça sem revestimento

4.2.2. Método do Copo Seco modificado (Tubos de Tenax)

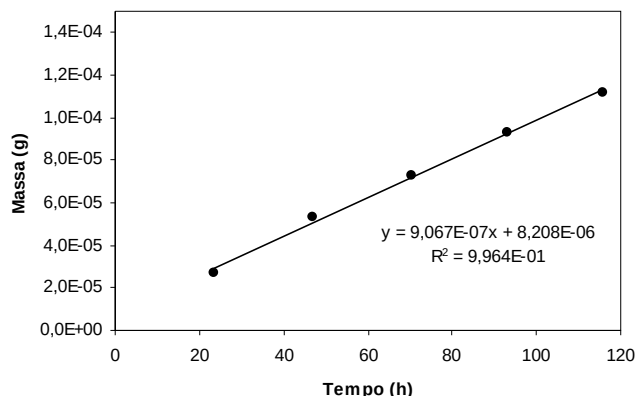
Sendo este método uma derivação do método do Copo Seco, utilizaram-se os mesmos equipamentos e garantiram-se condições semelhantes às anteriormente utilizadas. O conceito subjacente à aquisição de dados segundo este método, por amostragem passiva, determina a utilização de tubos de Tenax, neste caso cinco em simultâneo. Foram, então, feitas recolhas de Xileno através desses tubos, sendo a massa acumulada nos vários tubos a massa difundida através da amostra de aglomerado de cortiça sem revestimento. Essa massa, adsorvida pelo Tenax, foi posteriormente analisada no cromatógrafo, Tabela 4.3. (cinco amostragens de cinco tubos cada), sendo o caudal mássico de COV adsorvido obtido por regressão linear da acumulação dessa massa recolhida ao longo do tempo.

Tabela 4.3. Massa recolhida nos tubos de Tenax TA, pelo método do Copo Seco Modificado

Amostragens	Tempo (h)	Massa (g) <i>m-Xileno</i>
1	23,5	$2,711 \times 10^{-5}$
2	23,5	$2,618 \times 10^{-5}$
3	23,5	$1,954 \times 10^{-5}$
4	22,5	$2,053 \times 10^{-5}$
5	23	$1,84 \times 10^{-5}$

O Gráfico 4.10. apresenta a acumulação de massa do m-Xileno de várias amostragens ao longo do tempo ($m_{1amostragem} = \sum_{tubo=1}^5 m_{tubo}$), sendo o ganho de massa observado a quantidade de COV que atravessou o aglomerado de cortiça.

Gráfico 4.10. Acumulação de massa do m-Xileno ao longo do tempo



O valor do coeficiente de difusão, Tabela 4.4., foi obtido recorrendo à Equação 2.33., tendo a concentração de Xileno o valor de 10,41 mg/m³.

Tabela 4.4. Coeficiente de difusão pelo método do Copo Seco Modificado

Material	Coeficiente de Difusão (x10 ⁶ m ² /h)
	<i>m-Xileno</i>
Aglomerado de cortiça sem revestimento	119

4.3. Comparação e discussão de resultados

Depois de uma investigação cuidada a alguma literatura relacionada com as temáticas da Qualidade do Ar Interior (QAI) e dos fenómenos de Sorção e Difusão de COVs em materiais de construção, e da realização de experiências no campo da difusividade, deve ser feita uma síntese do conhecimento adquirido que, por análise comparativa entre os resultados obtidos para os diferentes métodos aqui tratados, clarifique das possíveis convergências ou divergências entre os valores obtidos por esses métodos.

Na Tabela 4.5., são apresentados os valores dos coeficientes de difusão obtidos por ensaios *in situ*, segundo os métodos aí incluídos.

Tabela 4.5. Coeficientes de difusão obtidos pelos métodos executados *in situ*

Material de construção	Coeficiente de Difusão (x10 ⁶ m ² /h) - Xileno		
	Copo seco		Copo seco modificado
	Carvão Activado	Tenax	Tubos de Tenax
Aglomerado de cortiça sem revestimento	251	241	119

Da análise a estes resultados, dos quais os do método do copo seco podem potencialmente estar associados a erros elevados, verifica-se uma proximidade significativa para os valores representativos do método do Copo Seco, ficando o valor obtido pelo método do Copo Seco Modificado um pouco abaixo dos valores anteriormente mencionados.

