

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

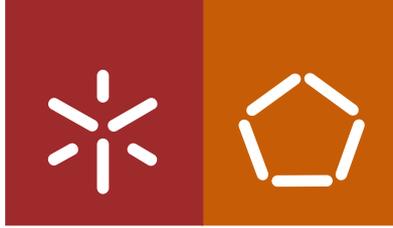
Stefano Mota Araújo

Revestimentos para Reduzir os Odores no Ambiente

Stefano Mota Araújo **Revestimentos para Reduzir os Odores no Ambiente**

UMinho | 2014

outubro de 2014



Universidade do Minho

Escola de Engenharia

Stefano Mota Araújo

Revestimentos para Reduzir os Odores no Ambiente

Dissertação de Mestrado
Mestrado Integrado em Engenharia Biológica
Ramo de Tecnologia Química e Alimentar

Trabalho efetuado sob a orientação do
Professor Doutor José António Teixeira
(Universidade do Minho)

e da
Engenheira Joana Monteiro
(CIN, Corporação Industrial do Norte)

outubro de 2014

Declaração RepositóriUM: Dissertação de Mestrado

Nome: Stefano Mota Araújo

Endereço eletrónico: stefano_mota73@hotmail.com **Telemóvel:** 913574501

N.º do Cartão de Cidadão: 13943456

Curso: Mestrado Integrado em Engenharia Biológica **Ano de Conclusão da Dissertação:** 2014

Área de Especialização: Ramo Tecnologia Química e Alimentar

Título da Dissertação /Tese

Título em Português: “Revestimentos para Reduzir os Odores no Ambiente”

Título em Inglês: “Coatings to Reduce the Odours in the Environment”

Orientadores: Professor Doutor José António Teixeira (Universidade do Minho)

Engenheira Joana Monteiro (CIN, Corporação Industrial do Norte)

Número de Unidades ECTS da Dissertação: 30 **Classificação em Valores (0 a 20):**

Declaro sob compromisso de honra que a tese de dissertação, agora entregue, corresponde à que foi aprovada pelo Júri.

Declaro que concedo, em suporte digital, um exemplar da minha tese de dissertação à biblioteca da Universidade do Minho e aos seus agentes para arquivar e tornar acessível, nas condições abaixo indicadas.

Declaro que a minha tese de dissertação seja colocada no repositório da Universidade do Minho, em suporte digital, com o seguinte estatuto (assinale um):

1. Disponibilização imediata do trabalho para acesso universal;
2. Disponibilização do trabalho para acesso exclusivo na Universidade do Minho, após o período de:
 1 ano; 2 anos ou 3 anos.
3. Disponibilização do trabalho de acordo com o Despacho RT-98/2010 c) (embargo # anos)

Universidade do Minho, Braga, ___/___/_____

Assinatura: _____

“O sucesso nasce do querer, da determinação e da persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

José Martiniano de Alencar

AGRADECIMENTOS

Gostaria de deixar presente nesta secção um sincero agradecimento a todos que, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho. Contudo, de entre todos, gostaria de destacar algumas pessoas, as quais despertaram uma maior motivação e impacto para a concretização deste projeto.

Ao Centro de I&D do Grupo CIN, na pessoa do Eng.º João Machado, por me ter concedido a oportunidade de desenvolver a minha dissertação de mestrado em ambiente empresarial/industrial e também por todo o apoio, acompanhamento e recursos disponibilizados.

À minha orientadora na CIN, a Eng.ª Joana Monteiro, pelo acompanhamento direto do meu trabalho, pelos conhecimentos partilhados, pela simpatia extrema, pelos sorrisos e boa disposição característica, pelas palavras sensatas e encorajadoras nos momentos de maior tensão, pela paciência e pela confiança depositada em mim e neste projeto, nunca medindo esforços ou tempo para que os objetivos traçados fossem atingidos.

À Eng.ª Filomena Braga, por toda orientação prestada, pela preocupação, apoio, acompanhamento, pelos conhecimentos partilhados, pela confiança depositada em mim e pelo entusiasmo e encorajamento demonstrado para que este projeto fosse um sucesso.

Ao meu orientador da Universidade do Minho, o Professor Doutor José António Teixeira, pela orientação, disponibilidade, cedência de reagentes e equipamentos, pelos conhecimentos partilhados, acompanhamento científico e pelo apoio e interesse prestado.

À Eng.ª Madalena Vieira, por todo o acompanhamento direto e tempo disponibilizado nos laboratórios do Centro de Engenharia Biológica (CEB) em Braga, pela paciência, simpatia, alegria característica, pelas palavras de incentivo nos momentos de maior preocupação e pelos conhecimentos partilhados. Ao Eng.º Eduardo Coelho pelo apoio e conhecimentos partilhados.

À Dr.ª Etelvina Veludo e à Eng.ª Fernanda Oliveira (Grupo CIN) por todo o acompanhamento, orientação, partilha de conhecimentos e colaboração prestada.

A todos os engenheiros e analistas presentes no Centro de I&D, nomeadamente à Cristiana Alves, Florisa Pereira, Joana Carvalho e ao Manuel Pereira, pelo apoio prestado, partilha de conhecimentos e pela boa disposição presente na equipa de laboratório.

A todos os professores da Universidade do Minho, em especial do departamento de Engenharia Biológica, o professor José Maria Oliveira, António Vicente, Armando Venâncio e Teresa Tavares e do departamento de Química, a professora Maria Gabriela Botelho, pelos conhecimentos partilhados e pelo suporte e preocupação demonstrada para a realização do projeto.

À Dr.^a Gabriela Ventura e investigadoras Susana Martins e Ana Ramos do Instituto de Engenharia Mecânica da Universidade do Porto, pela disponibilidade, apoio e pelos conhecimentos partilhados.

A todos os meus amigos, pertencentes aos grupos da universidade e do ensino secundário, pela fraternidade, apoio, companheirismo, união, entreaajuda, pelas experiências vividas, palavras sensatas e encorajadoras nos momentos mais difíceis durante estes longos anos de amizade.

Por último, mas não menos importantes, à minha mãe, ao meu irmão e à minha melhor amiga/namorada, pelo apoio incondicional, pela compreensão, pela paciência e escuta de todos os desabafos, pela preocupação e dedicação do meu bem-estar e, também por sempre acreditarem e confiarem no meu trabalho. Basicamente, por serem parte de mim e, sem eles, não teria conseguido alcançar os meus sonhos e objetivos.

A todos o meu sincero reconhecimento e gratidão.

RESUMO

A Organização Mundial de Saúde (OMS) reconheceu a poluição do ar interior como sendo o quarto problema ambiental mais crucial do planeta. Em ambientes interiores existem diversas fontes emissoras de odores como processos de combustão ou fumos emitidos durante a realização de cozinhados, fumo do cigarro e presença de animais de estimação que, por sua vez, perturbam a qualidade do ar. Deste modo, aliada também à maior exigência por parte dos consumidores na utilização de revestimentos, o presente trabalho teve como principal objetivo o desenvolvimento de tintas que permitam reduzir os odores presentes no ambiente interior e, por conseguinte, contribuam para a melhoria da sua qualidade. Complementarmente, o projeto teve também como objetivo implementar métodos experimentais que permitam avaliar o nível de captação dos odores.

Entre os vários compostos químicos associados às fontes emissoras de odores, os compostos orgânicos voláteis (COV) constituem os principais poluentes químicos, onde o formaldeído e o acetaldeído se destacam como os mais nocivos para a saúde humana.

Os revestimentos estudados foram reproduzidos com material não captador (Resina A) e com diferentes materiais captadores de odores (Resina B, C e D), incorporados nas mesmas proporções na formulação dos revestimentos. De seguida, os mesmos foram submetidos a ensaios de captação dos compostos químicos associados aos odores, sendo a capacidade de captação quantificada através do método do exsicador (JIS A 1460:2001) com os COV determinados por espectrofotometria e pelo método adaptado de ensaio interno em *vials* e em *serum bottles* por cromatografia gasosa (GC) com detetor de ionização de chama (FID). Para cada material testado foi estudada a influência do tempo de secagem da película de tinta na capacidade de captação.

No que diz respeito ao método do exsicador, a Resina C incorporada na tinta foi o material que apresentou maior capacidade de captação dos compostos químicos associados aos odores. No caso do método adaptado de ensaio interno, as tintas reproduzidas com as Resinas C e D foram as que apresentaram maior capacidade de captação. Por outro lado, tendo em conta o composto analisado e o tempo de secagem das películas de tinta, constatou-se, na maior parte dos ensaios, que os revestimentos apresentaram um maior poder de captação para o composto formaldeído e para películas com um maior tempo de secagem.

Assim, concluiu-se que a tinta reproduzida com a Resina C constitui o revestimento com maior potencial para reduzir os odores em ambientes interiores, apresentando boas características de resistência e aplicabilidade (apesar da formulação não se encontrar totalmente otimizada).

Palavras-chave: materiais captadores, qualidade do ar interior, formaldeído, acetaldeído.

ABSTRACT

The World Health Organization (WHO) has recognized indoor air pollution as the fourth most critical environmental problem in the world. In indoor environments there are several odour emission sources, such as combustion processes or cooking activities, cigarette smoke and presence of domestic animals, which harm the quality of indoor air. Thus, also allied to greater demand from consumers in the use of coatings, this study had as the main objective the development of paints that allow reducing odours present in indoor environment, thereby making it healthier and cleaner. Furthermore, the project also had as objective the implementation of experimental methods to assess the level of reduction capacity.

Among the various chemicals associated with the sources of odours, VOCs are the main pollutants, where formaldehyde and acetaldehyde stand out as the most harmful to human health.

The paints studied were reproduced with a material without odour removal ability (Resin A) and with different odour scavengers (Resin B, C and D), incorporated in the same amounts. Then, they were tested in terms of decreasing the chemical compounds associated with odours and, subsequently, the reduction capacity was quantified by the desiccator method (JIS A 1460: 2001) per spectrophotometry and by adapted method of internal assay in vials and serum bottles per gas chromatography (GC) with flame ionization detector (FID). For each type of scavenger was studied the influence of the drying time of the paint film.

Regarding to the desiccator method, the resin C incorporated in the paint was the material that showed a higher reduction capacity of chemical compounds related to odour. In the case of the adapted method of internal assay, the paints reproduced with the resins C and D showed the highest reduction capacity. Moreover, taking into account the drying time of the paint film and the analysed chemical compound, it was observed, for most assays, that the coatings had a greater potential to reduce chemical compounds for films with a longer drying time and for formaldehyde compound.

In summary, it was concluded that the paint reproduced with the resin C shows the greatest potential for lowering the odours present in indoor environments, presenting good characteristics of resistance and applicability (although the formulation is not yet fully optimized).

Keywords: scavengers, indoor air quality, formaldehyde, acetaldehyde.

NOTAÇÃO E GLOSSÁRIO

$C_{\text{CH}_2\text{O}}$	Concentração de Formaldeído	mg/L
$C_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}$	Concentração de Acetaldeído	$\mu\text{g}/\text{mL}$
CPV	Concentração Volumétrica de Pigmentos	%
$CCPV$	Concentração Crítica em Volume de Pigmentos	%
$Massa_{\text{captada}}$	Massa de composto captada	mg
<i>Fração de captação</i>	Fração de captação de composto	%
<i>Taxa de remoção</i>	Taxa de remoção de composto	$[\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})]$
WI	Whiteness Index/Índice de Brancura	%
YI	Yellowness Index/Índice de Amarelecimento	%
ΔE	Diferenças de cor	

Lista de Siglas

ACGIH	American Conference of Industrial Hygienists
AEP	Associação Empresarial de Portugal
ANSES	Agência nacional francesa de segurança da alimentação, do ambiente e do trabalho
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAS	Chemical Abstracts Service
CDC	Centers for Disease Control and prevention/Centro de Controlo e Prevenção de Doenças
CE	Comissão Europeia
CEB	Centro de Engenharia Biológica
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo
CIN	Corporação Industrial do Norte, S.A.
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
FID	Flame Ionization Detector/Detetor de Ionização à chama
GC	Gas Chromatography/Cromatografia gasosa
GC-MS	Gas Chromatography-Mass Spectrometry/Cromatografia Gasosa-espectrometria de massa
GFK	Gesellschaft für Konsumforschung

HPLC	High Performance Liquid Chromatography/Cromatografia Líquida de Alta Performance
HS-SPME	Headspace Solid-Phase MicroExtraction/Microextração em fase sólida em Headspace
IARC	International Agency for Research on Cancer
ISO	International Standard Organization
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JIS	Japanese Industrial Standard
MDF	Medium Density Fiberboard
NIOSH	National Institute of Occupational Safety and Health
NP	Norma Portuguesa
OQAI	Observation de la Qualité de l'air intérieur/Observação da Qualidade do Ar Interior
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
TMFP	Temperatura Mínima de Formação de Película
UF	Ureia-Formaldeído
UK	Unidades de Krebs
WHO/OMS	World Health Organization/Organização Mundial de Saúde

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
ÍNDICE DE TABELAS	xxi
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
1.1.Motivação e Enquadramento do Projeto	1
1.2.Apresentação da Empresa	2
1.3.Contributos do Trabalho	2
1.4.Organização da Tese	3
CAPÍTULO II – REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1. Qualidade do Ar Interior	6
2.1.1. Influência do Fumo do Cigarro na Qualidade do Ar Interior	11
2.1.2. Influência dos Fumos Libertados pelos Cozinhados na Qualidade do Ar Interior	17
2.1.3. Influência dos Odores Emitidos pelos Animais de Estimação na Qualidade do Ar Interior	20
2.2. Compostos Químicos com Capacidade de Captar Odores presentes no Ar Interior	22
2.3. Principais Aldeídos Presentes no Ar Interior que Influenciam a sua Qualidade.....	27
2.3.1. Formaldeído	27
2.3.2. Acetaldeído.....	30
2.3.3. Acroleína	32
2.3.4. Hexanal.....	35
2.4. Tintas.....	37
2.4.1. Matérias-primas utilizadas na Formulação de Tintas	38
2.4.1.1. Resinas	39
2.4.1.2. Pigmentos	40
2.4.1.3. Cargas	41
2.4.1.4. Aditivos	42
2.4.1.5. Solventes	43
2.4.2. Processo de Fabrico	44
2.4.2.1. Pesagem.....	45

2.4.2.2. Pré-Mistura.....	45
2.4.2.3. Dispersão e Moagem.....	45
2.4.2.4. Acabamento.....	47
2.4.2.5. Controlo de Qualidade.....	47
2.4.2.6. Filtração e Enchimento.....	47
2.4.3. Formação de Filme de Tinta de Base Aquosa.....	48
2.4.4. Classificação de Tintas.....	49
2.4.4.1. Natureza do Solvente.....	50
2.4.4.2. Natureza do Ligante.....	51
2.4.5. Parâmetros Principais para a Formulação de Tintas.....	51
2.4.5.1. Teor em Sólidos (em Peso e Volume).....	51
2.4.5.2. Concentração Volumétrica de Pigmentos.....	52
2.4.5.3. Concentração Crítica em Volume de Pigmentos.....	52
CAPÍTULO III – DESCRIÇÃO TÉCNICA.....	55
3.1. Composição das Tintas.....	55
3.2. Mecanismos de Captação.....	56
3.3. Métodos de Ensaio e Quantificação para a Captação de Odores.....	57
3.3.1. Norma ISO 16000-23:2009 e Norma ISO 16000-3:2011.....	57
3.3.2. Norma JC/T-1074:2008.....	59
3.3.3. Método do Exsicador.....	59
3.3.4. Método adaptado de Ensaio Interno.....	61
3.4. Ensaaios de Caracterização das Tintas para Interior.....	63
3.4.1. Massa Volúmica.....	63
3.4.2. pH.....	63
3.4.3. Viscosidade <i>Stormer</i>	64
3.4.4. Viscosidade Cone e Prato.....	64
3.4.5. Opacidade Seca.....	64
3.4.6. Índice de Brancura e Amarelecimento.....	65
3.4.7. Brilho.....	65
3.4.8. Secagem Superficial.....	65
3.4.9. Tensão de Película.....	65

3.4.10. Fissuração <i>Mudcracking</i>	65
3.4.11. Estabilidade Acelerada.....	65
3.4.12. Temperatura Mínima de Formação de Película.....	66
3.4.13. Resistência à Fissuração para Espessuras Elevadas	66
3.4.14. Resistência ao Amoníaco e à Água Líquida.....	66
3.4.15. Resistência aos Álcalis dos Ligantes Hidráulicos.....	67
3.4.16. Resistência ao Polimento Húmido e ao Polimento Seco.....	67
3.4.17. Resistência ao Manchamento (Nódoa)	67
3.4.18. Resistência à Captação de Sujidade	67
3.4.19. Resistência à Esfrega Húmida.....	68
3.4.20. Aplicação Prática	68
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
4.1. Quantificação da Captação dos Compostos Químicos associados aos Odores.....	69
4.1.1. Método do Exsicador	69
4.1.2. Método Adaptado de Ensaio Interno.....	77
4.2. Caracterização das Tintas para Interior	87
4.2.1. Ensaio de Caracterização	87
4.2.2. Temperatura Mínima de Formação de Película.....	88
4.2.3. Resistência à Fissuração para Espessuras Elevadas	88
4.2.4. Resistência ao Amoníaco e à Água Líquida.....	89
4.2.5. Resistência aos Álcalis dos Ligantes Hidráulicos.....	89
4.2.6. Resistência ao Manchamento (Nódoa)	90
4.2.7. Resistência ao Polimento Húmido e ao Polimento Seco.....	91
4.2.8. Resistência à Esfrega Húmida.....	93
4.2.9. Resistência à Captação de Sujidade	93
4.2.10. Estabilidade Acelerada.....	94
4.2.11. Aplicação Prática	96
4.3. Avaliação Económica	98
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES.....	101
BIBLIOGRAFIA.....	105

ANEXOS	115
Anexo I – Procedimento Experimental do Método do Exsicador para Quantificação da Captação de Formaldeído	115
Anexo II – Procedimento Experimental do Método do Exsicador para Quantificação da Captação de Acetaldeído	121
Anexo III – Procedimento Experimental do Método adaptado de Ensaio Interno para Quantificação da Captação de Acetaldeído	125
Anexo IV – Resultados obtidos utilizando o Método do Exsicador.....	129
Anexo V – Resultados obtidos utilizando o Método adaptado de Ensaio Interno	133
Anexo VI – Classificação da Resistência ao Manchamento (Nódoa)	137
Anexo VII – Exemplos de Cálculo.....	139

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Teor de formaldeído (mg/100 g de placa) em função da percentagem de resina e captador adicionado (%), segundo o método do perfurador (NP EN 120:2002). (Boran et al., 2011)	23
Figura 2a: Razão de diminuição da concentração de formaldeído em função do período tempo de ensaio até 72 horas (h). (Aoki et al., 2004)	25
Figura 2b: Razão de diminuição da concentração de acetaldeído em função do período tempo de ensaio até 72 horas (h). (Aoki et al., 2004)	25
Figura 3: Principais componentes que constituem as diferentes fases de uma tinta. (Adaptado de Marques, 2013)	38
Figura 4a: Geometria da cuba para condições ótimas de dispersão. (CIN, 2012)	46
Figura 4b: Esquema de fluxo laminar do material no interior da cuba para condições ótimas de dispersão. (CIN, 2012)	46
Figura 5: Régua de moagem tipo <i>Hegman</i> . (Exacolor, 2014)	46
Figura 6: Mecanismo de Formação de película para tintas de base aquosa. (Adaptado de <i>Engineer Manual</i> , 2013 citado por Marques, 2013)	49
Figura 7: Classificação das tintas de base aquosa. (Roobol, 2003 citado por Marques, 2013)	50
Figura 8: Esquematização do balanço entre as quantidades de pigmento-resina e a porosidade dos filmes. (Ciullo, 1996 citado por Castro, 2009)	53
Figura 9: Esquema representativo do método da câmara teste para realizar a monitorização da diminuição da concentração de formaldeído no ar interior da câmara através dos revestimentos captadores	57
Figura 10: Reação de derivatização que ocorre durante a recolha das amostras de ar à entrada e saída da câmara. (<i>Waters Corporation</i> , 2014)	58
Figura 11: Método do Exsicador – fotografia de três réplicas durante um ensaio	60
Figura 12a: Método adaptado do Ensaio Interno em <i>vial</i> de 22 mL	62
Figura 12b: Método adaptado do Ensaio Interno em <i>serum bottle</i> de 70 mL	62
Figura 13: Comparação da <i>massa</i> _{captada} (mg) de formaldeído e de acetaldeído pelas películas aplicadas com tintas sem material captador (Resina A) e com materiais captadores (Resinas B, C e D) com um tempo de secagem de 1 dia, segundo o método do exsicador	71

Figura 14: Comparação da *fração de captação* (%) de formaldeído e de acetaldeído pelas películas aplicadas com tintas sem material captador (Resina A) e com materiais captadores (Resinas B, C e D) com um tempo de secagem de 1 dia, segundo o método do exsicador.71

Figura 15: Comparação da *massa captada* (mg) de formaldeído e de acetaldeído pelas películas de tinta sem material captador (Resina A) e com materiais captadores (Resinas B, C e D) com um tempo de secagem de 7 dias, segundo o método do exsicador.....73

Figura 16: Comparação da *fração de captação* (%) de formaldeído e de acetaldeído pelas películas de tinta sem material captador (Resina A) e com materiais captadores (Resinas B, C e D) com um tempo de secagem de 7 dias, segundo o método do exsicador74

Figura 17: Comparação da *massa captada* (mg) de acetaldeído no interior dos *vials* pelas películas de tinta sem material captador (Resina A) e com materiais captadores (Resinas B, C e D) com tempos de secagem de 1 dia e 7 dias, segundo o método adaptado de ensaio interno.80

Figura 18: Comparação da *fração de captação* (%) de acetaldeído no interior dos *vials* pelas películas de tinta sem material captador (Resina A) e com materiais captadores (Resinas B, C e D) com tempos de secagem de 1 dia e 7 dias, segundo o método adaptado de ensaio interno.....80

Figura 19: Comparação da *massa captada* (mg) de acetaldeído no interior dos *serum bottles* pelas películas de tinta sem material captador (Resina A) e com materiais captadores (Resinas B, C e D) com tempo de secagem de 1 dia, segundo o método adaptado de ensaio interno.....83

Figura 20: Comparação da *fração de captação* (%) de acetaldeído no interior dos *serum bottles* pelas películas de tinta sem material captador (Resina A) e com materiais captadores (Resinas B, C e D) com tempo de secagem de 1 dia, segundo o método adaptado de ensaio interno.83

Figura 21: Diferença de Brilho (unidades de brilho) após polimento seco e polimento húmido..91

Figura 22: Variação de Brilho (%) após polimento seco e polimento húmido92

Figura A1: Reação de <i>Hantzsch</i> . (Bolognesi, 2010)	118
Figura A2: Curva de Calibração da <i>Absorvência</i> ₄₁₂ (abs) em função da Concentração de Formaldeído (mg/L)	119
Figura A3: Curva de Calibração da ΔAbs_{613} (abs) em função da Concentração de Acetaldeído ($\mu\text{g}/\text{mL}$) no intervalo 30-90 segundos	123
Figura A4: Curva de Calibração da <i>Área (Counts)</i> em função da Concentração de Acetaldeído ($\mu\text{g}/\text{mL}$) na amostra diluída na através da seringa	126
Figura A5: Curva de Calibração da <i>Área (Counts)</i> em função da Concentração de Acetaldeído ($\mu\text{g}/\text{mL}$) no ar interior dos <i>serum bottles</i>	127
Figura A6: Fotografias tiradas a cada uma das películas de tinta com o material captador incorporado com as diferentes nódoas aplicadas.....	137
Figura A7: Fotografias tiradas a cada uma das películas de tinta com o material captador incorporado após lavagem e/ou remoção das diferentes nódoas	137

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Comparação das concentrações ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) dos principais aldeídos presentes nas três divisões das 61 habitações estudadas. (Adaptado de Clarisse <i>et al.</i> , 2003)	6
Tabela 2: Níveis de Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) obtidos para os diferentes estudos realizados para o Formaldeído e Acetaldeído em diferentes divisões de habitações. (Adaptado de Marchand <i>et al.</i> , 2006)	7
Tabela 3: Níveis de Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) médios (\bar{x}), desvios padrão (σ), mínimos e máximos obtidos para o Formaldeído e Acetaldeído nos diferentes locais públicos. (Adaptado de Marchand <i>et al.</i> , 2006)	9
Tabela 4: Níveis de Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) médios (\bar{x}), desvios padrão (σ), mínimos e máximos obtidos para o Formaldeído e Acetaldeído antes e depois de 5 cigarros. (Adaptado de Marchand <i>et al.</i> , 2006).	12
Tabela 5: Quantidades de Formaldeído, Acetaldeído, Propanal, 2-metilpropanal (2-MPA), hexanal e octanal presentes no fumo <i>mainstream</i> para os diferentes tipos e marcas de cigarro ($\mu\text{g}/\text{cigarro}$). (Adaptado de Miyake <i>et al.</i> , 1995)	13
Tabela 6: Quantidades de Formaldeído, Acetaldeído, Propanal, Diacetilo, Acroleína e Malonaldeído presentes no fumo <i>mainstream</i> para os diferentes tipos e marcas de cigarro ($\mu\text{g}/\text{cigarro}$). (Adaptado de Fujioka <i>et al.</i> , 2006).....	15
Tabela 7: Níveis de concentração dos diferentes aldeídos no ar interior ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ou fumos originados a partir do tipo de alimentos ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de alimento) e processos de confeção realizados. (Adaptado de Abdullahi <i>et al.</i> , 2013)	18
Tabela 8: Compostos Orgânicos Voláteis presentes nas amostras de pêlo canino não infetado com <i>Leishmania infantum</i> . (Adaptado de Oliveira <i>et al.</i> , 2008)	21
Tabela 9: Níveis de concentração (mg/mL) e taxas de emissão [$\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$] de formaldeído e COV emitidos pelas placas de MDF com diferentes percentagens de pozolana segundo o método do exsicador e método da câmara pequena. (Adaptado de Kim, 2009)	24
Tabela 10: Valores das propriedades físico-químicas para o formaldeído. (Alves, 2012)	27

<u>Tabela 11:</u> Valores limite recomendados para formaldeído ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) em função do período de exposição e da qualidade do ar presente em ambientes interiores, de acordo com determinadas Organizações e Países Internacionais. (Adaptado de Salthammer <i>et al.</i> , 2010)	29
<u>Tabela 12:</u> Valores das propriedades físico-químicas para o acetaldeído. (NIOSH, 1992) (WHO, 1999)	30
<u>Tabela 13:</u> Valores das propriedades físico-químicas para a acroleína. (National Research Council, 2010) (WHO, 1995)	32
<u>Tabela 14:</u> Valores das propriedades físico-químicas para o hexanal. (Materials and Preparation Biomedicals, 2006) (TOXNET, 2009)	35
<u>Tabela 15:</u> Exemplo de aditivos utilizados e adicionados às tintas e descrição da sua respetiva função. (Castro, 2009) (CIN, 2013).....	43
<u>Tabela 16:</u> Valores de <i>taxa de remoção</i> [$\text{mg}/(\text{m}^2_{\text{tinta}} \cdot \text{dia})$] de formaldeído e de acetaldeído através das películas aplicadas com as tintas com os diferentes materiais captadores, com tempos de secagem de 1 dia e 7 dias, segundo o método do exsiccador.....	76
<u>Tabela 17:</u> Valores de <i>taxa de remoção</i> [$\text{mg}/(\text{m}^2_{\text{tinta}} \cdot \text{dia})$] de acetaldeído obtidos no interior de cada frasco através das películas aplicadas com as tintas com os diferentes materiais captadores, com tempos de secagem de 1 dia e 7 dias, segundo o método adaptado de ensaio interno.....	84
<u>Tabela 18:</u> Valores obtidos para os diversos ensaios de caracterização realizados às tintas reproduzidas com material não captador (Resina A) e com diferentes materiais captadores (Resinas B, C e D), 1 dia após ao fabrico	87
<u>Tabela 19:</u> Valores obtidos de <i>TMFP</i> ($^{\circ}\text{C}$) para as diferentes tintas reproduzidas.....	88
<u>Tabela 20:</u> Valores obtidos de <i>Espessura</i> _{seca} (μm) para as diferentes tintas reproduzidas	88
<u>Tabela 21:</u> Valores de período de tempo obtidos (minutos) nas quais as tintas reproduzidas foram resistentes à água líquida e ao amoníaco, onde de 1 a 9 minutos R se as mesmas conseguissem recuperar o seu aspeto inicial e, em particular para 10 minutos S caso as mesmas apresentassem amolecimento.....	89
<u>Tabela 22:</u> Classificações atribuídas após a realização dos ensaios para a resistência ao manchamento (nódoa) para as diferentes películas de tinta.	90
<u>Tabela 23:</u> Valores obtidos de ΔE _{antes de lavagem} e ΔE _{após lavagem} para o ensaio de resistência das películas das diferentes tintas reproduzidas à captação de sujidade.	93
<u>Tabela 24:</u> Valores de brilho (unidades de brilho), índices de brancura e amarelecimento (%), massa volúmica (g/mL), opacidade seca (%), pH (unidades de pH), viscosidade <i>stormer</i> (UK) e	

viscosidade cone e prato (<i>Poise</i>) para as diferentes tintas reproduzidas, 1 dia após o fabrico e após 30 dias de ensaio de estabilidade.	95
Tabela 25: Avaliação da aplicação prática de cada uma das tintas em estudo em placas de pladur	96
Tabela 26: Valores obtidos para a avaliação economia realizada, tendo em conta o aumento percentual no custo de formulação de um litro de tinta reproduzida com as Resinas B, C e D face ao custo de formulação de um litro de tinta reproduzida com a Resina A.	98
Tabela A1: Valores de Abs_{412} obtidos (abs) em triplicado para cada ensaio realizado nos excicadores, bem como valores médios de Abs_{412} (abs) e desvios padrão (abs).....	129
Tabela A2: Valores de C_{CH_2O} (mg/L), factor de diluição e $massa_{final}$ de formaldeído presente nos 300 mL de água finalizados os diferentes ensaios realizados.....	130
Tabela A3: Valores de ΔAbs_{613} obtidos (abs) em triplicado para cada ensaio realizado nos excicadores, bem como valores médios de ΔAbs_{613} (abs) e desvio padrão (abs) obtidos.....	131
Tabela A4: Valores de $C_{C_2H_4O}$ ($\mu\text{g/mL}$), volume de solução (água+acetaldéído) adicionado ao balão volumétrico, $C_{C_2H_4O}$ e $massa_{final}$ de acetaldéído (mg) presente nos 300 mL de água, finalizados os diferentes ensaios realizados	132
Tabela A5: Valores das <i>Áreas</i> obtidas (<i>Counts</i>) nos cromatogramas relativamente ao composto acetaldéído, para os diferentes ensaios realizados em triplicado no interior dos <i>vials</i>	133
Tabela A6: Valores de $C_{C_2H_4O}$ ($\mu\text{g/mL}$) nas amostras de ar injetadas no aparelho <i>GC</i> com detetor <i>FID</i> e na fase gasosa dos <i>vials</i> e, por sua vez, $massas_{finais}$ de acetaldéído (mg) que não foram captadas nos diferentes ensaios realizados	134
Tabela A7: Valores das <i>Áreas</i> obtidas (<i>Counts</i>) nos cromatogramas relativamente ao composto acetaldéído para os diferentes ensaios realizados em triplicado no interior dos <i>serum bottles</i>	135
Tabela A8: Valores de $C_{C_2H_4O}$ ($\mu\text{g/mL}$) na fase gasosa presente no interior dos <i>serum bottles</i> e, por sua vez, as $massas_{finais}$ de acetaldéído (mg) que não foram captadas nos diferentes ensaios realizados	135

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

1.1. Motivação e Enquadramento do Projeto

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), a poluição do ar constatada no interior de determinados edifícios é reconhecida, atualmente, como uma grande ameaça à saúde pública. Mesmo em habitações asseadas e com elevada preocupação pela qualidade do ar interior verificou-se o aparecimento de odores desagradáveis, devido a um aumento considerável dos níveis de concentração de poluentes químicos e biológicos emitidos para o ambiente. Deste modo, nestes casos surge a necessidade de prevenir ou atuar de forma a eliminar o respetivo problema ambiental (APA, 2009b).

No interior de uma habitação ou outros ambientes internos existem diversas fontes que emitem odores e que perturbam a qualidade do ar ambiente, colocando em risco a saúde dos moradores de forma geral ou grupos particularmente vulneráveis, como crianças, idosos, etc. (Gilbert *et al.*, 2006). Os odores podem ser provenientes da presença de animais de estimação (como cães, gatos ou aves), do fumo de cigarro, processos de combustão ou a realização de cozinhados (APA, 2009b).

Apesar dos animais de estimação serem uma boa companhia para os seres humanos e contribuírem para o seu bem-estar, os odores que esses animais emitem pela casa contribuem para a contaminação do ar interior. Deste modo, na hora de eliminar os odores indesejáveis, a relação entre dono e animal começa a ficar tensa e posta em causa (APA, 2009b; Zabiegala, 2006).

Por outro lado, o fumo de um cigarro contém diversas substâncias químicas, das quais 60 são cancerígenas. Contudo, no interior dos edifícios, tanto os fumadores ativos como os fumadores passivos (não fumador que convive com o fumador) ficam expostos à inalação dos compostos químicos emitidos pelo fumo do cigarro como monóxido de carbono, gases irritantes (cetonas, formaldeído, acetaldeído), nicotina, e outros agentes cancerígenos (APA, 2009b; Fujioka & Shibamoto, 2006).

Do mesmo modo, os seres humanos ao cozinhareem os seus alimentos das mais diversas maneiras emitem fumos constituídos por compostos cancerígenos em quantidades que podem afetar a saúde dos indivíduos presentes no interior das habitações. Esses odores/fumos únicos,

às vezes altamente desagradáveis, podem ser produzidos devido à ocorrência de reações químicas (Kabir & Kim, 2011).

Assim, aliada à maior exigência por parte dos consumidores na utilização de revestimentos, procurou-se desenvolver um revestimento com capacidade de reduzir os odores presentes no ambiente interior de edifícios, tornando-o assim mais saudável, limpo e com melhor qualidade. O projeto também teve como objetivo implementar métodos experimentais que permitam avaliar o nível de captação dos odores através dos respetivos revestimentos.

1.2. Apresentação da Empresa

O presente projeto foi desenvolvido em âmbito empresarial na CIN - Corporação Industrial do Norte, *S.A.*, situada na Maia, na Avenida de Dom Mendo.

A CIN foi fundada em 1917, dedicando-se à produção e comercialização de tintas, vernizes, óleos e sabões. Em 1926 passou a designar-se Corporação Industrial do Norte, concentrando a sua atividade na produção e comercialização de tintas e vernizes. A CIN atua em diversos segmentos de mercado: decorativos, indústria, anticorrosão e acessórios, apresentando cada segmento um peso distinto no mercado onde se insere. Além disso, a CIN é líder no mercado nacional desde 1992 e no mercado ibérico desde 1995 (CIN, 2014).

A empresa tem como objetivo não só consolidar e reforçar o seu posicionamento de liderança no mercado ibérico, como também noutros mercados, permitindo-lhe assim crescer continuamente na quota de mercado e rentabilidade.

O Grupo CIN possui unidades fabris em Portugal (Maia), Espanha (Barcelona), França (Lyon), Angola (Benguela) e Moçambique (Maputo), distribuindo os seus produtos em Portugal e Espanha através duma rede de lojas próprias, franchisados, concessionados e de revendedores autorizados (CIN, 2014).

1.3. Contributos do Trabalho

O desenvolvimento de revestimentos com capacidade de reduzir os odores presentes no ar interior representa uma mais-valia para o Grupo CIN, na medida em que permite:

- ✓ Criar um produto inovador com capacidade de reduzir os odores presentes em ambientes interiores, tornando assim o ambiente mais saudável e limpo, aliada a uma melhoria significativa da qualidade do ar interior;
- ✓ Atender às responsabilidades sociais e atenuar um dos impactos/preocupações ambientais existentes no planeta.

1.4. Organização da Tese

A presente tese de dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos. O Capítulo I – “Introdução” especifica as motivações e enquadramento do projeto, faz uma breve apresentação da empresa e refere os contributos deste projeto para a empresa e para os seus clientes. Por outro lado, de uma forma geral, no Capítulo II – “Revisão da Literatura” são reportadas algumas investigações relativamente a estudos de odores presentes no ar interior e abordados alguns compostos químicos captadores de odores. Além disso, são também abordados alguns conceitos gerais sobre tintas.

No capítulo III – “Descrição Técnica” é indicado todo o procedimento experimental executado no decurso deste trabalho. Adicionalmente, no capítulo IV – “Resultados e Discussão” são apresentados e discutidos os resultados obtidos com o desenvolvimento do presente projeto no período de estágio curricular.

Por último, no Capítulo V – “Conclusões” são mencionadas as principais conclusões obtidas com a realização do projeto e, também, é realizado um balanço final ao trabalho desenvolvido em termos de objetivos alcançados, limitações e trabalhos futuros.

Além disso, no final do Capítulo V são listadas as referências bibliográficas e apresentados os anexos que complementam a presente dissertação de mestrado.

CAPÍTULO II – REVISÃO DA LITERATURA

De acordo com Mårtensson *et al.* (1999) e Ohura *et al.* (2009) os seres humanos despendem mais de 80 % do seu tempo em ambientes fechados como, por exemplo, habitações, escritórios, escolas, etc. Porém, a qualidade do ar interior nesses mesmos espaços pode ser bastante inferior à qualidade do ar exterior.

Comparativamente à qualidade do ar exterior, a qualidade do ar interior de habitações tem sido, na maior parte das vezes, desprezada apesar de existirem diferentes poluentes químicos que a afetam diretamente (Gilbert *et al.*, 2006). Por exemplo, de acordo com Báez *et al.* (2003) e Zhang, He, & Liou (1994), citado por Marchand, Bulliot, Le Calvé, & Mirabel (2006) as concentrações de aldeídos no ar interior são normalmente 2 a 10 vezes superiores às do ar exterior.

Segundo Abdullahi, Delgado-Saborit, & Harrison (2013) a poluição do ar interior é referida como responsável por 2,7 % da carga global de doenças provocadas nos seres humanos, tais como irritação nos olhos, mucosas, pele e vias respiratórias, danos no sistema nervoso e desenvolvimento de cancro e efeitos tóxicos no fígado e nos rins.

Os compostos orgânicos voláteis (COV) constituem os principais poluentes químicos do ar interior onde, mais precisamente, os aldeídos apresentam-se como os mais nocivos para a saúde humana (Marchand *et al.*, 2006). Para além disso, a concentração destes poluentes químicos no interior das habitações pode ainda agravar-se caso a circulação de ar nesses mesmos espaços seja muito restrita. De acordo com Abdullahi *et al.* (2013) espaços interiores mal ventilados podem apresentar concentrações de compostos químicos presentes em fumos 100 vezes superiores aos níveis aceitáveis.

Seguidamente, no subcapítulo 2.1. encontram-se enumerados alguns estudos relativamente à determinação das concentrações dos diferentes aldeídos presentes, quer no ar interior de habitações, quer em locais públicos fechados.

2.1. Qualidade do Ar Interior

Clarisse *et al.* (2003) procuraram estudar os níveis de concentração de seis diferentes aldeídos em 61 habitações localizadas no centro e arredores de Paris. As habitações seleccionadas foram escolhidas tendo em conta a potencialidade das fontes emissoras dos diferentes aldeídos apesar de, até ao momento do estudo, não ter existido qualquer denúncia de sintomas clínicos por parte dos seus moradores. As divisões estudadas nas 61 habitações foram a cozinha, a sala e um quarto. Os seus moradores eram na sua maioria não fumadores.

A Tabela 1 indica os resultados obtidos para as maiores concentrações dos aldeídos identificados nas três divisões de cada uma das 61 habitações.

Tabela 1: Comparação das concentrações (C) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) dos principais aldeídos presentes nas três divisões das 61 habitações estudadas (Adaptado de Clarisse *et al.*, 2003).

Divisão da Habitação	C / ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	Formaldeído	Hexanal	Acetaldeído	Pentanal
Cozinha	21,7±1,9	20,5±3,3	10,1±1,8	5,7±2,6
Sala de Estar	24,3±1,9	23,8±2,6	10,0±1,7	6,0±2,5
Quartos	24,3±2,0	25,5±2,6	10,2±1,8	6,4±2,7

Dos seis aldeídos analisados, o formaldeído, o acetaldeído, o pentanal e o hexanal foram os únicos que foram possíveis de quantificar. Contrariamente, o propanal e benzaldeído apresentaram níveis de concentração inferiores aos limites de quantificação e, por essa mesma razão, não foram quantificados.

Para as diferentes divisões, segundo a Tabela 1, o formaldeído e o hexanal foram os aldeídos que apresentaram maiores níveis de concentração em relação aos restantes aldeídos. A explicação estava relacionada com a existência das principais fontes emissoras desses aldeídos como produtos derivados da madeira, de limpeza e ambientadores, tintas, alcatifas, tecidos, carpetes e fumos de cozinhados.

Contudo, os níveis de concentração obtidos para os aldeídos foram, na verdade, bastante baixos. Deste modo, Clarisse *et al.* (2003) concluíram que os resultados obtidos estavam de acordo com o facto de os moradores não sentirem qualquer agravamento do seu estado de saúde ou sintoma clínico.

Por outro lado, Marchand *et al.* (2006) estudaram os níveis de concentração obtidos para o formaldeído e o acetaldeído presentes no ar interior de 22 habitações locais (quarto, sala, cozinha) na região de Estrasburgo (França). Os níveis de concentração obtidos foram comparados relativamente a estudos já realizados para determinar os níveis de concentração desses mesmos compostos químicos em habitações localizadas noutras partes do mundo.

Os resultados obtidos para os níveis de concentração dos dois aldeídos nos diferentes estudos realizados e no estudo realizado por Marchand *et al.* (2006) encontram-se enunciados na Tabela 2.

Tabela 2: Níveis de C ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) obtidos para os diferentes estudos realizados para o Formaldeído e Acetaldeído em diferentes divisões de habitações (Adaptado de Marchand *et al.*, 2006).

País	Locais de Amostragem	Número de Amostras	$C_{\text{Formaldeído}}$ / ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$C_{\text{Acetaldeído}}$ / ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Média Gama	Referências
Itália	Interior da Habitação	14	27	17	Média Gama	Bortoli <i>et al.</i> , 1986
			8,0 a 52,0	<1,0 a 48,0		
Estados Unidos da América	Interior da Habitação	202	32		Média	Krzyzanowsky, Quackenboss, & Lebowitz, 1990
França (Paris)	Interior da Habitação	9	18	6	Média	Barguil <i>et al.</i> , 1990
Estados Unidos da América	Interior da Habitação	6	68,2 ± 24,9	5,3 ± 4,9	Média	Zhang, He, & Lioy, 1994
			33,6 a 127,0	1,3 a 29,5	Gama	
Estados Unidos da América	Interior da Habitação	9	13,9		Média	Reiss, 1995
Finlândia (Helsínquia)	Interior da Habitação	15	41,6 ± 22,4	18,5 ± 10,2	Média	Jurvelin, Vartiainen, & Jantunen, 2001
			8,1 a 77,8	3,7 a 41,5	Gama	
Austrália (Perth)	Cozinha	185	25,9		Média	Dingle & Franklin, 2002
			1,2 a 109,9		Gama	
	Sala de Estar		25,5		Média	
			2,5 a 133,7		Gama	
	Quartos		27,5		Média	
			2,5 a 176,9		Gama	
Estados Unidos da América	Interior de uma nova Habitação	1	94,9	42,5	Média	Hodgson, Beal, & McIlvaine, 2002
México	Interior da Habitação	2	42,0 ± 7,0	23,0 ± 6,0	Média	Báez <i>et al.</i> , 2003
Turquia (Ankara)	Cozinha	399	74,9 ± 3,7		Média	Vaizoglu <i>et al.</i> , 2003
			0,0 a 2086,0		Gama	
	Sala de Estar		79,9 ± 5,0		Média	
			0,0 a 1436,0		Gama	
França (Estrasburgo)	Sala de Estar	16	35,7 ± 19,4	18,1 ± 17,5	Média	Marchand <i>et al.</i> , 2006

De acordo com a Tabela 2, os níveis de concentração obtidos para os dois compostos químicos variaram consoante as habitações analisadas. Segundo Marchand *et al.* (2006), as habitações localizadas na Turquia (Vaizoglu *et al.*, 2003) e Estados Unidos da América (Hodgson, Beal, & McIlvaine, 2002 e Zhang, He, & Lioy, 1994) foram as que apresentaram maiores concentrações destes compostos químicos, devido à existência de um maior número de fontes emissoras como, por exemplo, processos de combustão e produtos de madeira recém fabricados. Contudo, independentemente das habitações analisadas, os níveis de concentração obtidos para o formaldeído foram bastante superiores aos níveis de concentração para o acetaldeído, uma vez que o formaldeído constitui o aldeído mais abundante no ambiente interior (Marchand *et al.*, 2006).

