



Cláudia Luísa Coelho Raposo Pedro Serralheiro

Licenciatura em Química Aplicada - Perfil de Biotecnologia

Caracterização do Tolueno e o seu Tempo de Permanência na Atmosfera Terrestre

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Energia e Bioenergia

Orientador: Professor Doutor Paulo Manuel Assis Loureiro Limão-Vieira, Professor Associado com Agregação, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Ana Luísa Almada da Cruz Fernando
Arguente: Prof. Doutor Filipe Ribeiro Ferreira da Silva
Vogal: Prof. Doutor Paulo Manuel Assis Loureiro Limão-Vieira



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro, 2015

Caracterização do tolueno e o seu tempo de permanência na atmosfera terrestre

Caracterização do tolueno e o seu tempo de permanência na atmosfera terrestre

Copyright © em nome de Cláudia Luísa Coelho Raposo Pedro Serralheiro, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Esta dissertação marca o fim e o início de uma etapa muito importante na minha vida académica, profissional e pessoal. Gostaria de agradecer a todos os que contribuíram para a sua realização.

Muito especialmente, agradeço ao meu orientador, Professor Doutor Paulo Limão-Vieira pela oportunidade de realizar a dissertação de mestrado sob a sua orientação. Agradeço por toda a dedicação demonstrada, dando uma enorme ajuda na realização deste trabalho, disponibilizando todo o tempo necessário para me ajudar e ainda, por todos os conhecimentos, conselhos e sugestões que me transmitiu, recebendo-me sempre com grande cordialidade. Por toda a paciência e motivação que me deu, tendo sido incansável durante todo o processo. Um sincero e enorme obrigado.

À Professora Doutora Benilde Mendes pela sempre disponibilidade, por todo o carinho e ainda, pelas palavras constantes de incentivo aos alunos.

Aos colegas do CEFITEC, pelo bom ambiente e amabilidade.

Aos meus colegas de curso e aos meus amigos, pelo companheirismo e amizade

À minha família e ao Dinis, por estarem sempre presentes e acreditarem sempre em mim, dando-me um incentivo incondicional.

A todas as pessoas que não foram mencionadas, mas que influenciaram o meu percurso com compreensão e carinho.

RESUMO

O tolueno é um poluente atmosférico com potencial de aquecimento global (*Global warming potential*, *GWP*) e que contribui para a formação tanto de ozono troposférico como de aerossóis orgânicos secundários (AOS), dois elementos participativos nos mecanismos das alterações climáticas. As principais fontes de emissões para a atmosfera terrestre são principalmente pela queima de combustíveis fósseis e biomassa, na qual a principal fonte emissora é através do uso da gasolina, tintas, solventes e fumo de cigarros.

Nesta dissertação foi estudada a relevância do tolueno na atmosfera terrestre e analisado detalhadamente o espectro de foto-absorção na região do ultravioleta do vácuo (UVV) por radiação sincrotrão, tendo-se identificado várias transições eletrônicas. O foco principal deste estudo recaiu nos dois mecanismos da sua degradação, i.e. por mecanismos de reação química com radicais livres presentes na atmosfera terrestre bem como através do processo de fotólise.

O processo mais eficiente de remoção do tolueno da atmosfera terrestre a baixas altitudes, (< 20 km) é através de reações com radicais OH•. Para o estudo do segundo processo de degradação do tolueno, determinaram-se as taxas de fotólise para várias altitudes na troposfera (0 - 10 km) e na estratosfera (10 - 50 km) através de um modelo matemático, assim como os seus tempos de residência deste poluente nas mesmas altitudes da atmosfera terrestre. As taxas de fotólise determinadas foram superiores e competitivas com os processos químicos para altitudes mais elevadas i.e. a partir dos 20 km de altitude.

Palavras-chave: Tolueno (C₇H₈), biomassa, tempo de residência, potencial de aquecimento global (*GWP*), espectro de absorção de UVV.

ABSTRACT

Toluene is an atmospheric pollutant with a global warming potential (GWP) and contributes to the formation of tropospheric ozone as well as to secondary organic aerosol (AOS), two elements contributing in climate change mechanisms. The main sources of emissions into the Earth's atmosphere are mainly from burning fossil fuels and biomass, in which the main emission source is through the use of gasoline, paints, solvents and cigarette smoke.