No intuito de comparar os valores do coeficiente de difusão no aglomerado de cortiça sem revestimento, efectuados neste laboratório em vários trabalhos de investigação, apresentam-se na Tabela 4.6. esses valores obtidos por métodos de ensaio diferentes.

Tabela 4.6. Comparação dos valores dos Coeficientes de difusão obtidos por diferentes métodos executados in situ

Material de construção	Coeficiente de Difusão ($\times 10^6 \text{ m}^2/\text{h}$) - Xileno				
	Copo húmido [38]	Copo seco		Copo seco modificado	
		Carvão Activado	Tenax	1 Tubo de Tenax [38]	5 Tubos de Tenax
Aglomerado de cortiça sem revestimento	611	251	241	2	119
Concentração usada (C) (g/m^3)	45,5	0,047	0,046	0,005	0,010

Nesta tabela observa-se que o método do copo húmido é o que apresenta um valor de coeficiente de difusão maior, o que pode ser explicado pelo uso de concentrações elevadas (de saturação). O valor obtido pelo método do copo seco modificado para 1 tubo de Tenax mostra-se insatisfatoriamente baixo, havendo, certamente, fenómenos em jogo que explicam esse resultado, e que são apontados nas conclusões desta dissertação.

Na tabela 4.7. pretende-se mostrar em que ordem de valores se têm obtido os coeficientes de difusão para vários pares COV/material, segundo vários métodos experimentais.

Tabela 4.7. Comparação dos valores dos Coeficientes de difusão obtidos por diversos métodos [38]

Material de construção	Coeficiente de Difusão ($\times 10^6 \text{ m}^2/\text{h}$)						
	Ciclohexano		Octano		Xileno		
	Copo húmido	Copo seco modificado	Copo húmido	Copo seco modificado	Copo húmido	Copo seco	Copo seco modificado
Aglomerado de cortiça sem revestimento	1143	15	665	4	611	Carvão 251 Tenax 241	1 Tubo 2 5 Tubos 119
Aglomerado de cortiça envernizado	193	50	127	7,4	75	-	4,2
Aglomerado de cortiça com PVC	65	14,4	49	4,1	39	-	4,7
Gesso cartonado	4660	63	2011	9	2392	-	13
PVC	11	1,4	10	0,5	21	-	0,5

Ao longo desta dissertação têm-se apontado como princípios orientadores na abordagem a esta temática a acção do par COV/material e do método utilizado, verificando-se claramente nesta tabela a grande disparidade de valores correspondentes a vários métodos e diferentes conjugações de COV/material. Constatase, assim, por comparação entre os métodos tabelados, que o método do copo húmido apresenta os maiores valores do coeficiente de difusão, pela razão já anteriormente salientada, sendo que, quanto mais porosos forem os materiais maior será o valor desse coeficiente. Há, ainda, factores que não sendo aprofundados nesta dissertação, explicam a relação entre o valor do coeficiente de difusão e as características do COV estudado.

5. Conclusões

O ponto de partida para a realização desta dissertação foi a necessidade de se obterem respostas que permitam validar resultados e respectivos métodos experimentais. Com esse propósito, foi efectuada uma pesquisa a bibliografia relevante para a temática em assunto, que, em particular para os coeficientes de difusão, apresenta uma dispersão considerável dos resultados obtidos por diversos autores. Essa dispersão, que pode chegar a várias centenas percentuais para o mesmo método [39], tem como principais factores de incidência as incertezas associadas às medições, a heterogeneidade dos materiais, a acção de grandezas de influência, como a humidade relativa do ar, a natureza dos próprios métodos e as condições de teste, especificamente os níveis de concentração utilizados. Dependendo do método utilizado e de necessidades particulares na obtenção de resultados, as concentrações de COVs podem variar entre valores próximos da saturação (método do copo húmido) e valores consideravelmente baixos (método do copo seco), próximos dos encontrados em ambientes interiores.

Os testes laboratoriais levados a cabo no âmbito desta dissertação tiveram como objectivo principal a obtenção de resultados do coeficiente de difusão para o par COV/material, que permitisse compara-los com outros resultados apresentados por diferentes autores para pares COV/material diversos e através dos diferentes métodos. Realizaram-se experiências pelo método do Copo Seco e Copo Seco Modificado, no estudo do coeficiente de difusão para o par *aglomerado de cortiça sem revestimento / m-Xileno*.