Por outro lado, Marchand *et al.* (2006) constataram que, independentemente da divisão das habitações onde se realizou a amostragem, os níveis de concentração para cada um dos aldeídos foram bastante similares, dado a proximidade do ambiente das diferentes divisões.

Porém, segundo Clarisse *et al.* (2003), além do número de fontes emissoras destes compostos químicos, os níveis de concentração divergem consoante os estudos realizados, uma vez que o local de recolha das amostras, o método de quantificação, a presença ou ausência de sistema de ventilação na habitação e as condições ambientais não são idênticos.

Adicionalmente, Marchand *et al.* (2006) também estudaram os níveis de concentração de formaldeído e de acetaldeído presentes no ar interior de diferentes locais públicos de Estrasburgo como, por exemplo, centro comercial, aeroporto, bibliotecas e parque subterrâneo (Tabela 3).

Tabela 3: Níveis de C ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) médios (\bar{x}), desvios padrão (σ), mínimos e máximos obtidos para o Formaldeído (CH_2O) e Acetaldeído ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) nos diferentes locais públicos (Adaptado de Marchand *et al.*, 2006).

Local de Amostragem	Nº de Amostras	$C_{\text{CH}_2\text{O}} / (\mu\text{g}/\text{m}^3)$				$C_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}} / (\mu\text{g}/\text{m}^3)$			
		\bar{x}	σ	Mínimo	Máximo	\bar{x}	σ	Mínimo	Máximo
Centro Comercial									
Parede 1	2	28,2	0,3	28	28,3	25,3	1,5	24,2	26,4
Parede 2	4	15	1,5	13,2	16,5	3,4	0,3	3	3,6
Parede 3	4	21,9	2,6	18,7	24,3	9,1	0,8	7,9	9,6
Aeroporto									
Divisão	4	10,8	2,1	8,8	13	3,5	1	2	4,3
Parque Subterrâneo									
Normal	4	19,2	1,2	17,9	20,6	8,3	2,8	4,4	10,4
Simulação com Carro	2	63,9	14	54	73,8	28,6	3,9	25,9	31,4
Bibliotecas									
Biblioteca 1	7	55,9	4,9	48,3	62,1	8	2,2	5,3	12
Biblioteca 2	4	33,7	2,2	31,3	36,5	7,2	0,4	6,6	7,6

Marchand *et al.* (2006), através da comparação dos resultados obtidos, concluíram que o ar no interior do aeroporto apresentou um ambiente relativamente mais limpo. Por oposição, o centro comercial, as bibliotecas e o parque subterrâneo apresentaram níveis de concentração, quer de formaldeído, quer de acetaldeído superiores ao aeroporto.

No caso do centro comercial, consoante as paredes onde foram realizadas as amostragens, a concentração dos dois aldeídos variou. Segundo Marchand *et al.* (2006) as paredes 1 e 3, uma vez que se encontravam perto do parque subterrâneo e da paragem do autocarro respetivamente, apresentaram maiores concentrações dos dois aldeídos.

Por outro lado, as bibliotecas apresentaram maiores níveis de concentração de acetaldeído e de formaldeído em comparação aos restantes locais públicos, devido à maior quantidade de fontes emissoras de aldeídos (papel, madeira, etc) existentes nas bibliotecas. Porém, as bibliotecas 1 e 2 evidenciaram valores divergentes nos níveis de concentração, dado que a biblioteca 1, segundo Marchand *et al.* (2006), apresentava materiais mais velhos e maiores quantidades de papel e jornal.

Por último, o parque subterrâneo em condições normais, os níveis de concentração para o formaldeído e acetaldeído foram inferiores a $20,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $9,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Contudo, a colocação de um carro em marcha lenta a 5 m do local de amostragem, revelou triplicar os níveis de concentração dos aldeídos presentes no ar interior do parque. O aumento da concentração de dióxido de carbono no ar interior, de acordo com Marchand *et al.* (2006), contribuiu de forma proporcional para o aumento da concentração da maior parte dos aldeídos.

Deste modo, tal como anteriormente, os níveis de concentração dos dois aldeídos não foram similares nos dois casos, devido à divergência do local de estudo, da quantidade e do tipo de fontes emissoras dos aldeídos e da concentração de dióxido de carbono.

2.1.1. Influência do fumo de cigarro na qualidade do ar interior

De todas as fontes de poluição que contribuem para a diminuição da qualidade do ar interior, o fumo de cigarro tem sido a fonte mais estudada segundo Feinman (1988) (citado por Fujioka & Shibamoto, 2006).

Estudos realizados por Lu *et al.* (2003), citados por Fujioka *et al.* (2006) comprovaram que existe um grande número de compostos orgânicos presentes no fumo de cigarro, na ordem de mais de 3000. Em particular, alguns compostos como formaldeído, acetaldeído, acroleína, propanal, butanal, etc. têm sido quantificados, apesar da extrema dificuldade, devido a diversos fatores como grande solubilidade em água, reatividade ou volatilidade.

Segundo Sterling, Dimich, & Kobayashi (1982), o estudo realizado por Borkowska, Just, & Maziarka (1972) foi o primeiro estudo a quantificar os níveis de aldeídos em condições reais. Para este caso, foram recolhidas durante 6 horas amostras do ar interior de 4 cafés em Varsóvia, sem ventilação. Os resultados obtidos para os níveis de concentração de aldeídos foram apenas vestigiais (na gama de 12,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a 15,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Por outro lado, Marchand *et al.* (2006) citaram estudos realizados por Hodgson *et al.* (1996) numa zona ambiente para fumadores no interior de um café, onde os mesmos constataram que os níveis de concentração no ar interior, só para o formaldeído, variaram entre 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a 42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, enquanto 20 a 100 cigarros foram fumados.

Para além das investigações referidas anteriormente, também em 1980 e 1996 o Comité do Conselho de Pesquisa Nacional de Toxicologia e Grimaldi *et al.* (1996) respetivamente, realizaram estudos para determinar os níveis de concentração de formaldeído numa sala de 30 m^3 depois de 5 a 10 cigarros terem sido fumados. No final, os níveis de concentração de formaldeído quantificados no ar interior foram na gama de 240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a 600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Marchand *et al.*, 2006).

Por outro lado, mais recentemente, Marchand *et al.* (2006) procuraram comparar os níveis de concentração de formaldeído e acetaldeído no ar interior de uma sala completamente fechada antes e depois de se fumar 5 cigarros. A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos em termos dos níveis de concentração de formaldeído e de acetaldeído segundo Marchand *et al.* (2006).

Tabela 4: Níveis de C ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) médios (\bar{x}), desvios padrão (σ), mínimos e máximos obtidos para o Formaldeído e Acetaldeído antes e depois de 5 cigarros (Adaptado de Marchand *et al.*, 2006).

Local de Amostragem	Nº de Amostras	$C_{\text{CH}_2\text{O}}$ / ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				$C_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}$ / ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
		\bar{x}	σ	Mínimo	Máximo	\bar{x}	σ	Mínimo	Máximo
Experiência com Cigarros									
Antes	1	20,2	-	-	-	<1	-	-	-
Depois de 5 cigarros	2	217,1	5,7	213	22,1,1	354,1	28,4	334	374,2

O estudo realizado por Marchand *et al.* (2006) permitiu evidenciar que o fumo libertado pelos 5 cigarros constitui uma fonte emissora dos compostos químicos estudados, capaz de afetar a qualidade do ambiente interior da sala. Através da análise da Tabela 4, depois de cinco cigarros, as concentrações médias de formaldeído e de acetaldeído no ar interior da sala sofreram, respetivamente, um aumento superior a 10 e 300 vezes em comparação às concentrações iniciais (antes de se ter fumado 5 cigarros). O acetaldeído apresentou-se como o principal aldeído com maiores níveis de concentração no fumo de cigarro.

Por outro lado, segundo Marchand *et al.* (2006), as condições dos espaços e o sistema de ventilação presente constituem informações bastante pertinentes capazes de influenciar a gama de concentrações dos compostos químicos presentes no ambiente. Contudo, na maior parte dos estudos, especialmente em condições reais, as mesmas, ou não são enunciadas, ou por outro lado, as condições de ensaio não são idênticas.

De acordo com Miyake & Shibamoto (1995) e Sterling *et al.* (1982), a qualidade do ar interior pode ser afetada pela presença dos aldeídos provenientes do fumo do cigarro, classificado em *mainstream* e *sidestream*. O fumo *mainstream* corresponde à via principal na qual os fumadores ativos inalam o fumo, enquanto o fumo *sidestream* corresponde à via secundária na qual o fumo é inalado pelos fumadores passivos, proveniente da emissão da combustão lenta do cigarro e pelos fumadores ativos. No entanto, segundo Sterling *et al.* (1982), as razões dos teores dos vários componentes do fumo *sidestream* em comparação ao fumo *mainstream* variam 1,2 a 46,22 e o fumo *sidestream* constitui 6/7 do fumo total presente no ar interior. Assim, os fumadores passivos encontram-se expostos a fumo do cigarro com maiores quantidades de compostos químicos e com compostos químicos similares ao fumo do cigarro inalado pelos fumadores ativos.

Os estudos realizados por Fujioka *et al.* (2006) e Miyake *et al.* (1995) procuraram investigar se o tipo e marcas de cigarros também têm a capacidade de influenciar as quantidades e os compostos químicos presentes no fumo *mainstream* e, por consequente, emitidos para o ambiente. A Tabela 5 indica as massas (μg) dos diferentes aldeídos presentes para os diferentes tipos de cigarros analisados, segundo Miyake *et al.* (1995).

Tabela 5: Quantidades de CH_2O , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, Propanal, 2-metilpropanal (2-MPA), hexanal e octanal presentes no fumo *mainstream* para os diferentes tipos e marcas de cigarro ($\mu\text{g}/\text{cigarro}$), onde a-tamanho normal, b- cigarro sem filtro, c- cigarro de mentol, d- tamanho grande; e- tamanho super grande (Adaptado de Miyake *et al.*, 1995).

Tipo e Marca	Quantidades de Compostos Químicos presentes no fumo <i>mainstream</i> por cigarro ($\mu\text{g}/\text{cigarro}$)						
	CH_2O	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	Propanal	2-MPA	Butanal	Hexanal	Octanal
A ^{a, b}	101,4 \pm 10,0	2154 \pm 281	245,5 \pm 53,4	111,6 \pm 18,5	441,0 \pm 66,4	234,0 \pm 51,8	166,7 \pm 47,8
B ^{a, b}	265,7 \pm 33,9	2109 \pm 120	256,6 \pm 36,5	100,2 \pm 17,8	374,2 \pm 43,6	331,1 \pm 52,8	288,3 \pm 56,5
C ^{a, b}	109,2 \pm 12,0	2024 \pm 105	250,0 \pm 33,1	122,3 \pm 16,6	462,4 \pm 66,7	380,9 \pm 45,0	194,2 \pm 53,2
D ^a	176,7 \pm 23,7	2274 \pm 63	245,6 \pm 23,1	92,4 \pm 9,1	175,4 \pm 31,1	112,2 \pm 55,4	82,0 \pm 38,4
E ^a	157,5 \pm 5,4	2815 \pm 12	349,3 \pm 17,4	147,7 \pm 5,2	601,9 \pm 40,7	289,5 \pm 48,5	177,3 \pm 42,4
F ^a	79,1 \pm 6,9	1722 \pm 34	198,0 \pm 24,8	80,2 \pm 6,8	166,7 \pm 41,9	157,1 \pm 42,8	87,4 \pm 45,1
G ^a	237,5 \pm 7,8	1924 \pm 28	228,3 \pm 21,7	90,8 \pm 7,3	319,6 \pm 29,7	180,1 \pm 61,2	148,9 \pm 64,3
H ^a	138,8 \pm 11,5	2221 \pm 253	236,1 \pm 48,5	97,4 \pm 16,6	539,5 \pm 1,9	165,0 \pm 67,1	165,3 \pm 46,1
I ^a	73,8 \pm 5,0	2030 \pm 131	233,8 \pm 42,2	105,0 \pm 20,5	155,3 \pm 49,4	180,5 \pm 64,0	101,7 \pm 51,5
J ^a	87,6 \pm 8,0	2245 \pm 46	257,1 \pm 18,2	110,3 \pm 5,0	296,5 \pm 24,0	179,1 \pm 49,4	97,6 \pm 30,6
K ^a	123,9 \pm 18,5	2166 \pm 107	253,0 \pm 37,0	103,0 \pm 17,5	395,1 \pm 32,1	190,7 \pm 48,5	76,1 \pm 35,7
L ^a	84,6 \pm 15,8	1706 \pm 16	186,0 \pm 27,1	68,5 \pm 10,8	88,6 \pm 13,0	102,1 \pm 56,9	-
M ^a	118,6 \pm 10,2	2099 \pm 13	207,0 \pm 59,8	77,9 \pm 19,3	236,5 \pm 39,4	144,2 \pm 75,5	55,2 \pm 39,1
N ^{a, c}	143,8 \pm 20,5	2377 \pm 35	226,7 \pm 89,7	81,5 \pm 32,3	433,0 \pm 145,1	209,4 \pm 74,5	76,0 \pm 39,6
O ^{a, c}	115,7 \pm 9,6	2015 \pm 103	242,0 \pm 41,8	98,2 \pm 12,2	287,8 \pm 47,0	225,8 \pm 62,2	120,4 \pm 28,3
P ^d	119,4 \pm 9,5	2902 \pm 12	316,3 \pm 21,2	133,1 \pm 5,5	429,2 \pm 28,1	314,0 \pm 48,9	157,0 \pm 32,8
Q ^d	206,1 \pm 17,3	2706 \pm 64	298,3 \pm 50,3	132,2 \pm 17,3	553,8 \pm 161,6	297,4 \pm 84,4	217,3 \pm 34,0
R ^d	183,3 \pm 5,6	2591 \pm 31	304,6 \pm 18,0	122,2 \pm 3,7	787,7 \pm 12,1	368,1 \pm 42,0	258,2 \pm 93,4
S ^d	107,2 \pm 16,7	1990 \pm 44	230,8 \pm 17,6	92,8 \pm 4,0	119,9 \pm 17,8	133,6 \pm 42,7	-
T ^d	125,2 \pm 6,2	2705 \pm 175	336,2 \pm 34,4	140,9 \pm 12,1	514,1 \pm 25,8	144,2 \pm 35,9	124,5 \pm 31,9
U ^d	125,7 \pm 13,2	2356 \pm 53	275,9 \pm 31,7	114,2 \pm 5,9	440,8 \pm 100,2	300,5 \pm 67,4	187,1 \pm 67,0
V ^d	122,8 \pm 7,4	1909 \pm 47	217,6 \pm 28,0	87,5 \pm 7,6	142,8 \pm 13,9	124,9 \pm 32,7	-
W ^{d, c}	123,3 \pm 10,1	2403 \pm 59	268,6 \pm 16,2	105,9 \pm 3,9	115,6 \pm 16,8	137,4 \pm 47,5	98,5 \pm 44,1
X ^e	205,6 \pm 8,7	2315 \pm 177	284,7 \pm 20,9	115,9 \pm 3,1	519,0 \pm 43,7	261,9 \pm 55,8	197,0 \pm 70,6
Y ^e	151,3 \pm 10,1	1491 \pm 79	171,1 \pm 41,3	76,3 \pm 15,7	413,7 \pm 60,1	212,1 \pm 58,5	128,2 \pm 35,6
Z ^e	283,8 \pm 26,2	2521 \pm 281	302,0 \pm 22,8	115,0 \pm 10,9	928,3 \pm 149,5	369,9 \pm 74,4	308,3 \pm 103,3

Miyake *et al.* (1995) concluíram que consoante o tipo e marcas de cigarros, os compostos químicos presentes e respetivas quantidades diferem no fumo *mainstream* do cigarro. Analisando os resultados obtidos da Tabela 5, o acetaldeído foi o aldeído maioritário no fumo *mainstream* para os diferentes tipos e marcas de cigarros, obtendo-se quantidades na ordem dos 1,5 mg a 2,9 mg. O mesmo representou uma percentagem total no fumo do *mainstream* em relação a todos os outros compostos carbonilados identificados na ordem dos 49,1 % a 72,1 %. Por outro lado, por ordem decrescente de massa em relação aos restantes aldeídos presentes no fumo *mainstream* dos diferentes cigarros, os mesmos apresentaram-se maioritariamente na seguinte ordem: butanal, hexanal, propanal, octanal, 2-MPA e formaldeído. Contudo, segundo Miyake *et al.* (1995), para um dos cigarros da marca G^a o formaldeído apresentou-se como o segundo aldeído maioritário.

Deste modo, tal como as condições dos espaços e o sistema de ventilação presentes, Miyake *et al.* (1995) concluíram que o tipo e marcas de cigarros influenciam as quantidades e os compostos químicos presentes no fumo *mainstream* do cigarro e, portanto, constituem informações bastante pertinentes para o estudo da influência do fumo de cigarro na qualidade do ar interior.

Por outro lado, a Tabela 6 indica as massas (μg) dos diferentes aldeídos presentes para os diferentes tipos de cigarros analisados, segundo a investigação desenvolvida por Fujioka *et al.* (2006).

Tabela 6: Quantidades de Formaldeído, Acetaldeído, Propanal, Diacetilo, Acroleína e Malonaldeído presentes no fumo *mainstream* para os diferentes tipos e marcas de cigarro ($\mu\text{g}/\text{cigarro}$), onde **a**-cigarro de referência, **b**- tamanho normal, **c**- tamanho grande, **d**- cigarro de mentol; **e**- sem aditivos (Adaptado de Fujioka *et al.*, 2006).

Tipo e Marca	Quantidades de Compostos Químicos presentes no fumo <i>mainstream</i> por cigarro ($\mu\text{g}/\text{cigarro}$)					
	CH ₂ O	C ₂ H ₄ O	Propanal	Diacetilo	Acroleína	Malonaldeído
A ^{a, b}	116,00 ± 5,00	2040 ± 16	167,00 ± 1,00	433,00 ± 11,00	431,00 ± 13,00	28,80 ± 0,60
B ^{b, e}	127,00 ± 7,00	1100 ± 21	87,00 ± 3,00	308,00 ± 19,00	220,00 ± 9,00	18,90 ± 2,20
C ^b	194,00 ± 17,00	1978 ± 16	164,00 ± 1,00	335,00 ± 29,00	423,00 ± 1,00	28,90 ± 0,90
D ^b	114,00 ± 5,00	1784 ± 49	149,00 ± 5,00	349,00 ± 13,00	315,00 ± 19,00	26,70 ± 2,00
E ^b	165,00 ± 5,00	1788 ± 25	150,00 ± 2,00	359,00 ± 23,00	391,00 ± 4,00	29,00 ± 1,10
F ^b	121,00 ± 9,00	1518 ± 63	132,00 ± 6,00	355,00 ± 17,00	238,00 ± 6,00	28,30 ± 1,40
G ^b	135,00 ± 5,00	1877 ± 39	155,00 ± 2,00	303,00 ± 9,00	411,00 ± 11,00	29,00 ± 1,00
H ^{b, d}	149,00 ± 5,00	1788 ± 20	148,00 ± 1,00	320,00 ± 14,00	405,00 ± 5,00	26,20 ± 0,10
I ^{b, d}	153,00 ± 1,00	1709 ± 22	141,00 ± 1,00	311,00 ± 16,00	419,00 ± 27,00	24,40 ± 0,80
J ^b	87,00 ± 3,00	1511 ± 31	123,00 ± 4,00	307,00 ± 8,00	288,00 ± 4,00	24,20 ± 0,80
K ^{b, d}	149,00 ± 5,00	1573 ± 24	129,00 ± 2,00	345,00 ± 12,00	321,00 ± 10,00	21,00 ± 0,80
L ^{b, d}	135,00 ± 10,00	2013 ± 81	161,00 ± 6,00	357,00 ± 8,00	418,00 ± 32,00	28,70 ± 0,60
M ^{b, e}	120,00 ± 3,00	1727 ± 23	105,00 ± 3,00	331,00 ± 12,00	285,00 ± 22,00	19,30 ± 0,90
N ^c	174,00 ± 3,00	1832 ± 33	148,00 ± 3,00	325,00 ± 15,00	439,00 ± 28,00	27,90 ± 3,20
O ^{c, e}	243,00 ± 11,00	2101 ± 28	176,00 ± 4,00	301,00 ± 11,00	468,00 ± 17,00	36,00 ± 0,50

Através da análise da Tabela 6, segundo Fujioka *et al.* (2006), o acetaldeído foi mais uma vez o aldeído maioritário no fumo *mainstream* para os diferentes tipos e marcas de cigarros. Neste caso específico, obteve-se quantidades na ordem dos 1,1 mg a 2,1 mg.

Para além do acetaldeído, por outro lado a acroleína, o diacetilo, o propanal e o formaldeído foram outros aldeídos que estiveram também presentes maioritariamente no fumo *mainstream* dos diferentes cigarros segundo a ordem enumerada.

Segundo Fujioka *et al.* (2006) o cigarro O foi o que apresentou maiores quantidades de aldeídos no fumo *mainstream*, devido à dimensão e ao tipo de cigarro. Portanto, tal como Miyake *et al.* (1995), Fujioka *et al.* (2006) concluíram que consoante o tipo e marcas de cigarros, os compostos químicos presentes e as suas respetivas quantidades diferem no fumo *mainstream* libertado pelo cigarro.

Os mecanismos de formação dos diferentes aldeídos na *mainstream* do fumo de cigarros ainda não são bem compreendidos. Contudo, segundo Niyati-Shirkhodae & Shibamoto (1993), citados por Fujioka *et al.* (2006) e Miyake *et al.* (1995) os mesmos são formados a partir de lípidos

por tratamento térmico, via clivagem oxidativa de cadeia dupla. Os cigarros como atingem temperaturas bastante elevadas (>1000 °C) numa das extremidades, muitos radicais de baixo peso molecular, tais como $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{CHO}$, $\cdot\text{CH}_2\text{CHO}$, $\cdot\text{CH}_3$ e $\cdot\text{COCH}_3$ podem-se formar a partir dos lípidos por pirólise oxidativa. Por conseguinte, estes radicais combinam-se e formam os diferentes compostos carbonílicos de baixo peso molecular.

2.1.2. Influência dos fumos libertados pelos cozinhados na qualidade do ar interior

Os seres humanos, desde os tempos mais remotos, têm cozinhado os seus alimentos das mais diversas formas. Contudo, segundo Abdullahi *et al.* (2013) nunca se denotou uma grande preocupação por parte da comissão científica em estudar e analisar cuidadosamente a composição química dos fumos/odores emitidos para o ar interior durante a realização dos cozinhados. Apesar de, segundo Kabir & Kim (2011), a realização desses mesmos estudos poderiam assegurar que a Humanidade se encontra exposta a compostos químicos nocivos para a saúde durante a atividade de cozinhar.

Os seres humanos ao cozinharem os seus alimentos das mais diversas maneiras encontram-se a contaminar o ar interior das suas habitações/cozinhas com a emissão de fumos/odores e minúsculas partículas sólidas como subprodutos. Esses odores/fumos únicos, às vezes altamente desagradáveis, podem ser produzidos devido à ocorrência de reações químicas.

Kabir *et al.* (2011) afirmaram que estudos já existentes (Albalak, Bruce & Perez-Padilla, 2008) confirmaram que esses odores podem ser constituídos por compostos cancerígenos em quantidades que podem afetar a saúde dos indivíduos presentes no interior das habitações ou cozinhas. Normalmente, são uma mistura de vários compostos orgânicos e inorgânicos como, por exemplo, compostos orgânicos voláteis, aldeídos, cetonas, álcoois, ácidos, sulfuretos e sulfureto de hidrogénio.

Os compostos químicos presentes nos fumos de cozinhados resultam do processo de combustão incompleta de átomos de carbono presentes nos produtos alimentares (Kabir *et al.*, 2011). Segundo Abdullahi *et al.* (2013) quando se aquecem os alimentos em água, determinados constituintes como açúcares ou hidratos de carbono sofrem uma reação de hidrólise. A reação de hidrólise quebra o complexo de açúcar em açúcares de anel simples, onde os mesmos a elevadas temperaturas são degradados em aldeídos e/ou ácidos.

Os produtos alimentares podem sofrer diversos processos de confeção na culinária, tais como fritar, assar, cozer, grelhar... Contudo, segundo estudos realizados por Tan *et al.* (2012) e Zhang *et al.* (2010), citados por Abdullahi *et al.* (2013), demonstraram que consoante os procedimentos, receitas, ingredientes, tipo de combustível utilizado para cozinhar e equipamentos de extração/ventilação presentes no interior da habitação, os moradores foram expostos a diferentes níveis de concentração dos diversos compostos químicos presentes no ar interior.

A Tabela 7 indica os níveis de concentração dos diferentes aldeídos no ar interior ou fumos originados consoante o tipo de alimentos e processos de confeção realizados.

Tabela 7: Níveis de concentração dos diferentes aldeídos no ar interior ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ou fumos originados a partir do tipo de alimentos ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de alimento) e processos de confeção realizados (Adaptado de Abdullahi *et al.*, 2013).

Referência	Schauer <i>et al.</i> , (1999)	Schauer <i>et al.</i> , (2002)			Svensden <i>et al.</i> , (2002)			
	Tipo de Alimento ou Confeção	Carne de Hambúrguer Grelhada	Fritar em óleo de soja	Fritar em azeite	Fritar em margarina	Cozinha de Hotel	Snack - Bar	Restaurante com grelhados
Unidades	$\mu\text{g}/\text{kg}$ de carne	$\mu\text{g}/\text{kg}$ de vegetais	$\mu\text{g}/\text{kg}$ de vegetais	$\mu\text{g}/\text{kg}$ de vegetais	$\mu\text{g}/\text{m}^3$			
CH₂O	1,38E+06	2,01E+04	1,86E+04	1,24E+04	11 ± 8	7 ± 0	15 ± 11	14 ± 6
C₂H₄O	1,09E+06	5,01E+04	4,22E+04	2,09E+04	29 ± 30	16 ± 5	34 ± 24	102 ± 33
Propanal	5,04E+05	1,22E+04	1,70E+04	7,00E+03	-	-	-	-
Butanal / Isobutanal	3,73E+05	1,97E+04	6,40E+03	4,50E+03	-	-	-	-
Hexanal	2,03E+05	4,10E+03	8,00E+03	6,70E+03	-	-	-	-
Heptanal	1,25E+05	4,30E+03	9,70E+03	5,20E+03	-	-	-	-
Octanal	1,46E+05	7,90E+03	1,48E+04	5,70E+03	-	-	-	-
Nonanal	1,48E+05	1,24E+04	1,09E+03	1,35E+04	-	-	-	-
Decanal	3,36E+04	5,20E+03	2,00E+02	2,90E+03	-	-	-	-
Dodecanal	3,00E+04	3,00E+03	9,20E+02	1,20E+03	-	-	-	-
Acroleína	-	-	-	-	11 ± 10	14 ± 9	12 ± 11	3 ± 1

Através da análise da Tabela 7, segundo Abdullahi *et al.* (2013), o acetaldeído e o formaldeído foram os aldeídos maioritários e mais tóxicos presentes nos fumos/odores libertados durante o cozimento dos diferentes alimentos e no ar interior de restaurantes e cozinhas.

De acordo com os estudos realizados por Schauer *et al.* (1999), os odores libertados pela carne de hambúrguer grelhada foram os que apresentaram maiores níveis de concentração dos diversos aldeídos. Segundo Kabir *et al.* (2011) os alimentos cozinhados a elevadas temperaturas, como no caso dos grelhados, emitem fumos/odores com elevadas concentrações de compostos químicos.

Por outro lado, a fritura de vegetais em óleo de soja apresentou maiores níveis de concentração dos diversos aldeídos em comparação à fritura em azeite ou margarina. Tal como

referem Schauer *et al.* (2002), a *Internacional Agency for Research on Cancer* (IARC) procurou analisar quais os poluentes gasosos maioritários emitidos durante a fritura. Os resultados obtidos pelo respetivo estudo comprovaram mais uma vez que o formaldeído e o acetaldeído são os compostos aldeídos maioritários presentes nos fumos/odores (Abdullahi *et al.*, 2013).

Já a investigação realizada por Svendsen *et al.* (2002) constatou que o ar interior da maioria dos locais de restauração apresentou baixos níveis de concentração de formaldeído, acetaldeído e acroleína, respetivamente, na ordem de $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ devido à existência de equipamentos de extração/ventilação bastante eficientes. Pelo contrário, o ar interior de um restaurante local apresentou elevadas concentrações de acetaldeído, devido ao tipo de alimentos que foram cozinhados.

Adicionalmente, Viegas & Prista (2011) estudaram os níveis de concentração de formaldeído existentes no ar interior de diferentes habitações domésticas portuguesas. De acordo com alguns resultados obtidos, numa das habitações domésticas, os níveis de concentração de formaldeído atingiram valores máximos de aproximadamente $168 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na cozinha durante a confeção dos alimentos. Contudo os níveis de concentração de formaldeído dependeram, tal como referido anteriormente, do tipo de produto alimentar, processo de confeção envolvido e dos tipos de dispositivos de ventilação/exaustão presentes.

2.1.3. Influência dos odores emitidos pelos animais de estimação na qualidade do ar interior

Os resultados obtidos pelo estudo “2 PET ´s” através da empresa de estudos de mercado *Gesellschaft für Konsumforschung* (GfK), demonstraram que quatro em cada dez lares portugueses possuem um ou mais animais de estimação, tendo sido o dobro da média europeia. Os cães são os animais de estimação mais escolhidos pelos portugueses com uma percentagem de 30 % em lares, seguido pelos gatos e pássaros com percentagens de 19 % e 8 % respetivamente (Veterinária Atual, 2014).

Os animais de estimação a viver no interior dos lares portugueses têm vindo a aumentar, fazendo parte da família devido a diversos fatores como envelhecimento da população, aumento do número de famílias mais pequenas, e contribuírem com afeto e companhia incondicional aos seus donos (Associação Empresarial de Portugal, 2012). Contudo, os odores desagradáveis que esses animais emitem pela casa contribuem para a contaminação do ar interior.

Neste contexto, estudos realizados por Bernier, Booth, & Yost (1999) e Zabiegala (2006) constataram que o pêlo, a transpiração pelo corpo, a saliva e dejetos como urina e fezes dos próprios animais de estimação foram consideradas fontes emissoras de poluentes orgânicos como COV e compostos alergénios para o ar interior.

Oliveira *et al.* (2008) realizaram um estudo que tinha como objetivo avaliar o perfil de COV emitidos a partir de amostras de pêlo de cães saudáveis e de cães infetados com *Leishmania infantum*. De acordo com o estudo, os COV potencialmente relacionados com odores emitidos pelos caninos apresentaram-se na maior parte das vezes em quantidades vestigiais. De modo a obter uma maior sensibilidade e precisão na determinação destes compostos, Oliveira *et al.* (2008) utilizaram para a quantificação desses mesmos compostos o método de microextração em fase sólida em *Headspace (HS-SPME)*, juntamente com análise por cromatografia gasosa-espectrometria de massa (GC-MS). A utilização deste método permitiu detetar mais de 250 COV emitidos pelo pêlo canino não infetado (no total foram detetados 274 picos cromatográficos de COV). No entanto, na Tabela 8 encontram-se referidos os principais 24 COV obtidos, entre os quais se destacam os aldeídos hexanal, heptanal, trans-2-heptenal, benzaldeído, octanal, trans-2-octanal, nonanal, decanal e 2,4-nonadienal.

Tabela 8: Compostos Orgânicos Voláteis presentes nas amostras de pêlo canino não infetado com *Leishmania infantum* (Adaptado de Oliveira *et al.*, 2008).

Número	Composto Químico	Número	Composto Químico
1	Metilbutilcetona	13	Dodecano
2	Hexanal	14	Decanal
3	Heptanal	15	2,4-Nonadienal
4	Trans-2-Heptenal	16	Tridecano
5	Benzaldeído	17	Tetradecano
6	Metilhexilcetona	18	Pentadecano
7	Octanal	19	Hexadecano
8	Trans-2-Octenal	20	Heptadecano
9	Metilheptilcetona	21	Octadecano
10	Undecano	22	Nonadecano
11	Nonanal	23	Eicosano
12	Metiloctilcetona	24	Heneicosano

Comparando os resultados obtidos para os perfis de COV entre os cães saudáveis e os cães infetados com *Leishmania infantum*, segundo Oliveira *et al.* (2008), as amostras de pêlo de cães infetados emitiram maiores quantidades dos compostos de benzaldeído, metilbutilcetona e 2,4-nonadienal.

2.2. Compostos Químicos com capacidade de captar odores presentes no ar interior

Segundo Kim (2009) uma das maiores preocupações do século XXI é a saúde e o ambiente interior, onde os compostos orgânicos voláteis se tornaram os potenciais poluentes do ar interior provenientes de diversas fontes. Contudo, de acordo com Kim *et al.* (2011), as investigações existentes relativamente à remoção de COV do ar interior ainda são insuficientes, apesar de estudos cada vez mais recentes como Pereira (2014) e Chen, Qu, Sun, & Wang (2014) têm surgido com o objetivo de estudar materiais com capacidade de captar, por exemplo, formaldeído.

Segundo Chen *et al.* (2014), o carvão ativado tem sido o composto mais amplamente utilizado para a eliminação de COV presentes no ar interior. No entanto, segundo estudos desenvolvidos por Kim *et al.* (2011), a sua eficiência na remoção de, por exemplo, formaldeído não foi muito elevada, o que requer o desenvolvimento de captadores mais eficazes para melhorar a qualidade do ar interior.

Boran, Usta, & Gümüşkaya (2011) afirmaram que os captadores de compostos mais comuns são aminas primárias ou secundárias, tais como ureia, amoníaco, melamina e dicianodiamida. Por outro lado, taninos, resorcinol e peróxidos também são conhecidos como captadores de formaldeído, porém são mais caros e menos eficientes. Em particular, a ureia tem sido amplamente utilizada para reduzir o formaldeído emitido a partir de painéis à base de madeira.

Boran *et al.* (2011) procuraram investigar, através dos seus estudos, a capacidade e a eficiência de redução de formaldeído a partir das aminas de ureia (US), propilamina (PAS), metilamina (MAS), etilamina (EAS) e ciclopentilamina (CPAS), incorporadas em placas de *Medium Density Fiberboard* (MDF) ligadas com resinas ureia-formaldeído (UF).

Os resultados obtidos, segundo o método do perfurador (NP EN 120:2002), encontram-se indicados na Figura 1. Para além das placas de MDF na presença das diferentes aminas, foi realizado um ensaio de controlo com placa de MDF sem qualquer tipo de amina incorporada.

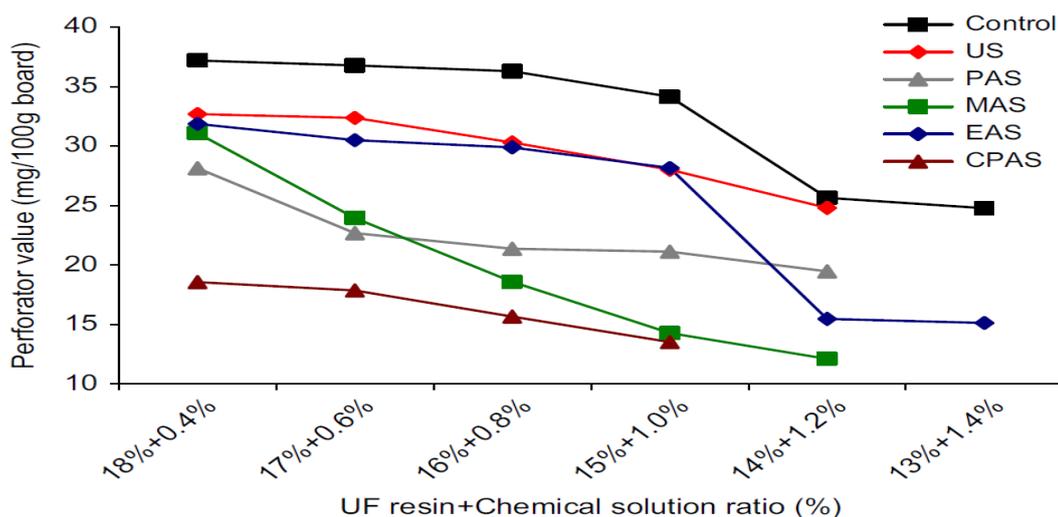


Figura 1: Teor de formaldeído (mg/100 g de placa) em função da percentagem de resina e captador adicionado (%), segundo o método do perfurador (NP EN 120:2002) (Boran *et al.*, 2011).

Através da análise da Figura 1, Boran *et al.* (2011) concluíram que a US foi a amina que apresentou pior capacidade de remoção de formaldeído. Por oposição, a CPAS foi a que apresentou melhor capacidade de remoção de formaldeído, uma vez que, ao contrário das outras aminas, a CPAS apresenta uma estrutura cíclica.

Além disso, Boran *et al.* (2011) constataram para as diferentes aminas que, quanto maior a percentagem de captador adicionado às placas, menores foram os teores de formaldeído emitidos, logo maior foi a remoção.

Adicionalmente, Kim (2009) também investigou a utilização de um composto designado por pozolana. Exemplos de pozolanas naturais são cinzas vulcânicas, tufo de algumas terras diatomáceas, etc. Nesta investigação foram utilizadas pozolanas vulcânicas que são materiais pobres em cristais, mas ricos em dióxido de silício (SiO_2) e óxido de alumínio (Al_2O_3), com uma forma porosa e um elevado teor de água absorvida.

As investigações realizadas por Kim (2009) tiveram como finalidade o estudo da emissão de formaldeído e outros COV através de placas de MDF, com incorporação de diferentes percentagens de pozolana vulcânica (1 %, 3 %, 5 % e 10 %).

Os níveis de concentração de formaldeído emitidos foram determinados segundo a norma Japonesa JIS A 1460:2001 num exsiccador e, também, através de um método de utilização de uma câmara pequena de 20 L (JIS A 1901). No método da câmara pequena, para além do formaldeído, foram também analisados alguns COV como acetona, hexanal, pentanal, benzaldeído, pentanol, heptanal, nonanal, octanol e pineno. A análise dos níveis de concentração

de formaldeído e de COV foram realizados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e GC-MS respetivamente (Kim, 2009). Os níveis de concentração e taxas de emissão de formaldeído e de COV emitidos pelas placas de MDF com diferentes percentagens de pozolana encontram-se indicados na Tabela 9.

Tabela 9: Níveis de C (mg/mL) e taxas de emissão [$\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$] de formaldeído e COV emitidos pelas placas de MDF com diferentes percentagens de pozolana, segundo o método do exsicador e método da câmara pequena (Adaptado de Kim, 2009).

Percentagem de Pozolana adicionada (%)	Método do Exsicador	Método da Câmara Pequena	
	$C_{\text{CH}_2\text{O}}$ / (mg/mL)	Taxa de Formaldeído Emitido / [$\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]	Taxa de COV Emitidos / [$\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]
0	9,90 ± 0,68	1,27	3,70
1	7,20 ± 0,67	0,94	2,42
3	6,50 ± 0,54	0,50	1,97
5	5,50 ± 0,52	0,27	1,60
10	5,30 ± 0,48	0,18	1,47

Através da análise da Tabela 9, segundo Kim (2009), para ambos os métodos as emissões de formaldeídos e de COV pelos painéis de madeiras MDF diminuíram com o aumento do teor de pozolana incorporada. Para uma percentagem de 10 % de pozolana adicionada aos painéis, para o método de exsicador verificou-se uma redução de aproximadamente 47 % de formaldeído emitido. Para o método da câmara pequena, constataram uma redução de aproximadamente 86 % e 60 % de formaldeído e de COV emitidos, respetivamente.

De acordo com Kim (2009), a redução das emissões de formaldeído e COV pelas placas de MDF estiveram relacionadas com o facto da pozolana apresentar uma superfície rugosa e irregular com forma porosa, permitindo assim capturar e absorver os compostos químicos emitidos.

Nos últimos anos alguns investigadores, segundo Jiao *et al.* (2006), têm dedicado os seus estudos à pesquisa de aditivos químicos com capacidade de remover COV, como formaldeído e acetaldeído presentes no ar interior. Nomeadamente, Aoki *et al.* (2004) estudaram o fosfato octacálcico [$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$] como captador de aldeídos. Um dos objetivos de estudo foi examinar ao longo de 72 horas a razão de diminuição das concentrações de formaldeído e acetaldeído,

quando expostos a carvão ativado, fosfato octacálcico (OCP) e a um novo composto sintetizado, designado por fosfato aspartato-octacálcico (Asp-OCP).

Para isso, 0,5 g de OCP, Asp-OCP e de carvão ativado foram expostos a uma determinada concentração inicial de gás de formaldeído e de acetaldeído, definida em percentagem como 100 %, num recipiente de vidro de volume 4000 mL e, posteriormente, a concentração de cada gás aldeído foi medida através de tubos detetores de gás. Os resultados obtidos encontram-se indicados na Figura 2.

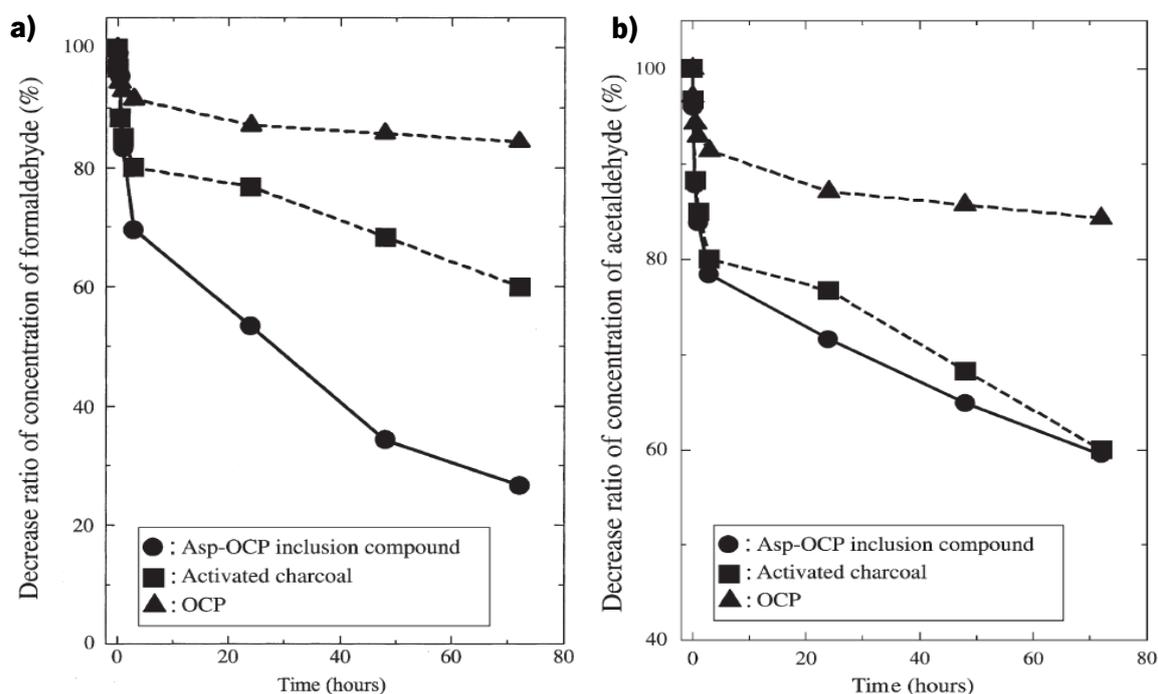


Figura 2: Razão de diminuição da concentração de **a)** formaldeído e **b)** acetaldeído em função do período tempo de ensaio até 72 horas (h) (Aoki *et al.*, 2004).