In this work it was studied the relevance of toluene in the Earth's atmosphere and analyzed in detail the photo-absorption spectrum in the vacuum ultraviolet region (VUV) by synchrotron radiation, having identified several electronic transitions. The primary focus of this study dealt with the two mechanisms of toluene degradation, i.e. by chemical reaction mechanisms with free radicals present in the atmosphere as well as through photolysis.

The most efficient toluene sink mechanism from the earth's atmosphere at low altitudes (< 20 km) is via reactions with OH• radicals. To study the second process of toluene loss, photolysis rates were obtained at various altitudes in the troposphere (0 - 10 km) and stratosphere (10 - 50 km) by making use of a mathematical model, as well as its residence time for the same altitudes in Earth's atmosphere. The photolysis rates were found to be more relevant and competitive with chemical processes for higher altitude i.e. above 20 km altitude.

Key-words: Toluene (C₇H₈), biomass, lifetime, global warming potential (GWP), VUV photoabsorption spectrum.

ÍNDICE DE MATÉRIAS

AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO	v
ABSTRACT.....	vii
ÍNDICE DE MATÉRIAS.....	ix
ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES.....	xii
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	xv
1. ENQUADRAMENTO	1
2. CONCEITOS SOBRE A ATMOSFERA TERRESTRE	5
2.1. Estrutura e composição	5
2.2. Balanço radiativo e efeito de estufa	6
2.3. Poluentes atmosféricos.....	9
2.3.1 O ozono e os aerossóis orgânicos secundários.....	10
2.3.2 Compostos orgânicos voláteis.....	12
3. O TOLUENO.....	15
3.1. Produção de tolueno.....	17
3.2. Emissões de tolueno.....	18
3.3. Efeitos na saúde - Consequências de exposição.....	23
3.4. Aplicações na indústria	24
4. MECANISMOS DE DECOMPOSIÇÃO DO TOLUENO POR REAÇÕES QUÍMICAS NA ATMOSFERA TERRESTRE	27
5. ESPECTROSCOPIA DE UVV POR RADIAÇÃO SINCROTRÃO	35
5.1. A radiação sincrotrão	40
5.2. O dispositivo experimental de UVV	41
6. ANÁLISE DE RESULTADOS	45

6.1.	Espectro de absorção do tolueno	45
6.2.	Taxas de fotólise.....	50
6.3.	Tempo de vida.....	52
7.	CONCLUSÕES.....	55
8.	PERSPETIVAS E TRABALHOS FUTUROS	57
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Ilustração 2.1.1. - Camadas da atmosfera terrestre e perfil típico de temperaturas.....	5
Ilustração 2.2.1. - Componentes representativos de forças radiativas entre o ano de 1750 e 2005.....	6
Ilustração 2.2.2. - Representação esquemática do efeito de estufa.....	7
Ilustração 2.3.1. - Formação de aerossóis secundários.....	12
Ilustração 3.1. - Representação da estrutura molecular do tolueno (C ₇ H ₈).....	16
Ilustração 3.4.1. - Utilização do tolueno como composto primário.....	25
Ilustração 4.1. - Primeira via reacional de tolueno com o OH [•]	29
Ilustração 4.2. - Segunda via reacional do tolueno com o OH [•]	30
Ilustração 5.1.1. - Esquema representativo de um feixe de fótons por radiação síncrotrão.....	41
Ilustração 5.2.1. - Representação da linha de feixe UV1 do acelerador ASTRID.....	41
Ilustração 6.1.1. - Espectro de foto-absorção de elevada resolução do tolueno em UVV.....	45
Ilustração 6.1.2. - Espectro de foto-absorção de elevada resolução do tolueno em UVV na gama de 4,4 - 5,5 eV.....	46
Ilustração 6.1.3. - Espectro de foto-absorção de elevada resolução do tolueno em UVV na gama de 5,5 a 6,5 eV.....	47
Ilustração 6.1.4. - Espectro de foto-absorção de elevada resolução do tolueno em UVV na gama de 6,4 a 8,9 eV.....	48
Ilustração 6.1.5. - Espectro de foto-absorção de elevada resolução do tolueno em UVV na gama de 8,6 a 11 eV.....	48