Os testes realizados pelo método do Copo Seco revelaram-se pouco credíveis para a obtenção de resultados do coeficiente de difusão, percebendo-se, na evolução dos dados, o efeito da humidade, o que é corroborado pelas conclusões de outros investigadores. Foram realizadas duas experiências utilizando dessecantes diferentes (na primeira carvão activado, na segunda Tenax), concorrendo ambas para a conclusão anteriormente apresentada, ainda que haja dados na literatura que indiquem que o Tenax apresenta pouca afinidade com a humidade. Poderá ser, então, a contribuição da humidade na amostra de material a justificar o resultado. Este método apresentou-se temporalmente extenso até que se conseguisse obter dados representativos do regime permanente, situação que se agrava muito com a diminuição da concentração de COV, que conduz a baixos gradientes, na tentativa de simular concentrações encontradas em ambientes interiores. Esta diminuição de COV revela-se, também, desfavorável na obtenção de dados para o cálculo do coeficiente de difusão pois, quanto menor a concentração de COV, maior é a contribuição da humidade para a massa do conjunto material/adsorvente. Mesmo havendo alguma desconfiança na qualidade dos resultados obtidos por este método, pode-se verificar que os valores dos coeficientes de difusão foram muito semelhantes para as duas experiências (1 - com carvão activado; 2 - Tenax).

Em virtude das referidas dificuldades na obtenção de dados credíveis na realização das experiências pelo método anterior, avançou-se para o método do Copo Seco Modificado, que é uma variante daquele, com recurso a amostragem passiva, não sendo o processo de análise de compostos (análise cromatográfica) influenciado pela

humidade. Esta experiência permitiu comparar os valores obtidos por este método (apresentando 5 pontos de recolha) com os já existentes de um trabalho de investigação anterior (apresentando só 1 ponto de recolha) [38], para o mesmo par COV/material. O resultado obtido mostra uma disparidade entre o valor do coeficiente de difusão calculado com um tubo de recolha ou com cinco tubos em simultâneo, apresentando um valor significativamente superior para esta última abordagem. Parece ser legítimo apontar como possíveis explicações o facto de:

- o Sendo a área de transferência do tubo de recolha muito reduzida comparada com a da amostra do material (condição agravada no caso da utilização de um só tubo), podem ocorrer situações de heterogeneidade na distribuição da concentração no interior do copo, não sendo a massa de COV adsorvida nos tubos representativa da massa realmente difundida através do material;
- o Na análise à evolução da massa das várias amostragens, esta pode responder de forma não linear, por possível saturação do adsorvente nos tubos (caso agravado na utilização de um só tubo);
- o Nos testes efectuados agora (com 5 tubos) foi testado um só COV (m-Xileno), enquanto que nos testes efectuados na experiência anterior (com 1 tubo) foi utilizada uma mistura de três COVs (m-Xileno, Octano e Ciclohexano), tendo sido realizada uma análise aos compostos adsorvidos nos tubos de Tenax por cromatografia gasosa. Há a dúvida se, na utilização de misturas, poderá haver uma competição das moléculas dos diferentes compostos pela ocupação dos espaços de adsorção, ficando uns em situação desfavorável relativamente aos outros, no seu potencial para serem adsorvidos, em simultâneo, no dessecante.

Pode-se, ainda, verificar que o valor do coeficiente de difusão obtido por este método é inferior ao calculado para o método do copo seco. Em trabalho anterior [38], foi concluído que os resultados obtidos por este método (com 1 ponto de recolha) se enquadravam na gama de valores obtidos por métodos diferentes, encontrados em literatura relacionada, para concentrações semelhantes.

Em resumo, são tantas as variáveis presentes na abordagem a estes assuntos, havendo, para algumas delas, um conhecimento muito incipiente da sua contribuição, e para outras, dificuldade em controlá-las, e tantas as incertezas associadas aos resultados obtidos, que se perspectiva árduo o trabalho futuro no enalço das respostas que possam permitir interpretar a realidade dos factos.