Através da análise da Figura 2, Aoki *et al.* (2004) concluíram que o composto Asp-OCP foi o que apresentou maior capacidade de captar os dois aldeídos, uma vez que o grupo aspartato serviu como local de reação para os dois aldeídos. Pelo contrário, o carvão ativado foi o que apresentou menor capacidade em captar os aldeídos em estudo.

Por outro lado, Aoki *et al.* (2004) também constataram que os valores de remoção de formaldeído foram maiores do que o de acetaldeído, dado que o formaldeído apresenta um menor tamanho molecular em relação ao acetaldeído e, por isso, no caso do composto Asp-OCP pode ser mais facilmente incorporado no local de reação.

No sentido de tentar descobrir compostos químicos com capacidade de remover aldeídos, Jiao *et al.* (2006) estudaram a remoção de formaldeído livre presente no ar interior, utilizando soluções de sulfito de sódio (Na_2SO_3). De acordo com os investigadores, o sulfito de sódio reage com o formaldeído que, por sua vez, forma o formaldeído bissulfito de sódio que é um composto químico não tóxico e biodegradável.

As experiências foram realizadas num recipiente de vidro com agitação em que o vapor de formaldeído, produzido pela passagem de azoto através de uma solução de formalina e depois diluída com o ar, foi colocado em contato com soluções de sulfito de sódio.

Os resultados obtidos, segundo Jiao *et al.* (2006) evidenciaram que a solução de Na_2SO_3 foi um absorvente eficaz na remoção do formaldeído presente no ar poluído. Quanto maior a concentração de formaldeído na fase gasosa, maior foi o aumento da taxa de absorção de formaldeído, à exceção do caso em que a concentração de formaldeído se aproximou ou ultrapassou a concentração da solução de Na_2SO_3 . Além disso, Jiao *et al.* (2006) constataram que a variação da concentração de Na_2SO_3 em solução produziu pouco efeito sobre a taxa de absorção de formaldeído.

2.3. Principais aldeídos presentes no ar interior que influenciam a sua qualidade

2.3.1. Formaldeído

O formaldeído (CH_2O) é o aldeído com a estrutura mais simples e está enquadrado entre as vinte cinco substâncias químicas mais produzidas no mundo. Em condições de pressão normal e temperatura ambiental, o mesmo é um gás incolor, inflamável, de odor forte, extremamente irritante e bastante característico (Salthammer, Mentese, & Marutzky, 2010; Viegas & Prista, 2009).

O facto de apresentar elevada reatividade na fase gasosa, resultado da existência da ligação dupla polarizada entre o átomo de carbono e o átomo de oxigénio ($\text{CH}_2 = \text{O}$), faz com que o formaldeído seja normalmente manipulado em solução aquosa, na proporção 37 % a 40 % com 10 % de metanol como estabilizante. Por outro lado, o formaldeído, tal como outros compostos orgânicos voláteis, também manifesta uma elevada volatilidade, devido à sua enorme pressão de vapor (Salthammer *et al.*, 2010; Viegas & Prista, 2011). Na Tabela 10 encontram-se indicados alguns valores para as propriedades físico-químicas do formaldeído.

Tabela 10: Valores das propriedades físico-químicas para o formaldeído (Alves, 2012).

	Formaldeído
Número CAS	50-00-00
Fórmula Molecular	CH_2O
Nome IUPAC	Metanal
Massa Molecular (g/mol)	30,03
Densidade relativa do vapor (g/L)	1,03-1,07
Ponto de fusão (°C)	-92,0
Ponto de Ebulição (°C)	-19,1
Pressão de Vapor (kPa)	519,00 a 25°C
Solubilidade em Água (g/L)	~ 400,00 a 20°C

A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) designa o formaldeído como metanal. Contudo, o formaldeído também pode ser conhecido por formalina, óxido de metileno ou oximetileno e/ou aldeído fórmico. Por outro lado, o formaldeído é um composto bastante solúvel

em água (aproximadamente 400,0 g/L a 20 °C), etanol, éter dietílico e clorofórmio e, também miscível em acetona e benzeno (Alves & Aciole, 2012; Salthammer *et al.*, 2010).

De acordo com Viegas *et al.* (2009) o formaldeído foi classificado em 2006 pela IARC, como um agente cancerígeno para os seres humanos, pertencente ao Grupo 1 (grupo constituído pelos agentes cancerígenos mais perigosos para a saúde humana). A IARC atribuiu esta classificação com base nas evidências constatadas de que a exposição a formaldeído é suscetível de causar cancro na nasofaringe em seres humanos. Por outro lado, existe também a possibilidade de associar o aumento da mortalidade por leucemia em função da exposição a formaldeído. Contudo, ainda não existem estudos suficientes que suportem tal evidência (Viegas *et al.*, 2009).

Segundo Alves *et al.* (2012) e Viegas & Prista (2009), no interior de uma habitação verifica-se a existência de diversas fontes emissoras de formaldeído gasoso. Por exemplo, processos de combustão, tais como fumo de cigarro, aquecimento, confeção dos alimentos, velas ou incenso queimado podem ser consideradas fontes emissoras de vapores de formaldeído. Adicionalmente, em ambientes na presença de indivíduos não-fumadores, os móveis, produtos de madeira contendo resinas à base de formaldeído, materiais isolantes, tintas, papéis de parede, colas, adesivos, vernizes, produtos de limpeza doméstica, cosméticos e produtos eletrónicos são igualmente considerados potenciais fontes emissoras de formaldeído em ambientes interiores (Viegas & Prista, 2009).

No que concerne aos efeitos para a saúde humana, a exposição a ambientes interiores com níveis de concentração superiores a 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ durante períodos de tempo prolongados e repetitivos, podem causar diversos sintomas clínicos como náuseas, vómitos, vertigens, fadiga, dores de cabeça, irritação das mucosas oculares e das vias respiratórias, dificuldade em respirar, reações asmáticas, etc. Contudo, indivíduos mais sensíveis poderão apresentar irritação dos olhos e nariz a concentrações inferiores a 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Alves *et al.*, 2012; Viegas & Prista, 2009).

Assim, de modo a prevenir a exposição dos seres humanos a ambientes interiores com elevados níveis de concentração de formaldeído, diversas Organizações Internacionais e Países estabeleceram valores limite recomendados consoante o período de tempo de exposição e qualidade do ar presente (Tabela 11).

Tabela 11: Valores limite recomendados para formaldeído ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) em função do período de exposição e da qualidade do ar presente em ambientes interiores, de acordo com determinadas Organizações e Países Internacionais. Legenda: **S1-** Categoria Correspondente à melhor Qualidade do Ar; **S2-** Categoria Correspondente à Qualidade do Ar boa; **S3-** Categoria Correspondente à Qualidade do Ar Satisfatória (Adaptado de (Salthammer et al., 2010).

País ou Organização	Ano de Referência	Valor Limite Recomendado ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Período de Exposição e Qualidade do Ar
Austrália	2006	100	Curta Duração
Canadá	2005	50	8 horas
		120	1 hora
China	2003	100	Média Horária
Finlândia	2001	30	S1
		50	S2
		100	S3
Suécia	2000	100	30 minutos
França	2008	50	2 horas
Reino Unido	2004	100	30 minutos
Portugal	2006	100	30 minutos
Hong Kong	2003	30	8 horas–S1
		100	8 horas–S2
Coreia	2004	120	8 horas
NIOSH	2004	20	10 horas
		120	15 minutos
WHO/Europa	2010	100	30 minutos

Segundo a Tabela 11, quanto maior o valor limite da concentração de formaldeído recomendado, menor deverá ser o período de exposição dos seres humanos ao respetivo ambiente interno e, conseqüentemente, pior será a sua qualidade. Dos países europeus, a França e a Finlândia são os que estabelecem menores valores limite recomendados. Porém, em França, segundo o Decreto-Lei nº 2011-1727 aprovado a 2 de Dezembro de 2011, os valores limite recomendados de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ no ar interior de infantários passarão a partir do dia 1 de Janeiro de 2015 para $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Além disso, a partir do dia 1 de Janeiro de 2023 todos os edifícios públicos deverão registar níveis de concentração limite de formaldeído de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

2.3.2. Acetaldeído

O acetaldeído (C_2H_4O) é o segundo aldeído com a estrutura mais simples. É um líquido incolor, límpido e bastante inflamável que possui uma temperatura de ebulição de $20,4\text{ }^\circ\text{C}$. Acima da temperatura de ebulição, ou seja, aproximadamente à temperatura ambiente e em condições de pressão normal, o acetaldeído encontra-se no estado gasoso com odor frutado bastante distinto e forte, detetável mesmo em baixas concentrações. O limiar de odor é relatado entre $120,67\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ e $378,21\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ no ar. Contudo, o mesmo varia consoante o indivíduo (*New Jersey Department of Health*, 2010; WHO, 1999).

Tal como o formaldeído e outros compostos orgânicos voláteis, o acetaldeído também manifesta uma elevada volatilidade, devido à sua elevada pressão de vapor. Na Tabela 12 encontram-se indicados alguns valores para as propriedades físico-químicas do acetaldeído.

Tabela 12: Valores das propriedades físico-químicas para o acetaldeído (NIOSH, 1992; WHO, 1999).

	Acetaldeído
Número CAS	75-07-00
Fórmula Molecular	C_2H_4O
Nome IUPAC	Etanal
Massa Molecular (g/mol)	44,05
Densidade relativa do vapor (g/L)	1,50
Ponto de fusão ($^\circ\text{C}$)	-123,5
Ponto de Ebulição ($^\circ\text{C}$)	20,4
Pressão de Vapor (kPa)	98,00 a 20°C
Solubilidade em Água (g/L)	Miscível em água

Por outro lado, o acetaldeído, também designado como etanal (nome IUPAC), aldeído acetato, aldeído etílico e aldeído acético, é um composto solúvel em água, éter dietílico e etanol e miscível em benzeno. Contudo, o acetaldeído é menos solúvel em água do que o formaldeído, dado que com o aumento do número de átomos de carbono na cadeia a solubilidade diminui. O limite da solubilidade para os compostos carbonilo verifica-se a partir de quatro a cinco átomos de carbono em relação a um átomo de oxigénio (Kamogawa, 2006; WHO, 1999).

De acordo com WHO (1999), a IARC classificou em 1999 o acetaldeído como um potencial agente cancerígeno humano, pertencente ao Grupo 2B (terceiro grupo da classificação, pertencente aos possíveis agentes cancerígenos para a saúde humana). A classificação atribuída

encontra-se relacionada com o facto de existirem evidências suficientes em estudos com animais, mas evidências pouco adequadas em seres humanos que provem que o acetaldeído é um agente cancerígeno.

Segundo as fontes Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo CETESB (2012) e Kamogawa (2006), o acetaldeído também é reconhecido como um poluente do ar interior omnipresente. No interior de uma habitação verifica-se a existência de diversas fontes emissoras de acetaldeído como, por exemplo, excreções de animais ou de insetos e processos de combustão, tais como fumo de cigarro, confeção de alimentos como brócolos, limão, cebola, café, etc. e combustão incompleta da madeira em lareiras e fogões.

No que concerne aos efeitos para a saúde humana, a exposição a ambientes interiores com níveis de concentração superiores a 90 mg/m^3 durante pequenos períodos de tempo e repetitivos, podem causar diversos sintomas clínicos como irritações nos olhos com ardor, lacrimejar, visão desfocada, irritação e ardor no nariz, irritação do trato respiratório superior com dor e tosse, sonolência, dores de cabeça, vertigens, edema pulmonar e, possivelmente morte por insuficiência respiratória. Contudo, indivíduos mais sensíveis poderão apresentar irritação nos olhos e no nariz a concentrações inferiores a 45 mg/m^3 (CETESB, 2012; NIOSH, 1992).

Portanto, torna-se essencial estabelecer valores limite de concentrações de acetaldeído presentes em ambientes interiores conforme o período de tempo de exposição ocupacional dos seres humanos. De acordo com ANSES (2014) e WHO (1999), a *National Institute of Occupational Safety and Health* (NIOSH) e a OMS não estabelecem qualquer valor limite como referência, no entanto indicam que a exposição deve ser limitada à menor concentração possível, dado que o acetaldeído é um possível agente cancerígeno. Contudo, segundo a Observação da Qualidade do Ar Interior (OQAI) (2012), em 2005 a Comissão Europeia através do relatório do projeto INDEX, propôs a longo prazo um valor limite de $200 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ como referência para períodos de exposição de longo termo.

Além disso, no Canadá, os Ministérios do Ambiente dos estados de Ontário e Alberta estabeleceram respetivamente em 2012 e 1999 valores limite de concentrações de acetaldeído presentes em ambientes interiores de $500 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ para períodos de tempo de exposição de 30 minutos ou 24 horas e $90 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ para um período de tempo de exposição de 1 hora. Ainda, nos Estados Unidos da América, o Ministério do Ambiente do estado do Texas estabeleceu em 1994 o valor limite de concentração de $90 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ e $9 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ para períodos de tempo de exposição de 1 hora e anual, respetivamente (ANSES, 2014).

2.3.3. Acroleína

A acroleína (C_3H_4O) é o mais simples dos aldeídos insaturados e, à pressão normal e temperatura ambiente, é um líquido incolor ou amarelado com um odor forte, bastante irritante e extremamente amargo. Além disso, no estado líquido a acroleína, tal como os restantes compostos orgânicos voláteis, vaporiza facilmente, devido à sua elevada pressão de vapor (WHO, 1995). O limiar de odor é relatado, conforme *National Research Council* (2010), a partir de níveis de concentração no ar inferiores a $232,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, contudo, mais uma vez, este parâmetro varia de indivíduo para indivíduo.

Segundo Seaman, Bennett, & Cahill (2009) e WHO (1995), a acroleína também constitui um poluente ambiental e, geralmente, a exposição em ambientes interiores representa o modo mais comum de contato com os seres humanos. As maiores fontes de exposição humana a este aldeído resultam da emissão de fumos durante a combustão incompleta de diversos materiais orgânicos como, por exemplo, madeira, carvão, combustíveis fósseis, etc., fumo de cigarro e confeção de alimentos que contenham gordura.

De acordo com a IUPAC, a acroleína é designada por 2-propenal, contudo também pode ser denominada por aldeído acrílico, acraldeído, aldeído alílico, acrilaldeído e etileno aldeído. Na Tabela 13 encontram-se referenciados alguns valores para as propriedades físico-químicas da acroleína (*National Research Council*, 2010).

Tabela 13: Valores das propriedades físico-químicas para a acroleína (*National Research Council*, 2010; WHO, 1995).

	Acroleína
Número CAS	107-02-8
Fórmula Molecular	C_3H_4O
Nome IUPAC	2-propenal
Massa Molecular (g/mol)	56,06
Densidade relativa do vapor (g/L)	1,94
Ponto de fusão (°C)	-86,9
Ponto de Ebulição (°C)	52,5
Pressão de Vapor (kPa)	28,00 a 20°C
Solubilidade em Água (g/L)	206,00 a 20°C

Tendo em conta a Tabela 13, mais uma vez, tal como o acetaldeído, a acroleína é menos solúvel em água do que o formaldeído, dado que a solubilidade diminui com o aumento do número de átomos de carbono na cadeia. No entanto, para além da água, a acroleína também é um composto miscível com metanol, etanol, éteres, hidrocarbonetos, acetona e benzeno (*National Research Council*, 2010; WHO, 1995).

De acordo com WHO (1995), a IARC classificou a acroleína como um agente não cancerígeno para os seres humanos, pertencente ao Grupo 3 (quarto grupo da classificação). A classificação atribuída encontra-se relacionada com o facto de não existirem informações ou estudos suficientes que avaliem ou mencionem a acroleína como agente responsável pelo potencial desenvolvimento de efeitos cancerígenos, mutagénicos ou reprodutivos na Humanidade. Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (2014), os dados existentes apenas surgem relacionados com o aparecimento de cancro em animais e foram considerados inadequados para se fazer uma associação que a acroleína é cancerígena para os seres humanos.

Segundo a *National Research Council* (2010), resumindo os dados de todos os estudos realizados até aquele momento, a exposição de indivíduos durante 1 hora a ambientes interiores com níveis de concentração de acroleína superiores a $209,52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ podem causar diversos sintomas como irritações e ardor nos olhos e nariz e lacrimejo. Por outro lado, para concentrações mais elevadas de acroleína, superiores a $605,28 \mu\text{g}/\text{m}^3$, já se constata um agravamento dos sintomas clínicos nos seres humanos como irritação e ardor na garganta, tosse, lacrimejo excessivo, um involuntário piscar dos olhos e diminuição da frequência respiratória.

Uma vez que o estado de saúde dos seres humanos pode agravar-se caso os ambientes interiores apresentem determinados níveis de concentração de acroleína, algumas Organizações, entidades de saúde e países estabeleceram concentrações limite recomendadas, conforme o tempo de exposição a esses ambientes. Por exemplo, a *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA) em 1999, a *American Conference of Industrial Hygienists* (ACGIH) e a NIOSH em 2005 estabeleceram a concentração de $232,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ como o limite de exposição permitido durante 8 horas. Por outro lado, também em 2005, a NIOSH estabeleceu a concentração de $698,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ como o limite de exposição num curto prazo de 15 minutos (*Centers for Disease Control and Prevention*, 1989; *National Research Council*, 2010).

A França, em 1991, tinha estabelecido a concentração de $232,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, tal como as organizações anteriormente referidas, como o limite de exposição permitido durante 8 horas

(WHO, 1995). No entanto, a Agência nacional francesa de segurança da alimentação, do ambiente e do trabalho (ANSES) publicou, em 2013, que, na sua opinião, o limite de exposição inferior a uma hora deveria ser $6,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e o limite de exposição de longa duração (superior a 1 hora) deveria ser de $0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, tendo em conta os sintomas clínicos causados por este composto no ser humano (ANSES, 2013). Além disso, para proteção da saúde humana, em 2000, de acordo com o Guia da Qualidade do Ar na Europa, a concentração limite média de acroleína no ambiente interior num período de exposição de 30 minutos deve ser apenas de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (APA, 2009a).

2.3.4. Hexanal

Entre os compostos aldeídos referidos no presente trabalho, o hexanal é o que apresenta um maior número de átomos de carbono na sua cadeia ($C_6H_{12}O$). Por essa razão, uma vez que o limite de solubilidade em água dos compostos carbonilos se verifica a partir de quatro a cinco átomos de carbono em relação a um átomo de oxigénio, o hexanal é apenas muito ligeiramente solúvel em água (6,00 g/L a uma temperatura de 20°C) (Kamogawa, 2006; TOXNET, 2009). Contudo, o mesmo é miscível com etanol, éter etílico, acetona e benzeno (TOXNET, 2009).

Por outro lado, o hexanal, também designado como caproaldeído, hexanaldeído, aldeído C-6 e aldeído caproico, em condições de pressão normal e temperatura ambiente apresenta-se no estado líquido, incolor, inflamável e com odor forte, extremamente irritante e nocivo. Além disso, o hexanal pertence ao conjunto de compostos orgânicos voláteis, uma vez que possui uma pressão de vapor elevada (*Materials and Preparation Biomedicals*, 2006). De acordo com Wolkoff, Wilkins, Clausen, & Nielsen (2006), o limiar de odor é relatado a partir de níveis de concentração em ambientes interiores de 58,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Adicionalmente, na Tabela 14 encontram-se designadas outras propriedades físico-químicas importantes do hexanal.

Tabela 14: Valores das propriedades físico-químicas para o hexanal (*Materials and Preparation Biomedicals*, 2006; TOXNET, 2009).

	Hexanal
Número CAS	66-25-1
Fórmula Molecular	$C_6H_{12}O$
Nome IUPAC	hexanal
Massa Molecular (g/mol)	100,16
Densidade relativa do vapor (g/L)	3,50
Ponto de fusão (°C)	-56,3
Ponto de Ebulição (°C)	129,0-131,0
Pressão de Vapor (kPa)	1,2 a 20°C
Solubilidade em Água (g/L)	6,00 a 20°C

De acordo com Clarisse *et al.* (2003), o hexanal constitui um dos aldeídos que contribui significativamente para a contaminação do ar interior. Os estudos realizados por Clarisse *et al.* (2003), Miyake *et al.* (1995) e Oliveira *et al.* (2008) demonstraram que os seres humanos podem ser expostos no interior de edifícios a fontes emissoras do respetivo composto como, por exemplo,

fumo de cigarro, processos de confeção de alimentos, animais de estimação e, também, paredes recentemente pintadas e produtos de madeira.

No que diz respeito aos efeitos para a saúde humana, segundo *Materials and Preparation Biomedicals* (2006), o hexanal não é reconhecido ou confirmado pela IARC como provável ou potencial agente cancerígeno e mutagénico para os seres humanos. O conhecimento científico disponível relativamente à toxicidade do composto ainda se encontra incompleto (TOXNET, 2009). Contudo, estudos realizados por Ernstgård *et al.* (2006) provaram que a exposição humana, durante 2 horas, a ambientes interiores com determinados níveis de concentração pode suscitar o aparecimento de determinados sintomas clínicos. Ambientes interiores com níveis de concentração de hexanal superiores a 8,194 mg/m³ provocou ligeiras irritações nos olhos, no nariz e na garganta, sonolência e lacrimejo, enquanto ambientes interiores com níveis de concentração iguais a 40,965 mg/m³ provocou um agravamento do quadro clínico. Mais precisamente, os indivíduos manifestaram náuseas, vómitos, vertigens, fadiga, dores de cabeça, lacrimejo e pestanejar excessivo e intensificação da irritação dos olhos, da garganta e do nariz.

Uma vez que a IARC não reconhece o hexanal como um potencial agente cancerígeno, diversas Organizações Internacionais e Países não impuseram valores limite recomendados de forma específica para o presente composto (*Materials and Preparation Biomedicals*, 2006). Contudo, o que a Comissão Europeia e diversas Organizações Internacionais incutiram foi um limite de concentração total de compostos orgânicos voláteis presentes no interior dos edifícios de 300 µg/m³ (APA, 2009b). No entanto, Portugal o que estabeleceu, através do documento da Portaria n.º 353-A/2013 de 4 de Dezembro ao abrigo do Decreto-Lei n.º 118/2013 de 20 de Agosto, foi que o valor para esse mesmo limite apenas deverá ser inferior a 600 µg/m³.

Apesar do hexanal necessitar de concentrações bastante elevadas em ambientes interiores para promover o agravamento do estado de saúde dos seres humanos, existe, no entanto, a necessidade de respeitar esses limites impostos. Por isso, o que a Comissão Europeia também sugeriu foi que nenhum COV individual deverá exceder os 10,0 % do valor limite de concentração total imposto (APA, 2009b). Além disso, em particular a Comissão Europeia recomendou um outro limite de concentração total de COV, apenas para o caso de se querer garantir um conforto e qualidade do ar interior, cujo valor deverá ser inferior a 200 µg/m³ (Santos, 2010).

2.4. Tintas

As tintas constituem o produto ideal para alterar, melhorar e destacar o aspeto de superfícies novas e, também, superfícies ou estruturas anteriormente pintadas. Por outro lado, o facto das mesmas apresentarem uma grande variedade de acabamentos nas quais podem ser aplicadas, permitem a sua utilização em diversos contextos (CIN, 2009).

Deste modo, a aplicação de tintas nas mais diversas estruturas pode contribuir, por exemplo para (CIN, 2009):

- Proteção contra a ação do meio ambiente, produtos químicos ou microrganismos (ex. fungos e bactérias);
- Melhorar a iluminação e decoração de espaços/divisões no interior das habitações;
- Destacar a visibilidade de determinados substratos tais como equipamentos, tubagens, parques de estacionamento, passadeiras para peões, etc;
- Auxiliar na segurança, por exemplo, utilizando tintas antiderrapantes ou tintas retardadoras de fogo, etc;
- Facilitar a limpeza e manutenção das estruturas para que as áreas onde são aplicadas se apresentem sempre limpas e descontaminadas.

No quotidiano é usual estabelecermos contato com as tintas. De acordo com a Norma Portuguesa 41 (NP 41:1982), “uma tinta é definida como sendo uma mistura homogénea de diversos constituintes, tais como pigmentos, cargas, resinas/ligantes, aditivos e solventes”. Quando aplicadas sobre uma superfície apropriada, no estado em que são fornecidas ou após diluição, são convertíveis ao fim de um determinado período de tempo numa película sólida e contínua (CIN, 2009 e 2013).

As tintas podem apresentar-se sob a forma líquida, pastosa ou pó. Essencialmente, as tintas são misturas estáveis constituídas por duas fases: uma fase sólida (extrato seco) distribuída numa fase líquida (veículo volátil) (CIN, 2012 e 2013).

Como esquematizado na Figura 3, segundo Eusébio & Rodrigues (2005) citado por Marques (2013), as resinas, as cargas, os pigmentos e alguns aditivos constituem a parte sólida

numa tinta. Por outro lado, o veículo volátil é constituído por solventes, diluentes e alguns aditivos que se evaporam durante o processo de secagem ou cura.

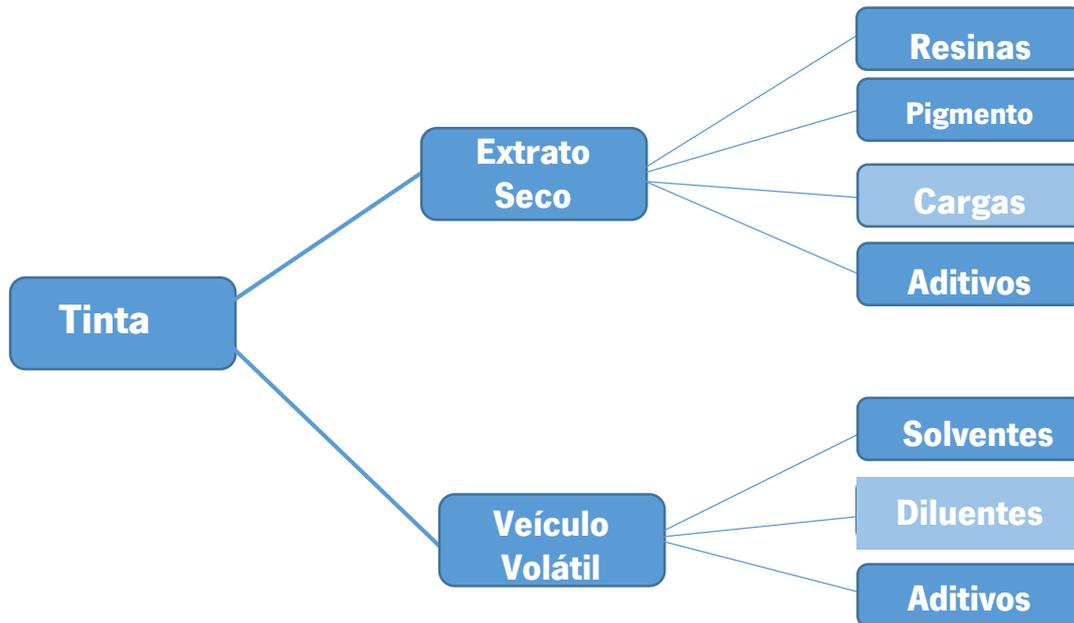


Figura 3: Principais componentes que constituem as diferentes fases de uma tinta (Adaptado de Marques, 2013).

Sendo a tinta uma mistura de vários componentes, torna-se necessário conhecer as propriedades funcionais das matérias-primas, o modo de incorporação, as interações que desenvolvem e a sua contribuição para as características finais do revestimento.

2.4.1. Matérias-primas utilizadas na formulação de tintas

A composição genérica de uma tinta é constituída como anteriormente referido em 2.4. por resina ou veículo fixo, pigmentos, cargas, aditivos e solventes. A proporção ou fração de cada uma das matérias-primas presentes na formulação de uma tinta depende (CIN, 2009):

- do tipo de tinta que se pretende reproduzir;
- da finalidade a que se destina a tinta;
- da natureza da matéria-prima e do seu preço económico estabelecido no mercado.

2.4.1.1. Resinas

A norma ISO 4618:2006 define o termo resina como “produto macromolecular, geralmente amorfo, que pode apresentar-se no estado sólido” (citado por Marques, 2013).

Efetivamente, na literatura, as resinas ou ligantes são designadas como veículos fixos da tinta (não volátil). São os componentes mais importantes da tinta, responsáveis pela aglutinação (ligação) das partículas sólidas e pelo nível de desempenho da tinta (CIN, 2013). Mais precisamente, são os agentes responsáveis pela formação de uma película contínua e seca. As resinas molham as partículas de pigmento, agregando-se entre si e ligando com os restantes constituintes da tinta e com o material de suporte (Marques, 2013).

Além disso, as resinas também apresentam a capacidade de influenciar a maioria das propriedades físico-químicas das tintas. Particularmente influenciam o brilho, a resistência química e mecânica, a resistência à intempérie, a dureza/flexibilidade, aderência e a durabilidade do revestimento sobre um substrato/suporte (CIN, 2009 e 2013).

Uma vez que existe uma grande diversidade de resinas disponíveis, torna-se necessário conhecer as suas propriedades para determinar a melhor escolha de utilização nos produtos de revestimento. As resinas utilizadas na formulação de tintas podem ter origem natural ou sintética.

As resinas naturais, utilizadas como ligantes, podem ser de origem vegetal e animal, resultante de exsudações de árvores e secreções de insetos respetivamente. Adicionalmente, as mesmas podem ainda ter origem mineral, caso sejam derivadas de restos de vegetais fossilizados. As resinas de colofónia, goma-laca, copais são exemplos de resinas naturais (ENGINEER MANUAL, 1995 citado por Marques, 2013).

Por outro lado, as resinas sintéticas são compostos resultantes de reações químicas de polimerização, tais como poliadição e policondensação. Numa reação de polimerização os polímeros são formados a partir de vários tipos de monómeros por meio de grupos funcionais reativos ou ligações duplas. A poliadição consiste na formação de um centro ativo numa molécula de monómero através da ação de agentes físicos ou químicos, ao qual lhe são adicionados e conectados sucessivamente diversos monómeros através de uma reação química de adição, formando o polímero. Já na policondensação, os polímeros são formados por reações de condensação entre dois monómeros ou um monómero bifuncional, com eliminação de moléculas de baixo peso molecular como água e ácido clorídrico (Marques, 2013).

Atualmente são utilizadas diversas resinas sintéticas na formulação de tintas. Contudo, as mais usuais são as alquídicas, as epoxídicas, as poliuretânicas, as acrílicas, as poliésteres e as vinílicas.

As resinas acrílicas são formadas a partir da polimerização de monómeros acrílicos e metacrílicos. A polimerização destes monómeros em emulsão (meio aquoso) origina as dispersões acrílicas utilizadas em tintas decorativas. Adicionalmente, existe também a possibilidade de formação de resinas estireno acrílicas que se baseiam na copolimerização dos monómeros anteriormente enunciados com estireno (CIN, 2013).

As propriedades físico-químicas apresentadas pelas dispersões acrílicas são bastante variadas, dependendo dos monómeros acrílicos utilizados para a sua formação. As resinas acrílicas formam películas resistentes às intempéries. Em comparação com outros tipos de resinas, as mesmas apresentam diversas vantagens para as tintas como, por exemplo, aumento da resistência à água e aos álcalis, promoção do alto brilho e aumento da durabilidade e adesão da película (Rubuelta, 2002 citado por Castro, 2009).

As resinas vinílicas resultam de processos de polimerização de monómeros vinílicos, como o poliacetato de vinilo, o policloreto de vinilo, etc. Em particular, estas resinas podem ser constituídas por diversos grupos vinílicos e a polimerização dos monómeros em emulsão origina as dispersões vinílicas, utilizadas em tintas interior mate, acetinadas, exteriores e tintas texturadas (Carranquinha, 2011; Marques, 2013).

2.4.1.2. Pigmentos

Os pigmentos são substâncias corantes, geralmente no estado sólido, finamente divididas e praticamente insolúveis em água, solventes e resinas. De natureza orgânica ou inorgânica, os pigmentos são utilizados na preparação de tintas, com o principal objetivo de lhes conferir cor e opacidade ou, ainda, determinadas características especiais como, por exemplo, propriedades anti-corrosivas (Castro, 2009).

A natureza e o teor de pigmento existente na tinta apresentam uma grande importância, devido a ser o único constituinte que proporciona o poder de cobertura às películas de tinta. Os pigmentos são dispersos no meio (tinta), formando uma dispersão relativamente estável. No entanto, têm de ser capazes de suportar a influência do meio em que são empregues, quer durante o fabrico, quer na exposição à intempérie.

Adicionalmente, os pigmentos podem ainda possuir um papel relevante nas propriedades mecânicas, brilho, resistência aos produtos químicos, ao calor e durabilidade da película nas tintas em que são empregues (CIN, 2009 e 2013).

Atualmente, os pigmentos mais empregues são os sintéticos, que são classificados de acordo com a sua natureza química em (CIN, 2013):

- Pigmentos Inorgânicos: apresentam um elemento metálico na constituição da sua molécula (titânio, ferro, cobalto, crómio, molibdénio, etc.). São constituídos por um óxido metálico ou por um sal metálico de um ácido inorgânico. O dióxido de Titânio (TiO_2) é o pigmento inorgânico mais utilizado e é responsável por conferir uma cor branca à tinta. Contudo, dependendo do pigmento empregue, a cor conferida à tinta difere.
- Pigmentos Metálicos: constituídos por pós metálicos de alumínio, zinco, etc.
- Pigmentos Orgânicos: são baseados em compostos de carbono e hidrogénio. Exemplos de pigmentos orgânicos são: grupos de azoicos, ftalocianinas, quinacridonas, etc.

A médio prazo, na Europa, os pigmentos à base de metais pesados deixarão de ser usados em tintas, devido à sua elevada toxicidade para a saúde humana e para o meio ambiente (CIN, 2013; Marques, 2013).

2.4.1.3. Cargas

As cargas são substâncias inorgânicas de origem mineral que se apresentam sob a forma de partículas de tamanho variável. São insolúveis nas resinas ou ligantes presentes na tinta e evidenciam um fraco poder de cobertura e um baixo poder corante (geralmente não interferem na cor das tintas).

A incorporação deste tipo de substâncias na formulação de tintas encontra-se relacionada por razões de ordem económica, de modo a aumentar o teor de sólidos em volume de tinta, isto é, para oferecer “corpo” à tinta (CIN, 2013).

Além disso, as cargas são utilizadas por razões de ordem técnica, com o intuito de modificar determinadas características como a viscosidade, ajustar/matear o brilho, conferir textura, isolamento acústico e/ou térmico, resistência ao fogo e à abrasão, etc (CIN, 2009 e 2013).

As cargas podem ser classificadas em cargas naturais e cargas sintéticas conforme a sua origem. O carbonato de cálcio (CaCO_3) é uma carga natural muito comum, usada geralmente em tintas de base aquosa, onde as partículas de carbonato têm como função permitir o espaçamento de partículas como o dióxido de titânio, melhorando assim determinadas propriedades óticas.

Normalmente, a cor das cargas varia de cor acinzentada a branca, dependendo do tipo de carga e da quantidade de impurezas que possuem (Alua, 2012; CIN, 2013).

2.4.1.4. Aditivos

Os aditivos correspondem a produtos químicos que se encontram, ou no estado líquido, ou no estado sólido e que são incorporados nas tintas com o objetivo de melhorar o processamento, as condições de aplicação das tintas e as propriedades da película seca.

Normalmente, estes compostos são empregues em pequenas quantidades (inferiores a 5 % da massa de tinta) e designam-se pelo nome da função específica que desempenham na tinta. O tipo, a função e a quantidade de aditivo a adicionar depende do tipo de tinta que se pretende reproduzir (CIN, 2013; Marques, 2013).

A Tabela 15 indica alguns aditivos utilizados, bem com a sua respetiva função. Usualmente os aditivos são designados pela função específica que desempenham na tinta ou na película, uma vez que a importância do aditivo encontra-se diretamente relacionada com a sua ação (Castro, 2009; CIN, 2013).

Tabela 15: Exemplo de aditivos utilizados e adicionados às tintas e a descrição da sua respetiva função (Adaptado de CIN, 2009).

Aditivo	Função
Anti-Espuma	Diminuir ou evitar a formação de espumas indesejáveis durante o fabrico e aplicação dos produtos.
Anti-Pele	Impedir a formação de uma película à superfície da tinta durante o período de armazenamento na embalagem.
Anti-Sedimentante	Reduzir a tendência de deposição dos pigmentos e cargas no fundo das latas de armazenamento, impedindo desta forma a formação de depósitos duros, compactos e não homogeneizáveis.
Bactericida	Impossibilitar o desenvolvimento de bactérias causadoras da putrefação das tintas plásticas em fase líquida (durante o armazenamento).
Coalescente	Diminuir a Temperatura Mínima de Formação de Película de produtos aquosos, facilitando a formação de uma película seca contínua
Dispersante	Facilitar e Melhorar a estabilidade da dispersão dos pigmentos e cargas no veículo e prevenir/impedir a sua aglomeração.
Espessante	O principal objetivo é provocar um aumento da viscosidade (consistência).
Fungicida	Impedir o desenvolvimento de fungos na película seca.
Molhante	Diminuir a tensão interfacial entre a fase sólida (pigmentos e cargas) e a fase líquida (veículo), facilitando a dispersão da fase sólida.
Plastificante	Conferir flexibilidade e elasticidade à película seca.
Secante	Reduzir o tempo de secagem das tintas à temperatura ambiente.
Regulador de pH	Conferir a cada uma das tintas o pH pretendido. A ação de resposta nas tintas pela adição de determinados constituintes depende do pH do meio.

2.4.1.5. Solventes

Os solventes são compostos que possuem afinidade química e capacidade de dissolver ou dispersar a resina, sem alterar as suas propriedades químicas. Adicionalmente, os solventes e/ou diluentes são considerados os veículos voláteis da tinta e, por sua vez, podem evaporar durante o processo de secagem (CIN, 2009 e 2013).

Exemplos de solventes mais utilizados na formulação de tintas são:

- ✓ Água;
- ✓ Hidrocarbonetos: alifáticos e aromáticos;
- ✓ Solventes Oxigenados: Álcoois, acetonas, ésteres, éteres.

Por outro lado, os mesmos são também responsáveis pelo aspeto líquido da tinta, com a finalidade de solubilizar a resina, ajustar a viscosidade da tinta quer na lata quer durante a aplicação, auxiliar a formação da película seca e, por último, controlar a velocidade de secagem através da taxa de evaporação (CIN, 2013; Marques, 2013).

Atualmente existe a preocupação de diminuir a quantidade de solventes orgânicos presentes em tintas, devido à emissão de COV para o meio ambiente. A Diretiva 2004/42/CE do Parlamento Europeu, de 21 de Abril de 2004, estabeleceu os valores limite para as emissões destes compostos nas tintas, de forma a prevenir ou reduzir a poluição atmosférica. Para o caso de tintas mate para paredes e tetos interiores (brilho <25), para bases aquosa ou solvente, a concentração limite de COV é de 30 g/L (CIN, 2009).

Deste modo, o tipo de solvente utilizado na formulação das diversas tintas tem vindo a ser uma matéria a considerar, tentando procurar a substituição de compostos tóxicos ou emissores de COV por água, ou aumentar o teor de sólidos ou, por outro lado, desenvolver tintas em pó em vez de tintas líquidas, etc.

Para além da toxicidade, outras características dos solventes que se tem vindo a ter em consideração aquando da escolha para a produção das tintas são o poder solvente, o ponto de ebulição, o ponto de inflamação, a velocidade de evaporação e o odor (Alua, 2012).

2.4.2. Processo de Fabrico

O processo de produção de uma tinta, de uma forma geral, compreende as seguintes operações unitárias sequenciais: pesagem, pré-mistura, dispersão e moagem, acabamento, controlo de qualidade, filtração e enchimento. Contudo, consoante o tipo de tinta, o processo de fabrico pode apresentar ligeiras diferenças.

O processo de fabrico pode ser efetuado de forma manual ou automatizada. A produção em grande escala (lotes) facilita a equidade no ajuste da cor e das propriedades físicas e químicas da tinta (CIN, 2012).

2.4.2.1. Pesagem

Tal como o nome indica, esta etapa consiste em pesar e dosear corretamente e rigorosamente as matérias-primas. A mesma deve ser realizada de forma cuidadosa e meticulosa, uma vez que qualquer pequena variação no valor da massa inicialmente pretendida, em determinados componentes da tinta, pode provocar um grande impacto nas propriedades físicas e químicas, comportamento ou aplicação da tinta reproduzida (Castro, 2009; CIN, 2012).

2.4.2.2. Pré-Mistura

Consiste em misturar a resina e o solvente utilizado para o fabrico da tinta com a incorporação de aditivos como os dispersantes, espessantes e anti-espuma.

2.4.2.3. Dispersão e Moagem

A dispersão consiste em disseminar os pigmentos e cargas (partículas sólidas) no veículo. A adição de pigmentos e cargas ao veículo deve efetuar-se lentamente para evitar a formação de agregados de maior dimensão que, por sua vez, demorariam mais tempo a dispersar. Por outro lado, como os sistemas dispersos são altamente instáveis, torna-se necessário no final da produção da tinta estabilizar a dispersão, de modo a impedir que as partículas se aglomerem novamente (Maass, 2009).

Por outro lado, a moagem é uma operação física que está compreendida no processo de produção conforme o tipo de tinta produzida e consiste em moer os pigmentos e cargas (partículas sólidas) no veículo. Para a realização desta operação é necessário a realização de trabalho para separar os agregados em partículas primárias com a ajuda de equipamentos adequados como agitadores, dispersores e moinhos (CIN, 2013).

As condições ótimas determinantes para se conseguir uma dispersão o mais eficaz possível são quando a dimensão e geometria da cuba (recipiente no qual se fabrica a tinta), o diâmetro e a velocidade periférica do disco, a potência do dispersor, a distância do disco à base da cuba, as propriedades da mistura e, também, as técnicas de fabrico são as ideais (CIN, 2012).

Na Figura 4 a) encontram-se esquematizadas as proporções ótimas entre o diâmetro do disco (D) e o diâmetro da cuba (A), posicionamento do disco face à base da cuba (B) e o nível de

enchimento da cuba (C). Por outro lado, na Figura 4 b) encontra-se representado o fluxo laminar do material dentro da cuba, de modo a maximizar a eficiência da dispersão (CIN, 2012).