Ilustração 6.2.1. - Taxa de fotólise dos 0 aos 50 km de altitude.....	50
Ilustração 6.2.2. - Taxas de fotólise do tolueno a 0 km, 5 km, 10 km, 15 km, 20 km, 25 km, 30 km, 35 km, 40 km, 45 km e 50 km de altitude.....	51
Ilustração 6.3.2.1. - Tempo de vida do tolueno na atmosfera terrestre numa altitude de 0 até 50 km.....	52

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.2.1. - Contribuição do indicador de <i>GWP</i> do tolueno e de alguns gases.....	8
Tabela 2.3.1. - Poluentes atmosféricos, segundo o seu efeito ambiental e nível de ação.....	9
Tabela 2.3.2.1. - Emissões de COVs-NM (apenas de fontes antropogénicas) no ano de 1990 e 2002 em alguns países Europeus.....	13
Tabela 3.1. - Propriedades químicas e físicas do tolueno.....	16
Tabela 3.2.1. - Estimativas das quantidades emitidas (kg carbono/ano) de tolueno através de combustíveis fósseis e biomassa.....	18
Tabela 3.2.2. - Análise detalhada das emissões de VOCs.....	19
Tabela 3.2.3. - Produtos e aplicações que contêm tolueno.....	20
Tabela 3.2.4. - Concentrações de tolueno de vários estudos em diferentes localizações.....	21
Tabela 3.2.5. - Legislação do valor guia da qualidade do ar para a proteção da saúde segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS) para o tolueno.....	23
Tabela 3.3.1. - Tabela resumo de efeitos prejudiciais do tolueno na saúde.....	24
Tabela 4.1. - Produtos maioritários do tolueno com o radical OH• e identificados em diferentes fontes bibliográficas.....	32
Tabela 5.1. - Espécies de simetria de uma molécula C_s	39
Tabela 6.1. - Identificação dos estados eletrónicos do tolueno.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

$\sigma(E)$ - Secção eficaz de foto-absorção.

AOS - Aerossol orgânico secundário.

Barn - (10^{-24} cm²).

COV - Composto orgânico volátil.

C₇H₈ - Tolueno.

eV - elétron-Volt.

GEE - Gases com efeito de estufa.

GWP - *Global warming potential*.

IV - Infravermelho.

K - Kelvin (- 273,15 °C).

Mb - Megabarn (10^{-18} cm²).

OH• - Radical hidroxilo.

ppm - partes por milhão.

ppb - partes por bilião (partes por mil milhão).

Tg - Teragrama (10^{12} g).

UV - Ultravioleta.

UV1 - Linha de feixe ultravioleta do acelerador sincrotrão.

UVV - Ultravioleta de vácuo.

1. ENQUADRAMENTO

As alterações climáticas representam um tema cada vez mais debatido e explorado por cientistas e formuladores de políticas ambientais, devido ao crescente esforço no combate a tais alterações, o que resulta da compreensão, avaliação e mitigação de diversos problemas ambientais associados a essas modificações. Assim, tem-se assistido a diversas intervenções quer da sociedade civil, académica e política, de tal modo que, nas últimas décadas têm surgido políticas internacionais conjuntas no sentido de combater as alterações climáticas que estão na base da emissão constante de gases poluentes para a atmosfera terrestre. Estas ações resultam claramente da avaliação efetuada em diversos locais, bem como de estudos de impacto ambiental, baseadas em cenários probabilísticos de modelos climáticos.

Tais alterações estão em grande parte relacionadas com fatores naturais como incêndios florestais e consequente desflorestação, atividade vulcânica ou poeiras de desertos. No entanto, o grande foco está no contributo que a humanidade tem dado nesse sentido, sendo cientificamente evidente o aquecimento global do planeta nos últimos anos devido ao aumento da poluição atmosférica por ação humana. Estima-se que as taxas de crescimento de emissões de dióxido de carbono (CO₂) na década de 1990 eram de 1 % ao ano e no período de 2000 até 2009 foram de 3,2 % ao ano. (IPCC, 2013)

A poluição atmosférica conduz à produção de alterações no meio ambiente que podem ocorrer de forma natural ou antropogénica (induzida pelo homem), apresentando resultados de elevadas concentrações de algumas espécies que são nocivas, quer por inalação do ar, quer por contaminação de solos e/ou de água. Os poluentes atmosféricos apresentam diferentes tempos de vida na atmosfera (com escalas temporais muito díspares que podem ir desde alguns segundos até várias dezenas ou centenas de anos) e diferentes graus de nocividade, consoante o tempo de exposição. Existem poluentes primários que são emitidos diretamente para a atmosfera, e os secundários, que resultam de reações dos primários já presentes na atmosfera com outros compostos.