Sendo que, o trabalho realizado no âmbito desta dissertação, não permitiu conferir a qualquer metodologia um carácter de modelo padrão, cientificamente comprovado, para o cálculo do coeficiente de difusão de COVs em materiais de construção, sugere-se que sejam tomados em linha de conta os resultados e conclusões obtidos pelos diversos investigadores desta temática, recomendando-se futuros trabalhos nas seguintes abordagens:

- o Mais do que realizar experiências para novos materiais e COVs, apresenta-se mais pertinente considerar a hipótese de usar os mesmos pares COV/material em métodos para os quais ainda não existam valores

validados, e até mesmo a repetição de algumas experiências apresentadas na literatura, tentando uniformizar processos de ensaio;

- o Potenciar o melhor conhecimento do método do Copo Seco Modificado com a realização de testes usando materiais e COVs já estudados, fazendo uma análise comparativa dos valores;
- o Desenvolver estudos idênticos para misturas de compostos, tentando perceber quais as implicações;
- o Conferir uma análise crítica relativamente à influência da concentração de COV no valor do coeficiente de difusão;
- o Realizar investigação que permita responder às questões da influência da humidade na difusão e, por consequência, na adsorção.

6. Bibliografia

- [1] Guindeira, M. *“Determinação experimental dos coeficientes de adsorção e difusão de COVs em materiais de construção”*. Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2003.
- [2] U.S. EPA. 1994. *EPA health effects notebook for hazardous air pollutants–draft*. Air Risk Information Support Center, Office of Air Quality Planning and Standards, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. EPA-452/D-95-00. U.S. EPA Air Toxics web site: <http://www.epa.gov/ttn/atw/>.
- [3] Bluysen, P.M., de Oliveira Fernandes, E., Groes, L., Clausen, G., Fanger, P.O., Valborn, O., Bernhard, C.A and Roulet, C.A. (1996). “European indoor air quality audit project in 56 office buildings”. *Indoor Air*, 6, 221-238.
- [4] ECOQAI/QAIRAM - <http://www.uma.pt/qai/dicionario.pdf>; 08/2009.
- [5] ANSI/ASHRAE Standard 62.1 – 2007.
- [6] Souto, J. *“Impacto dos filtros na qualidade do ar interior”*, Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 1999.
- [7] Salthammer, T. 1997. “Emission of volatile organic compounds from furniture coatings”. *IndoorAir* 7: 189-197.
- [8] 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.
- [9] Silva, Gabriela V., *“Estudo de Emissões de COVs por Materiais Usados em Interiores de Edifícios”*, Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2000.
- [10] Colombo, A., M. DeBortoli, E. Pecchio, H. Schauenburg. H. Schlitt, and H. Vissers. 1990. “Chamber testing of organic emissions from building and furnishing materials”. *The Science of the Total Environment*, 91;237-249.
- [11] Anabela Martins, Auditorias Ambientais - Parâmetros Físicos e Químicos, Seminário: *“Qualidade do Ar Interior – novas problemáticas, novas políticas, novas práticas”*, 2009.
- [12] Hansson, Peter (2003). *“The Sink-Effect in Indoor Materials: Mathematical Modelling and Experimental Studies”*. Tese Doutoramento, Centre for Built Environment KTH, Royal Institute of Technology Sweden, 2003.
- [13] Eduardo de Oliveira Fernandes, Melhoria de Produtos – Perspectiva Institucional, Seminário: *“Qualidade do Ar Interior – novas problemáticas, novas políticas, novas práticas”*, 2009.
- [14] World Health Organization. European Commission, Joint Research Centre-Environment Institute, 2000.
- [15] Holland et al., 1970.
- [16] <http://www.lqai.com/>, 08/2009.
- [17] Feng, Li., *“Developing mass transfer based model for predicting VOCs emission from building materials”* Tese de Doutoramento, Department of Building Services Engineering, Hong Kong, 2006.
- [18] União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), do inglês International Union of Pure and Applied Chemistry.