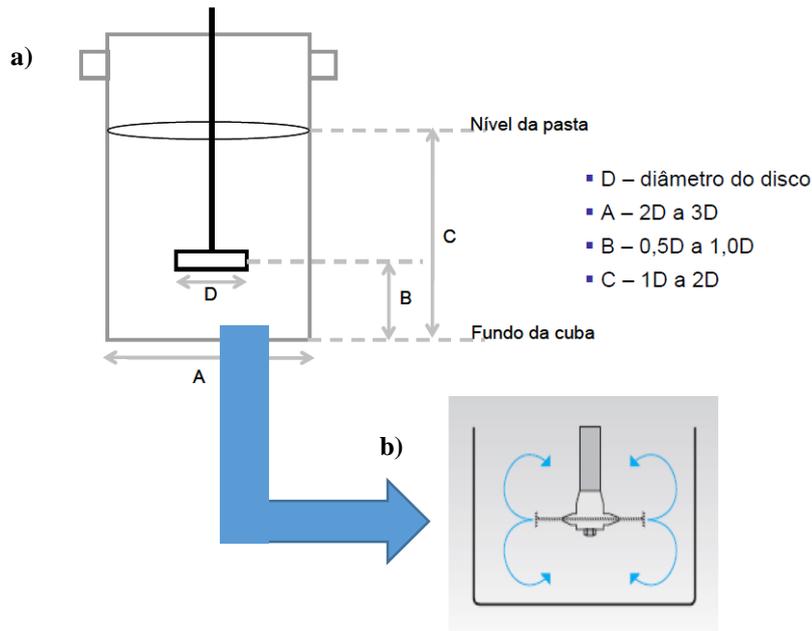


Figura 4: a) Geometria da cuba, b) Esquema de fluxo laminar do material no interior da cuba para condições ótimas de dispersão (CIN, 2012).

Por outro lado, do ponto de vista prático, para se alcançar uma boa dispersão é necessário visualizar o disco de dispersão em movimento no interior da cuba, de modo a impedir ou prevenir a produção de salpicos durante esta etapa (CIN, 2012 e 2013).

Para avaliar o grau de dispersão ou nível de desagregação/fineza dos pigmentos empregues, recorre-se à utilização de uma Régua do tipo *Hegman*, em aço inox (Figura 5). O grau de dispersão a alcançar varia consoante o tipo de tinta e, o mesmo, permite determinar a distribuição de tamanhos das partículas presentes nas pastas de dispersão (CIN, 2012).

Dependendo do tipo de tinta mate, o grau de dispersão mínimo pode ser de *Hegman* 4 (Alua, 2012).

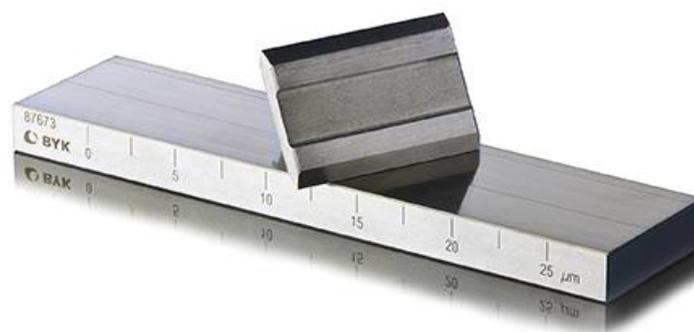


Figura 5: Régua de moagem tipo *Hegman* (Exacolor, 2014).

2.4.2.4. Acabamento

O acabamento realiza-se após as etapas de dispersão/moagem e tem como objetivo, não só estabilizar a pasta de dispersão, como também adicionar as restantes quantidades de componentes que pertencem à formulação da tinta que se pretende reproduzir.

2.4.2.5. Controlo de Qualidade

Antes da realização da etapa de filtração e enchimento, para as diferentes tintas, realiza-se uma etapa que tem como objetivo controlar a qualidade da tinta obtida, de acordo com propriedades desejadas. Uma vez fabricados os lotes de tinta, são recolhidas amostras de tinta para avaliar as suas propriedades físicas e químicas, o seu desempenho e comportamento através da realização de ensaios específicos e normalizados.

2.4.2.6. Filtração e Enchimento

Para oferecer tintas de qualidade, com durabilidade e para maximizar aparência e resistência à corrosão, os contaminantes presentes na tinta devem ser eliminados antes da sua aplicação. A melhoria da textura do produto final impede o aparecimento de defeitos durante a sua aplicação, aumentando a produtividade e, por oposição, reduzindo os custos de produção e perda de produto.

Deste modo, a etapa de filtração é uma operação unitária que consiste na separação de aglomerados sólidos e impurezas presentes na tinta como óleos, géis, fibras, etc., através da sua passagem por um meio permeável e poroso.

Em laboratório, o meio de filtração mais utilizado é o papel de filtro e a filtração é realizada por gravidade de forma corrente. Por outro lado, em fábrica a filtração pode ser realizada por gravidade (filtros de tela p.e.) ou por pressão (filtros de bolsa p.e.). Geralmente, a etapa de filtração realizada na fábrica encontra-se associada ao ato de enchimento. A tinta reproduzida é transferida para latas, baldes ou tambores, onde é necessário garantir quantidades de tinta uniformes em cada embalagem.

Por fim, as embalagens são rotuladas e encaminhadas para o armazém e/ou expedição (CIN, 2012 e 2013).

2.4.3. Formação de filme de tinta de base aquosa

Os processos de secagem e endurecimento de uma película de tinta são, sem dúvida, etapas bastante críticas e complexas, uma vez que após a aplicação dos revestimentos podem ocorrer, eventualmente, reações químicas. Geralmente os revestimentos são aplicados no estado líquido (à exceção das tintas em pó) e, após um certo período de tempo, convertem-se numa película sólida, seca e contínua (CIN, 2009).

O mecanismo de formação da película é determinado, não só pelas características do ligante que envolve as partículas dos pigmentos, cargas e aditivos, como também pelo método de secagem e/ou cura (Engineer Manual, 2013 citado por Marques, 2013).

Independentemente do mecanismo de formação de película, após aplicação do revestimento ocorre uma evaporação do solvente do veículo, tornando a película possivelmente seca ao toque. Agora, para que a película seca se torne curada e atinja as propriedades físicas e químicas desejadas, é necessário que ocorra uma determinada reação química. Essa reação pode consistir em reações do ligante com o oxigénio presente no ar (oxidação) ou reações de polimerização (reticulação química) entre dois ou mais co-reagentes (Castro, 2009; CIN, 2009).

Contudo, especificamente para as tintas de base aquosa, a formação do filme envolve algumas particularidades comparativamente com outros tipos de tintas. Para este caso específico, a formação da película resulta simplesmente da secagem física por evaporação do solvente e por coalescência, sem que ocorram reações de reticulação ou polimerização.

Deste modo, após a aplicação das tintas de base aquosa nos diferentes substratos, a água presente evapora e, por essa razão, as partículas de pigmento aproximam-se das partículas de ligante. A distância entre as partículas diminui e verifica-se um aumento da concentração dos compostos (Castro, 2009; CIN, 2009).

Na fase final da evaporação, as partículas de ligante aproximam-se cada vez com maior intensidade devido à força capilar e à tensão superficial exercida, formando um filme contínuo sem espaços vazios. O fenómeno físico descrito, mais conhecido por coalescência, pode ser constatado na Figura 6 (Castro, 2009; Marques, 2013).

De salientar que, durante a aplicação, a humidade relativa do ar deve ser inferior a 85%, a temperatura mínima em torno dos 5 °C (Castro, 2009).



Tinta Húmida

Partículas de pigmentos e ligantes à base de água e de cargas dispersas em água.



Secagem da Tinta

As partículas ficam mais próximas umas das outras.



Filme de Tinta seca

As partículas do ligante à base de água uniram-se, envolvendo as partículas de pigmentos e de cargas em um filme contínuo

Legenda:

-  Partículas de Pigmento e cargas
-  Partículas do ligante à base de água

Figura 6: Mecanismo de Formação de película para tintas de base aquosa (Adaptado de *Engineer Manual*, 2013 citado por Marques, 2013).

2.4.4. Classificação de Tintas

Atualmente existe no mercado das tintas uma grande diversidade de produtos para tentar satisfazer as necessidades dos consumidores ou adaptar esses mesmos produtos, a cada situação, de forma distinta.

A classificação mais usual para os diferentes tipos de tintas existentes tem por base o fim a que se destinam, o aspeto do acabamento obtido ou, ainda, a natureza de algumas matérias-primas utilizadas na sua formulação como, por exemplo, a natureza do solvente ou do ligante (Eusébio & Rodrigues, 2005 citado por Marques, 2013).

2.4.4.1. Natureza do Solvente

Tendo em conta a natureza do solvente, as tintas podem dividir-se em dois grupos, isto é, tintas em que o solvente é água (tintas aquosas) ou tintas em que o solvente não é água. São designadas tintas aquosas as tintas que utilizem principalmente a água (embora também possam conter outro tipo de solvente, mas em quantidades reduzidas) para dispersar as resinas ou, adicionalmente, todas as tintas que possuam resinas sintéticas incompatíveis com a água como, por exemplo, as tintas de água acrílicas ou vinílicas (Eusébio & Rodrigues, 2005 citado por Marques, 2013).

As tintas de base aquosa podem ser classificadas em soluções, emulsões ou dispersões, consoante as suas propriedades físicas e desempenho (Figura 7).

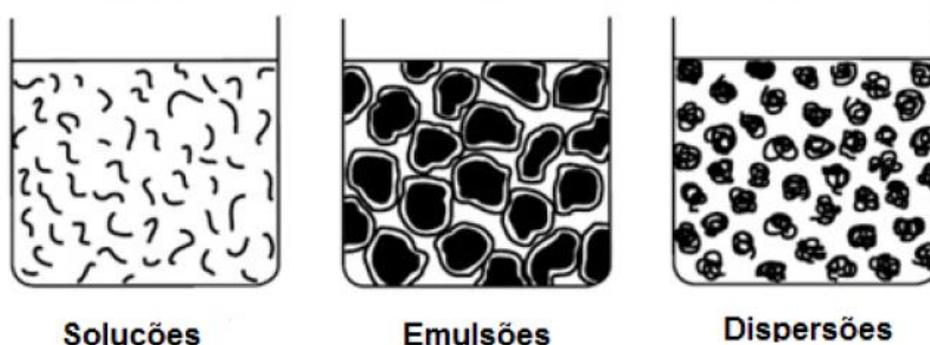


Figura 7: Classificação das tintas de base aquosa (Roobol, 2003 citado por Marques, 2013).

As soluções são misturas de compostos, onde as resinas sintéticas se encontram completamente dissolvidas na água.

Por outro lado, as tintas de emulsão de base aquosa são uma dispersão de dois líquidos imiscíveis, em que a resina se encontra na água como pequenos glóbulos. Nas tintas de emulsão de base aquosa utiliza-se um agente emulsificante para manter os pequenos glóbulos em suspensão na água.

Do mesmo modo, nas tintas de dispersão aquosa a resina encontra-se suspensa na água em grupos ainda mais pequenos do que nas emulsões. No entanto, para este tipo de tintas aquosas, a agitação mecânica é suficiente para suspender os grupos, sem que eles se emulsionem.

No que diz respeito às tintas em que o solvente não é água, estão incluídas todas as tintas líquidas não aquosas como tintas de solvente (tintas acrílicas, vinílicas, epoxídicas, etc.) e tintas em pó (Eusébio & Rodrigues, 2005 citado por Marques, 2013).

2.4.4.2. Natureza do Ligante

A natureza do ligante constitui um dos principais fatores que permite classificar as diferentes tintas, uma vez que fornece uma maior informação sobre o comportamento da tinta na sua utilização. Deste modo, as mesmas podem ser divididas predominantemente em (Marques, 2013):

- ✓ Tintas acrílicas e metacrílicas;
- ✓ Tintas alquídicas;
- ✓ Tintas epoxídicas;
- ✓ Tintas de poliésteres;
- ✓ Tintas de poliuretano;
- ✓ Tintas vinílicas;
- ✓ Tintas de silicatos.

2.4.5. Parâmetros principais para a Formulação de Tintas

Existem diversos parâmetros que se deve ter em conta aquando da formulação de tintas, uma vez que estão relacionados com o seu nível de desempenho (CIN, 2012).

2.4.5.1. Teor em Sólidos (em peso e volume)

O teor de sólidos, em peso e em volume, representa respetivamente a percentagem em massa e em volume dos elementos sólidos não voláteis presentes na tinta, após evaporação do veículo volátil.

Em termos físicos, no caso do teor de sólidos em volume, o mesmo representa a espessura seca da película obtida após secagem, quando se aplica uma espessura húmida de 100 μm . Deste modo, uma tinta que apresente na sua formulação 40 % de sólidos em volume irá apresentar 40 μm de película seca, quando se aplicam 100 μm de película húmida (CIN, 2012).

2.4.5.2. Concentração Volumétrica de Pigmentos (*CVP*)

As proporções entre pigmentos e/ou cargas e ligantes presentes na formulação tem a capacidade de influenciar determinadas características da tinta (Alua, 2012).

Assim, o parâmetro *CVP* é definido, conforme a equação 1, como sendo o quociente, expresso em percentagem, do volume total de pigmentos e/ou cargas sobre o volume de sólidos do filme que inclui a resina (Alua, 2012; Marques, 2013).

$$CVP /(\%) = \frac{\text{Volume pigmentos+cargas}}{\text{Volume pigmentos+cargas} + \text{Volume resina}} \times 100 \quad (1)$$

Em termos físicos, o valor de *CVP* representa a fração de volume da película seca que está preenchida por pigmentos e cargas. Para cada conjunto pigmento–ligante existe uma relação em volume que corresponde à quantidade de ligante que preenche totalmente os espaços deixados livres pelo pigmento e/ou cargas. Consoante a capacidade de preenchimento, determinadas propriedades do revestimento como a porosidade e a dureza, variam bruscamente (CIN, 2012).

Por outro lado, o brilho, a aparência da superfície, a permeabilidade à água líquida e ao vapor de água são propriedades das tintas que dependem diretamente do *CVP*. Por exemplo, o grau de brilho da película seca depende da granulometria, da forma das partículas e do teor do pigmento (CIN, 2012; Marques, 2013).

2.4.5.3. Concentração Crítica em Volume de Pigmento (*CCVP*)

O parâmetro de *CCVP* é designado como o valor de *CVP* de uma película de tinta, para o qual é necessário uma quantidade exata de ligante para revestir todas as partículas de pigmento e carga e, também, preencher completamente os espaços vazios entre elas (Carranquinha, 2011; CIN, 2012).

Desta forma, para valores de *CVP* acima do *CCVP*, a quantidade de ligante já não será suficiente para preencher todas as partículas sólidas e, assim, algumas acabam por ficar preenchidas com ar. Por essa razão, as películas de tinta, ao secarem, formarão um filme mais poroso e, por esta razão, poderão comprometer a proteção do substrato.

Por oposição, para valores de CVP abaixo do $CCPV$, a quantidade de ligante já será superior à necessária para recobrir todas as partículas sólidas, formando um filme menos poroso (Alua, 2012; Castro, 2009).

A Figura 8 ilustra a influência do valor de $CCVP$ em relação à porosidade dos filmes característicos de cada tinta.

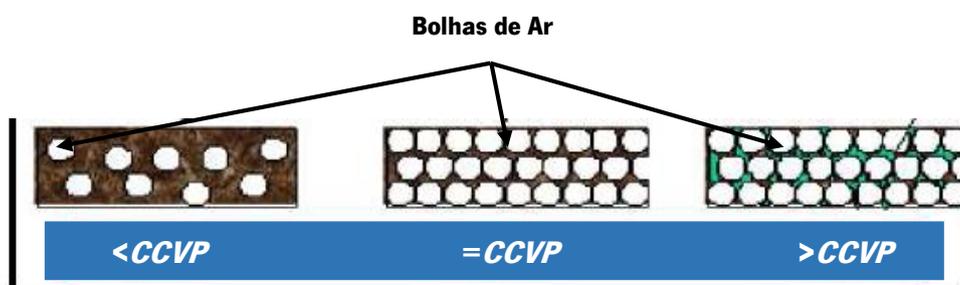


Figura 8: Esquematização do balanço entre as quantidades de pigmento-resina e a porosidade dos filmes (adaptado de Ciullo, 1996 citado por Castro, 2009).

Capítulo III – Descrição Técnica

No presente capítulo serão descritas as composições das tintas reproduzidas, será dada uma breve explicação dos mecanismos de captação dos compostos químicos associados aos odores, os métodos existentes e os adotados para a quantificação da captação dos odores através dos revestimentos, bem como os ensaios de caracterização das tintas reproduzidas.

3.1. Composição das Tintas

Neste subcapítulo encontram-se descritas as diferentes tintas reproduzidas e, para cada tinta, uma breve descrição do material selecionado para o presente estudo.

A formulação escolhida foi uma tinta aquosa de interior com elevada qualidade, formulada à base de dispersão vinílica ou acrílica, destinada à pintura de paredes.

Relativamente aos materiais escolhidos, foram estudados no decorrer do projeto um material sem qualquer capacidade (não captador) e outros três materiais com capacidade para captar/remover os compostos químicos associados aos odores. Por razões de confidencialidade, não foi possível descrever os diferentes materiais, contudo os mesmos apresentam-se como Resina A (não captador), Resina B, Resina C e Resina D (materiais captadores).

Como referido anteriormente em 2.4.5., quando se reproduz uma nova formulação de revestimentos existem diversos parâmetros que se deve ter em atenção, uma vez que estão relacionados com o nível de desempenho da tinta. Porém, mais uma vez, por razões de confidencialidade não foram possíveis descrever os valores especificados para os parâmetros teor em sólidos, *CVP* e *CCVP* para as quatro tintas reproduzidas. No entanto, o que se pode apenas referir é que os quatro materiais captadores foram incorporados em diferentes tintas em quantidades bastante semelhantes e, por conseguinte, as proporções entre pigmentos e/ou cargas e ligantes presentes nas formulações das tintas foram idênticas.

3.2. Mecanismos de Captação

Os mecanismos de captação dos aldeídos livres, como também os grupos químicos funcionais presentes nos diferentes materiais não são explicitamente descritos pelos fornecedores por razões de confidencialidade.

É, contudo, conhecido que os mecanismos para a captação dos odores pelos diferentes materiais incorporados nas tintas ocorrem possivelmente segundo fenómenos de sorção, mais precisamente adsorção química ou quimissorção. Deste modo, os odores presentes no ambiente no estado gasoso (adsorbato) ligam-se aos grupos químicos funcionais presentes nas superfícies dos revestimentos que se encontram no estado sólido (adsorventes), transformando-os noutros compostos inócuos (Linnert, 2014).

Também, segundo Mimura, Sales, & Pinheiro (2011), normalmente os processos de adsorção são exotérmicos, ou seja, a quantidade de substâncias adsorvidas na superfície diminui com o aumento da temperatura. Por essa razão, segundo os fornecedores, tanto os materiais como os diferentes revestimentos nunca devem estar expostos a temperaturas superiores a 40 °C, dado que a essa mesma temperatura os grupos químicos presentes perdem a sua função.

Apesar de se referir apenas que os odores são captados por fenómenos de adsorção química, também podem estar envolvidos processos de adsorção física entre os grupos químicos funcionais e os compostos químicos associados aos odores. Contudo, não se possui informação suficiente relativamente ao tipo de forças estabelecidas entre os grupos químicos funcionais e os compostos químicos para se ter a certeza que estes processos se encontram envolvidos.

Além disso, apesar de se referir que os odores são captados potencialmente por fenómenos de adsorção química, experimentalmente é difícil avaliar se o mecanismo constatado é adsorção e/ou absorção. Assim, torna-se mais prudente dizer que os odores foram captados simplesmente por fenómenos de sorção. No entanto, para o caso em estudo, prevalecem os mecanismos de adsorção química (Linnert, 2014; Mimura *et al.*, 2011).

3.3. Métodos de Ensaio e Quantificação para a Captação de Odores

Para quantificar a captação dos compostos químicos associados aos odores, através dos diferentes revestimentos em estudo, existem normas publicadas como ISO 16000-23:2009 e JCT-1074:2008 que especificam e descrevem métodos laboratoriais para a realização dos ensaios.

Por outro lado, a norma ISO 16000-3:2011 descreve os procedimentos experimentais a aplicar nos ensaios da norma ISO 16000-23:2009 para realizar a quantificação analítica da captação dos compostos químicos através dos revestimentos.

3.3.1. Norma ISO 16000-23:2009 e norma ISO 16000-3:2011

A norma ISO 16000-23:2009 define especificamente todo o procedimento e condições experimentais para a monitorização da diminuição da concentração de formaldeído no ar interior de uma câmara-teste através dos revestimentos captadores. Segundo esta norma, a contaminação do ar interior da câmara-teste com formaldeído é conseguida através da contaminação de uma corrente de ar à entrada da câmara em contato com uma solução líquida de formaldeído.

De seguida, o desempenho dos revestimentos no que respeita à sua capacidade de reduzir a concentração de formaldeído no ar interior da câmara é avaliado através da recolha de amostras de ar à entrada e à saída da câmara-teste, especificado na norma ISO 16000-3:2011.

Na figura 9 encontra-se ilustrado um esquema representativo do método de ensaio de acordo com a norma ISO 16000-23:2009.

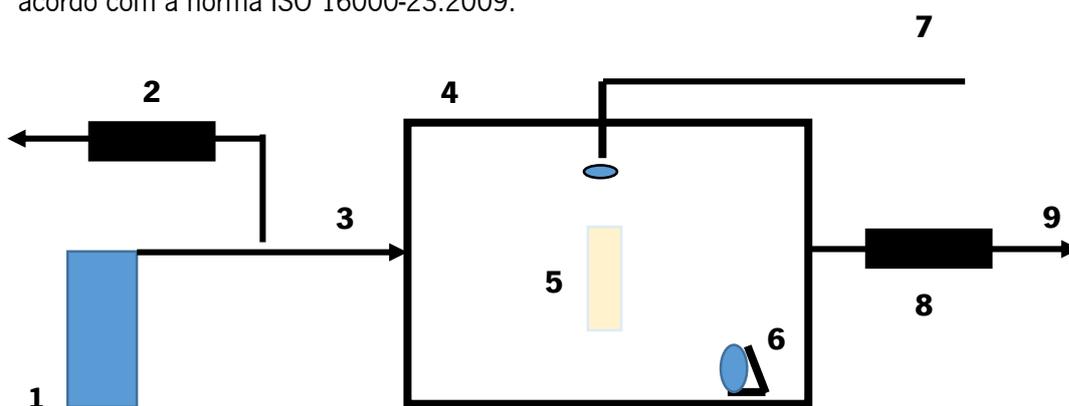


Figura 9: Esquema representativo do método da câmara teste para realizar a monitorização da diminuição da concentração de formaldeído no ar interior da câmara através dos revestimentos captadores. ISO 16000-23:2009
 Legenda: **1-** Sistema de contaminação do ar à entrada da câmara em contato com uma solução aquosa de formaldeído; **2-** sistema de amostragem de ar à entrada; **3-** corrente gasosa à entrada; **4-** câmara teste; **5-** painel com revestimentos captadores; **6-** ventoinha; **7-** sistema de monitorização da temperatura e Humidade Relativa; **8-** sistema de amostragem de ar à saída; **9-** corrente gasosa à saída.

De acordo com a norma ISO 16000-3:2011, as amostras de ar à entrada e à saída da câmara-teste são recolhidas em cartuchos adsorventes *Waters Sep-Pak®* DNPH-sílica para quantificação dos níveis de formaldeído presentes. Os cartuchos são constituídos por sílica revestida com uma solução absorvente de DNPH (2,4 dinitrofenilhidrazina).

O princípio do método, segundo a norma, baseia-se na reação entre o formaldeído presente nas amostras de ar e a solução absorvente de DNPH, cuja reação origina derivados estáveis de hidrazona de acordo com a reação da Figura 10.

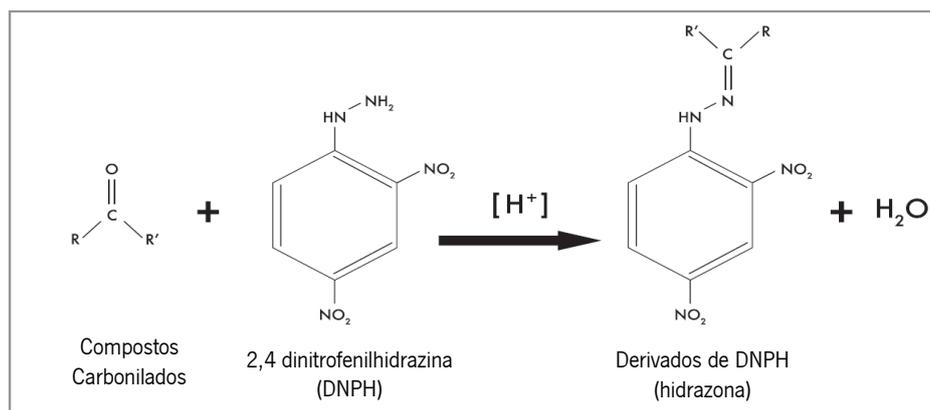


Figura 10: Reação de derivatização que ocorre durante a recolha das amostras de ar à entrada e saída da câmara (Adaptado de *Waters Corporation*, 2014).

Apesar do método explicado ser específico para o formaldeído, de acordo com a referente norma, utilizando o mesmo método, este pode ser utilizado para quantificação de outros compostos carbonilos como acetaldeído, benzaldeído e propionaldeído. Por outro lado, realizando apenas ligeiras adaptações às condições do método HPLC e procedimento experimental como, por exemplo, utilização de dois solventes na fase móvel em vez de apenas um, maior período de tempo de análise nos cromatogramas, coluna de maior dimensão e maior volume de amostragem, o mesmo pode ser utilizado para quantificação de outros compostos carbonilos como hexanal, 3-metilbutanal, butanal e pentanal.

Para realizar o processo de recolhas de amostras de ar à entrada e à saída da câmara-teste são necessários os seguintes materiais:

- ✓ **Bomba para a recolha de amostras** com a capacidade de retirar um caudal de amostra de 0,1 L/min a 1,5 L/min.
- ✓ **Controlador de caudal (Fluxímetro)** que deve ter a capacidade de medir o caudal de amostragem à entrada dos cartuchos.

A capacidade de recolha de formaldeído nos cartuchos deve ser pelo menos de 75 µg com uma eficácia associada de pelo menos 95 % para um caudal de amostragem de 1,5 L/min.

Uma vez originados os derivados de DNPH no interior dos cartuchos, os mesmos são eluídos a partir dos cartuchos com uma solução de acetonitrilo de HPLC-grade e quantificados/analizados por HPLC com deteção de absorção ultravioleta a operar a um comprimento de onda de 360 nm.

As condições de operação e procedimentos experimentais exaustivos para a quantificação em HPLC encontram-se descritos na norma ISO 16000-3:2011.

3.3.2. Norma JC/T-1074:2008

Tal como a norma ISO 16000-23:2009, a norma JC/T-1074:2008 define todo o procedimento experimental a realizar para a monitorização da diminuição da concentração de determinados COV no ar interior de uma câmara-teste, através de revestimentos captadores. Contudo, de acordo com a presente norma, a contaminação do ar interior da câmara-teste com os COV a analisar é realizada através da injeção de um determinado volume líquido puro do composto (2,75 µL a 3,25 µL) para o interior da mesma.

3.3.3. Método do Exsicador

A norma japonesa JIS A 1460:2001 define especificamente métodos de ensaios para determinar a concentração de formaldeído gasoso que é emitido por painéis derivados de madeira. Contudo, uma vez que o principal objetivo deste projeto era estudar e avaliar a captação de compostos químicos associados aos odores através de revestimentos, realizaram-se algumas adaptações no protocolo experimental alusivo à respetiva norma.

Assim, uma das adaptações realizadas consistiu em contaminar o ambiente de um exsicador hermeticamente fechado com uma fonte de formaldeído e acetaldeído, de forma a simular os odores presentes em ambientes interiores. Para isso, foram inseridos volumes líquidos de formaldeído e acetaldeído em vidros de relógio no interior do exsicador.

Por outro lado, dado que o método de quantificação presente na norma apenas se encontra dirigido para o estudo de concentrações de formaldeído, adaptou-se um método

experimental de quantificação de acetaldeído já existente na literatura (Afkhami, Parham & Rezaei, 2000) para as condições dos ensaios.

As condições de operação e os procedimentos experimentais adotados para cada um dos compostos químicos em estudo encontram-se apresentados e descritos nos Anexos I e II.

De forma bastante sucinta, para cada ensaio, no interior do exsicador colocou-se um cristalizador com 300 mL de água destilada na seção inferior do exsicador. Por cima do cristalizador colocou-se uma superfície sólida para instalar um vidro de relógio com um determinado volume líquido do composto químico a avaliar e uma película aplicada com tinta (Figura 11).

Posteriormente, o exsicador foi fechado hermeticamente durante 24 horas à temperatura ambiente. Decorrido esse período de tempo, o composto químico que não foi adsorvido pela tinta, foi captado pela água destilada contida no cristalizador, tendo sido a concentração do composto químico presente na água destilada determinada por métodos de espectrofotometria de absorção molecular nas regiões do visível.

Contudo, a utilização deste método adaptado relativamente à norma JIS A 1460:2001 apresenta como desvantagem a existência de uma disputa entre a película de tinta e a água contida no cristalizador pela captação dos compostos químicos presentes.

Os ensaios para os quatro revestimentos consoante o composto químico a analisar foram realizados em triplicado.



Figura 11: Método do Exsicador – fotografia de três réplicas durante um ensaio.

3.3.4. Método adaptado de Ensaio Interno

De acordo com o método de ensaio interno, para a quantificação da captação dos compostos químicos pelas diferentes tintas colocava-se no interior de um *vial* de 22 mL uma placa com tinta aplicada. De seguida, contaminava-se o ar interior do *vial* com um determinado volume líquido do composto químico em estudo e, no final de 24 horas, os *vials* eram analisados por GC-MS conectada a uma unidade *Headspace*.

Contudo, devido à impossibilidade ou inexistência da unidade de *Headspace* o método experimental foi reformulado e adaptado, tendo em conta novamente as condições disponíveis para a realização do projeto.

Para estudar e avaliar a redução dos compostos químicos associados aos odores através dos diferentes revestimentos utilizou-se na mesma *vials* de 22 mL e, também, *serum bottles* de 70 mL. No interior de cada frasco colocou-se uma placa aplicada com tinta e contaminou-se o ar interior do frasco com um determinado volume líquido do composto químico (Figura 12).

Em seguida, encapsulou-se cada um dos frascos e, no final de 24 horas, foram colocados no interior de uma estufa durante 2 horas a uma temperatura de (60 ± 1) °C. Especificamente, este procedimento foi realizado para garantir que todo o volume líquido dos compostos químicos adicionado tinha transitado para a fase gasosa existente no interior dos frascos e, também, para tentar simular as condições da unidade *Headspace*.

Terminado esse período de aquecimento recolheu-se, através de seringas, amostras de volumes de ar do interior de cada um dos recipientes e analisou-se por cromatografia gasosa com detetor de ionização de chama.

As condições de operação e os procedimentos experimentais adotados para cada frasco encontram-se descritos e apresentados no Anexo III.

Relativamente ao método do exsiccador, o presente método não apresenta a desvantagem da disputa pela captação dos compostos químicos analisados entre a película de tinta e a água. Deste modo, os valores obtidos traduzem apenas a redução dos níveis de concentração dos compostos químicos através das diferentes películas de tinta.

Os ensaios para os quatro revestimentos nos diferentes frascos também foram realizados em triplicado.

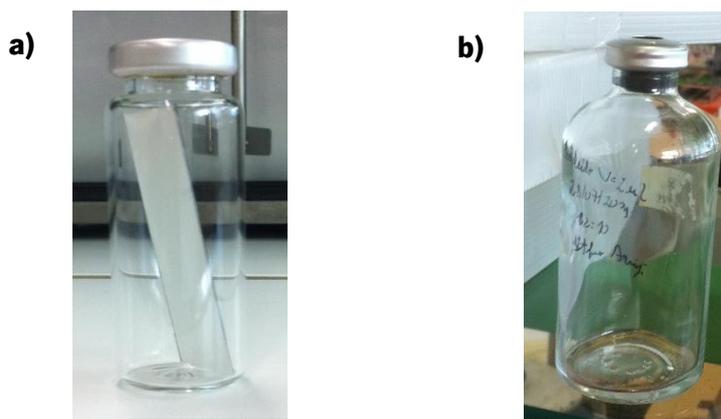


Figura 12: Método adaptado de Ensaio Interno em **a)** *vial* de 22 mL e **b)** *serum bottle* de 70 mL.

Contudo, apesar das normas anteriormente apresentadas em 3.3.1 e 3.3.2 permitirem avaliar a captação dos compostos químicos associados aos odores, o facto é que, devido a diversos fatores externos ao projeto, não foi possível a sua implementação em tempo útil.

Deste modo, os métodos adotados para o estudo da quantificação e captação dos compostos químicos através dos diferentes revestimentos foram o método do exsiccador (JIS A 1460:2001) e um método utilizado de acordo com um ensaio interno. Porém, ambos os métodos foram adaptados de acordo com o objetivo do trabalho e condições de trabalho existentes.

Além disso, uma vez que existe uma grande variedade de compostos químicos associados a odores presentes no ambiente interior (subcapítulo 2.1), era impossível realizar o estudo para todos eles durante o período de dissertação. Assim, o formaldeído e o acetaldeído foram os compostos químicos selecionados para avaliar a captação/redução dos odores, dado que são compostos químicos bastante tóxicos e, por outro lado, apresentaram-se em maiores níveis de concentração em comparação com os restantes compostos.

Os ensaios para avaliar a redução/captação dos compostos químicos associados aos odores foram realizados no Laboratório de Tecnologia Ambiental e no Laboratório de Cromatografia do Centro de Engenharia Biológica (CEB), na Universidade do Minho em Braga.

3.4. Ensaio de Caracterização das Tintas para Interior

Como referido anteriormente em 2.4.2.5, no final do processo de fabrico deve-se realizar um conjunto de ensaios específicos e normalizados às tintas reproduzidas, de modo a analisar as suas propriedades, o seu desempenho e comportamento. Por outras palavras, os ensaios de caracterização básica têm como objetivo controlar e garantir a qualidade da tinta reproduzida, de acordo com o tipo, a sua finalidade, a natureza do suporte onde irão ser aplicadas, o método de aplicação e as condições ambientais às quais irão estar expostas.

No desenvolvimento do presente projeto, todas as tintas reproduzidas foram submetidas a ensaios, de acordo com normas internas (NCIN), nacionais (NP) e/ou internacionais (ISO), tendo em vista a determinação dos seguintes parâmetros:

3.4.1. Massa Volúmica

A massa volúmica (ρ) é uma propriedade das substâncias definida como o quociente entre a sua massa (m) e o seu volume (V).

O valor da massa volúmica para as diferentes tintas foi determinado segundo um dos métodos definidos na norma NP EN ISO 2811-1:2012, isto é, o método do picnómetro. O valor da massa volúmica foi calculado de acordo com a equação:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2)$$

No caso de tintas, os valores da massa volúmica são expressos em g/cm^3 ou kg/L , ou seja, representam a massa em 1 litro do produto.

3.4.2. pH

A medição do valor de pH das diferentes tintas foi realizada acordo com a norma NCIN 0006.

3.4.3. Viscosidade *Stormer*

A viscosidade é uma propriedade dos fluidos que determina a sua resistência interna face ao escoamento. Nomeadamente, o fluxo de um fluido é tanto maior, quanto menor for a viscosidade.

Por outro lado, a temperatura influencia a viscosidade de um líquido. Quanto maior a temperatura, menor é a viscosidade, uma vez que se verifica uma diminuição do espaçamento entre as moléculas (redução da atração molecular).

Para medir a viscosidade dinâmica de um fluido podem ser utilizados diversos viscosímetros que, por sua vez, se diferenciam pela sua função, importância e aplicação industrial.

A viscosidade *Stormer* foi medida segundo a norma NCIN 124 e os resultados foram expressos em Unidades de *Krebs* (UK).

3.4.4. Viscosidade Cone e Prato

A viscosidade Cone e Prato foi medida segundo a norma NCIN 028 e os resultados foram expressos em *Poise* (P).

3.4.5. Opacidade Seca

A Opacidade ou Razão de Contraste de uma tinta corresponde à propriedade que o revestimento ou filme de tinta possui em ocultar a superfície/substrato sobre a qual foi aplicada, impedindo a passagem de luz. Uma tinta apresenta mau poder de cobertura quando a película não oculta a cor da base de aplicação.

Desta forma, a opacidade de uma tinta depende da sua capacidade em absorver e/ou espalhar a luz, evitando que a luz alcance o substrato. Em particular, no caso das tintas brancas, as mesmas opacificam maioritariamente por espalhamento (reflexão, refração e difração) (Marques, 2013).

A opacidade seca das películas das diferentes tintas foi determinada segundo a norma NCIN 103.

3.4.6. Índice de Brancura e Amarelecimento

O Índice de Brancura (WI) e o Índice de Amarelecimento (YI) das películas das diferentes tintas foram determinados segundo a norma NCIN 086.

3.4.7. Brilho

O brilho de uma película seca de tinta corresponde à capacidade da mesma em refletir a luz que incide sobre o revestimento com um determinado ângulo. Normalmente, para superfícies mate, de modo a aumentar a proporção da luz refletida é utilizado um maior ângulo de incidência de 85 °.

Para determinar o valor desta propriedade ótica, expresso em unidades de brilho, executou-se o procedimento experimental segundo a norma NP EN ISO 2813:2001.

3.4.8. Secagem Superficial

A secagem superficial das películas para as diferentes tintas foi determinada segundo a norma ASTM (*American Society for Testing and Materials*) D1640-03:2009.

3.4.9. Tensão de Película

A tensão de película das tintas foi determinada segundo a norma NCIN 165.

3.4.10. Fissuração *Mudcracking*

O ensaio de Fissuração *Mudcracking* foi executado segundo a norma NCIN 008.

3.4.11. Estabilidade Acelerada

A estabilidade de uma tinta baseia-se no estudo do comportamento de eventuais alterações das características das tintas, quando sujeitas a um armazenamento prolongado.

Deste modo, segundo a norma NCIN 062, as diferentes tintas foram armazenadas num recipiente fechado durante um período de tempo de 30 dias a uma temperatura (T) de 50 °C.

Após os 30 dias, procedeu-se à avaliação e comparação do seu comportamento em termos de aspeto físico, viscosidades, índices de brancura e amarelecimento, brilho, massa volúmica, pH e opacidade seca em relação aos valores iniciais (1 dia após a finalização do fabrico).

Para o caso das viscosidades, o produto é considerado estável se não houver uma variação em relação aos valores iniciais superior a 10 %.

3.4.12. Temperatura Mínima de Formação de Película

A *TMFP* corresponde à temperatura limite acima da qual se forma uma película homogénea.

O método experimental realizado encontrou-se de acordo com a norma ISO 2115:1996, numa gama de temperatura entre os $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $13\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.4.13. Resistência à Fissuração para Espessuras Elevadas

O ensaio de resistência à fissuração para espessuras elevadas foi determinado segundo a norma NCIN 110. A película de tinta, de acordo com a norma NP 4378:1999, é considerada resistente à fissuração para espessuras elevadas caso não se constate nenhuma fissura para uma espessura seca inferior a $200\text{ }\mu\text{m}$.

3.4.14. Resistência ao Amoníaco e à Água Líquida

As normas NCIN 065 e NCIN 067 correspondem, respetivamente, aos protocolos experimentais para avaliar a resistência das películas de tinta secas à sua degradação por contacto com uma solução de amoníaco e água líquida.

A resistência da película de tinta, quer à água, quer à solução de amoníaco foi classificada de 0 a 10 de acordo com o tempo em que foi inicialmente visível a formação de empolamento ou enrugamento da película. Posteriormente, no caso das películas de tinta classificadas de 1 a 9 foi ainda avaliada com a letra R a capacidade das mesmas em recuperarem o seu aspeto inicial. Contrariamente, às películas de tinta avaliadas com classificação 10, atribui-se a letra S caso as mesmas apresentassem amolecimento.

3.4.15. Resistência aos Álcalis dos Ligantes Hidráulicos

O processo experimental descrito na norma NCIN 066 permite avaliar a resistência das películas de tinta secas à ação dos álcalis dos ligantes hidráulicos, que são componentes das argamassas sobre as quais podem ser aplicadas.

3.4.16. Resistência ao Polimento em Húmido e ao Polimento em Seco

Para avaliar as resistências ao polimento em húmido e em seco das películas de tinta, seguiu-se os protocolos descritos nas normas NCIN 111 e NCIN 112 respetivamente.

3.4.17. Resistência ao Manchamento (Nódoa)

A resistência ao manchamento da película de tinta foi realizada de acordo com a norma NCIN 115.

As nódoas aplicadas nas películas de tinta secas foram café, vinho tinto, azeite, mostarda, *ketchup*, batom, sumo de laranja, graxa, creme das mãos, lápis de cera, lápis de cor, lápis, caneta e marcador. Cada uma das nódoas ficou em contacto com a película e, no final de um determinado período de tempo, avaliou-se os efeitos constatados na película, segundo uma escala de 0 (sem alteração) a 2 (alteração muito profunda) após remoção com papel absorvente seco e com solução de teepol.

3.4.18. Resistência à Captação de Sujidade

A norma NCIN 068 foi consultada para realizar a determinação da resistência da película de tinta à captação de sujidade. A medição da diferença de cor (ΔE) foi realizada entre duas partes da película de tinta, em que uma delas esteve em contacto com cinzas orgânicas e a outra não. A respetiva medição de diferença de cor foi realizada após a remoção das cinzas orgânicas com uma trincha ($\Delta E_{\text{antes de lavagem}}$) e após lavagem com água ($\Delta E_{\text{após lavagem}}$).

3.4.19. Resistência à Esfrega Húmida

A determinação da resistência à esfrega húmida foi realizada segundo a norma NP 4378:1999. Cada película de tinta foi classificada como resistente à lavagem, caso a mesma resistisse a 1000 ciclos, ou resistente à esfrega, se resistisse a 5000 ciclos.

3.4.20. Aplicação Prática

Cada uma das tintas foi aplicada em placas de pladur segundo a norma NCIN 078. Esta aplicação teve como objetivo comparar entre as diferentes tintas diversas características como aplicabilidade, opacidade húmida e seca, salpicos, emenda, retoques, espalhamento e brancura.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

No presente capítulo serão primeiramente apresentados e discutidos os resultados obtidos relativamente à quantificação da captação dos compostos químicos associados aos odores em ambientes interiores, através do método do exsicador e do método adaptado de ensaio interno. De seguida, num segundo subcapítulo serão apresentados os valores obtidos para os diversos ensaios de caracterização realizados para as diferentes tintas.

Por fim, será apresentada uma avaliação económica tendo em conta o custo de produção das tintas com os materiais captadores incorporados face à tinta reproduzida sem material captador.

4.1. Quantificação da Captação dos Compostos Químicos associados aos Odores

4.1.1. Método do Exsicador

As tintas reproduzidas sem o material captador (controlo) e com diferentes materiais captadores foram submetidas a ensaios de captação de formaldeído e de acetaldeído através do método do exsicador (anexos I e II).

No final da realização dos diferentes ensaios foi concretizado um tratamento aos resultados obtidos, tendo sido determinados segundo as equações 3, 4 e 5, alguns parâmetros como a *massa captada*, a *fração de captação* e a *taxa de remoção* dos compostos químicos através das diferentes tintas reproduzidas.

$$massa_{captada} \text{ (mg)} = massa_{inicial} \text{ (mg)} - massa_{final} \text{ (mg)} \quad (3)$$

$$Fração \text{ de Captação (\%)} = \frac{massa \text{ de composto captada (mg)}}{massa \text{ de composto inicial (mg)}} \times 100 \quad (4)$$

$$Taxa \text{ de Remoção [mg/(m}^2 \text{ de tinta} \cdot \text{ dia)]} = \frac{massa \text{ de composto captada (mg)}}{Área_{tinta} \text{ (m}^2) \times tempo_{ensaio} \text{ (dia)}} \quad (5)$$

A equação 3, referente à determinação da $massa_{captada}$, traduz um balanço de massa realizado ao sistema do exsicador durante o período de ensaio. A $massa_{final}$ exprime a massa de composto que não foi captada pela tinta no final do período de ensaio, mas sim absorvida pela água destilada. A mesma foi determinada a partir da concentração do composto presente nos 300 mL de água contida nos cristalizadores no interior dos exsicadores.

Por outro lado, a $massa_{inicial}$ corresponde à massa total de composto presente no volume líquido inserido no início dos ensaios para simular a contaminação do ar interior do exsicador com odores. De acordo com o procedimento descrito nos pontos 3. e 2. dos anexos I e II respetivamente, no início dos ensaios para as diferentes tintas contaminou-se isoladamente o ambiente com 4,05 mg de formaldeído como, também, de acetaldeído ($massa_{inicial}$ teórica).

De forma a garantir que os exsicadores se encontravam estanques nas condições experimentais e que a diferença entre a $massa_{inicial}$ e a $massa_{final}$ de composto se deveria exclusivamente às películas de tinta com propriedades captadoras, foi realizado um ensaio nas mesmas condições experimentais, contudo na ausência de películas de tinta. Terminado o período de ensaio, determinou-se a $massa_{final}$ que, neste caso, deveria ser igual à $massa_{inicial}$, dado que no interior do exsicador não se encontrou presente nenhuma película de tinta (equação 3). Os valores de $massa_{final}$ obtidos foram de $(4,01 \pm 0,04)$ mg para o formaldeído e $(4,05 \pm 0,18)$ mg para o caso do acetaldeído.

Deste modo, tendo em conta o erro associado a cada um dos procedimentos, foi possível concluir que os exsicadores se apresentaram praticamente estanques nas condições experimentais, uma vez que os valores de $massa_{final}$ obtidos para ambos os compostos foram bastante semelhantes ao valor de $massa_{inicial}$ teoricamente inserida. Porém, no caso dos ensaios de captação do composto formaldeído através das películas de tinta, utilizou-se para a realização dos cálculos das equações 3 e 4 o valor de 4,01 mg como valor correspondente à $massa_{inicial}$.

Uma vez garantida a estanquidade dos exsicadores iniciou-se os ensaios com as películas aplicadas com as diferentes tintas para quantificar a captação dos compostos químicos associados a odores. Nas Figuras 13 e 14 encontram-se indicados, respetivamente, os resultados obtidos no que se refere à $massa_{captada}$ e à *fração de captação* de formaldeído e de acetaldeído, através das películas de tinta. As películas de tinta submetidas aos ensaios apresentavam, neste caso, um tempo de secagem de 1 dia.

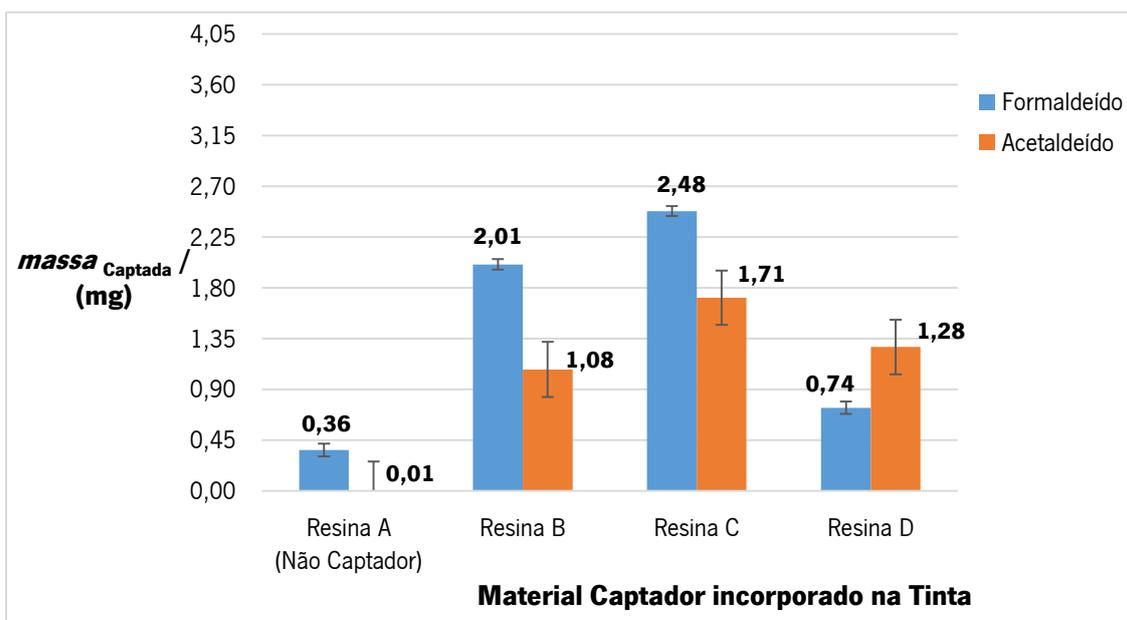


Figura 13: Comparação da *massa captada* (mg) de formaldeído e de acetaldeído pelas películas aplicadas com tintas sem material captador (Resina A) e com materiais captadores (Resinas B, C e D) com um tempo de secagem de 1 dia, segundo o método do exsicador.

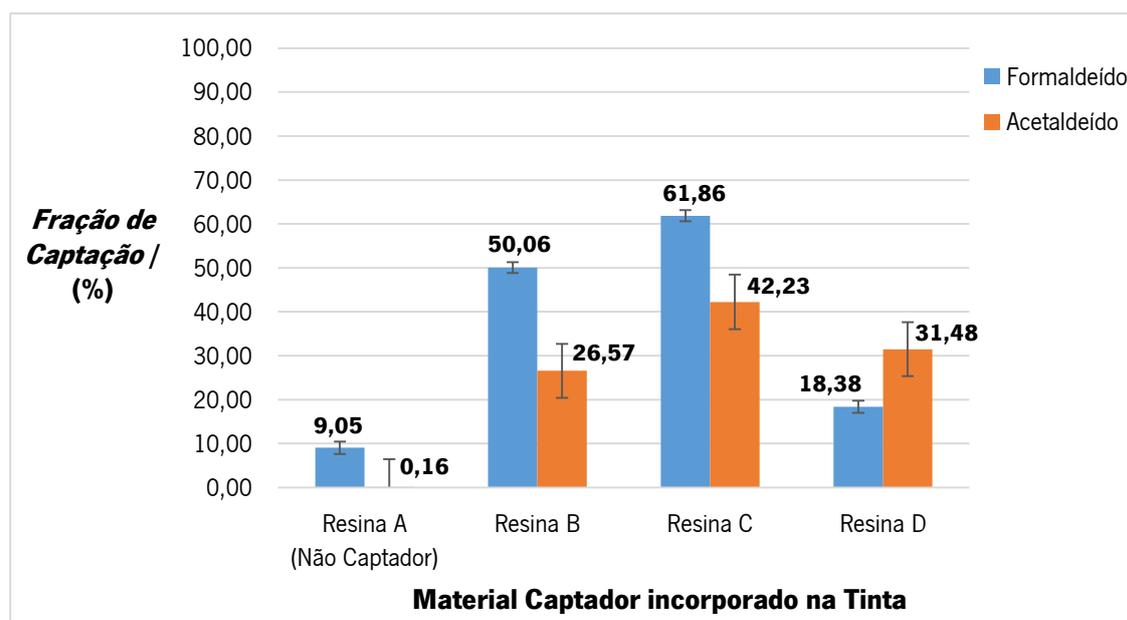


Figura 14: Comparação da *fração de captação* (%) de formaldeído e de acetaldeído pelas películas aplicadas com tintas sem material captador (Resina A) e com materiais captadores (Resinas B, C e D) com um tempo de secagem de 1 dia, segundo o método do exsicador.

Através da análise das Figuras 13 e 14 verificou-se que a Resina C incorporada na tinta foi o material captador que apresentou maiores *massas captadas* de formaldeído e de acetaldeído em relação aos restantes materiais. Do mesmo modo, foi o material captador responsável pela película de tinta ter apresentado as maiores *frações de captação* quer de formaldeído, quer de acetaldeído na ordem de $(61,86 \pm 1,25) \%$ e $(42,23 \pm 6,22) \%$, respetivamente.

Por outro lado, a Resina A incorporada na tinta foi o material que apresentou menores *massas*_{captadas} e, conseqüentemente, menores *frações de captação* de formaldeído e de acetaldeído em comparação com os restantes materiais. Nomeadamente, a tinta reproduzida com a Resina A captou $(0,36 \pm 0,06)$ mg de formaldeído e, por outro lado, apenas $(0,01 \pm 0,25)$ mg de acetaldeído, traduzindo-se em *frações de captação* de $(9,05 \pm 1,40)$ % e $(0,16 \pm 6,27)$ %, respetivamente. Inicialmente, o que seria espectável era que a mesma não conferisse à tinta qualquer capacidade de captação, quer de formaldeído, quer de acetaldeído, dado que se trata de um material não captador. Porém, de acordo com Boran *et al.* (2011), os mesmos constataram que um material controlo sem capacidade de captar formaldeído também dotou o produto onde foi incorporado com a capacidade de captar o respetivo composto químico, a partir de uma determinada quantidade de material incorporada. Portanto, o mesmo poderá ter ocorrido no presente caso de estudo, onde a tinta reproduzida com a Resina A poderá ter apresentado pequenas frações de captação dos compostos químicos, possivelmente, devido à incorporação de suficientes quantidades do material não captador.

A ordem decrescente de *massa*_{captada} e de *fração de captação* dos compostos químicos associados a odores, tendo em conta os diferentes materiais captadores incorporados, foi Resina C > Resina B > Resina D > Resina A.

Além disso, à exceção da Resina D, as restantes resinas apresentaram uma maior *massa*_{captada} e, conseqüentemente, uma maior *fração de captação* relativamente ao composto químico formaldeído. Possivelmente, tal como Aoki *et al.* (2004) constataram, uma vez que o formaldeído é uma molécula mais pequena comparativamente à molécula de acetaldeído, a mesma pode ser mais facilmente adsorvida pelos grupos químicos funcionais presentes à superfície das películas de tinta. Por outro lado, porventura, os fornecedores podem ter providenciado resinas captadoras com uma maior quantidade de grupos funcionais presentes na sua constituição e/ou com maior afinidade para captar o formaldeído livre no ambiente, dado que o mesmo se trata de um composto mais tóxico e lesivo para a saúde humana em relação ao acetaldeído.

Por último, através da análise das Figuras 13 e 14, constatou-se que os resultados obtidos relativamente ao acetaldeído apresentaram maiores valores de desvio padrão, visto que, não só o procedimento estabelecido foi adaptado às condições da norma JIS A 1460:2001, como também a reação foi bastante instável ao longo do tempo. Por conseguinte, o valor de R^2 obtido relativamente à curva de calibração do acetaldeído traduziu-se num pior ajuste a um modelo

estatístico linear em comparação com a curva de calibração do formaldeído (Figura A2 anexo I e Figura A3 anexo II).

Uma vez alcançados os resultados referentes à quantificação da captação de formaldeído e acetaldéído através das películas de tinta com tempo de secagem de 1 dia, optou-se por averiguar se a alteração do tempo de secagem das películas poderia influenciar os resultados obtidos. Por essa razão, repetiu-se novamente os ensaios de captação para películas de tinta com um tempo de secagem de 7 dias. Nas Figuras 15 e 16 encontram-se indicados, respetivamente, os resultados obtidos relativamente à *massa*_{captada} e à *fração de captação* de formaldeído e de acetaldéído, para as diferentes tintas.

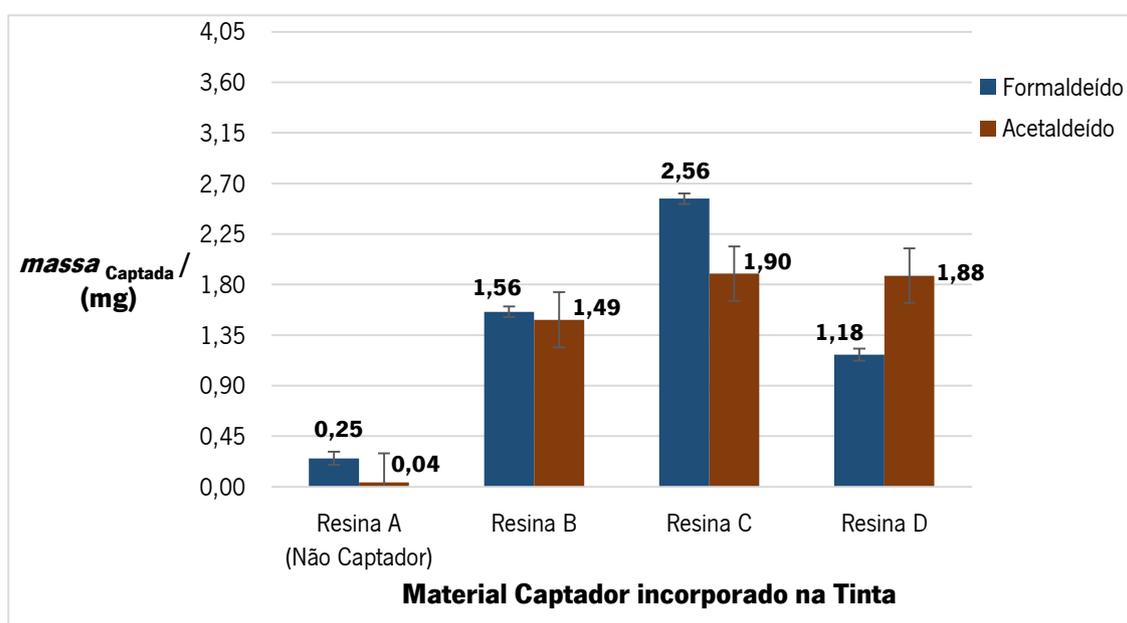


Figura 15: Comparação da *massa*_{captada} (mg) de formaldeído e de acetaldéído pelas películas de tinta sem material captador (Resina A) e com materiais captadores (Resinas B, C e D) com um tempo de secagem de 7 dias, segundo o método do exsicador.

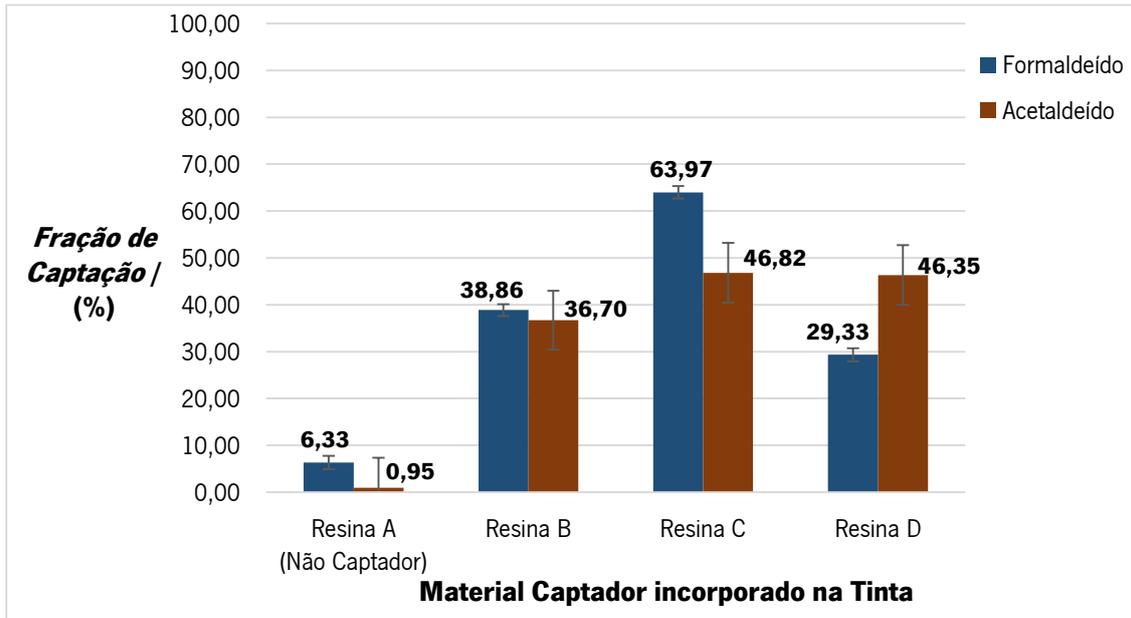


Figura 16: Comparação da *fração de captação* (%) de formaldeído e de acetaldeído pelas películas de tinta sem material captador (Resina A) e com materiais captadores (Resinas B, C e D) com um tempo de secagem de 7 dias, segundo o método do exsicador.

Através da análise das Figuras 15 e 16 constatou-se que, para o tempo de secagem de 7 dias, a capacidade de captação de acetaldeído livre, por parte de todas as películas de tinta, foi comparativamente maior aos resultados obtidos para o tempo de secagem de 1 dia. Por oposição, apenas para as tintas reproduzidas com as Resinas C e D a capacidade de captação de formaldeído livre foi maior em relação aos resultados obtidos para o tempo de secagem de 1 dia.

Como referido anteriormente em 2.4.3, durante o mecanismo de formação de filme, o solvente utilizado, neste caso água, evapora, o que promove uma aproximação das partículas de pigmentos e cargas para com o ligante (Figura 6). Os espaços existentes entre as matérias que constituem as tintas desaparecem e, deste modo, formam-se películas de tinta cada vez mais contínuas e coesas (Castro, 2009). Mais especificamente, quanto maior o tempo de secagem, maior é a ação capilar e a tensão superficial para aproximar as partículas de ligante às partículas de pigmentos e cargas. Portanto, os grupos químicos funcionais que constituem as diferentes resinas ficam mais estáveis e mais facilmente expostos à superfície dos filmes de tinta (Carranquinha, 2011; CIN, 2009).

Para as tintas reproduzidas com as Resinas A e B, as suas películas com tempo de secagem de 7 dias evidenciaram uma diminuição nas suas capacidades de captação de formaldeído livre, em comparação às suas capacidades para tempo de secagem de 1 dia. Para a

tinta reproduzida com a Resina A (controlo) a diminuição da capacidade de captação foi muito ligeira. O desvio padrão associado aos valores obtidos demonstrou que a captação foi praticamente indiferente ao tempo de secagem, uma vez que abrange o valor da capacidade de captação para tempo de secagem de 1 dia. Pelo contrário, para a tinta reproduzida com a Resina B a diminuição da capacidade de captação foi aproximadamente 10 % e não existe informação teórica que suporte os dados obtidos. Contudo, na prática, a aplicação da tinta no suporte da película poderá ter apresentado alguma problemática como, por exemplo, diferenças na distribuição ou quantidades de tinta presentes no respetivo suporte, originando diferentes valores de espessura seca.

Tal como para 1 dia de secagem, a tinta produzida com a Resina C foi a que apresentou maiores *massas* _{captadas} e, conseqüentemente, maiores frações de captação de formaldeído e de acetaldeído em relação aos restantes materiais. Por outro lado, a Resina A incorporada na tinta foi o material que apresentou menores *massas* _{captadas} e, portanto, menores *frações de captação* dos compostos químicos associados aos odores. Contudo, mais uma vez, o que seria inicialmente espectável era que a mesma não conferisse qualquer capacidade de captação à tinta, dado que se tratou de um material controlo/não captador.

A ordem decrescente de *massa* _{captada} e de *fração de captação* para formaldeído, tendo em conta os 7 dias de secagem da película e os diferentes materiais captadores incorporados, foi Resina C > Resina B > Resina D > Resina A. Do mesmo modo, para o acetaldeído a ordem decrescente foi Resina C \cong Resina D > Resina B > Resina A.

Além disso, novamente, à exceção da resina D, as restantes resinas apresentaram uma maior *massa* _{captada} e, conseqüentemente, uma maior *fração de captação* relativamente ao composto químico formaldeído.

Além da *massa* _{captada} e da *fração de captação*, no final da realização dos ensaios, determinou-se os valores correspondentes à *taxa de remoção* dos compostos químicos através das diferentes tintas reproduzidas. Na Tabela 16 encontram-se especificados os resultados obtidos para os dois métodos experimentais relativamente à *taxa de remoção* de formaldeído e de acetaldeído, através das películas de tinta com tempos de secagem de 1 dia e 7 dias.

Tabela 16: Valores de *taxa de remoção* [$\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$] de formaldeído e de acetaldeído através das películas aplicadas com as tintas com os diferentes materiais captadores, com tempos de secagem de 1 dia e 7 dias, segundo o método do exsicador.

Tinta com Captador	Tinta com 1 dia de Secagem		Tinta com 7 dia de Secagem	
	Taxa de Remoção Formaldeído / [$\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$]	Taxa de Remoção Acetaldeído / [$\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$]	Taxa de Remoção Formaldeído / [$\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$]	Taxa de Remoção Acetaldeído / [$\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$]
Resina A (Não Captador)	(18,14 ± 2,81)	(0,32 ± 12,71)	(12,68 ± 2,84)	(1,92 ± 12,95)
Resina B	(100,35 ± 2,31)	(53,85 ± 12,21)	(77,90 ± 2,37)	(74,36 ± 12,25)
Resina C	(124,01 ± 2,16)	(85,58 ± 12,03)	(128,24 ± 2,30)	(95,87 ± 12,14)
Resina D	(36,85 ± 2,77)	(63,78 ± 12,14)	(58,79 ± 2,76)	(93,91 ± 12,14)

A equação 5, referente à determinação da *taxa de remoção*, traduz a razão entre a massa de composto químico captado em função da área de película tinta e o período de tempo de cada ensaio. A área da película de tinta (200 cm^2) e o período de tempo (1 dia) foram parâmetros constantes nos diferentes ensaios para quantificar a captação dos compostos químicos através das películas de tintas com 1 dia e 7 dias de secagem. Contrariamente, como constatado anteriormente nas Figuras 13 e 15, a *massa* captada de formaldeído e acetaldeído foi diferente consoante o tipo de tinta estudada e o tempo de secagem.

Deste modo, a *massa* captada é a única variável capaz de influenciar os valores obtidos para a *taxa de remoção* e, portanto, a discussão dos valores obtidos para as *massas* captadas é igual à discussão dos valores obtidos relativamente ao parâmetro de *taxa de remoção*. Contudo, o facto é que a determinação deste parâmetro é bastante importante, uma vez que permite avaliar a captação dos compostos químicos através das diferentes tintas em situações semelhantes à realidade.

Assim, através da análise dos dados da Tabela 16 concluiu-se que a Resina C incorporada na tinta foi o material captador que apresentou maiores *taxas de remoção*, quer de formaldeído, quer de acetaldeído, para as películas de tinta com tempos de secagem de 1 dia e 7 dias. Quer isto dizer que, para uma mesma área de superfície revestida com tinta e para o mesmo período de tempo, a tinta reproduzida com a Resina C, numa situação semelhante à realidade, irá desempenhar uma maior redução dos compostos químicos associados aos odores em relação aos restantes materiais.

Por outro lado, a Resina A incorporada na tinta foi o material que apresentou menores *taxas de remoção* de formaldeído e de acetaldeído. Nomeadamente, a tinta reproduzida com a Resina A apresentou *taxas de remoção* de acetaldeído praticamente nulas de $(0,32 \pm 12,71)$ e de $(1,92 \pm 12,95)$ $[\text{mg}/(\text{m}^2_{\text{tinta}} \cdot \text{dia})]$ para os ensaios com películas de tinta com tempos de secagem de 1 dia e 7 dias respetivamente. Mais precisamente, a tinta reproduzida com a Resina A, numa situação semelhante à realidade, apenas irá contribuir ligeiramente para a redução dos níveis de concentração dos compostos associados aos odores em relação aos restantes materiais.

Em suma concluiu-se, através da realização dos diferentes ensaios, que a Resina C provou ser o material captador incorporado na tinta com maior eficácia em relação a todos os outros materiais analisados no presente método, dado que apresentou maiores valores de redução de formaldeído e de acetaldeído no ar interior do exsiccador.

4.1.2. Método adaptado de Ensaio Interno

Para o presente método, as tintas reproduzidas sem material captador (não captador) e com diferentes materiais captadores foram apenas submetidas a ensaios de captação de acetaldeído. Para o composto formaldeído não foi possível realizar o estudo, tendo em conta que faltou tempo para a realização do mesmo, assim como as condições disponíveis para o ensaio, uma vez que as propriedades químicas da solução-mãe de formaldeído utilizada requeriam outras temperaturas para promover a vaporização do formaldeído.

Realizado o ensaio para a determinação da curva de calibração segundo o anexo III ponto 1. constatou-se que, para o caso do formaldeído, o volume líquido inserido para contaminar o ambiente interior dos *vials* e dos *serum bottles* não passou na sua totalidade para a fase gasosa ao fim das 24 horas. Em termos termodinâmicos é esperado que as moléculas de formaldeído presentes na fase líquida se desloquem para a fase gasosa até que o sistema atinja o equilíbrio termodinâmico entre as duas fases, no qual se iguala a quantidade (por unidade de tempo) de moléculas de formaldeído que atravessam a interface da fase líquida para a fase gasosa à quantidade (por unidade de tempo) de moléculas de formaldeído que atravessam a interface da fase gasosa para a fase líquida.

Contudo, numa tentativa de alterar o equilíbrio termodinâmico, colocou-se os frascos durante 2 horas numa estufa a 60 °C, de modo a tentar garantir que todas as moléculas de formaldeído presentes na fase líquida se movimentassem para a fase gasosa. No final do período

de 2 horas constatou-se, novamente, em menores quantidades, a presença de volume líquido no interior dos frascos, concluindo assim que a solução-mãe de formaldeído utilizada (37,5 % (w/w)) apresentava uma temperatura de ebulição superior a 60 °C. Por outras palavras, para que todas as moléculas de formaldeído presentes na fase líquida se movimentassem para a fase gasosa era necessário fornecer ao sistema dos frascos fechados uma temperatura superior a 60 °C. Para as condições experimentais disponíveis, esta foi a temperatura máxima devido à indisponibilidade de aparelhos que permitissem garantir temperaturas superiores em condições de segurança.

Utilizando o método do exsicador foi possível realizar a quantificação de formaldeído, dada a presença da água destilada como captador no interior dos exsicadores, que fez com que o equilíbrio termodinâmico entre as duas fases nunca fosse atingido. Mais precisamente, ao contaminar o ar interior dos exsicadores com o volume líquido de formaldeído, à medida que decorria o período de tempo dos ensaios, as moléculas de formaldeído presentes na fase líquida movimentar-se-iam para a fase gasosa. Porém, a água destilada presente no interior do exsicador impedia esse movimento, visto que as captava. Deste modo, durante o período de tempo dos ensaios, o equilíbrio termodinâmico entre as duas fases nunca era atingido, devido à presença da água destilada como captador.

Contrariamente, para o acetaldeído foi possível realizar o estudo de captação do composto químico associado aos odores por meio do método adaptado de ensaio interno. Apesar do formaldeído e do acetaldeído serem ambos compostos orgânicos voláteis, no caso do acetaldeído, o mesmo apresentava-se numa solução-mãe com um grau de pureza de $\geq 99,5$ % (cromatografia gasosa (GC)), ou seja, a temperatura de ebulição da solução-mãe era igual à temperatura de ebulição do acetaldeído puro (20,4 °C). Deste modo, considerando as condições e o protocolo experimental executado (anexo III), no final do período de ensaio, o volume líquido inserido de acetaldeído para contaminar o ar interior dos *vials* e dos *serum bottles* passou na sua totalidade para a fase gasosa. Em termos de termodinâmica química, na verdade o que se constatou foi que, a temperatura ambiente do laboratório forneceu calor suficiente aos frascos fechados para que as moléculas de acetaldeído presentes na fase líquida se movimentassem na totalidade para a fase gasosa. Ainda assim, colocou-se os frascos durante 2 horas numa estufa a 60 °C, de modo a garantir que todas as moléculas de acetaldeído presentes na fase líquida se tinham movimentado para a fase gasosa. Assim, assegurou-se que a *massa*_{inicial}, correspondente à massa total de acetaldeído presente no volume líquido inserido no início dos ensaios, passou na totalidade para o estado gasoso.

Além disso, também foi possível constatar que a pressão de vapor no interior dos frascos não atingiu um valor máximo, fazendo com que as moléculas que tinham transitado para a fase gasosa regressassem ao seu estado inicial (fase líquida).

Tal como anteriormente no ponto 4.1.1, no final da realização dos ensaios de captação de acetaldeído no interior dos *vials* e dos *serum bottles* efetuou-se um tratamento aos resultados obtidos. A *fração de captação* (%), *taxa de remoção* [$\text{mg}/(\text{m}^2_{\text{de tinta}} \cdot \text{dia})$] e *massa captada* (mg) de acetaldeído através das diferentes tintas reproduzidas foram os parâmetros novamente determinados. Para o método adaptado de ensaio interno, a *massa final* (equação 3) correspondeu à massa de composto que não foi captada pela tinta no final do período de ensaio e, por isso, permaneceu na fase gasosa presente nos frascos. A mesma foi determinada por GC com detetor FID a partir da concentração do composto presente nas amostras de ar, segundo o procedimento descrito no anexo III ponto 1..

Por outro lado, nas equações 3 e 4, a *massa inicial* expressa igualmente a massa total de acetaldeído presente no volume líquido inserido no início dos ensaios para simular a contaminação do ar interior dos frascos com odores. Neste caso prático, a simulação foi realizada com a injeção de 6 μL da solução-mãe de acetaldeído com um grau de pureza $\geq 99,5\%$ (GC), correspondendo teoricamente esse mesmo volume a uma *massa inicial* de 4,71 mg de acetaldeído. Porém, segundo as equações que definem as curvas de calibração obtidas pelos procedimentos experimentais descritos no anexo III ponto 1. (Figuras A4 e A5), o volume líquido de 6 μL correspondeu a uma *massa inicial* de $(5,19 \pm 1,01)$ mg no caso dos *vials* e $(4,76 \pm 0,16)$ mg no caso dos *serum bottles*. Assim, para a realização dos cálculos nas equações 3 e 4 utilizou-se os valores das massas iniciais obtidas através das equações que definem as curvas de calibração.

A divergência dos resultados obtidos para os valores de *massa inicial* relativamente ao valor teórico encontrou-se relacionada com os desvios padrão associados a cada um dos métodos. Os resultados obtidos para os ensaios realizados no interior de *vials* apresentaram maiores valores de desvios padrão relativamente aos frascos *serum bottles*. A explicação para o sucedido encontrou-se relacionada com o facto do procedimento experimental executado, para o caso dos ensaios com *vials*, implicar a realização de uma diluição gasosa através de uma seringa de 2,5 mL. Por essa razão, o valor de R^2 obtido para a curva de calibração em *vials* traduziu-se num pior ajuste a um modelo estatístico linear, tendo em conta a dificuldade em conseguir estabelecer a equidade na realização do respetivo procedimento. Relativamente aos ensaios com *vials*, a manipulação das

amostras gasosas necessitava, por parte do operador, uma grande facilidade, prática e destreza na sua execução.

Contudo, apesar dos elevados valores de desvios padrão associados aos ensaios realizados no interior de *vials*, nas Figuras 17 e 18 encontram-se indicados, respetivamente, os resultados obtidos relativamente à *massa captada* e à *fração de captação* de acetaldeído através das películas de tinta com tempos de secagem de 1 dia e 7 dias.

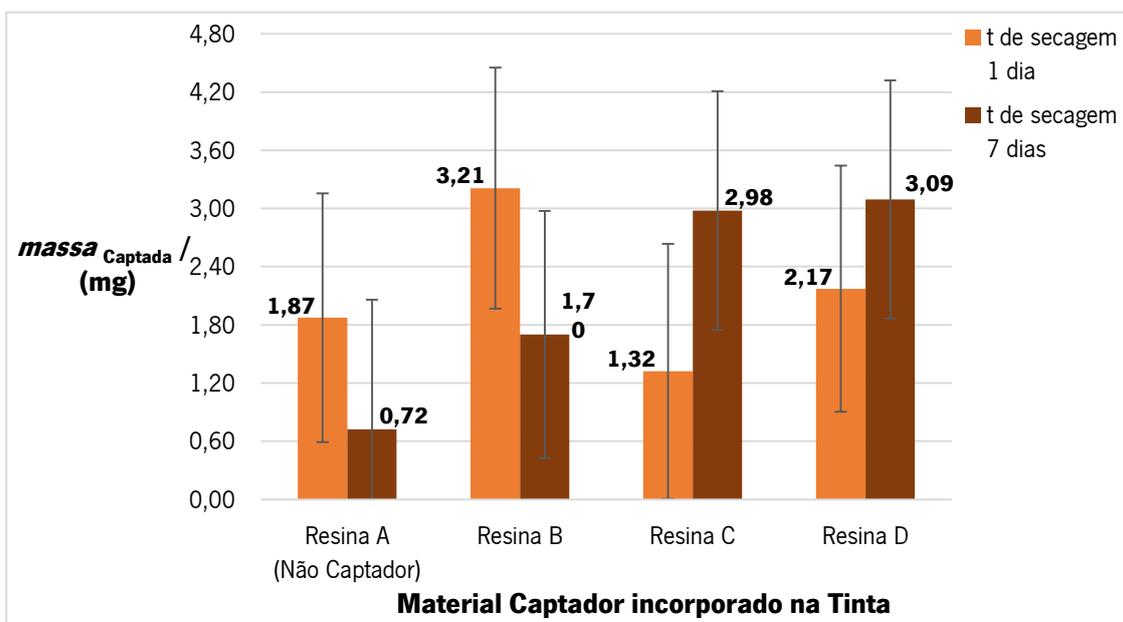


Figura 17: Comparação da *massa captada* (mg) de acetaldeído no interior dos *vials* pelas películas de tinta sem material captador (Resina A) e com materiais captadores (Resinas B, C e D) com tempos de secagem de 1 dia e 7 dias, segundo o método adaptado de ensaio interno

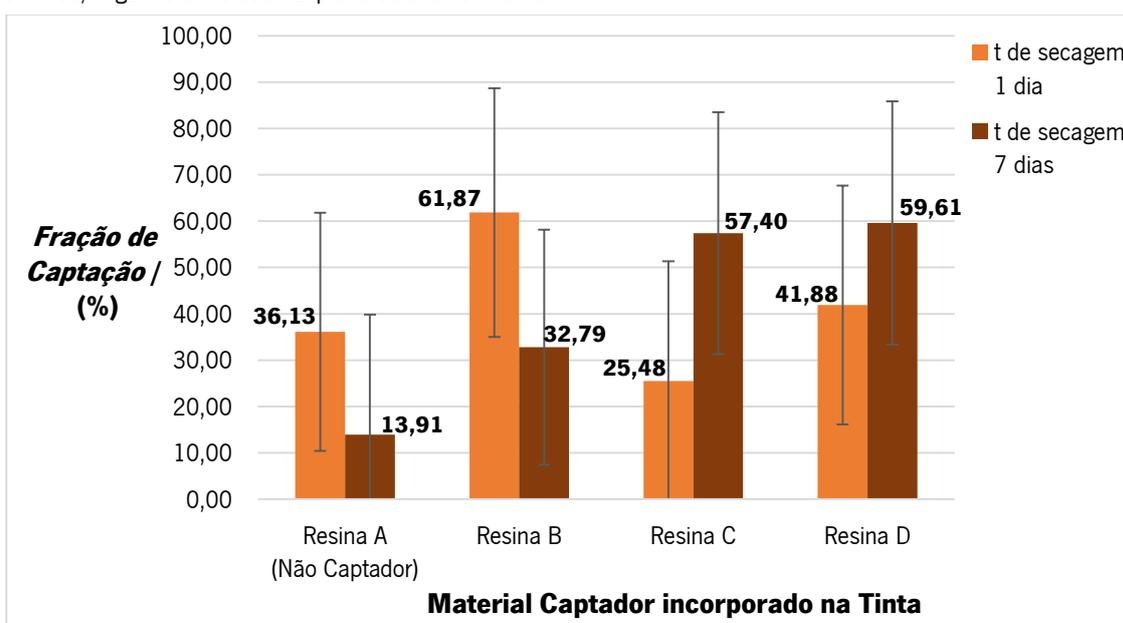


Figura 18: Comparação da *fração de captação* (%) de acetaldeído no interior dos *vials* pelas películas de tinta sem material captador (Resina A) e com materiais captadores (Resinas B, C e D) com tempos de secagem de 1 dia e 7 dias, segundo o método adaptado de ensaio interno.

Através da análise das Figuras 17 e 18 concluiu-se que, para as películas com um tempo de secagem de 1 dia, a tinta reproduzida com a Resina B foi a que apresentou maior *massa*_{captada} de acetaldéido e, conseqüentemente, maior *fração de captação* em relação aos restantes materiais. Contudo, para um tempo de secagem de 7 dias, a tinta reproduzida com a resina B perdeu quase metade da sua capacidade de captação de acetaldéido livre no interior dos *vials* face a um tempo de secagem de 1 dia. Anteriormente, relativamente ao método do exsicador, a mesma tinta apenas tinha demonstrado uma diminuição na sua capacidade de captação para o composto formaldeído. Mais uma vez, como referido previamente, não existe informação teórica que suporte a diminuição de captação. Contudo, na prática, a aplicação da tinta no suporte da película poderá ter apresentado alguma problemática ou, então, pelo simples facto dos resultados obtidos estarem associados a valores de desvios padrão bastante elevados.

Tal como a Resina B, a capacidade de captação de acetaldéido através da tinta reproduzida com a Resina A também diminuiu com o aumento do tempo de secagem. A Resina A incorporada na tinta foi mais uma vez, tal como no método do exsicador, o material que apresentou nos dois tempos de secagem menor *massa*_{captada} de acetaldéido e, portanto, menor *fração de captação*. Todavia, no método do exsicador, as massas de acetaldéido captadas foram praticamente nulas, enquanto para o método adaptado de ensaio interno as massas de acetaldéido captadas encontraram-se na ordem de 0,72 mg a 1,87 mg. Como referido anteriormente, primeiramente o que seria espectável era que a tinta reproduzida com esta resina não auferisse qualquer capacidade de captação, dado que se trata de um material controlo/não captador. Porém, o facto de a tinta ter apresentado pequenas frações de captação, possivelmente poderá estar relacionado com a quantidade de Resina A que foi incorporada na tinta (Boran *et al.*, 2011).

Contrariamente, a película de tinta reproduzida com a Resina D e com tempo de secagem de 7 dias foi a que apresentou maior *massa*_{captada} de acetaldéido e, por essa razão, maior *fração de captação*. Porém, como constatado anteriormente em 4.1.1, a Resina C e a Resina D incorporadas em diferentes tintas apresentaram *massas*_{captadas} de acetaldéido muito idênticas e, por essa razão, *frações de captação* bastante próximas. Além disso, as tintas reproduzidas com as duas resinas apresentaram um aumento da capacidade de captação de acetaldéido para as películas com um maior tempo de secagem (7 dias em comparação a 1 dia). O aumento da captação de acetaldéido por parte das tintas com o aumento do tempo de secagem deve-se ao facto de, durante o mecanismo de formação de filme, a água presente na tinta como solvente ter evaporado, o que promoveu uma aproximação das partículas de pigmentos e cargas para com o

ligante (Figura 6). Deste modo, os espaços livres existentes entre as matérias desapareceram e os mesmos formaram um filme cada vez mais coeso e contínuo ao longo do período de tempo de secagem. Portanto, os grupos químicos funcionais que constituem as diferentes resinas ficaram mais estáveis e mais facilmente expostos à superfície dos filmes de tinta, a fim de reagirem com os compostos químicos presentes no ambiente (Carranquinha, 2011; CIN, 2009).

Assim, relativamente ao composto acetaldeído, constatou-se, em ambos os métodos experimentais, que os resultados obtidos para as películas de tinta reproduzidas com as Resinas C e D e com tempo de secagem de 7 dias foram concordantes. Especificamente, segundo a análise das Figuras 17 e 18, a ordem decrescente de $massa_{captada}$ e de $fração\ de\ captação$ para acetaldeído foi Resina D ~ Resina C > Resina B > Resina A.

Uma vez alcançados os resultados referentes à quantificação da captação de acetaldeído no interior de *vials*, optou-se por avaliar a quantificação da captação de acetaldeído no interior de *serum bottles*. O procedimento experimental realizado em *vials* para avaliar a captação do acetaldeído pelas películas de tinta foi repetido, agora neste caso para os frascos *serum bottles*, uma vez que os mesmos possuíam um maior volume interno (70 mL).

Contaminou-se o ar interior dos *serum bottles* com a mesma quantidade de acetaldeído (4,71 mg) e constatou-se que não era necessário realizar uma diluição gasosa através da seringa de recolha de amostras. A diluição das amostras gasosas recolhidas no interior dos *vials* tinha como objetivo diminuir os valores das áreas obtidas nos cromatogramas dos ensaios. Por essa razão, os ensaios foram novamente repetidos, contudo, utilizando os frascos de *serum bottles*, com o intuito de comprovar os resultados obtidos anteriormente e, também, de obter menores valores de desvio padrão. No entanto, para o presente caso, apenas se conseguiu avaliar a captação de acetaldeído através de películas de tinta com tempo de secagem de 1 dia, devido à impossibilidade de realizar o estudo em tempo útil.

Nas Figuras 19 e 20 encontram-se indicados, respetivamente, os resultados obtidos relativamente à $massa_{captada}$ e à $fração\ de\ captação$ de acetaldeído através das películas de tinta com tempo de secagem de 1 dia.

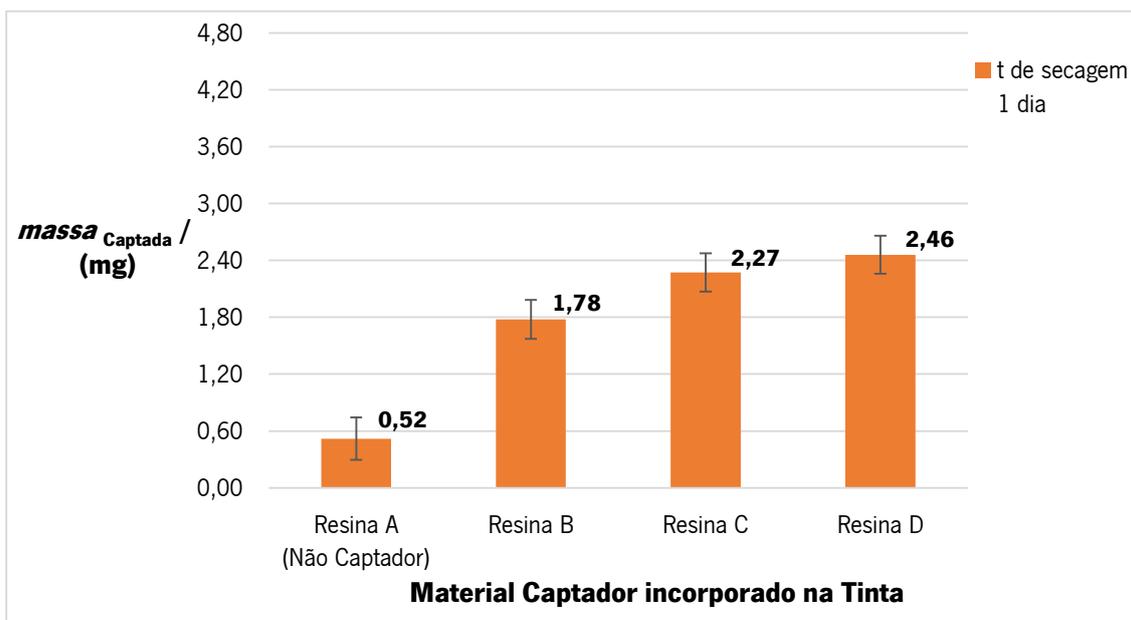


Figura 19: Comparação da *massa captada* (mg) de acetaldeído no interior dos *serum bottles* pelas películas de tinta sem material captador (Resina A) e com materiais captadores (Resinas B, C e D) com tempo de secagem de 1 dia, segundo o método adaptado de ensaio interno.