- [19] Martins A., *“Fenómenos de transporte em meios porosos”*, Tese de Doutoramento. FEUP, Porto, 2006.
- [20] 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.
- [21] Shah JJ and Singh HB. 1988. “Distribution of volatile organic chemicals in outdoor and indoor air”. *Environ. Sci. Technol.* 22: 1381-1388.
- [22] INCM – DRE. 2006. Decreto-Lei n.º 78/2006, de 4 de Abril. Diário da República, Série 1 A – n.º 67 - de 4 de Abril, Portugal. Disponível: www.dre.pt.
- [23] Etimologia “sorption”, 1909, in Dicionário Houaiss da Língua Portuguesa – Círculo de Leitores.
- [24] Atkins, 1994.
- [25] Atkins, P. W., *Physical Chemistry*. Oxford University Press, 5ª ed., Oxford, 1994.
- [26] Silva J.A.C. *Separation of n/iso-Paraffins by Adsorption Process* Tese de Doutoramento FEUP 1998.
- [27] Crank, J., 1975. *“The Mathematics of Diffusion”*. Oxford University Press. Oxford, 1975.
- [28] Cremasco, M. A. *“Fundamentos de Transferência de Massa”*. Editora Unicamp, 2002.
- [29] Farajollahi, Yashar., *“An experimental investigation on the indoor environmental conditions on diffusion coefficient of Vocs in building materials”*. Tese de Doutoramento, Department Building, Civil and Engineering, Montreal, Canadá, 2007.
- [30] Ruthven, Douglas M. *“Principles of adsorption and adsorption process”*. University of New Brunswick, Fredericton. John Wiley & Sons 1984.
- [31] CASTILLO GIMENO, J. L. y GARCÍA YBARRA, P. L.: *Introducción a la Termodinámica Estadística mediante problemas*. Editado por la UNED, octubre 2000.
- [32] ASHRAE (1997), ASHRAE Handbook of Fundamentals, Atlanta, GA, American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers.
- [33] Zogzas, N.P., Z.B. Maroulis, D.M. Kouris, *Moisture Diffusivity – Methods of Experimental Determination*, *Drying Technology*, 12(3), 483-515, 1994.
- [34] Gustafsson, 1992.
- [35] Cox, S., Zhao, D. and Little, J. “Measuring partition and diffusion coefficients for volatile organic compounds in vinyl flooring”, *Atmospheric Environment*, 2001, 35, 3823– 3830.
- [36] Meininghaus R., Uhde E., 2002. “Diffusion studies of VOC mixtures in a building material”, *Indoor Air*, 12, 215-222.
- [37] V. P. de Freitas e P. Pinto; Nota de Informação Técnica – NIT • 002 – LFC 1998, “Permeabilidade ao Vapor de Materiais de Construção – Condensações Internas”, LFC – FEUP, 1998.
- [38] Gonçalves, José Joaquim Poças, *Difusão de Compostos Orgânicos Voláteis em Materiais de Construção. Influência da Microestrutura*, Tese de Mestrado Universidade do Minho, 2009.

- [39] Haghighat, F., Lee, C.-S., and Ghaly, W. S., “*Measurement of diffusion coefficients of VOCs for building materials: review and development of a calculation procedure*”. *Indoor Air*, 2002; 12: 81–91.
- [40] ASTM E96, 1995. “*Standard test method for water vapour transmission of materials*”. Annual Books of ASTM Standards, p. 785-792.
- [41] Blondeau *et al*, P., Tiffonnet, A. L., Damian, A., Amiri, O. and Molina, J. L. “*Assessment of contaminant diffusivities in building materials from porosimetry tests*”. *Indoor Air*, 2003, 13 (3), 302-310.
- [42] Bodalal, A., Zhang, J.S. and Plett, E.G. “*A method for measuring internal diffusion and equilibrium partition coefficients of volatile organic compounds for building materials*”, *Building Environmental*, 2000, 35, 101–110.
- [43] Hansson, P., Stymne, H., “*VOC diffusion and absorption properties of indoor materials-consequences for indoor air quality*”, Proc. Healthy Buildings 2000.
- [44] Richard C., Neil C., Fardal J., Little J., Ying X. “*Determination of Sorption Parameters for 36 VOC/Material Combinations*”. Final Report. United States Environmental Protection Agency. 2006.
- [45] Carniglia S.C. (1986), Construction of the tortuosity factor from porosimetry, *Journal of Catalysis* Vol. 102, pp. 401–418.
- [46] Soares, José L., “*Desenvolvimento de Novos Adsorventes e Processos Híbridos em Reforma Catalítica por vapor de água*”. Tese de Doutorado, Centro Tecnológico em Engenharia Química, Florianópolis, 2003.
- [47] Ghaleri L., “*Amostragem passiva de benzeno presente na atmosfera*”, Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química, São Paulo, 2003.
- [48] Silva, Gabriela Ventura, *Estratégias para o Controlo da Qualidade do Ar Interior – Controlo na Fonte*, Seminário: “Qualidade do Ar Interior – novas problemáticas, novas políticas, novas práticas”, 2009.
- [49] Norma ISO 16000-9:2006. Indoor air - Part 9: Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing - Emission test chamber method.
- [50] 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.