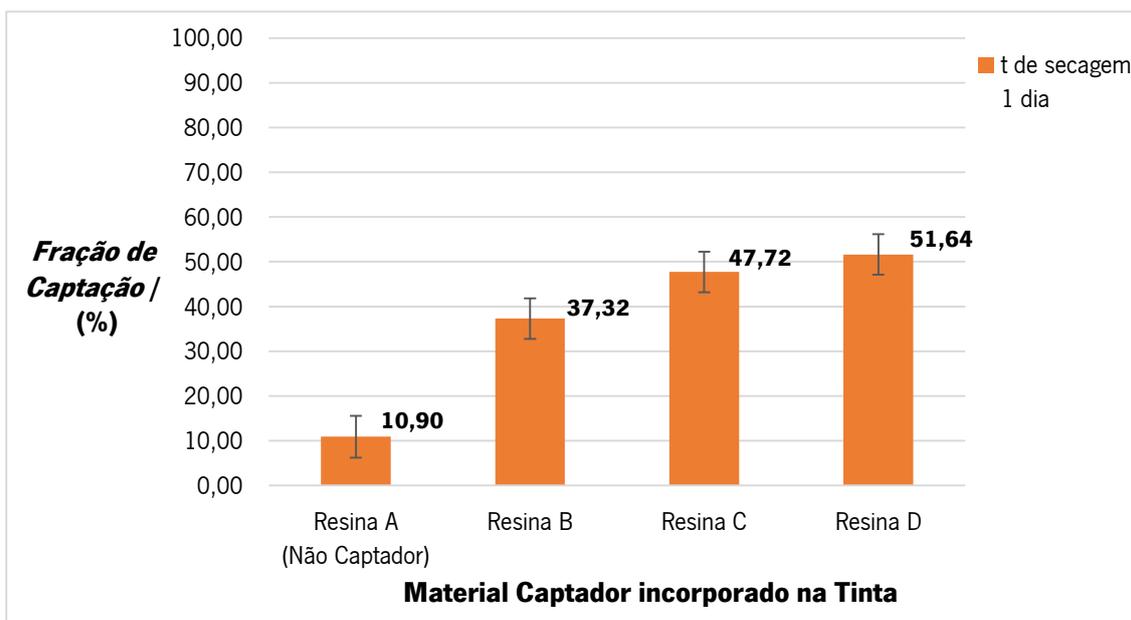


Figura 20: Comparação da *fração de captação* (%) de acetaldeído no interior dos *serum bottles* pelas películas de tinta sem material captador (Resina A) e com materiais captadores (Resinas B, C e D) com tempo de secagem de 1 dia, segundo o método adaptado de ensaio interno.

Através da análise das Figuras 19 e 20 concluiu-se que, para as películas com tempo de secagem de 1 dia, a tinta reproduzida com a Resina D foi a que apresentou maior *massa captada* de acetaldeído e, conseqüentemente, maior *fração de captação* em relação aos restantes materiais. Contudo, mais uma vez, como constatado anteriormente nos métodos do exsiccador e nos *vials*

para as películas de tinta com tempo de secagem de 7 dias, a tinta reproduzida com a Resina C apresentou valores de $massa_{captada}$ e $fração\ de\ capturação$ de acetaldeído próximos aos da Resina D.

Por outro lado, a Resina A incorporada na tinta foi novamente o material que apresentou uma menor $massa_{captada}$ de acetaldeído e, por isso, uma menor $fração\ de\ capturação$ em comparação aos restantes materiais captadores. Nomeadamente, a tinta reproduzida com a Resina A captou $(0,52 \pm 0,22)$ mg de acetaldeído, contudo não se constatou o que seria expectável, isto é, que a mesma não conferisse qualquer capacidade de capturação. Além disso, a ordem decrescente de $massa_{captada}$ e de $fração\ de\ capturação$ de acetaldeído, tendo em conta os diferentes materiais captadores incorporados nas tintas, foi Resina D > Resina C > Resina B > Resina A.

Adicionalmente, tendo em conta o intuito da repetição dos ensaios utilizando os frascos de *serum bottles*, comprovou-se que, nas mesmas condições, os resultados obtidos anteriormente com *vials* foram divergentes. No entanto, os resultados obtidos nos ensaios com *serum bottles* foram bastante semelhantes em comparação com os resultados obtidos nos ensaios com *vials* para as películas com tempo de secagem de 7 dias, contudo, maioritariamente, em menores quantidades de acetaldeído captadas. Ainda, analisando os valores de desvio padrão obtidos, provou-se que, para os ensaios em *serum bottles*, os resultados obtidos encontraram-se associados a menores valores de desvio padrão, pelo simples facto do procedimento experimental não ter contemplado a realização de uma diluição das amostras gasosas.

Tal como no método do exsicador, além da $massa_{captada}$ e da $fração\ de\ capturação$, no final da realização dos ensaios determinou-se a $taxa\ de\ remoção$ de acetaldeído através de películas de tinta. Na Tabela 17 encontram-se especificados, para cada um dos ensaios, os resultados obtidos para as películas aplicadas com as diferentes tintas, com tempos de secagem de 1 dia e 7 dias.

Tabela 17: Valores de $taxa\ de\ remoção$ [mg/(m² . dia)] de acetaldeído obtidos no interior de cada frasco através das películas aplicadas com as tintas com os diferentes materiais captadores, com tempos de secagem de 1 dia e 7 dias e segundo o método adaptado de ensaio interno.

Tinta com Captador	Tinta com 1 dia de Secagem		Tinta com 7 dias de Secagem
	Taxa de Remoção Acetaldeído <small>Vials</small> / [mg/(m ² . dia)]	Taxa de Remoção Acetaldeído <small>Serum Bottles</small> / [mg/(m ² . dia)]	Taxa de Remoção Acetaldeído <small>Vials</small> / [mg/(m ² . dia)]
Resina A (Não Captador)	(1,86E+03 ± 1,27E+03)	(1,64E+03 ± 7,04E+02)	(7,16E+02 ± 1,33E+03)
Resina B	(3,18E+03 ± 1,23E+03)	(5,61E+03 ± 6,53E+02)	(1,69E+03 ± 1,26E+03)
Resina C	(1,31E+03 ± 1,30E+03)	(7,17E+03 ± 6,37E+02)	(2,95E+03 ± 1,22E+03)
Resina D	(2,16E+03 ± 1,26E+03)	(7,76E+03 ± 6,31E+02)	(3,07E+03 ± 1,22E+03)

Como referido anteriormente em 4.1.1, apesar da discussão dos valores obtidos da *taxa de remoção* ser igual à discutida para as *massas* captadas, o facto é que a determinação da *taxa de remoção* permite avaliar a performance das tintas reproduzidas na captação dos compostos químicos associados aos odores em situações semelhantes à realidade.

Assim, através da análise dos dados da Tabela 17 concluiu-se que a Resina D incorporada na tinta foi o material captador que apresentou maiores *taxas de remoção* de acetaldéido para películas com tempos de secagem de 1 dia, segundo o método realizado em *serum bottles*, e 7 dias, em relação ao método realizado em *vials*. Quer isto dizer que, para uma mesma área de superfície revestida com tinta e para o mesmo período de tempo de exposição, a tinta reproduzida com a Resina D, numa situação semelhante à realidade, irá desempenhar uma maior redução dos odores em relação aos restantes materiais.

Por outro lado, a Resina A incorporada na tinta foi, mais uma vez, o material que apresentou menores *taxas de remoção* de acetaldéido. Mais precisamente, a tinta reproduzida com a Resina A, numa situação semelhante à realidade, também irá contribuir para a redução dos níveis de concentração dos compostos químicos associados aos odores, contudo em bastantes menores quantidades em relação aos restantes materiais. Para contribuir da mesma forma para a redução dos níveis de concentração dos compostos químicos, a tinta necessita de ser aplicada numa maior área de superfície.

Comparando os resultados obtidos entre as Tabelas 16 (método do exsicador) e 17 (método adaptado de ensaio interno) constatou-se que as *taxas de remoção* para o método adaptado de ensaio interno foram bastante superiores, em comparação com as *taxas de remoção* do método do exsicador. Para além das áreas das películas de tinta, inseridas no interior dos frascos, terem sido bastante menores, em comparação com as áreas das películas inseridas no interior do exsicador, as mesmas estiveram expostas a uma maior *massa* inicial de acetaldéido, presente no ar interior dos frascos. Por conseguinte, no método adaptado de ensaio interno, as películas com menor área de tinta aplicada obtiveram maiores *taxas de remoção* em comparação aos resultados obtidos pelo método do exsicador. Assim, esta conclusão evidenciada permitiu comprovar o que foi referido anteriormente em 3.3.3., isto é, a utilização do método adaptado do exsicador segundo a norma japonesa JIS A 1460:2001 apresenta a desvantagem da existência de uma disputa entre a película de tinta e a água contida no cristalizador pela captação dos compostos químicos.

Deste modo, os resultados obtidos pelo método adaptado de ensaio interno permitem ilustrar a real capacidade de captação dos compostos químicos através das películas, comparativamente ao método do exsicador. Além de que, segundo Pedrozo & Siqueira (1996), os métodos cromatográficos em fase gasosa são mais sensíveis e específicos em relação aos métodos espectrofotométricos.

Em suma, através dos resultados obtidos para o acetaldeído, tendo em conta os ensaios realizados em *vials* e em *serum bottles*, bem como os tempos de secagem analisados, concluiu-se que as Resinas C e D são os melhores materiais que devem ser incorporados nas tintas para captar esse composto químico associado aos odores em ambientes internos.

Para o método adaptado de ensaio interno, além do estudo da quantificação da captação do composto químico acetaldeído pelas películas de tinta, também se estudou e quantificou a possibilidade das diferentes películas de tinta emitirem e contaminarem o ar interior dos frascos com o respetivo composto (anexo III ponto 3.). O Decreto-Lei 181/2006 de 6 de Setembro de 2006 estabelece os valores limites de emissão de COV durante a aplicação e secagem de tintas e, deste modo, a indústria das tintas tem demonstrado uma grande preocupação em reproduzir revestimentos que não contribuam para a poluição do ar interior. Além disso, o estudo também foi realizado com o objetivo de constatar que a contaminação do ar interior dos frascos era causada exclusivamente com a injeção do volume líquido de 6 μL de solução de acetaldeído e não, conseqüentemente, pela emissão de acetaldeído pelas películas das diferentes tintas.

No final da realização dos diferentes ensaios, segundo o procedimento descrito em anexo III ponto 3., os resultados obtidos demonstraram que as películas aplicadas com as diferentes tintas com tempos de secagem de 1 dia e 7 dias não emitiram acetaldeído. Mais corretamente, no tempo de retenção do composto químico (4,5 minutos nas condições experimentais) não se observou nenhum pico nos cromatogramas obtidos, à exceção do ensaio realizado com a película de tinta reproduzida com a Resina B com tempo de secagem de 1 dia. Para este caso em particular, constatou-se apenas um ligeiro pico no tempo de retenção do acetaldeído, contudo o mesmo não foi possível de quantificar em termos de *Área (Counts)* no aparelho GC utilizado, tendo em conta as limitações de quantificação do aparelho.

4.2. Caracterização das Tintas para Interior

Como referido anteriormente em 3.4., além dos ensaios de quantificação da captação dos compostos químicos associados aos odores, as diferentes tintas reproduzidas foram submetidas a um conjunto de ensaios específicos e normalizados, de modo a avaliar as suas propriedades físicas e químicas, o seu desempenho e comportamento.

4.2.1. Ensaio de Caracterização

Na Tabela 18 estão indicados os resultados obtidos para os ensaios mais simples de caracterização para cada uma das tintas reproduzidas para interior, após 1 dia após ao fabrico.

Tabela 18: Valores obtidos para os diversos ensaios de caracterização realizados às tintas reproduzidas com material não captador (Resina A) e com diferentes materiais captadores (Resinas B, C e D), 1 dia após o fabrico.

Método de Ensaio	Resina A (Não Captador)	Resina B	Resina C	Resina D
Brilho 85° / (unidades de Brilho)	23,3	15,5	15,4	16,7
Fissuração <i>Mudcracking</i>	5	5	5	5
Índice de Amarelecimento (%)	1,85	2,27	2,35	1,45
Índice de Brancura (%)	86,45	84,91	84,75	87,69
Massa Volúmica (g/mL)	1,32	1,32	1,31	1,31
Opacidade Seca (%)	92,66	92,42	94,08	94,09
pH (unidades de pH)	8,9	8,7	8,8	8,6
Secagem Superficial (horas,minutos)	0,20	0,20	0,20	0,20
Tensão Superficial	1	1	1	1
Viscosidade Cone e Prato (Poise)	2,7	1,4	1,3	1,2
Viscosidade <i>Stormer</i> (UK)	116	116	122	117

A equidade dos valores obtidos nos diversos ensaios e, por conseguinte, a conformidade nos níveis de desempenho encontrou-se relacionada com o facto de ambas as tintas apresentarem valores de *CVP* e teor em sólidos bastante similares. Por exemplo, nos ensaios de fissuração *Mudcracking* e tensão de película as tintas apresentaram, respetivamente, películas isentas de fissuras quando aplicadas com espessuras elevadas e sujeitas a secagem a baixas temperaturas

e películas quase isentas de curvatura. Contudo, para determinados ensaios como brilho, viscosidade *Stormer* e viscosidade cone e prato o tipo de resina incorporada influenciou os valores obtidos.

Além disso, das quatro tintas reproduzidas para interior, a tinta reproduzida com a Resina D foi a que conferiu melhores características de opacidade seca, índice de brancura e índice de amarelecimento.

4.2.2. Temperatura Mínima de Formação de Película

Como referido anteriormente em 3.4.12. a *TMFP* corresponde à temperatura limite acima da qual se forma uma película homogénea. A Tabela 19 indica os valores de *TMFP* obtidos consoante a resina captadora incorporada na tinta.

Tabela 19: Valores obtidos de *TMFP* (°C) para as diferentes tintas reproduzidas, de acordo com a norma ISO 2115:1996.

Captador de Interesse	Resina A (Não Captador)	Resina B	Resina C	Resina D
<i>TMFP</i> (°C)	-4	-1	0	0

Analisando a Tabela 19 concluiu-se que a tinta reproduzida com a Resina A foi a que apresentou menor *TMFP*.

4.2.3. Resistência à Fissuração para Espessuras Elevadas

A Tabela 20 indica os valores de espessura seca obtidos (μm) para as tintas reproduzidas com material não captador e com diferentes materiais captadores incorporados, aquando da visualização de fissuras na película de tinta seca.

Tabela 20: Valores obtidos de *Espessura*_{seca} (μm) para as diferentes tintas reproduzidas, segundo a norma NCIN 110.

Captador de Interesse	Resina A (Não Captador)	Resina B	Resina C	Resina D
<i>Espessura</i> _{seca} (μm)	1520	1100	1000	800

Através da análise da Tabela 20 comprovou-se que as películas das tintas reproduzidas, de acordo com a norma NP 4378:1999, são consideradas resistentes à fissuração para espessuras elevadas, visto que não se constatou nenhuma fissura até 200 μm de espessura seca.

4.2.4. Resistência ao Amoníaco e à Água Líquida

Na Tabela 21 encontram-se evidenciados os tempos obtidos (minutos) relativamente ao comportamento das películas das tintas em contato com uma solução de amoníaco e água líquida.

Tabela 21: Valores de período de tempo obtidos (minutos) nas quais as tintas reproduzidas foram resistentes à água líquida e ao amoníaco, de acordo com as normas NCIN 065 e NCIN 067, onde de 1 a 9 minutos **R** se as mesmas conseguissem recuperar o seu aspeto inicial e, em particular para 10 minutos **S** caso as mesmas apresentassem amolecimento.

Captador de Interesse	Resina A (Não Captador)	Resina B	Resina C	Resina D
Resistência da Tinta a Água Líquida (minutos)	6R	1R	6R	5R
Resistência ao Amoníaco (minutos)	5R	4R	10S	10S

Tendo em conta os resultados obtidos constatou-se que, as películas das tintas reproduzidas com as Resinas A e C foram as que apresentaram uma maior resistência à água líquida e, por outro lado, as tintas com as Resinas C e D foram as que apresentaram uma maior resistência ao amoníaco.

Em suma, a película de tinta reproduzida com a Resina C foi a que apresentou a maior resistência, quer à água líquida, quer à solução de amoníaco.

4.2.5. Resistência aos Álcalis dos Ligantes Hidráulicos

No final do período destinado ao presente ensaio verificou-se que, todos os provetes de argamassa aplicados com as quatro tintas não apresentaram qualquer tipo de alteração em relação ao provete deixado como testemunho. Deste modo, concluiu-se que as tintas reproduzidas com os diferentes materiais captadores são resistentes aos álcalis dos ligantes hidráulicos.

4.2.6. Resistência ao Manchamento (Nódoa)

Na Tabela 22 encontram-se indicadas as classificações atribuídas para as alterações constatadas nas películas das diferentes tintas ensaiadas, em contato com as diversas nódoas, após a remoção com papel absorvente seco e com solução teepol.

Tabela 22: Classificações atribuídas após a realização dos ensaios para a resistência ao manchamento (nódoa) para as diferentes películas de tinta, segundo a norma NCIN 115, onde **0**- sem alteração; **1**-alteração moderada da película e **2**- alteração muito profunda.

Captador de Interesse	Resina A (Não Captador)		Resina B		Resina C		Resina D	
	Papel	Solução Teepol	Papel	Solução Teepol	Papel	Solução Teepol	Papel	Solução Teepol
Café	2	2	2	2	2	2	1	0
Vinho	2	2	2	2	2	1	1	0
Azeite	0	1	1	0	1	0	0	0
Mostarda	2	2	2	2	2	2	2	2
Ketchup	0	0	2	0	1	0	1	0
Baton	1	0	2	0	2	0	2	0
Sumo de Laranja	0	0	0	0	0	0	0	0
Graxa	2	2	2	2	2	2	2	2
Creme das Mãos	0	0	1	0	0	0	0	0
Lápis de Cera	2	1	2	1	2	2	2	2
Lápis de Cor	2	0	2	0	2	0	2	0
Lápis HB	2	0	2	1	2	0	2	1
Lápis BIC	2	2	2	2	2	2	2	2
Marcador	2	0	2	2	2	0	2	0

Através da análise da Tabela 22 concluiu-se que, após contacto direto com as diversas nódoas, o aspeto físico das películas das diferentes tintas reproduzidas apresentou, na grande maioria, profundas alterações relativamente ao aspeto inicial das mesmas, mesmo após a remoção das nódoas com papel absorvente seco. Para as películas de tinta sujeitas ao ensaio, a remoção apenas com papel absorvente seco não foi suficiente para restabelecer o seu aspeto físico inicial, à exceção das nódoas de azeite, sumo de laranja e creme das mãos.

No entanto, após a remoção das nódoas com solução teepol, as películas das diferentes tintas apresentaram menor ou sem alteração relativamente ao seu aspeto físico inicial e, portanto, concluiu-se que as películas de tinta sujeitas ao ensaio são maioritariamente resistentes ao manchamento de determinadas nódoas. Consoante as películas de tinta sujeitas a ensaio, as mesmas apenas não são resistentes às nódoas de café, vinho, mostarda, graxa, lápis de cera e lápis BIC, uma vez que, após a remoção das mesmas com papel absorvente seco e com solução teepol, algumas películas apresentaram alterações muito profundas relativamente ao seu aspeto físico inicial.

Por outro lado, de todas as películas de tinta estudadas, a película de tinta reproduzida com a Resina D a foi a que apresentou uma menor alteração no seu aspeto físico e, por isso, uma maior resistência ao ensaio de manchamento.

Nas Figuras A6 e A7, presentes no anexo VI, encontram-se ilustradas as fotografias das películas das diferentes tintas em contato com as diversas nódoas no início da realização do ensaio e, no final, após a remoção com papel absorvente e com solução de teepol respetivamente.

4.2.7. Resistência ao Polimento em Húmido e ao Polimento em Seco

Nas Figuras 21 e 22 estão apresentadas, respetivamente, a comparação dos valores obtidos para as diferentes tintas em termos de diferença de brilho (unidades de brilho) e variação de brilho (%) após polimento seco, com compressas de gaze secas, e após polimento húmido, com compressas de gazes húmida em solução de teepol.

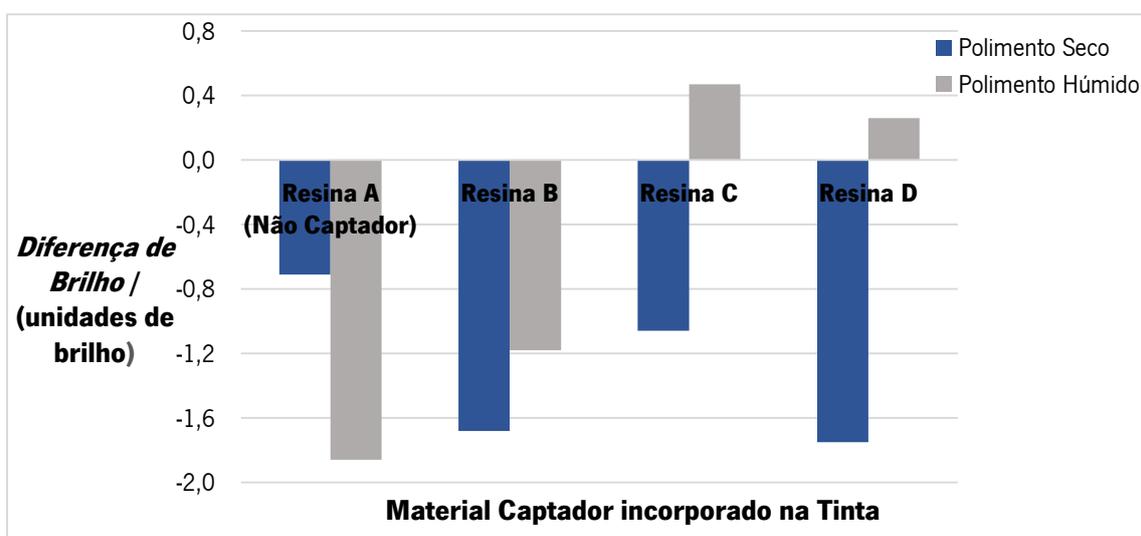


Figura 21: Diferença de Brilho (unidades de Brilho) após polimento seco e polimento húmido.

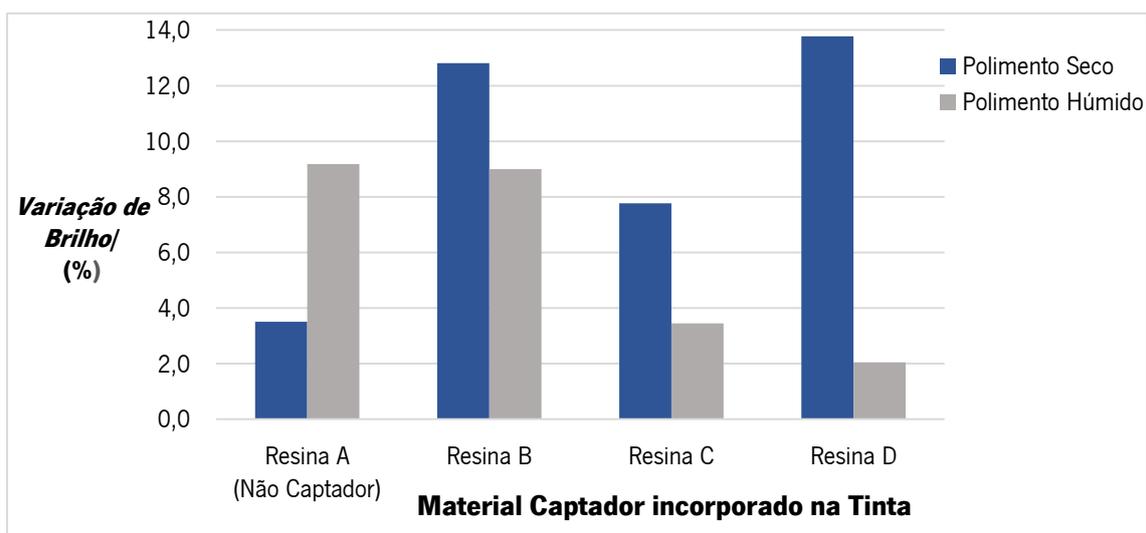


Figura 22: Variação de Brilho (%) após polimento seco e polimento húmido.

O objetivo após a realização dos ensaios de polimento seco e de polimento húmido para as películas das diferentes tintas era que não se verificasse diferenças de brilho e, por conseguinte, variações de brilho bastante acentuadas. Relativamente ao polimento seco, através da análise da Figura 21, constatou-se que todas as tintas ensaiadas apresentaram uma diminuição do brilho após a realização dos ensaios. Contudo, segundo a Figura 22, a variação do brilho foi maior nas tintas reproduzidas com as Resinas B e D do que com as Resinas A e C. Em particular, a película de tinta reproduzida com a Resina A foi a que apresentou melhor comportamento, uma vez que apresentou uma menor variação de brilho.

Relativamente ao polimento húmido, após a realização dos ensaios verificou-se, novamente que as tintas ensaiadas apresentaram diferenças de brilho, contudo em menor valor face ao polimento seco, à exceção da tinta reproduzida com a Resina A. Segundo a Figura 22, a variação do brilho relativamente ao polimento húmido foi maior nas tintas reproduzidas com as Resinas A e B do que com as Resinas C e D. Em particular, a película de tinta reproduzida com a Resina D foi a que apresentou melhor comportamento, uma vez que apresentou uma menor variação de brilho.

Em suma, num âmbito geral tendo em conta os dois ensaios de resistência, a película de tinta reproduzida com a Resina C foi a que apresentou melhor comportamento, uma vez que, evidenciou no conjunto dos dois ensaios menores variações de brilho. Por oposição, a película de tinta reproduzida com a Resina B foi a que apresentou pior comportamento, uma vez que evidenciou maiores variações de brilho.

4.2.8. Resistência à Esfrega Húmida

Com a realização do presente ensaio concluiu-se que as tintas reproduzidas com material não captador (Resina A) e com diferentes materiais captadores (Resina B, C e D) são resistentes à lavagem e à esfrega húmida, pois, no final de 5 000 ciclos, não se verificou nenhuma falha de tinta na área da película sujeita ao mecanismo de esfrega.

4.2.9. Resistência à Captação de Sujidade

Na Tabela 23 encontram-se especificados os valores obtidos, através do espectrofotómetro, para as diferenças de cor das películas das tintas sujeitas ao ensaio, após a remoção das cinzas orgânicas com uma trincha ($\Delta E_{\text{antes de lavagem}}$) e após lavagem com água ($\Delta E_{\text{após lavagem}}$).

Tabela 23: Valores obtidos de $\Delta E_{\text{antes de lavagem}}$ e $\Delta E_{\text{após lavagem}}$ para o ensaio de resistência das películas das diferentes tintas reproduzidas à captação de sujidade.

Captador de Interesse	Resina A (Não Captador)	Resina B	Resina C	Resina D
$\Delta E_{\text{antes de lavagem}}$	3,79	3,14	5,95	2,38
$\Delta E_{\text{após lavagem}}$	1,08	0,49	2,65	0,23

De acordo com os dados presentes na Tabela 23 verificou-se que, após a remoção das cinzas orgânicas com uma trincha, a película de tinta reproduzida com a Resina C foi a que apresentou uma menor resistência à captação de sujidade, uma vez que deteve os maiores valores de $\Delta E_{\text{antes de lavagem}}$. Pelo contrário, a película de tinta reproduzida com a Resina D foi a que apresentou uma maior resistência à captação de sujidade, já que apresentou um menor valor de $\Delta E_{\text{antes de lavagem}}$.

De seguida, após a lavagem das películas de tinta com água, a película de tinta reproduzida com a Resina D foi a que apresentou um menor valor de $\Delta E_{\text{após lavagem}}$ e, por isso, no final uma menor diferença de cor relativamente à parte da película de tinta que não foi sujeita ao contacto com cinzas orgânicas. Por oposição, a película de tinta reproduzida com a Resina C foi a

que apresentou um maior valor de $\Delta E_{\text{após lavagem}}$ e, por isso, no final uma maior diferença de cor em relação à parte da película de tinta sem o contacto com cinzas.

4.2.10. Estabilidade Acelerada

Após os 30 dias de ensaio de estabilidade, procedeu-se à avaliação e comparação do comportamento das diferentes tintas reproduzidas em relação aos valores iniciais (1 dia após o fabrico, apresentados na Tabela 18), em termos de aspeto físico, viscosidades, índices de brancura e de amarelecimento, brilho, massa volúmica, pH e opacidade seca. O objetivo pretendido com a realização do ensaio de estabilidade acelerada para as diferentes tintas reproduzidas era que não se verificasse quaisquer diferenças nos valores das diferentes características. Na Tabela 24 encontram-se indicados os valores obtidos e as diferenças em valor absoluto (Δ) correspondentes às características, 1 dia após o fabrico e após os 30 dias de ensaio de estabilidade.

Após os 30 dias de ensaio de estabilidade, em termos de aspeto físico das tintas reproduzidas com material não captador e com diferentes materiais captadores, verificou-se que ambas as tintas apresentavam sedimentação das matérias sólidas no fundo das latas. No entanto, relativamente a separação de fases, apenas a tinta reproduzida com a Resina A não evidenciou qualquer ocorrência, enquanto que as tintas reproduzidas com as Resinas B, C e D apresentaram separação de fases com um diferencial de 1 cm, 1 cm e 2 cm respetivamente.

Tabela 24: Valores e diferenças absolutas (Δ) em termos de brilho (unidades de brilho), índices de brancura e amarelecimento (%), massa volúmica (g/mL), opacidade seca (%), pH (unidades de pH), viscosidade *stormer* (UK) e viscosidade cone e prato (*Poise*) para as diferentes tintas reproduzidas, 1 dia após o fabrico e após 30 dias de ensaio de estabilidade.

Método de Ensaio	Resina A (Não Captador)			Resina B			Resina C			Resina D		
	após 1 dia	após estab.	Δ	após 1 dia	após estab.	Δ	após 1 dia	após estab.	Δ	após 1 dia	após estab.	Δ
Viscosidade Cone e Prato (<i>Poise</i>)	2,7	2,9	0,2	1,4	1,3	-0,1	1,3	1,4	0,1	1,2	1,3	0,1
Viscosidade <i>Stormer</i> (UK)	116	111	-5	116	108	-8	122	114	-8	117	113	-4
Brilho 85 ^a (unidades de Brilho)	23,3	24	0,7	15,5	15,7	0,2	15,4	15	-0,4	16,7	15,5	-1,2
Massa Volúmica (g/mL)	1,32	1,31	-0,01	1,32	1,32	0	1,31	1,3	-0,01	1,31	1,32	0,01
Opacidade Seca (%)	92,66	92,01	-0,65	92,42	90,6	-1,82	94,08	90,71	-3,37	94,09	91,63	-2,46
pH (unidades de pH)	8,9	7,2	-1,7	8,7	8,3	-0,4	8,8	8,3	-0,5	8,6	8,1	-0,5
<i>WI</i> (%)	86,45	84	-2,45	84,91	82,82	-2,09	84,75	81,83	-2,94	87,69	85,93	-1,76
<i>YI</i> (%)	1,85	2,62	0,77	2,27	2,96	0,69	2,35	3,25	0,9	1,45	2,02	0,57

Analisando a Tabela 24, relativamente aos valores das viscosidades após o ensaio de estabilidade, verificou-se que as diferentes tintas se encontravam estáveis, uma vez que não houve uma variação em mais de 10 %, em relação aos valores obtidos 1 dia a seguir ao fabrico.

No que diz respeito à característica de pH, o que se constatou foi uma diminuição dos valores obtidos após o ensaio de estabilidade, contudo concluiu-se que, à exceção da tinta reproduzida com a Resina A, os resultados obtidos não se encontraram muito divergentes em comparação aos valores obtidos 1 dia após o fabrico. Do mesmo modo, em termos de brilho e de massa volúmica, os resultados obtidos não se encontraram muito divergentes, apesar de não se ter verificado um comportamento uniforme de diminuição ou aumento nas quatro tintas reproduzidas após a estabilidade. O comportamento constatado nas tintas deveu-se principalmente às propriedades físicas e químicas de cada resina incorporada na respetiva tinta.

Por outro lado, em termos *YI* constatou-se um aumento dos valores obtidos após o ensaio de estabilidade, no entanto os resultados não se encontraram muito divergentes em comparação aos valores obtidos 1 dia após o fabrico.

Por último, contrariamente, em termos *W/e* e opacidade seca, após o ensaio de estabilidade constatou-se para as quatro tintas de interior uma diminuição bastante significativa dos resultados obtidos em comparação aos valores 1 dia após o fabrico e, por isso, concluiu-se que para estas características ensaiadas as tintas não se apresentaram estáveis.

4.2.11. Aplicação Prática

A Tabela 25 indica os resultados obtidos após a avaliação de cada uma das tintas aplicadas em placas de pladur, em termos de aplicabilidade, brancura, emenda, espalhamento, opacidade húmida, opacidade seca, retoques, salpicos e aspeto final.

Tabela 25: Avaliação da aplicação prática de cada uma das tintas em estudo em placas de pladur, onde **1-** mau; **2-** medíocre, **3-** satisfaz, **4-** bom e **5-** muito bom.

Captador de Interesse	Resina A (Não Captador)	Resina B	Resina C	Resina D
Aplicabilidade	4	4	4	4
Brancura	4	4	4	4
Emenda	3	4	3,5	3,5
Espalhamento	3	3	3	3
Opacidade Húmida	3	3	3	3
Opacidade Seca	3	3	3	3
Retoques	2	2	2	2
Salpicos	4	4	4	4
Aspeto Final	3	3,5	3,5	3,5

Através da análise da Tabela 25 concluiu-se que, num âmbito geral, as tintas com os diferentes materiais captadores incorporados apresentaram uma avaliação bastante semelhante nas diversas características analisadas. Em particular, o único aspeto que permitiu diferenciar as quatro tintas de interior foi a capacidade das mesmas em disfarçar emendas, na qual a tinta reproduzida com a Resina B foi a que apresentou melhor aptidão.

Uma vez finalizado o processo de caracterização das diferentes tintas reproduzidas concluiu-se que, as formulações das mesmas ainda podem ser sujeitas a processos de otimização, de modo a melhorar determinados aspetos na aplicação prática como espalhamento, opacidades e retoques e, ainda, determinadas propriedades físicas como resistência à água e ao amoníaco, resistência ao manchamento e resistência ao polimento húmido e seco. Por outro lado, as

respetivas tintas também podem ser submetidas a outros ensaios específicos e normalizados, tendo em conta o tipo de tinta, a sua finalidade e natureza do suporte.

Em suma, o desenvolvimento da formulação de um novo produto é um processo iterativo, que parte de uma formulação inicial à qual vão sendo introduzidas alterações sucessivas, de modo a garantir a qualidade da tinta reproduzida.

4.3. Avaliação Económica

A economia mundial atravessa uma forte recessão, denotando-se sinais de volatilidade e incerteza pouco comuns. Em particular, o mercado das Tintas em Portugal tem vindo a recuar desde 2011, não só devido à forte crise registada nos setores da indústria e da construção civil (mais relacionada com o forte corte no investimento público), como também devido à diminuição do poder de compra dos consumidores finais, afetados pelas medidas de austeridade do Governo que incluem cortes nos seus salários e aumentos na sua carga fiscal.

No final de 2013, o mercado das tintas em Portugal sofreu uma diminuição de vendas na ordem dos 6 % face a 2012, segundo a fonte Notícias ao Minuto (2014). Além disso, no presente ano de 2014, segundo a mesma fonte, prevê-se que a tendência decrescente na quebra das vendas se mantenha, contudo, em menor valor, na ordem dos 1 % a 2 % devido à recuperação moderada da economia. Porém, o facto é que, muitas das empresas líderes do mercado nacional das tintas têm procurado superar essa adversidade, apostando em novos mercados, novos produtos, satisfazer lacunas no mercado ou exigências da parte dos consumidores ou, ainda, ter em atenção ao binómio qualidade-preço que sustentem o seu crescimento (Diário Económico, 2012).

Deste modo, tendo em conta a potencial capacidade inovadora dos revestimentos reproduzidos, realizou-se uma avaliação económica (Tabela 26) atendendo ao custo de formulação de um litro de tinta reproduzida com material captador face ao custo de formulação de um litro de tinta reproduzida com a Resina A.

Tabela 26: Valores obtidos para a avaliação económica realizada, tendo em conta o aumento percentual no custo de formulação de um litro de tinta reproduzida com as resinas B, C e D face ao custo de formulação de um litro de tinta reproduzida com a resina A.

Captador de Interesse	Resina B	Resina C	Resina D
Aumento Percentual no Preço face à Formulação da Resina A (%)	52,21	26,47	68,38

Através da respetiva avaliação apresentada na Tabela 26 constatou-se que, a incorporação das Resinas B, C e D na formulação das respetivas tintas, de modo a promover a capacidade de captar odores presentes no ambiente interior, acarretam um aumento percentual no preço face à

tinta reproduzida com a Resina A. No entanto, a tinta reproduzida com a Resina C apresenta um menor aumento percentual no preço face às restantes resinas captadoras. Adicionalmente, como constatado anteriormente em 4.1., a Resina C também foi um dos materiais captadores que evidenciou melhor capacidade de captar os compostos químicos associados aos odores presentes no ambiente interior.

Assim, conclui-se que a tinta reproduzida com a Resina C constitui o revestimento com maior potencial para ser promovido nos mercados nacional e internacional, uma vez que permite à empresa satisfazer e estar na vanguarda das exigências dos mercados. Além disso, a respetiva tinta também faculta aos consumidores finais a melhor relação qualidade, eficiência e preço em termos de categoria de revestimentos com capacidade de reduzir os odores presentes em ambientes interiores.

Capítulo V – Conclusões

Finalizada a análise e discussão dos resultados experimentais obtidos, concluiu-se que o principal objetivo estabelecido foi alcançado, ou seja, reproduziu-se revestimentos com elevada capacidade de redução dos compostos químicos associados aos odores e com propriedades físicas, químicas e características de resistência e aplicabilidade satisfatórias.

Tendo em conta os resultados obtidos para as diferentes tintas reproduzidas e os diferentes métodos de ensaio de captação, a capacidade de captação através das películas de tinta diferiu consoante o composto químico estudado e o tempo de secagem das mesmas. Na maior parte dos ensaios realizados quanto maior o tempo de secagem das películas de tinta, maior foi o poder de captação dos compostos químicos promovido pelos revestimentos.

Segundo o método do exsicador concluiu-se que a Resina C incorporada na tinta foi o material que apresentou maior capacidade em captar formaldeído e acetaldeído. As *massas captadas* e, conseqüente, as *frações de captação* e as *taxas de remoção* de formaldeído e de acetaldeído com a película da respetiva tinta com 1 dia de secagem foram respetivamente (2,48±0,04) mg de formaldeído e (1,71±0,24) mg de acetaldeído, (61,86±1,25) % e (42,23±6,22) % e (124,01±2,16) [mg/(m²_{tinta} . dia)] e (85,58±12,03) [mg/(m²_{tinta} . dia)]. Já para 7 dias de secagem, os valores obtidos foram respetivamente (2,56±0,05) mg de formaldeído e (1,90±0,24) mg de acetaldeído (63,97±1,32) % e (46,82±6,36) % e (128,24±2,30) [mg/(m²_{tinta} . dia)] e (95,87±12,14) [mg/(m²_{tinta} . dia)].

Por outro lado, a Resina A incorporada na tinta foi o material que apresentou menor capacidade captação dos compostos químicos associados aos odores. À exceção da Resina D, constatou-se que as tintas reproduzidas com as restantes resinas apresentaram uma maior *massa captada* e, conseqüentemente, uma maior *fração de captação* relativamente ao formaldeído.

Comparativamente ao método do exsicador, os resultados obtidos, de acordo com o método adaptado de ensaio interno, permitiram ilustrar a capacidade de captação apenas através das películas de tinta, uma vez que não existe competição entre as películas e a água contida no cristalizador. No método adaptado de ensaio interno realizado em *vials* concluiu-se que, para as películas de tinta com um tempo de secagem de 1 dia, a tinta reproduzida com a Resina B foi a que apresentou maior *massa captada* de acetaldeído e, conseqüentemente, maior *fração de captação e taxa de remoção*. Contudo, para um tempo de secagem de 7 dias, a tinta reproduzida com o mesmo material perdeu quase metade da sua capacidade de captação. Deste modo, para

películas de tinta com um tempo de secagem de 7 dias, a tinta reproduzida com a Resina D foi a que apresentou maior $massa_{captada}$ ($3,09 \pm 1,23$) mg e, por essa razão, maior *fração de captação* ($59,61 \pm 26,28$) % e *taxa de remoção* ($3,07E+03 \pm 1,22E+03$) [$mg/(m^2_{tinta} \cdot dia)$] de acetaldeído. Porém, os valores obtidos para este material foram bastante próximos aos valores obtidos para os ensaios realizados com películas aplicadas com tinta reproduzida com a Resina C.

Por outro lado, relativamente ao método adaptado de ensaio interno em *serum bottles*, através dos resultados obtidos para o composto acetaldeído concluiu-se que, as tintas reproduzidas com as Resinas C e D e com um tempo de secagem de 1 dia foram os revestimentos captadores que apresentaram uma maior capacidade de captação. No entanto, a tinta reproduzida com a Resina D apresentou, ligeiramente, uma maior $massa_{captada}$ ($2,46 \pm 0,20$), *fração de captação* ($51,64 \pm 4,56$) % e *taxa de remoção* ($7,76E+03 \pm 6,31E+02$) [$mg/(m^2_{tinta} \cdot dia)$] de acetaldeído.

Deste modo, tendo em conta os diferentes frascos onde se realizou os ensaios, bem como os tempos de secagem apresentados pelas películas, concluiu-se que as Resinas C e D foram os melhores materiais captadores de acetaldeído. Por oposição, a Resina A incorporada na tinta foi o material que apresentou menor capacidade captação do respetivo compostos químico.

Acerca dos valores obtidos nas caracterizações das quatro tintas reproduzidas concluiu-se que, as formulações das mesmas ainda podem ser sujeitas a processos de otimização, de modo a melhorar o desempenho, aplicação prática e determinadas propriedades físicas das tintas.

Em suma, concluiu-se que a tinta reproduzida com a Resina C constitui o revestimento com maior potencial para reduzir os odores presentes em ambientes interiores. A mesma, além de ter apresentado os maiores valores de captação para os compostos químicos estudados, também representou o menor aumento percentual no preço face à formulação da tinta reproduzida com a Resina A. Desta forma, permite à empresa promover aos consumidores finais o revestimento com a melhor relação qualidade, eficiência e preço.

Em termos de formação académica, a realização deste trabalho foi muito enriquecedora, uma vez que permitiu, não só aplicar conhecimentos teóricos na prática, como também adquirir e aprofundar novos conhecimentos científicos em diversas áreas como formulação e caracterização de tintas para interior, normas internacionais, métodos analíticos de quantificação, etc. Adicionalmente, em termos pessoais, possibilitou estar em contacto com ambientes e realidades distintas, como foi o caso de ambiente empresarial/industrial e centro de investigação universitário e, além disso, permitiu adquirir maior autonomia, responsabilidade e capacidade de

superar/saber lidar com os obstáculos que possam surgir durante a realização de projetos inovadores.

Numa fase posterior, na sequência do trabalho realizado e, tendo em conta o grande potencial de comercialização dos revestimentos captadores estudados, torna-se extremamente relevante implementar as normas ISO 16000-23:2009 e ISO 16000-3:2011 ou JCT-1074:2008. As presentes normas, indicadas previamente no capítulo III, descrevem procedimentos experimentais específicos para a realização dos ensaios de captação e quantificação dos compostos químicos associados aos odores no ambiente interior, através de revestimentos.

Porém, caso não seja possível a implementação dos métodos experimentais descritos nas respetivas normas, devido a fatores externos ou implementação em tempo útil, sugere-se a adoção dos métodos experimentais empregues no presente trabalho, contudo realizando algumas alterações. Por exemplo, no método do exsicador para o composto acetaldeído, propõe-se estudar a implementação de um outro procedimento experimental que permita quantificar as concentrações de acetaldeído com menor erro associado, ainda assim adaptando às condições dos ensaios da norma japonesa JIS A 1460:2001.

Por outro lado, no método adaptado de ensaio interno sugere-se a realização da quantificação da captação dos compostos químicos pelas diferentes tintas no interior do *vial* de forma original, isto é, por GC-MS conectada a uma unidade *Headspace*. A utilização da unidade *Headspace* irá permitir a realização do estudo para o composto formaldeído, dado que assegura a passagem de todas as moléculas de formaldeído presentes na fase líquida para a fase gasosa através do fornecimento de elevadas temperaturas. Adicionalmente, a mesma irá também permitir que a injeção das amostras no aparelho GC-MS sejam realizadas automaticamente.

Além disso, no método adaptado de ensaio interno, sugere-se também a realização da extração das amostras do interior dos *vials* e *serum bottles* segundo a técnica de microextração em fase sólida em *Headspace* (HS-SPME), seguida por GC. A utilização da respetiva técnica irá permitir a realização do estudo numa gama mais pequena de concentrações dos compostos e com uma maior sensibilidade nos resultados obtidos (Oliveira *et al.*, 2008).

Do mesmo modo, como sequência ao trabalho realizado, recomenda-se estudar a captação de outros compostos químicos associados aos odores presentes em ambientes interiores. Por exemplo, estudar a captação dos compostos químicos indicados no subcapítulo 2.1. através dos revestimentos captadores estudados neste projeto. Ou, por outro lado, através da incorporação de outras matérias-primas na tinta com capacidade de captar odores/compostos

químicos associados. Nomeadamente, a incorporação dos compostos químicos referenciados no subcapítulo 2.2. ou, ainda, a utilização de outros compostos químicos recomendados por fornecedores como captadores de odores. Por último, aconselha-se a estudar da influência do tempo de secagem das películas de tinta na capacidade de captação dos compostos químicos associados aos odores.

Finalizado o presente trabalho concluiu-se que os estudos relacionados com a avaliação da captação de odores através de revestimentos ainda estão longe de terminar. Contudo, a realização do respetivo projeto já permitiu reproduzir e avaliar um conjunto de revestimentos com elevada capacidade de captação de compostos químicos associados, até ao momento, aos odores presentes em ambientes interiores.

Bibliografia

- Abdullahi, K. L., Delgado-Saborit, J. M., & Harrison, R. M., (2013), "*Emissions and indoor concentrations of particulate matter and its specific chemical components from cooking: A review*". *Atmospheric Environment*, 71, pp. 260–294.
- AEP-Associação Empresarial de Portugal, (2012), "*EXPOZOO 2012*", Câmara de Comércio e Indústria, Disponível Online em [http://aep.org.pt/docs/aep-estudos/expozoo-\(julho-2012\).pdf?sfvrsn=6](http://aep.org.pt/docs/aep-estudos/expozoo-(julho-2012).pdf?sfvrsn=6), (Acedido em 12 de Agosto de 2014).
- Afkhami, A., Parham, H., & Rezaei, M., (2000), "*Kinetic Spectrophotometric Determination of Acetaldehyde*". *Analytical Letters*, 33 (3), pp. 527–538.
- Agência Portuguesa do Ambiente, (2009a), "*Estação de Referência da Qualidade do Ar*", 60, Amadora, Disponível Online em <file:///C:/Users/Cristiano/Downloads/Relatorio%20Esta%C3%A7%C3%A3o%20Qualidade%20do%20Ar%202009.pdf> (Acedido em 2 Outubro de 2014).
- Agência Portuguesa do Ambiente, (2009b), "*Qualidade do Ar em Espaços Interiores-Guia Técnico*", Amadora, Disponível Online em http://www.apambiente.pt/_zdata/Divulgacao/Publicacoes/Guias%20e%20Manuais/manual%20QArInt_standard.pdf (Acedido em 2 Outubro de 2014).
- Alves, C. A., Aciole, S. D., (2012), "*Formaldeído em escolas: uma revisão*". *Química Nova*, 35 (10), pp. 2025-2039.
- Alua, P., (2012), "*Optimização da Opacidade de Tintas Aquosas*". Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior Técnico – Universidade Técnica de Lisboa, Portugal.
- ANSES-Agência nacional francesa de segurança da alimentação, do ambiente e do trabalho, (2013), "*Indoor air guideline values: ANSES proposes two values for acrolein*", Disponível Online em <https://www.anses.fr/en/content/indoor-air-guideline-values-anses-proposes-two-values-acrolein> (Acedido em 2 Outubro de 2014).

- ANSES, (2014), "*Proposition de valeurs guides de qualité d'air intérieur – L'acétaldéhyde*", Édition Scientific, Disponível Online em <<http://www.actu-environnement.com/media/pdf/news-22128-avis-anses-acetaldehyde.pdf>> (Acedido em 1 Outubro de 2014).
- Aoki, S., Nakahira, A., Nakayama, H., Sakamoto, K., Yamaguchi, S., & Suganuma, K., (2004), "*Synthesis and aldehyde absorption properties of aspartate-octacalcium phosphate inclusion compound*". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65 (2-3), 465–470.
- ASTM, (2009), "*ASTM D1640-03: Standard Test Methods for Drying, Curing, or Film Formation of Organic Coatings at Room Temperature*", American Society for Testing and Materials.
- Bernier, U. R., Booth, M. M., Yost, R. A., (1999), "*Analysis of human skin emanations by gas chromatography/mass spectrometry. 1. Thermal desorption of attractants for the yellow fever mosquito (Aedes aegypti) from handled glass beads*", *Analytical Chemistry* 71 (1), pp. 1-7.
- Bolognesi, L., (2010), "*Quantificação de Formaldeído em Extrato Aquoso Obtido da Emissão de Painéis de Madeira por Espectrofotometria Acoplada à Injeção em fluxo*". Dissertação de Mestrado, Sector de Ciências Exatas – Universidade Federal do Paraná, Brasil.
- Boran, S., Usta, M., Gümüşkaya, E., (2011), "*Decreasing formaldehyde emission from medium density fiberboard panels produced by adding different amine compounds to urea formaldehyde resin*". *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 31 (7), pp. 674–678.
- Carranquinha, A. C. G., (2011), "*Implementação de Novos Métodos para Quantificação dos Constituintes de Tintas Aquosas*". Dissertação de Mestrado, Instituto Superior Técnico – Universidade Técnica de Lisboa, Portugal.
- Castro, C. D., (2009), "*Estudo da Influência das Propriedades de Diferentes Cargas Minerais no Poder de Cobertura de um Filme de Tinta*". Dissertação de Doutorado em Engenharia Civil, Escola de Engenharia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.
- CDC-Centers for Disease Control and Prevention, (1989), "*Acrolein*", Disponível Online em <<http://www.cdc.gov/niosh/pel88/107-02.html>> (Acedido em 3 Outubro de 2014).

CETESB-Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo, “*Ficha de Informação Toxicológica de Acetaldeído*”, (2012), – Disponível Online em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/acetaldeido.pdf>> (Acedido em 10/08/2014).

CIN – Corporação Industrial do Norte, S. A., (2009), “*Manual de Construção e Civil e Decoração*”, Maia, Portugal.

CIN, (2012), “*Manual de Dispersão e Moagem*”, Maia, Portugal.

CIN, (2013), “*Metodologia de Formulação de Tintas*”, Maia, Portugal.

CIN, (2014), “*Perfil de um Líder Ibérico*”, *CIN Website*, Disponível Online em: <<http://www.cin.pt/portal/portal/user/anon/page/contactos.psml?categoryOID=17818080808280GC&contentid=9C81808080CO&nl=pt>> (Acedido em 17 de Fevereiro de 2014).

Chen, D., Qu, Z., Sun, Y., & Wang, Y., (2014), “*Adsorption–desorption behavior of gaseous formaldehyde on different porous Al₂O₃ materials*”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 441, pp. 433–440.

Clarisse, B., Laurent, a. M., Seta, N., Le Moullec, Y., El Hasnaoui, A., Momas, I., (2003), “*Indoor aldehydes: measurement of contamination levels and identification of their determinants in Paris dwellings*”. *Environmental Research*, 92 (3), pp. 245–253.

“Decreto-Lei n.º 118/2013 de 20 de Agosto”, em Diário da República n.º 235/2013 – 1.ª série. Ministérios do Ambiente, do Ordenamento do Território e Energia, da Saúde e da Solidariedade, Emprego e Segurança Social.

Diário Económico, (2012), “*Tintas: Conheça as Estratégias das Maiores Empresas*”, Disponível Online em <http://economico.sapo.pt/public/uploads/especiais_sp/tintas.pdf>, (Acedido a 5 de Setembro de 2014).

Environmental Protection Agency United States, (2014), “*Acrolein*”, Disponível Online em <<http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/acrolein.html>> (Acedido em 2 Outubro de 2014).

Ernstgård, L., Iregren, A., Sjögren, B., Johanson, G., (2006), "Acute effects of hexanal vapors in humans", *Journal Occupational and Environmental Medicine*, 48 (6), pp. 573-580.

Exacolor, (2014), "Grindometro", *Exacolor WebSite*, Disponível Online em <http://exacolor.com.mx/catalogo/index.php?page=shop.product_details&flypage=flypage.tpl&product_id=171&category_id=67&option=com_virtuemart&Itemid=72&vmcchk=1&Itemid=72> (Acedido em 7 Julho de 2014).

Fujioka, K., & Shibamoto, T., (2006), "Determination of Toxic Carbonyl Compounds in Cigarette Smoke", *Wiley Periodicals*, 21, pp. 47–54.

Gilbert, N. L., Gauvin, D., Guay, M., Héroux, M.-E., Dupuis, G., Legris, M., ... Lévesque, B., (2006), "Housing characteristics and indoor concentrations of nitrogen dioxide and formaldehyde in Quebec City, Canada", *Environmental Research*, 102 (1), pp. 1–8.

ISO, (1996), "ISO 2115: Plastics – Polymer dispersions: Determination of white point temperature and minimum film-forming temperature", Geneva, International Organization for Standardization.

ISO, (2009), "ISO 16000-Part 23: Performance test for evaluating the reduction of formaldehyde concentrations by sorptive building materials", Geneva, International Organization for Standardization.

ISO, (2011), "ISO 16000-Part 3: Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds in indoor air and test chamber air – Active sampling method", Geneva.

JC/T, (2008), "Purificatory Performance of Coating with Air Purification", *The Building Material Industry Standard of the people's Republic of China*, Chinese Standard.

Jiao, Z., Luo, P., Wu, Y., Ding, S., Zhang, Z., (2006), "Absorption of lean formaldehyde from air with Na₂SO₃ solution". *Journal of Hazardous Materials*, 134 (1-3), pp. 176–82.

JIS, (2001), "JIS A 1460: Building boards Determination of formaldehyde emission – Desicator method", Tokyo, Japanese Industrial Standard.

- Kabir, E., & Kim, K.-H., (2011), “*An investigation on hazardous and odorous pollutant emission during cooking activities*”. *Journal of Hazardous Materials*, 188 (1-3), pp. 443–54.
- Kamogawa, M. Y., (2006), “*Disciplina LCE.0161 Química Orgânica*”, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, pp. 20-35.
- Kim, S., (2009), “*The reduction of indoor air pollutant from wood-based composite by adding pozzolan for building materials*”. *Construction and Building Materials*, 23 (6), pp. 2319–2323.
- Kim, D. Il, Park, J. H., Kim, S. Do, Lee, J.-Y., Yim, J.-H., Jeon, J. K., ... Park, Y.-K., (2011), “*Comparison of removal ability of indoor formaldehyde over different materials functionalized with various amine groups*”. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17 (1), pp. 1–5.
- Legifrance, (2011), “*Décret n° 2011-1727 du 2 décembre 2011*”. Disponível Online em <<http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000024909119&dateTexte&categorieLien=id>>, (consultado a 29/03/2014)].
- Linnert, H. V., (2014), “*Adsorção de Solução*”. Disponível Online em <<http://www2.iq.usp.br/docente/hvlinner/adsorcao.pdf>> (Acedido em 4 Agosto de 2014).
- Maass, D., (2009), “*Produção de Tinta Acrílica PVA Branca para Revestimentos*”, Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química, Universidade Regional de Blumenau, Brasil.
- Marchand, C., Bulliot, B., Le Calvé, S., Mirabel, P., (2006), “*Aldehyde measurements in indoor environments in Strasbourg (France)*”. *Atmospheric Environment*, 40 (7), pp. 1336–1345.
- Marques, F. P. F. M., (2013), “*Tecnologias de Aplicação de Pinturas e Patologias em Paredes de Alvenaria e Elementos de Betão*”. Dissertação de Mestrado, Instituto Superior Técnico – Universidade de Lisboa, Portugal.
- Mårtensson, L., Magnusson, M., Shen, Y., Åke, J., (1999), “*Air concentrations of volatile organic acids in confined animal buildings – determination with ion chromatography*”, 75, pp. 101–108.

Marutzky, R., Mentese, S., Salthammer, T., (2010), "*Formaldehyde in the Indoor Environment*", *Chemical Reviews*, Vol. 110, pp. 2536-2572.

Materials and Preparation Biomedicals, (2006), "*Material Safety Data Sheet-Hexanal*", Disponível Online em <<https://www.mpbio.com/includes/msds/ansi/en/157360-EN-ANSI.pdf>> (Acedido em 2 Outubro de 2014).

Mimura, A., Sales, J., Pinheiro, P., (2011), "*Atividades experimentais simples envolvendo adsorção sobre carvão*". *Redes*, 32.

Miyake, T., Shibamoto, T., (1995), "*Quantitative analysis by gas chromatography of volatile carbonyl compounds in cigarette smoke*", 693, pp. 376–381.

National Research Council, (2010), "Acute Exposure Guideline Levels for Selected Airborne Chemicals", Volume 8, 13-38, Washington, D.C., United States of America. Disponível Online em <http://www.epa.gov/oppt/aegl/pubs/acrolein_final_volume8_2010.pdf>, (Acedido a 2 de Outubro de 2014).

New Jersey Department of Health, (2010), "*Right to Know: Hazardous substance fact sheet – Acetaldehyde*", 1-6, Disponível Online em <<http://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/0001.pdf>>, (Acedido a 11 de Agosto de 2014).

NIOSH-National Institute of Occupational Safety and Health, (1992), "*Occupational Safety and Health Guideline for Acetaldehyde*", US Department of Health and Human Services, 1-8. Disponível Online em <<http://www.cdc.gov/niosh/docs/81-123/pdfs/0001-rev.pdf>>, (Acedido a 11 de Agosto de 2014).

Noticias ao Minuto, (2014). "*Estudo: Valor de Mercado do Sector das Tintas caiu 6 % em 2013*", Disponível Online em <<http://www.noticiasao minuto.com/economia/152885/valor-de-mercado-do-sector-das-tintas-caiu-6-em-2013>>, (Acedido a 5 de Setembro de 2014).

NP 4378 (1999) "*Norma Portuguesa para Tintas e vernizes: Tintas aquosas lisas para paredes interiores de edifícios. Classificação e especificação*", Lisboa, Instituto Português da Qualidade.

NP EN ISO 2811-1 (2012) “*Norma Portuguesa para Tintas e vernizes: Determinação da Massa Volúmica, Parte 1: Método do picnómetro*”, Lisboa, Instituto Português da Qualidade.

NP EN ISO 2813 (2001) “*Norma Portuguesa para Tintas e vernizes: Determinação do Brilho Especular de revestimentos por pintura não metálicos a 20°, 60° e 85°*”, Lisboa, Instituto Português da Qualidade.

Ohura, T., Amagai, T., Shen, X., Li, S., Zhang, P., Zhu, L., (2009), “*Comparative study on indoor air quality in Japan and China: Characteristics of residential indoor and outdoor VOCs*”. *Atmospheric Environment*, 43 (40), pp. 6352–6359.

Oliveira, L. S., Rodrigues, F. D. M., de Oliveira, F. S., Mesquita, P. R. R., Leal, D. C., Alcântara, A. C., ... de Andrade, J. B., (2008), “*Headspace solid phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry combined to chemometric analysis for volatile organic compounds determination in canine hair: a new tool to detect dog contamination by visceral leishmaniasis*”. *Journal of Chromatography. B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 875 (2), pp. 392–398.

OQAI, (2012), “*Valeurs guides sanitaires (VGAI) et valeurs de gestion de la QAI*”, Disponível Online em <http://www.oqai.fr/userdata/documents/349_VGAI_MAJ_2012_2.pdf> (Acedido em 1 Outubro de 2014)

Pedrozo, M. F. M., Siqueira, M. E. P. B., (1996), “*Spectrophotometric and gas chromatographic determination of trichloroacetic acid in urine*”. *Revista Saúde Pública*, 30 (3), pp. 261-266.

Pereira, M. F., (2014), “*Revestimentos para reduzir o teor de formaldeído no ar interior*”, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.

Portaria n.º 353-A/2013 de 4 de Dezembro. Diário da República n. 235/2013 – 1.ª série. Ministérios do Ambiente, Ordenamento do Território e Energia, da Saúde e da Solidariedade, Emprego e Segurança Social.

Salthammer, T., Mentese, S., Marutzky, R., (2010), “*Formaldehyde in the indoor environment*”. *Chemical Reviews*, 110 (4), pp. 2536 –2572.

- Santos, J.C., (2010), "*Avaliação da Qualidade do Ar Interior em Jardins-de-Infância*". Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia e Gestão Industrial, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.
- Seaman, V. Y., Bennett, D. H., Cahill, T. M., (2009), "*Indoor acrolein emission and decay rates resulting from domestic cooking events*". *Atmospheric Environment*, 43 (39), pp. 6199–6204.
- Sterling, T. D., Dimich, H., Kobayashi, D., (1982), "*Indoor Byproduct Levels of Tobacco Smoke: A Critical Review of the Literature*". *Journal of the Air Pollution Control Association*, 32 (3), pp. 250–259.
- TOXNET-Toxicology Data NetWork, (2009), "*Hexaldehyde*", Disponível Online em <<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+560>> (Acedido em 2 de Outubro de 2014).
- Veterinária Atual, (2014), "*Metade dos Portugueses com pelo menos um animal de estimação*", Disponível Online em <<http://www.veterinaria-atual.pt/news.aspx?menuid=67&eid=6960&bl=1>>, (Acedido em 11 de Agosto de 2014).
- Viegas, S., Prista, J., (2009), "*Occupational exposure to formaldehyde – What reality in Portugal?*", *Saúde & Tecnologia*, (4), pp. 46–53.
- Viegas, S., Prista, J., (2011), "*Formaldeído em habitações domésticas : contaminação ambiental e potenciais fontes*", *Saúde & Tecnologia*, (6), pp. 10–16.
- Waters Corporation, (2014), "*Waters Sep-Pak DNPH-silica cartridge*", Disponível Online em <<http://www.waters.com/webassets/cms/support/docs/wat037506.pdf>> (Acedido em 11 Agosto de 2014).
- WHO–World Health Organization, (1995), "*Dry Cleaning, Some Chlorinated Solvents and Other Industrial Chemicals*", International Agency for Research on Cancer, Vol. 63, Lyon, France.
- WHO, (1999), "*Re-Evaluation of Some Organic Organic Chemicals, Hydrazine and Hydrogen Peroxide*", International Agency for Research on Cancer, Vol. 71, Lyon, France.

Wolkoff, P., Wilkins, C. K., Clausen, P., Nielsen, G. D., (2006), "*Organic compounds in office environments - sensory irritation, odor, measurements and the role of reactive chemistry*". *Indoor Air*, 16 (1), pp. 7–19.

Zabiegala, B. (2006) "*Organic compounds in indoor environments*". *Polish Journal of Environmental Studies*, 15 (3), pp. 383–393.

ANEXO I – Procedimento Experimental do Método do Exsicador para Quantificação da Captação de Formaldeído

1. Determinação da Concentração Real da Solução-Mãe de Formaldeído 37 % a 38 % (w/w) estabilizada com metanol

A concentração real da solução-mãe de formaldeído 37 % a 38 % (w/w) adquirida à empresa Panreac foi determinada segundo a norma Japonesa JIS A 1460:2001.

Inicialmente preparou-se um conjunto de soluções padrão com determinadas concentrações molares, à exceção da solução de iodo de concentração 0,05 mol/L que foi fornecida pelo CEB, já preparada. Contrariamente, as seguintes soluções padrão foram preparadas da seguinte forma:

- **Solução de Tiosulfato de Sódio (0,1 mol/L):** A solução foi preparada num balão volumétrico de 1000 mL, no qual se adicionou o volume presente numa ampola da marca Supelco da solução de tiosulfato de sódio com a concentração molar pretendida, 0,1 mol/L, e o restante volume foi completado com água destilada até ao menisco.
- **Solução de Hidróxido de Sódio (1,0 mol/L):** A solução foi preparada num balão volumétrico de 1000 mL, no qual se dissolveu 40,0 g de hidróxido de sódio (pureza 98 %, marca Panreac) em 200 mL de água destilada. De seguida, per fez-se o volume do balão volumétrico com água destilada até ao menisco.
- **Solução de Ácido Sulfúrico (1,0 mol/L):** A solução foi preparada num balão volumétrico de 1000 mL, no qual se dissolveu 56 mL de ácido sulfúrico a 98 % (w/w) em 200 mL de água destilada. De seguida, per fez-se o volume do balão volumétrico com água destilada até ao menisco.
- **Solução de Amido:** A solução foi preparada num balão de Erlenmeyer de 250 mL, no qual se dissolveu 1 g de amido solúvel marca BDH Prolabo (*VWR Internacional*) em 10 mL de água destilada. De seguida, adicionou-se sob agitação 200 mL de água quente e

deixou-se ferver durante 1 minuto. Terminado esse tempo, a solução foi arrefecida e, depois, filtrada.

- **Solução de Formaldeído diluída 0,1 % (v/v):** A solução foi preparada num balão volumétrico de 1000 mL, no qual se dissolveu 1 mL da solução-mãe de formaldeído 37-38 % (w/w) em 200 mL de água destilada. De seguida, perpez-se o volume do balão volumétrico com água destilada até ao menisco.

A concentração exata da solução de formaldeído (C) diluída 0,1 % (v/v) foi confirmada na titulação em triplicado. Num balão de Erlenmeyer de 100 mL adicionou-se 20 mL de solução de formaldeído diluída, 25 mL de solução de iodo (0,05 mol/L) e 10 mL de solução de hidróxido de sódio (1 mol/L) e, de seguida, deixou-se durante 15 minutos em repouso nas condições ambientais do laboratório.

Uma vez terminado esse período de tempo adicionou-se 15 mL de ácido sulfúrico (1 mol/L) e titulou-se o iodo livre presente no balão (titulado) com a solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L (titulante). Quando a solução presente no balão de Erlenmeyer apresentou uma cor amarelada, adicionou-se 1 mL de solução de amido como indicador e continuou-se a titulação até que a solução no balão de Erlenmeyer ficasse de cor branca.

Atingida a cor pretendida, anotou-se o volume de tiosulfato de sódio gasto no final da titulação e repetiu-se o procedimento, utilizando agora 20 mL de água destilada.

O valor da concentração da solução de formaldeído diluída 0,1 % (v/v) foi determinada segundo a equação:

$$C / (\text{mg/L}) = 15 \times (V_0 - V) / \text{mL} \times C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} / \text{mol/L} \times \frac{1000}{20}, \quad (6)$$

onde,

C – concentração da solução de formaldeído diluída 0,1 % (v/v);

V_0 - volume médio de solução de tiosulfato de sódio gasto para o ensaio da água destilada (branco);

V volume médio de solução de tiosulfato de sódio gasto para o ensaio da solução de formaldeído diluída 0,1 % (v/v);

$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ - concentração da solução de tiosulfato de sódio padronizada.

Finalizados os ensaios de titulação, os valores V_0 e V obtidos foram $(24,1 \pm 0,2)$ mL e $(18,7 \pm 0,2)$ mL, respetivamente. Assim, tendo em conta a equação 6, o valor de C obtido foi de 405 mg/L, ou seja, $4,05 \times 10^{-4}$ g/mL.

Uma vez determinado o valor de C , a concentração real da Solução-Mãe de Formaldeído 37 % a 38 % (w/w) (C_a) foi determinada segundo a equação:

$$C_a \times V_a = C \times V_b \Leftrightarrow C_a / \left(\frac{g}{mL}\right) = \frac{C / \left(\frac{g}{mL}\right) \times V_b / mL}{V_a / mL}, \quad (7)$$

onde

C_a - concentração real da Solução-Mãe de Formaldeído 37-38 % (w/w);

V_a - volume retirado da solução-mãe para preparar solução de formaldeído diluída;

V_b - volume total da solução de formaldeído diluída 0,1 % (v/v).

Substituindo agora as variáveis pelos respetivos valores na equação 7, o valor de C_a foi de 0,405 g/mL. Teoricamente, de acordo com os cálculos presentes no anexo VII ponto 1., o formaldeído encontra-se na solução-mãe a uma percentagem de 37,5 % (w/w) à concentração de 0,405 g/mL.

2. Curva de Calibração do Formaldeído

Para a determinação da curva de calibração prepararam-se duas soluções, isto é, uma solução de formaldeído com concentração mássica de 3 mg/L e uma solução de acetato de amónio acetilacetona. A solução de formaldeído foi preparada num balão volumétrico de 1000 mL, no qual se dissolveu 7,41 mL da solução de formaldeído diluída 0,1 % (v/v) em 200 mL de água destilada. De seguida, perpez-se o volume do balão volumétrico com água destilada até ao menisco.

Por outro lado, a solução de acetato de amónio acetilacetona foi preparada num balão volumétrico de 250 mL, onde se dissolveu 37,5 g de acetato de amónio (ACS $\geq 99,7$ %, marca Sigma-Aldrich) em 200 mL de água destilada, 0,75 mL de Ácido Acético Glacial (p.a. $\geq 99,7$ % (GC), marca Panreac) e 0,5 mL acetilacetona (puriss. p.a. $> 99,5$ % (GC) marca Fluka). De seguida, misturou-se muito bem e perpez-se o volume do balão volumétrico com água destilada até ao menisco. No final, a solução foi colocada na ausência de luz a uma temperatura entre 0 °C e 10 °C.

Posteriormente, preparou-se um conjunto de soluções padrão com diferentes concentrações de formaldeído (0,00 mg/L; 0,15 mg/L; 0,30 mg/L; 0,60 mg/L; 1,50 mg/L e 3,00 mg/L) para determinar a curva de calibração. Para isso, em balões volumétricos de 100 mL adicionou-se os seguintes volumes da solução de formaldeído com concentração mássica de 3 mg/L: 0 mL, 5 mL, 10 mL, 20 mL, 50 mL e 100 mL. O restante volume de cada balão volumétrico foi preenchido até ao menisco com água destilada.

Uma vez preparadas as diferentes soluções padrão, pipetou-se um volume 25 mL de cada solução e 25 mL de solução acetato de amónio acetilacetona com uma pipeta volumétrica para um balão de Erlenmeyer de 150 mL. De seguida, colocou-se os balões de Erlenmeyer num banho a uma temperatura (65 ± 2) °C durante 10 minutos e, terminado esse período de tempo, colocou-se os mesmos à temperatura ambiente num local protegido da luz.

Seguidamente, as soluções foram analisadas no espectrofotómetro UNICAM HELIOSy para o comprimento de onda de 412 nm.

O princípio para a determinação da concentração de formaldeído absorvido pela água destilada ou desionizada baseia-se na reação de *Hantzsch* (Figura A1). Segundo esta reação, o formaldeído em solução reage com os iões de amónio e acetilacetona presentes, formando um composto denominado de 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina (DDL). O tempo para ocorrer esta reação é de aproximadamente uma hora e quinze minutos, mas ao aumentarmos a temperatura da reação o tempo estipulado diminuiu.

Dentre os diversos métodos que aplicam o método de espectrofotometria para a quantificação de formaldeído, o mais utilizado de acordo com as normas NASH, 1953; EN 120, 1992; EN 717-2, 1995; EN 717-3, 1996; JIS A 1460, 2001; ABNT NBR 14810-3, 2006; ABNT NBR 15316-3, 2009 é o da acetilacetona (Bolognesi, 2010).

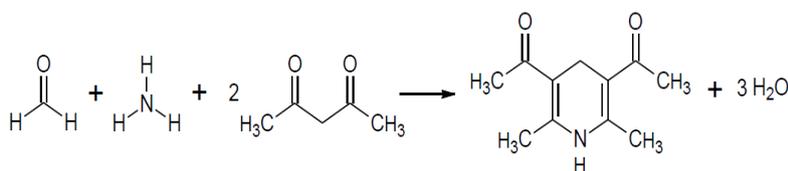


Figura A1: Reação de *Hantzsch* (Bolognesi, 2010).

A Figura A2 ilustra a curva de calibração obtida da Absorvência (Abs_{412}) em função da Concentração de Formaldeído (C_{CH_2O}) no final da realização do procedimento experimental anteriormente enunciado.

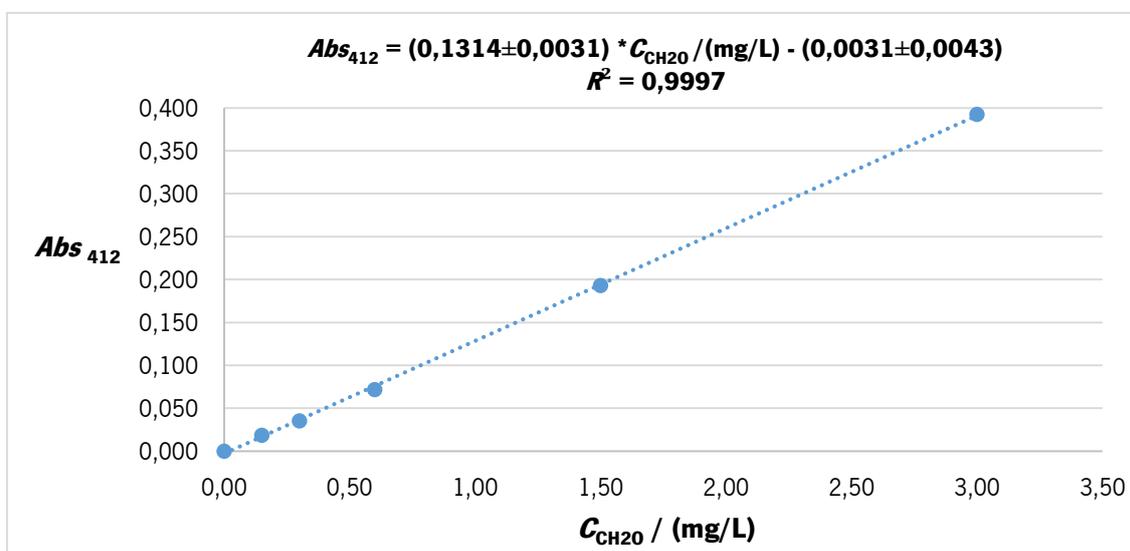


Figura A2: Curva de Calibração da Absorvência $_{412}$ em função da C_{CH_2O} (mg/L).

3. Quantificação da Captação de Formaldeído pelas películas de tinta através do método exsicador

Para estudar individualmente a captação de formaldeído, cada uma das tintas foi aplicada com uma espessura húmida de 180 μm numa área de aproximadamente 200 cm^2 de carta LENETA ($\text{Área}_{\text{tinta}}$).

Uma vez que cada ensaio foi realizado em triplicado, ou seja, em três exsicadores com diâmetro de 24 cm e com 6 L de volume, colocou-se no interior de cada um na seção inferior um cristalizador contendo 300 mL de água destilada. De seguida, por cima do cristalizador colocou-se uma superfície sólida. Sobre essa mesma superfície instalou-se a película aplicada com a tinta em estudo com tempos de secagem de 1 dia ou 7 dias (consoante o ensaio em estudo) e um vidro de relógio com um volume líquido de 10,0 μL de solução-mãe de formaldeído 37,5 % (w/w). Ou seja, 4,05 mg de formaldeído para simular a contaminação do ambiente com odores no interior do exsicador ($massa_{\text{inicial}}$).

De seguida, os exsicadores foram fechados hermeticamente durante 24 horas à temperatura ambiente. Decorrido esse período de tempo, os cristalizadores foram recolhidos para determinar a concentração de formaldeído presente na água destilada, isto é, massa de

formaldeído que não foi captada pela tinta ($massa_{final}$). Para isso, procedeu-se ao tratamento das soluções de formaldeído contidas no interior dos cristalizadores segundo o procedimento anteriormente descrito para a determinação da curva de calibração. Mais corretamente, pipetou-se um volume 25 mL de cada solução e 25 mL de solução acetato de amónio acetilacetona com uma pipeta volumétrica para um balão de Erlenmeyer de 150 mL. De seguida, colocou-se os balões de Erlenmeyer num banho a uma temperatura (65 ± 2) °C durante 10 minutos e, terminado esse período de tempo, colocou-se os mesmos à temperatura ambiente num local protegido da luz.

Seguidamente, as concentrações de formaldeído presentes nas soluções foram determinadas segundo técnicas de espectrofotometria de absorção molecular para comprimentos de onda de 412 nm.

Além dos ensaios para as diferentes tintas, foi realizado um ensaio sem as películas de tinta para assegurar que toda a massa de formaldeído adicionada no volume líquido de 10,0 µL era captada pela água destilada presente no exsicador. Deste modo, assegurava-se que o exsicador se encontrava estanque nas condições experimentais e que a diferença entre a $massa_{inicial}$ e a $massa_{final}$ se deveria exclusivamente à massa que foi captada pelas películas de tinta.

Por último, relativamente à limpeza e descontaminação do ar interior dos exsicadores, no final de cada ensaio, os mesmos eram colocados numa primeira fase no interior de uma câmara fechada com extração de gases (hotte) por um determinado período de tempo. Posteriormente ao período de descontaminação, cada um dos exsicadores eram limpos com papel humedecido em álcool etílico de pureza 96 % e água destilada.

ANEXO II – Procedimento Experimental do Método do Exsicador para Quantificação da Captação de Acetaldeído

1. Curva de Calibração do Acetaldeído

Como referido anteriormente no subcapítulo 3.3.3., o método de quantificação presente na norma japonesa JIS A 1460:2001 apenas se encontra dirigido para a análise de concentrações de formaldeído. Deste modo, adaptou-se para as condições dos ensaios um método experimental existente para a quantificação de acetaldeído em águas residuais de indústrias químicas, segundo Afkhami, Parham, & Rezaei (2000).

O método descrito baseia-se no efeito inibitório do acetaldeído em quantidades vestigiais (0,20 µg/mL a 7,50 µg/mL) sobre a reação de verde malaquita-sulfito a partir dos primeiros 15 segundos da reação em intervalos de 15 segundos até 60 segundos. Em particular, a reação é monitorizada, por espectrofotometria, através da variação da absorvência ao longo do tempo a um comprimento de onda de 613 nm. Contudo, segundo Afkhami *et al.* (2000) existem diversos fatores como pH, temperatura e concentração dos reagentes de verde malaquita e sulfito de sódio que afetam a velocidade da reação.

Assim, para a determinação da curva de calibração optou-se por selecionar as condições e concentrações de acordo com o procedimento recomendado por Afkhami *et al.* (2000). Deste modo, preparou-se uma solução de verde malaquita de concentração molar 1.84×10^{-4} mol/L, uma solução tampão fosfato de concentração molar 0,1 mol/L a pH 7 e uma solução diária de sulfito de sódio de concentração mássica de 10 mg/L.

A solução verde malaquita foi preparada num balão volumétrico de 1000 mL, no qual se dissolveu 0,0860 g de verde malaquita (marca Merck) em 200 mL de água destilada. De seguida, perpez-se o volume do balão volumétrico com água destilada até ao menisco e transferiu-se a solução para um recipiente opaco, totalmente revestido com alumínio para impedir a passagem da luz. No final, a solução foi colocada num local protegido da luz, à temperatura ambiente.

Por outro lado, a solução de sulfito de sódio (10 mg/L) foi preparada num balão volumétrico de 100 mL, no qual se retirou um volume de 0,10 mL de uma solução-mãe de sulfito de sódio de concentração mássica de 0,01 g/mL. De seguida, perpez-se o volume do balão volumétrico com água destilada até ao menisco.

Posteriormente, preparou-se um conjunto de soluções padrão com diferentes concentrações de acetaldeído (0,20 µg/mL; 0,50 µg/mL; 1,00 µg/mL; 2,50 µg/mL; 5,00 µg/mL e 7,50 µg/mL) para determinar a curva de calibração. Para isso, em balões volumétricos de 10 mL adicionou-se diferentes massas de acetaldeído (2 µg, 5 µg, 10 µg, 25 µg, 50 µg e 75 µg) e preencheu-se até 5 mL do volume do balão volumétrico com água destilada. Em seguida, adicionou-se 1 mL da solução de sulfito de sódio (10 mg/L) e 1 mL de solução tampão fosfato (pH = 7) e, no final, os balões foram colocados durante 5 minutos num banho a uma temperatura de (30±2) °C antes de iniciar a reação com o verde malaquita.

Terminado esse período de tempo, adicionou-se 1 mL de solução verde malaquita para iniciar a reação e o restante volume do balão volumétrico foi preenchido até ao menisco com água destilada.

No final, uma porção de cada solução foi transferida para a célula de vidro e analisada no espectrofotómetro UNICAM HELIOSy para medir a variação da absorvência a 613 nm. Inicialmente, a variação da absorvência (ΔAbs_{613}) foi lida a partir dos primeiros 15 segundos da reação em intervalos de 15 segundos até aos 60 segundos de reação. Contudo, ao realizar o procedimento anteriormente descrito constatou-se que era impossível medir o início da reação no tempo 15 segundos. Deste modo, procurou-se estudar intervalos de tempo a partir dos primeiros 30 segundos até aos 210 segundos para os quais seriam possíveis constatar uma melhor evolução e linearidade do efeito inibitório do acetaldeído sobre a reação verde malaquita-sulfito. A avaliação foi feita tendo em conta o valor do coeficiente de correlação (R^2) obtido na curva de calibração para o intervalo de tempo analisado.

O intervalo de tempo 30 segundos a 90 segundos, após o início da reação, foi o que apresentou o melhor coeficiente de correlação para a curva de calibração em comparação com os restantes intervalos. A Figura A3 ilustra a curva de calibração obtida da variação da absorvência a 613 nm em função da Concentração de Acetaldeído ($C_{C_2H_4O}$), onde ΔAbs_{613} é igual à diferença entre a absorvência no tempo 30 segundos (Abs_{30s}) e absorvência no tempo 90 segundos (Abs_{90s}).

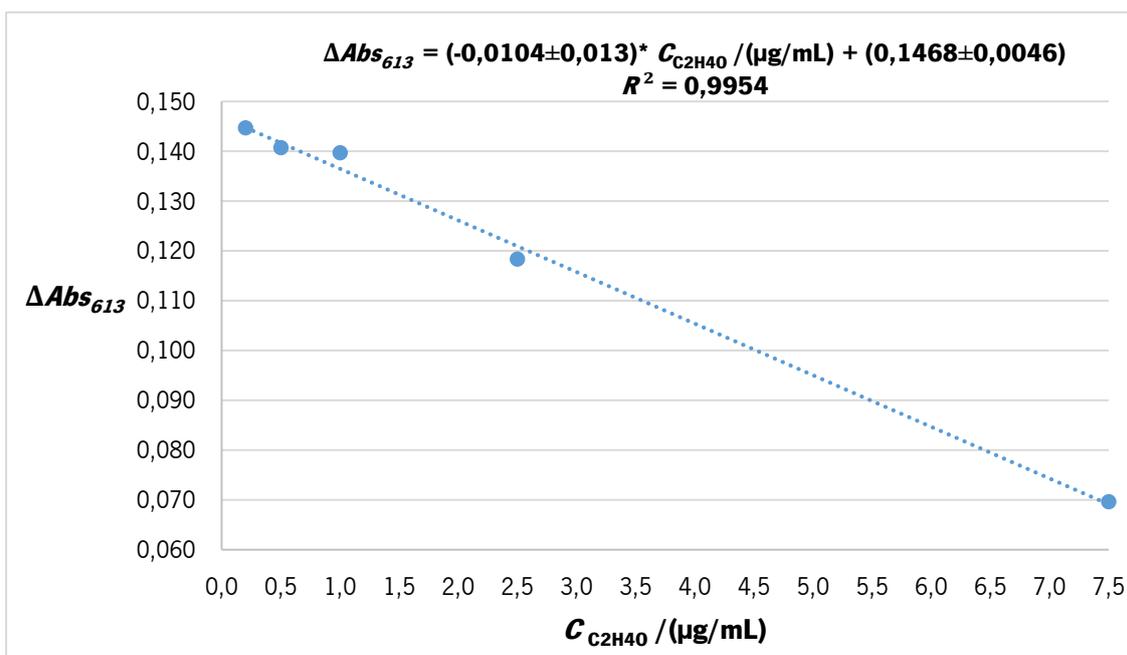


Figura A3: Curva de Calibração da ΔAbs_{613} em função da $C_{C_2H_4O}$ ($\mu\text{g/mL}$) no intervalo 30 segundos a 90 segundos.

2. Quantificação da Captação de Acetaldeído pelas películas de tinta através do método exsicador

A preparação dos exsicadores para a quantificação da captação de acetaldeído pelas películas de tinta foi bastante semelhante ao procedimento descrito no ponto 3 do anexo I. No entanto, para a quantificação da captação de acetaldeído, foi colocado no vidro de relógio um volume líquido de 10,32 μL de uma solução de acetaldeído com concentração mássica 0,392 g/mL, ou seja, 4,05 mg de acetaldeído para simular a contaminação do ambiente com odores no interior do exsicador ($massa_{inicial}$).

Mais uma vez, terminado o período de ensaio de 24 horas, determinou-se, neste caso, a massa de acetaldeído que não foi captada pela tinta através da concentração de acetaldeído presente na água ($massa_{final}$). Mais precisamente, pipetou-se um volume 5 mL de cada solução presente nos cristalizadores para um balão volumétrico de 10 mL e adicionou-se 1 mL da solução de sulfito de sódio e 1 ml de solução tampão fosfato (pH = 7). Em seguida, os balões foram colocados durante 5 minutos num banho a uma temperatura de $(30 \pm 2) ^\circ\text{C}$ antes de iniciar a reação.

Terminado esse período de tempo, adicionou-se 1 mL de solução verde malaquita para iniciar a reação e o restante volume do balão volumétrico foi preenchido até ao menisco com água destilada.

No final, uma porção de cada solução foi transferida para a célula de vidro e analisada no espectrofotómetro UNICAM HELIOSγ para medir a variação da absorvência a 613 nm. A variação da absorvência (ΔAbs_{613}) foi lida no instante 30 segundos e 90 segundos após o início da reação.

Tal como no estudo da captação de formaldeído, também neste caso foi realizado um ensaio em branco (sem películas de tinta) para assegurar que toda a massa de acetaldeído adicionada no volume de 10,32 μ L era captada pela água destilada presente no exsicador.

ANEXO III – Procedimento Experimental do Método adaptado de Ensaio Interno para Quantificação da Captação de Acetaldeído

1. Determinação da Curva de Calibração da Concentração de Acetaldeído em função da Área

Para determinar a curva de calibração da concentração de acetaldeído em função da *Área* injetou-se volumes líquidos de 0 μL , 2 μL , 4 μL e 6 μL de solução de acetaldeído (pureza $\geq 99,5\%$ (GC) marca Fluka) para o interior de *vials* de 22 mL e de *serum bottles* de 70 mL. Em seguida, encapsulou-se cada um dos frascos com anilhas metálicas e borrachas (borrachas *Viton* no caso dos *serum bottles*). Este processo foi realizado numa câmara fria a uma temperatura $(5,0 \pm 1,0)^\circ\text{C}$ para garantir que, no início da contaminação dos frascos, nenhuma molécula de acetaldeído evaporava (temperatura de ebulição da solução de acetaldeído puro $T_{\text{ebul}} = 20,4^\circ\text{C}$).

De seguida, transportou-se os frascos para o interior do laboratório e os mesmos foram colocados à temperatura ambiente durante 24 horas. Terminado esse período de tempo, os frascos foram colocados no interior de uma estufa durante 2 horas a uma temperatura de $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Concluído o período de tempo no interior da estufa, no caso dos *vials* de 22 mL, recolheu-se, através de uma seringa Hamilton do tipo *Gastight* (modelo 1002) de 2,5 mL, amostras gasosas de 500 μL de ar interior para os diferentes *vials* preparados.

Seguidamente, uma vez recolhido esse volume de amostra, realizou-se uma diluição gasosa de factor 1:5 através da seringa, isto é, recolheu-se 2 mL de ar presente no ambiente, perfazendo assim o volume total de amostra de 2,5 mL.

No final, injetou-se no aparelho GC da marca *Varian* modelo 4000 equipado com detetor FID apenas 200 μL de volume de amostra gasosa. As separações foram realizadas utilizando uma coluna capilar TRB-WAX (30 m x 0,32 mm d_i x 0,25 μm).

Inicialmente, a coluna foi mantida a uma temperatura de 50°C e, posteriormente elevada a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ até atingir os 100°C . De seguida, durante 4 minutos a temperatura foi mantida a 100°C e novamente elevada a uma taxa de $40^\circ\text{C}/\text{minuto}$ até atingir os 200°C , os quais foram mantidos durante 2 minutos.

A temperatura do injetor e detector foi mantida a 250 °C. O azoto foi o gás de arraste utilizado com um caudal de 30 mL/minuto e as injeções foram feitas com razão de *split* de 1:40. Nestas condições, o tempo de retenção do acetaldeído foi de 4,5 minutos.

Por sua vez, no caso dos *serum bottles*, recolheu-se amostras gasosas de 200 µL do ar interior dos diferentes *serum bottles* através de uma seringa *SGE Analytical Science* do tipo *Gastit* com válvula de 1,0 mL. Recolhidas as amostras, tal como anteriormente no caso dos *vials*, injetou-se o volume de amostra de 200 µL no aparelho GC equipado com detector FID.

As Figuras A4 e A5 ilustram as curvas de calibração obtidas da *Área* em função da concentração de acetaldeído nas amostras injetadas para o caso dos *vials* e dos *serum bottles* respetivamente.

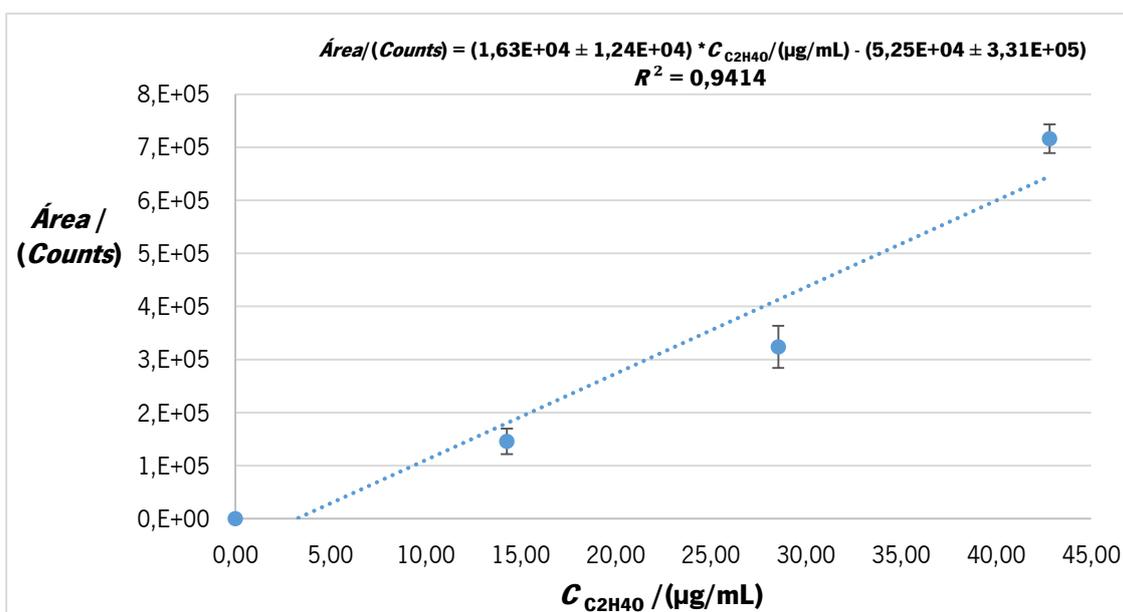


Figura A4: Curva de Calibração da *Área (Counts)* em função da Concentração de Acetaldeído (µg/mL) na amostra diluída através da seringa.

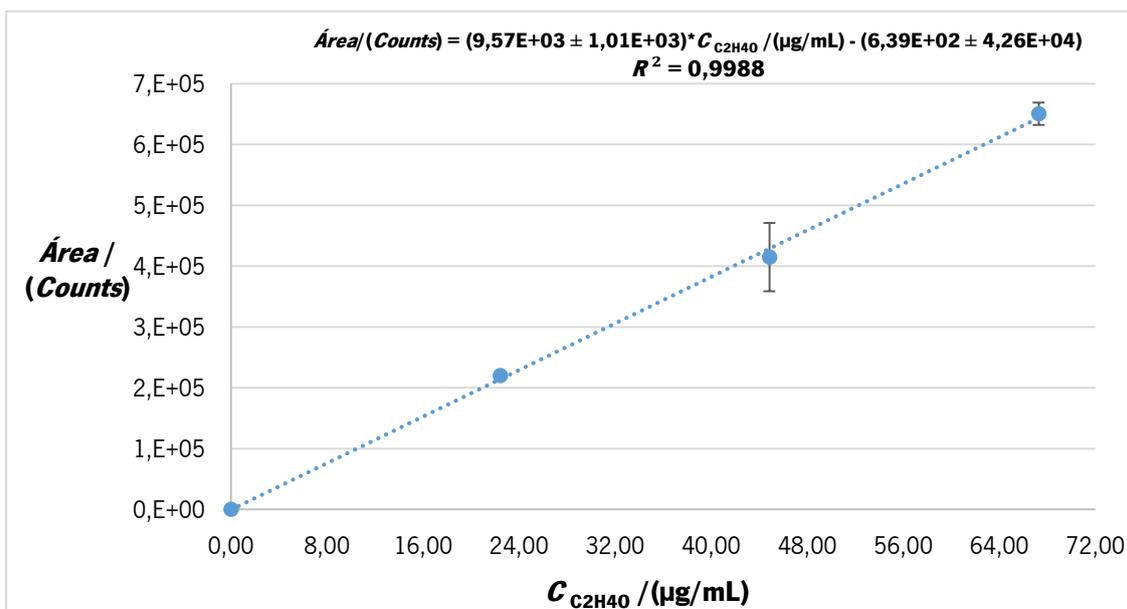


Figura A5: Curva de Calibração da Área (Counts) em função da Concentração de Acetaldeído ($\mu\text{g/mL}$) no ar interior dos *serum bottles*.

2. Quantificação da Captação de Acetaldeído pelas películas de tinta através do método adaptado de ensaio interno

A preparação dos *vials* e dos *serum bottles* para a quantificação da captação de acetaldeído pelas películas de tinta foi bastante semelhante ao procedimento descrito anteriormente no ponto 1. do presente anexo. Porém, neste caso, contaminou-se o ar interior dos frascos com a injeção de um volume líquido constante de 6 μL de solução de acetaldeído (pureza $\geq 99,5\%$ (GC) marca Fluka), ou seja, 4,71 mg de acetaldeído para simular a contaminação do ambiente com odores no interior de cada um dos frascos ($massa_{\text{inicial}}$). Além disso, foi colocado no interior dos *vials* e dos *serum bottles* películas aplicadas com as diferentes tintas com uma espessura húmida de 180 μm em carta LENETA numa área de aproximadamente de 10,08 cm^2 e 3,17 cm^2 respetivamente. Para o caso dos *vials*, estudou-se a captação de acetaldeído pelas películas de tinta com tempos de secagem de 1 dia e 7 dias, enquanto para o caso dos *serum bottles* apenas se realizou o estudo com películas de tinta com tempos de secagem de 1 dia, devido à impossibilidade de realizar o estudo em tempo útil.

3. Quantificação da Emissão de Acetaldeído pelas películas de tinta através do método adaptado de ensaio interno

Uma vez que o Decreto-Lei 181/2006 de 6 de Setembro de 2006 limita a emissão de COV durante a aplicação e secagem de tintas e, por outro lado, dado que a emissão de acetaldeído pelas tintas poderia interferir nos resultados obtidos, aumentando o valor de $massa_{inicial}$, realizou-se a quantificação da possível emissão de acetaldeído pelas películas de tinta através do método adaptado de ensaio interno.

A preparação dos *vials* e dos *serum bottles* para a quantificação da emissão de acetaldeído pelas películas de tinta foi bastante semelhante ao procedimento descrito anteriormente no ponto 2. do presente anexo. Porém, neste caso, apenas não se contaminou o ar interior dos frascos com a injeção do volume líquido de 6 μ L de solução de acetaldeído. No interior dos *vials* e dos *serum bottles* foram colocados unicamente as películas aplicadas com as diferentes tintas em estudo.

ANEXO IV – Resultados obtidos utilizando o Método do Exsicador

1. Resultados obtidos para o Formaldeído

Como referido anteriormente no anexo I ponto 3., decorrido o período de tempo de ensaio, os cristalizadores foram recolhidos para determinar a concentração de formaldeído presente na água destilada, isto é, massa de formaldeído que não foi captada pelas diferentes tintas ($massa_{final}$). Nas Tabelas A1 e A2 encontram-se indicados respetivamente os valores de absorvência e $massas_{finais}$ obtidos para os diferentes ensaios realizados, segundo o método do exsicador relativamente ao composto formaldeído

Tabela A1: Valores de absorvência a 412 nm em triplicado para cada ensaio realizado nos exsicadores, bem como valores médios ($Abs_{412, med}$) e desvios padrão.

tempo de secagem (dia)	Tinta com Captador	Exsicador 1			Exsicador 2			Exsicador 3			$Abs_{412, med}$	Desvio Padrão
		$Abs_{412, 1}$	$Abs_{412, 2}$	$Abs_{412, 3}$	$Abs_{412, 1}$	$Abs_{412, 2}$	$Abs_{412, 3}$	$Abs_{412, 1}$	$Abs_{412, 2}$	$Abs_{412, 3}$		
1	Resina A	0,301	0,300	0,302	0,330	0,332	0,332	0,320	0,316	0,314	0,316	0,013
	Resina B	0,281	0,279	0,283	0,301	0,299	0,298	0,288	0,289	0,285	0,289	0,008
	Resina C	0,316	0,316	0,317	0,354	0,357	0,358	0,325	0,322	0,321	0,332	0,019
	Resina D	0,275	0,273	0,274	0,306	0,308	0,308	0,269	0,270	0,269	0,284	0,018
7	Resina A	0,329	0,327	0,327	0,334	0,333	0,335	0,315	0,316	0,317	0,326	0,008
	Resina B	0,352	0,355	0,353	0,371	0,373	0,374	0,337	0,340	0,338	0,355	0,002
	Resina C	0,235	0,231	0,232	0,171	0,170	0,168	0,221	0,219	0,223	0,208	0,002
	Resina D	0,230	0,232	0,229	0,246	0,247	0,249	0,258	0,259	0,256	0,245	0,002
	Ensaio sem Películas	0,330	0,332	0,334	0,367	0,370	0,372	0,342	0,344	0,342	0,348	0,017

Tabela A2: Valores de $C_{\text{CH}_2\text{O}}$ (mg/L), factor de diluição e $massa_{\text{final}}$ de formaldeído presente nos 300 mL de água, finalizados os diferentes ensaios realizados.

Formaldeído captado pela Água								
tempo de secagem (dia)	Tinta com Captador	$C_{\text{CH}_2\text{O}}$ / (mg/L)	Erro Associado / (mg/L)	Factor de Diluição	$C_{\text{CH}_2\text{O}}$ presente nos 300 mL Água / (mg/L)	Erro Associado / (mg/L)	$Massa_{\text{final}}$ / (mg)	Erro Associado / (mg)
1	Resina A	2,43	0,03	01:05	12,15	0,13	3,65	0,04
	Resina B	2,22	0,02	01:03	6,67	0,08	2,00	0,02
	Resina C	2,55	0,03	01:02	5,10	0,05	1,53	0,02
	Resina D	2,18	0,02	01:05	10,91	0,13	3,27	0,04
7	Resina A	2,50	0,03	01:05	12,52	0,13	3,76	0,04
	Resina B	2,72	0,03	01:03	8,17	0,08	2,45	0,02
	Resina C	1,60	0,02	01:03	4,81	0,07	1,44	0,02
	Resina D	1,89	0,02	01:05	9,44	0,12	2,83	0,04
	Ensaio sem Películas	2,67	0,03	01:05	13,36	0,14	4,01	0,04

2. Resultados obtidos para o composto Acetaldeído:

Adicionalmente, nas Tabelas A3 e A4 encontram-se indicados respetivamente os valores de absorvência e $massas_{\text{finais}}$ obtidos para os diferentes ensaios realizados, após tratamento da solução (água + acetaldeído) contida no interior dos cristalizadores, segundo o procedimento anteriormente descrito no anexo II ponto 2.

Tabela A3: Valores de ΔAbs_{613} obtidos em triplicado para cada ensaio realizado nos exsicadores, bem como valores médios de ΔAbs_{613} e desvio padrão obtidos.

tempo de secagem (dia)	Tinta com Captador	Exsicador ₁			Exsicador ₂			Exsicador ₃			$\Delta Abs_{613, \text{med}}$	Desvio Padrão
		ΔAbs_{613}	ΔAbs_{613}	ΔAbs_{613}	ΔAbs_{613}	ΔAbs_{613}	ΔAbs_{613}	ΔAbs_{613}	ΔAbs_{613}	ΔAbs_{613}		
1	Resina A	0,073	0,070	0,068	0,075	0,078	0,078	0,075	0,089	0,084	0,077	0,007
	Resina B	0,089	0,090	0,088	0,100	0,097	0,102	0,100	0,099	0,092	0,095	0,005
	Resina C	0,106	0,098	0,094	0,112	0,109	0,101	0,105	0,115	0,116	0,106	0,008
	Resina D	0,094	0,089	0,111	0,099	0,087	0,115	0,104	0,102	0,087	0,099	0,010
7	Resina A	0,059	0,061	0,062	0,089	0,093	0,087	0,080	0,077	0,087	0,077	0,013
	Resina B	0,092	0,090	0,093	0,112	0,113	0,110	0,099	0,103	0,109	0,102	0,009
	Resina C	0,106	0,105	0,101	0,114	0,113	0,113	0,108	0,113	0,112	0,109	0,005
	Resina D	0,100	0,100	0,108	0,105	0,110	0,106	0,119	0,116	0,118	0,109	0,007
	Ensaio sem Películas	0,072	0,072	0,077	0,072	0,080	0,091	0,077	0,071	0,077	0,077	0,006

Tabela A4: Valores de $C_{C_2H_4O}$ ($\mu\text{g/mL}$), volume de solução (água+acetaldeído) adicionado ao balão volumétrico, $C_{C_2H_4O}$ e $massa_{\text{final}}$ de acetaldeído (mg) presente nos 300 mL de água, finalizados os diferentes ensaios realizados.

Captação de Acetaldeído na Água								
tempo de secagem (dia)	Tinta com Captador	$C_{C_2H_4O}$ / ($\mu\text{g/mL}$)	Erro Associado/ ($\mu\text{g/mL}$)	Volume de solução adicionado ao Balão Volumétrico / (mL)	$C_{C_2H_4O}$ presente nos 300 mL Água / ($\mu\text{g/mL}$)	Erro Associado/ ($\mu\text{g/mL}$)	$Massa_{\text{final}}$ / (mg)	Erro Associado/ (mg)
1	Resina A	6,74	0,30	5,00	13,49	0,60	4,05	0,18
	Resina B	4,96	0,27	5,00	9,92	0,55	2,98	0,17
	Resina C	3,90	0,27	5,00	7,80	0,53	2,34	0,16
	Resina D	4,63	0,27	5,00	9,26	0,54	2,78	0,16
7	Resina A	6,69	0,30	5,00	13,38	0,61	4,01	0,18
	Resina B	4,28	0,27	5,00	8,55	0,54	2,57	0,16
	Resina C	3,59	0,26	5,00	7,18	0,53	2,16	0,16
	Resina D	3,62	0,26	5,00	7,25	0,53	2,17	0,16
	Ensaio sem Películas	6,75	0,30	5,00	13,51	0,61	4,05	0,18

ANEXO V – Resultados obtidos utilizando Método adaptado de Ensaio Interno

1. Resultados obtidos para a Quantificação da captação de Acetaldeído no interior de *Vials*

Na Tabela A5 encontram-se indicadas as *Áreas (Counts)* obtidas nos cromatogramas relativamente ao composto acetaldeído, de acordo com o procedimento descrito no anexo III nos pontos 1. e 2..

Tabela A5: Valores das *Áreas* obtidas (*Counts*) nos cromatogramas relativamente ao composto acetaldeído para os diferentes ensaios realizados em triplicado no interior dos vials.

tempo de secagem (dia)	Tinta com Captador	<i>Vial</i> ₁	<i>Vial</i> ₂	<i>Vial</i> ₃	<i>Área</i> _{med} / (<i>Counts</i>)	Desvio Padrão / (<i>Counts</i>)
		<i>Área</i> ₁ / (<i>Counts</i>)	<i>Área</i> ₂ / (<i>Counts</i>)	<i>Área</i> ₃ / (<i>Counts</i>)		
1	Resina A	4,47E+05	3,85E+05	4,84E+05	4,38E+05	4,99E+04
	Resina B	2,59E+05	2,43E+05	2,20E+05	2,41E+05	1,93E+04
	Resina C	4,85E+05	5,53E+05	5,23E+05	5,20E+05	3,42E+04
	Resina D	3,79E+05	4,14E+05	3,90E+05	3,94E+05	1,77E+04
7	Resina A	6,08E+05	6,53E+05	5,66E+05	6,09E+05	4,33E+04
	Resina B	4,93E+05	4,50E+05	4,50E+05	4,64E+05	2,47E+04
	Resina C	2,83E+05	2,84E+05	2,58E+05	2,75E+05	1,49E+04
	Resina D	2,38E+05	2,43E+05	2,93E+05	2,58E+05	3,06E+04
	Ensaio sem Películas	7,14E+05	7,45E+05	6,91E+05	7,16E+05	2,71E+04

Por outro lado, na Tabela A6 encontram-se indicadas as concentrações do composto acetaldeído nas amostras de ar injetadas no aparelho GC com detetor FID e no interior dos *vials* ($\mu\text{g/mL}$), bem como as massas de acetaldeído presentes na fase gasosa dos *vials* ($massa_{\text{final}}$) que não foram captadas pela tinta no final do período de ensaio.

Tabela A6: Valores de $C_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}$ ($\mu\text{g/mL}$) nas amostras de ar injetadas no aparelho GC com detetor FID e na fase gasosa dos *vials* e, por sua vez, $massas_{\text{finais}}$ de acetaldeído (mg) que não foram captadas nos diferentes ensaios realizados.

Níveis de Acetaldeído presente no Ar Interior do <i>Vial</i>							
tempo de secagem (dia)	Tinta com Captador	$C_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}$ / ($\mu\text{g/mL}$)	Erro Associado / ($\mu\text{g/mL}$)	$C_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}$ na fase gasosa dos <i>Vials</i> / ($\mu\text{g/mL}$)	Erro Associado / ($\mu\text{g/mL}$)	$Massa_{\text{final}}$ (mg)	Erro Associado / (mg)
1	Resina A	30,12	6,49	150,60	35,90	3,31	0,79
	Resina B	17,98	6,33	89,91	32,94	1,98	0,72
	Resina C	35,14	6,77	175,72	38,28	3,87	0,84
	Resina D	27,41	6,39	137,04	34,87	3,01	0,77
7	Resina A	40,60	7,06	202,99	40,93	4,47	0,90
	Resina B	31,69	6,53	158,47	36,41	3,49	0,80
	Resina C	20,09	6,30	100,45	33,13	2,21	0,73
	Resina D	19,05	6,31	95,24	33,01	2,10	0,73
	Ensaio sem Películas	47,16	7,82	235,79	45,92	5,19	1,01

2. Resultados obtidos para a Quantificação da captação de Acetaldeído no interior dos *Serum Bottles*

Na Tabela A7 encontram-se indicadas as *Áreas (Counts)* obtidas nos cromatogramas relativamente ao composto acetaldeído, de acordo com o procedimento descrito no anexo III nos pontos pontos 1. e 2.

Tabela A7: Valores das *Áreas* obtidas (*Counts*) nos cromatogramas relativamente ao composto acetaldeído, para os diferentes ensaios realizados em triplicado no interior dos *serum bottles*.

tempo de secagem (dia)	Tinta com Captador	<i>Serum Bottle</i> ₁	<i>Serum Bottle</i> ₂	<i>Serum Bottle</i> ₃	<i>Área / (Counts)</i>	Desvio Padrão / (<i>Counts</i>)
		<i>Área</i> ₁ / (<i>Counts</i>)	<i>Área</i> ₂ / (<i>Counts</i>)	<i>Área</i> ₃ / (<i>Counts</i>)		
1	Resina A	6,01E+05	5,47E+05	5,91E+05	5,79E+05	2,84E+04
	Resina B	3,96E+05	4,55E+05	3,71E+05	4,07E+05	4,33E+04
	Resina C	3,56E+05	3,62E+05	3,01E+05	3,40E+05	3,36E+04
	Resina D	3,37E+05	2,83E+05	3,23E+05	3,14E+05	2,83E+04
	Ensaio sem Películas	6,33E+05	6,69E+05	6,48E+05	6,50E+05	1,81E+04

Adicionalmente, na Tabela A8 encontram-se indicadas as concentrações de acetaldeído ($\mu\text{g}/\text{mL}$), bem como as massas correspondentes de acetaldeído presentes na fase gasosa (*massa*_{final}) no interior dos *serum bottles*, que não foram captadas pela tinta no final do período de ensaio.

Tabela A8: Valores de $C_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}$ ($\mu\text{g}/\text{mL}$) na fase gasosa presente no interior dos *serum bottles* e, por sua vez, as *massas* _{finais} de acetaldeído (mg) que não foram captadas nos diferentes ensaios realizados.

Níveis de Acetaldeído presente no Ar Interior dos <i>Serum Bottles</i>					
tempo de secagem (dia)	Tinta com Captador	$C_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}$ / ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	Erro Associado / ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	<i>Massa</i> _{final} (mg)	Erro Associado / (mg)
1	Resina A	60,62	2,17	4,24	0,15
	Resina B	42,65	1,81	2,99	0,13
	Resina C	35,57	1,69	2,49	0,12
	Resina D	32,91	1,65	2,30	0,12
	Ensaio sem Películas	68,04	2,33	4,76	0,16

ANEXO VII – Exemplos de Cálculo

1. Cálculos realizados para a quantificação da captação de formaldeído segundo o método do exsicador

- Determinação da $massa_{inicial}$ teoricamente inserida para simular a contaminação do ambiente com odores no interior do exsicador no volume líquido de 10,0 μL de solução-mãe de formaldeído 37,5 % (w/w).

$$\rho_{\text{solução-mãe}} = 1,08 \text{ kg/L}$$

$$\begin{array}{l} 37,5 \text{ g de CH}_2\text{O} \quad \text{-----} \quad 100 \text{ g de solução-mãe} \\ \text{massa}_{\text{CH}_2\text{O}} \text{ na solução-mãe} \quad \text{-----} \quad 1080 \text{ g} \end{array}$$

$$massa_{\text{CH}_2\text{O}} = \frac{1080 \times 37,5}{100} = 405 \text{ g de CH}_2\text{O na solução-mãe}$$

$$C_{\text{CH}_2\text{O}} \text{ na solução-mãe / (g/mL)} = \frac{\text{massa}_{\text{CH}_2\text{O}} \text{ na solução-mãe (g)}}{\text{Volume total (mL)}} = \frac{405}{1000} = 0,405 \text{ g/mL}$$

$massa_{inicial}$ teórica = ??

$$\begin{array}{l} 405,0 \text{ mg de CH}_2\text{O} \quad \text{-----} \quad 1000,0 \mu\text{L da solução-mãe} \\ \text{massa}_{inicial} \text{ teórica} \quad \text{-----} \quad 10,0 \mu\text{L da solução-mãe} \end{array}$$

$$massa_{inicial} = \frac{10,0 \times 405,0}{1000} = 4,05 \text{ mg de CH}_2\text{O em } 10,0 \mu\text{L da solução-mãe}$$

- Exemplos de cálculo para a determinação dos valores apresentados na Tabela A2 (anexo IV), relativamente ao ensaio com a tinta reproduzida com a Resina A e tempo de secagem de 1 dia.

$C_{\text{CH}_2\text{O}}$ (mg/L) = ????

$$Abs_{412} / (\text{abs}) = 0,1314 C_{\text{CH}_2\text{O}} / (\text{mg/L}) - 0,0031$$

$$Abs_{412} = 0,316 \text{ abs}$$

$$0,316 = 0,1314 C_{\text{CH}_2\text{O}} / (\text{mg/L}) - 0,0031 \quad \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \quad C_{\text{CH}_2\text{O}} / (\text{mg/L}) = 2,43 \text{ mg/L}$$

Erro associado à C_{CH_2O} $\sigma(C_{CH_2O}) = \text{????}$

$$\sigma(C_{CH_2O}) / \left(\frac{mg}{L}\right) = \frac{\sigma(Y)}{a} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(Abs_{412} - \bar{y})^2}{a^2 \times \sum_{i=1}^n (C_{CH_2O} - \bar{x})^2}}, \text{ onde}$$

$\sigma(Y)$ - erro padrão associado à reta de calibração;

a -declive da equação que define a reta de calibração;

n - número de pontos que constituem a reta de calibração;

\bar{y} - média dos valores de absorvência obtidos para os diferentes pontos que constituem a reta de calibração;

\bar{x} - média da gama de concentrações de formaldeído (C_{CH_2O}) presentes na reta de calibração.

$$\sigma(C_{CH_2O}) / (mg/L) = 0,03 \text{ mg/L, ou seja, } C_{CH_2O} = (2,43 \pm 0,03) \text{ mg/L}$$

 C_{CH_2O} presente nos 300 mL de Água / (mg/L) = \text{????}

$$C_{CH_2O} \text{ presente nos 300 mL de Água / (mg/L) = } C_{CH_2O} / (mg/L) \times \frac{V_B / (L)}{V_A / (L)} = 2,43 \times \frac{0,05}{0,01} = 12,15 \text{ mg/L}$$

Erro associado à C_{CH_2O} presente nos 300 mL de Água / (mg/L) = $\sigma_C = \text{???$

$$\sigma_C / \left(\frac{mg}{L}\right) = \sqrt{\left(\frac{V_B}{V_A} \times \sigma(C_{CH_2O})\right)^2 + \left(\frac{C_{CH_2O}}{V_A} \times \sigma(V_B)\right)^2 + \left(\frac{-C_{CH_2O} \times V_B}{V_A^2} \times \sigma(V_A)\right)^2} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \sigma_C / \left(\frac{mg}{L}\right) = 0,13 \text{ mg/L, ou seja, } C_{CH_2O} \text{ presente nos 300 mL de Água / (mg/L) = } (12,15 \pm 0,13) \text{ mg/L}$$

 $massa_{\text{final}} / (mg) = \text{????}$

A $massa_{\text{final}}$ corresponde à quantidade de formaldeído existente no volume de 0,3 L de água ($V_{\text{Água}}$) presente nos cristalizadores.

$$massa_{\text{final}} / (mg) = (C_{CH_2O} \text{ presente em 300 mL de Água}) / \left(\frac{mg}{L}\right) \times V_{\text{Água}} = 12,15 \times 0,3 = 3,65 \text{ mg}$$

Erro associado à $massa_{final} / (mg) = \sigma (m_{final}) = ????$

$$\sigma (m_{final}) / (mg) = \sqrt{(V_{\text{Água}} \times \sigma_C)^2 + (C_{CH_2O} \text{ presente em 300 mL de \text{Água}} \times \sigma(V_{\text{Água}}))^2} \quad \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \sigma (m_{final}) / (mg) = 0,04, \text{ ou seja, } massa_{final} / (mg) = (3,65 \pm 0,04) \text{ mg}$$

2. Cálculos realizados para a quantificação da captação de acetaldeído segundo o método do exsicador

- Determinação da $massa_{inicial}$ teoricamente inserida no volume de 10,32 μL de uma solução de acetaldeído com concentração mássica de 0,392 g/mL (C_b) para simular a contaminação do ambiente com odores no interior do exsicador. Inicialmente preparou-se 2mL (V_b) de solução de acetaldeído com a concentração mássica referida anteriormente.

C da solução de acetaldeído, pureza $\geq 99,5\%$ (GC) (marca Fluka) = 0,785 g/mL a 25°C

$$C / (g/mL) \times V_a / (mL) = C_b / (g/mL) \times V_b / (mL) \quad \Leftrightarrow \quad V_a / (mL) = \frac{C_b \times V_b}{C} \quad \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \quad V_a / (mL) = 0,999 \text{ mL}$$

$massa_{inicial}$ teórica = ??

392,0 mg de C_2H_4O		1000,0 μL da solução C_b
$massa_{inicial}$ teórica		10,32 μL

$$massa_{inicial} = \frac{10,32 \times 392,0}{1000} = 4,05 \text{ mg de } C_2H_4O \text{ em } 10,32 \mu\text{L da solução } C_b$$

- Exemplos de cálculo para a determinação dos valores apresentados na Tabela A4 do anexo IV, relativamente ao ensaio com a tinta reproduzida com a Resina A e tempo de secagem de 1 dia.

$$C_{C_2H_4O} (\mu\text{g/mL}) = \text{????}$$

$$\Delta Abs_{613} / (\text{abs}) = -0,0104 \times C_{C_2H_4O} / (\mu\text{g/mL}) + 0,1468$$

$$\Delta Abs_{613} = 0,077 \text{ abs}$$

$$\Leftrightarrow 0,077 = -0,0104 C_{C_2H_4O} / (\mu\text{g/mL}) + 0,1468 \Leftrightarrow \\ C_{C_2H_4O} / (\mu\text{g/mL}) = 6,74 \mu\text{g/mL}$$

Erro associado à $C_{C_2H_4O}$ $\sigma(C_{C_2H_4O}) = \text{????}$

$$\sigma(C_{C_2H_4O}) / \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}\right) = \frac{\sigma(Y)}{a} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(\Delta Abs_{613} - \bar{y})^2}{a^2 \times \sum_{i=1}^n (C_{C_2H_4O} - \bar{x})^2}}, \text{ onde}$$

$\sigma(Y)$ - erro padrão associado à reta de calibração do acetaldeído;

a - declive da equação que define a reta de calibração, neste caso a do acetaldeído;

n - número de pontos que constituem a reta de calibração;

\bar{y} - média dos valores de absorvência obtidos para os diferentes pontos que constituem a reta de calibração;

\bar{x} - média da gama de concentrações de acetaldeído ($C_{C_2H_4O}$) presentes na reta de calibração.

$$\sigma(C_{C_2H_4O}) / (\mu\text{g/mL}) = 0,30 \mu\text{g/mL}, \text{ ou seja, } C_{C_2H_4O} = (6,74 \pm 0,30) \mu\text{g/mL}$$

$C_{C_2H_4O}$ presente nos 300 mL de Água / ($\mu\text{g/mL}$) = ????

$$C_{C_2H_4O} \text{ presente nos 300 mL de Água / } (\mu\text{g/mL}) = C_{C_2H_4O} / (\mu\text{g/mL}) \times \frac{V_D / (\text{mL})}{V_C / (\text{mL})} = 2,43 \times \frac{10}{5} =$$

$$13,49 \mu\text{g/mL}$$

Erro associado à $C_{C_2H_4O}$ presente nos 300 mL de Água / ($\mu\text{g/mL}$) = $\sigma_c = \text{???$

$$\sigma_c / \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}\right) \\ = \sqrt{\left(\frac{V_D}{V_C} \times \sigma(C_{C_2H_4O})\right)^2 + \left(\frac{C_{C_2H_4O}}{V_C} \times \sigma(V_D)\right)^2 + \left(\frac{-C_{C_2H_4O} \times V_D}{V_C^2} \times \sigma(V_C)\right)^2} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \sigma_C / \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}\right) = 0,60 \mu\text{g/mL}, \text{ ou seja, } C_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}} \text{ presente nos 300 mL de \u00c1gua} / (\mu\text{g/mL}) = (13,49 \pm 0,60) \mu\text{g/mL}$$

massa_{final} / (mg) = ????

A *massa_{final}* corresponde \u00e0 quantidade de acetalde\u00eddo existente no volume de 0,3 L de \u00e1gua (*V_{\u00c1gua}*) presente nos cristalizadores.

$$\text{massa}_{\text{final}} / (\mu\text{g}) = (C_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}} \text{ presente nos 300 mL de \u00c1gua}) / \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}\right) \times V_{\u00c1gua} = 13,49 \times 300 = 4046,15 \mu\text{g} \cong 4,05 \text{ mg}$$

Erro associado \u00e0 massa_{final} / (\u00b5g) = \u03c3 (m_{final}) = ????

$$\sigma (m_{\text{final}}) / (\mu\text{g}) = \sqrt{(V_{\u00c1gua} \times \sigma_C)^2 + (C_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}} \text{ presente nos 300 mL de \u00c1gua} \times \sigma(V_{\u00c1gua}))^2} \quad \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \sigma (m_{\text{final}}) / (\mu\text{g}) = 179,71 \mu\text{g} \cong 0,18 \text{ mg}, \text{ ou seja, } \text{massa}_{\text{final}} / (\text{mg}) = (4,05 \pm 0,18) \text{ mg}$$

3. C\u00e1lculos realizados para a quantifica\u00e7\u00e3o da capta\u00e7\u00e3o de acetalde\u00eddo segundo o m\u00e9todo adaptado de ensaio interno

- Determina\u00e7\u00e3o da *massa_{inicial}* teoricamente inserida no volume de 6,0 \u00b5L da solu\u00e7\u00e3o de acetalde\u00eddo, pureza $\geq 99,5\%$ (GC) (marca Fluka) para simular a contamina\u00e7\u00e3o do ambiente com odores no interior dos *vials* e *serum bottles*.

C da solu\u00e7\u00e3o de acetalde\u00eddo, pureza $\geq 99,5\%$ (GC) (marca Fluka) = 0,785 g/mL a 25\u00b0C

massa_{inicial} te\u00f3rica = ??

$$\begin{array}{l} 785,0 \text{ mg de C}_2\text{H}_4\text{O} \quad \text{-----} \quad 1000,0 \mu\text{L da solu\u00e7\u00e3o } C \\ \text{massa}_{\text{inicial}} \text{ te\u00f3rica} \quad \text{-----} \quad 6,00 \mu\text{L} \end{array}$$

$$massa_{inicial} = \frac{6,00 \times 785,0}{1000} = 4,71 \text{ mg de } C_2H_4O \text{ em } 6,00 \mu\text{L da solução } C$$

- Exemplos de cálculo para a determinação dos valores apresentados nas Tabelas A6 e A8 do anexo V, relativamente ao ensaio com a tinta reproduzida com a Resina A e tempo de secagem de 1 dia.

$$C_{CH_2O} \text{ (mg/L)} = \text{????}$$

$$\text{No caso dos } \textit{vials}, \text{ Área}/(\text{Counts}) = 1,63 \times 10^4 \times C_{C_2H_4O} / (\mu\text{g/mL}) - 5,25 \times 10^4$$

$$\text{Área} = 4,38 \times 10^5 \text{ Counts}$$

$$4,38 \times 10^5 = 1,63 \times 10^4 \times C_{C_2H_4O} / (\mu\text{g/mL}) - 5,25 \times 10^4 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow C_{C_2H_4O} / (\mu\text{g/mL}) = 30,12 \mu\text{g/mL}$$

$$\text{No caso dos } \textit{serum bottles}, \text{ Área}/(\text{Counts}) = 9568,4 \times C_{C_2H_4O} / (\mu\text{g/mL}) - 638,57$$

$$\text{Área} = 5,79 \times 10^5 \text{ Counts}$$

$$5,79 \times 10^5 = 9568,4 \times C_{C_2H_4O} / (\mu\text{g/mL}) - 638,57 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow C_{C_2H_4O} / (\mu\text{g/mL}) = 60,62 \mu\text{g/mL}$$

$$\text{Erro associado à } C_{C_2H_4O} \text{ } \sigma(C_{C_2H_4O}) = \text{????}$$

$$\sigma(C_{C_2H_4O}) / \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}\right) = \frac{\sigma(Y)}{a} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(\text{Área} - \bar{y})^2}{a^2 \times \sum_{i=1}^n (C_{C_2H_4O} - \bar{x})^2}}, \text{ onde}$$

$\sigma(Y)$ - erro padrão associado a cada reta de calibração;

a - declive da equação que define a reta de calibração;

n - número de pontos que constituem a reta de calibração;

\bar{y} - média dos valores das *Áreas* obtidas para os diferentes pontos que constituem a reta de calibração;

\bar{x} - média da gama de concentrações de acetaldeído ($C_{C_2H_4O}$) presentes em cada uma das retas de calibração.

$$\text{No caso dos } \textit{vials}, \sigma(C_{C_2H_4O}) / (\mu\text{g/mL}) = 6,49 \mu\text{g/mL}, \text{ ou seja, } C_{C_2H_4O} = (30,12 \pm 6,49) \mu\text{g/mL}$$

No caso dos *serum bottles*, $\sigma (C_{C_2H_4O}) / (\mu\text{g/mL}) = 2,17 \mu\text{g/mL}$, ou seja, $C_{C_2H_4O} = (60,62 \pm 2,17) \mu\text{g/mL}$

$C_{C_2H_4O}$ na fase gasosa dos *Vials* / ($\mu\text{g/mL}$) = ????

$C_{C_2H_4O}$ na fase gasosa dos *Vials* / ($\mu\text{g/mL}$) = $C_{C_2H_4O} / (\mu\text{g/mL}) \times \frac{V_d / (\text{mL})}{V_c / (\text{mL})} = 30,12 \times \frac{2,5}{0,5} = 150,60 \mu\text{g/mL}$

Erro associado à $C_{C_2H_4O}$ na fase gasosa dos *Vials* / ($\mu\text{g/mL}$) = $\sigma_c = ???$

$$\sigma_c / \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}\right) = \sqrt{\left(\frac{V_d}{V_c} \times \sigma(C_{C_2H_4O})\right)^2 + \left(\frac{C_{C_2H_4O}}{V_c} \times \sigma(V_d)\right)^2 + \left(\frac{-C_{C_2H_4O} \times V_d}{V_c^2} \times \sigma(V_c)\right)^2} \Leftrightarrow$$

$\Leftrightarrow \sigma_c / \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}\right) = 35,90 \mu\text{g/mL}$, ou seja, $C_{C_2H_4O}$ na fase gasosa dos *Vials* / ($\mu\text{g/mL}$) = $(150,60 \pm 35,90) \mu\text{g/mL}$

$massa_{\text{final}} / (\mu\text{g}) = ????$

A $massa_{\text{final}}$ corresponde à quantidade de acetaldeído que não foi captada pela tinta no final do período de ensaio e, por isso, permaneceu na fase gasosa dos frascos.

No caso dos *Vials*, $massa_{\text{final}} / (\mu\text{g}) = (C_{C_2H_4O} \text{ na fase gasosa dos } Vials) / \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}\right) \times V_{\text{vial}} = 150,60 \times 22,0 = 3313,30 \mu\text{g} \cong 3,31 \text{ mg}$

No caso dos *serum bottles*, $massa_{\text{final}} / (\mu\text{g}) = (C_{C_2H_4O}) / \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}\right) \times V_{\text{serum bottle}} = 60,62 \times 70,0 = 4243,75 \mu\text{g} \cong 4,24 \text{ mg}$

Erro associado à $massa_{\text{final}} / (\mu\text{g}) = \sigma (m_{\text{final}}) = ????$

$$\sigma (m_{\text{final}}) / (\mu\text{g}) = \sqrt{(V_{\text{vial}} \times \sigma_c)^2 + (C_{C_2H_4O} \text{ na fase gasosa dos } Vials \times \sigma(V_{\text{vial}}))^2} \Leftrightarrow$$

$\Leftrightarrow \sigma (m_{\text{final}}) / (\mu\text{g}) = 789,80 \mu\text{g} \cong 0,79 \text{ mg}$, ou seja, $massa_{\text{final}} / (\text{mg}) = (3,31 \pm 0,79) \text{mg}$

$$\sigma (m_{\text{final}}) / (\mu\text{g}) = \sqrt{(V_{\text{serum bottle}} \times \sigma_C)^2 + (C_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}} \times \sigma(V_{\text{serum bottle}}))^2} \quad \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \sigma (m_{\text{final}}) / (\mu\text{g}) = 151,94 \mu\text{g} \cong 0,15 \text{ mg, ou seja, } \textit{massa}_{\text{final}} / (\text{mg}) = (4,24 \pm 0,15) \text{ mg}$$

4. Cálculos realizados para ambos os métodos experimentais

Erro associado à equação 3, $\textit{massa}_{\text{captada}} / (\text{mg}) = \sigma (m_{\text{captada}}) = \text{????}$

$$\sigma (m_{\text{captada}}) / (\text{mg}) = \sqrt{(1 \times \sigma(m_{\text{inicial}}))^2 + (-1 \times \sigma(m_{\text{final}}))^2} \quad (8)$$

Erro associado à equação 4, $\textit{fração de captação} / (\%) = \sigma (f_{\text{captação}}) = \text{????}$

$$\sigma (f_{\text{captação}}) / (\%) = \sqrt{\left(\frac{1}{m_{\text{inicial}}} \times \sigma(m_{\text{final}})\right)^2 + \left(\frac{-m_{\text{final}}}{m_{\text{inicial}}^2} \times \sigma(m_{\text{inicial}})\right)^2} \quad (9)$$

Erro associado à equação 5, $\textit{taxa de remoção} / [(\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{dia}))] = \sigma (t_{\text{remoção}}) = \text{????}$

$$\sigma (t_{\text{captação}}) / [(\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{dia}))] = \sqrt{\left(\frac{1}{A_{\text{tinta}} \times \text{dia}} \times \sigma(m_{\text{captada}})\right)^2} \quad (10)$$