O aumento destes poluentes apresenta várias consequências tanto para a saúde humana como para o meio ambiente, este último no que diz respeito às possíveis consequências no balanço energético da atmosfera terrestre. Relativamente à primeira, são conhecidos os diferentes efeitos de exposição com especial relevo para os compostos gasosos e que se apresentam potencialmente perigosos em determinadas concentrações, como é o caso da poluição urbana (e.g. CO₂, NO₂), ou até mesmo letais quando inalados em quantidades excessivas. No que diz respeito aos impactos

ambientais, mais especificamente em ecossistemas, podemos observar perda de biodiversidade, efeito das chuvas ácidas, deposição de nutrientes em solos e águas que podem produzir contaminação, deterioração de materiais (tecidos, borrachas, plásticos, ...) alterações no clima, como na geração de problemas globais como o aquecimento global sendo estes denominados de gases de efeito de estufa (GEE). Acresce ainda que muitos destes compostos também se apresentam potencialmente relevantes na depleção da camada de ozono e na formação de smog fotoquímico. (Garcia, 2006) (Monks *et al.*, 2009)

O aumento de concentrações de tais poluentes atmosféricos, em particular nas emissões de CO₂, deve-se ao crescente uso e dependência da energia, principalmente por utilização de combustíveis fósseis, sendo os setores mais relevantes de tal consumo a geração de energia em particular a eletricidade, o setor industrial, os transportes e as construções. Observamos ainda outros setores que contribuem também para o aumento de tais emissões, destacando-se, a queima de biomassa e o tratamento de resíduos. De salientar que neste contexto sócio-económico há um outro fator também importante no que diz respeito ao aumento global de emissões de CO₂, a desflorestação e as mudanças no uso dos solos, prejudicando o ciclo do carbono na medida em que existe um menor consumo de CO₂ por organismos fotossintéticos tais como árvores e plantas e consequentemente uma menor libertação de O₂ por estes.

Existem várias classes de poluentes atmosféricos quanto à sua natureza físico-química e potencial impacto no equilíbrio radiativo terrestre. Nesta dissertação focamos o nosso interesse no estudo de um poluente pertencente ao grupo dos compostos orgânicos voláteis (COVs), o tolueno (C₇H₈), e em dois mecanismos de degradação deste na atmosfera terrestre desde a superfície desta até aos 50 km de altitude (troposfera e estratosfera).

O tolueno apresenta-se como um poluente bastante relevante (como precursor) na formação de foto-oxidantes, de ozono troposférico, de aerossóis orgânicos secundários (AOS), bem como nocivo para a saúde humana e além disso, é um gás com potencial de aquecimento global (*Global Warming Potential (GWP)*) (Whitten *et al.*, 2010). O valor deste parâmetro é estimado em cerca de 2,7 a 3,3 relativamente ao CO₂.(IPCC, 2015) (Collins *et al.*, 2002)

As duas formas de degradação de COVs na atmosfera terrestre e em particular de tolueno podem ocorrer através de um processo designado de fotólise bem como, por mecanismos reacionais com outros compostos químicos presentes na atmosfera. Ambas as formas de perda (ou degradação) do composto estudado serão abordadas nesta dissertação.

A fotólise ou foto-dissociação é uma reação que ocorre na presença de radiação eletromagnética, quando a energia de um fóton incidente, proveniente da radiação solar, é suficiente para que ocorra a quebra de uma certa ligação química numa estrutura molecular. Estas reações desempenham um papel fundamental na química da atmosfera terrestre pois interferem nos balanços energéticos

do nosso planeta. A outra forma de degradação de moléculas na atmosfera terrestre ocorre por reações com outros compostos nomeadamente com radicais (e.g., OH•, Cl•, compostos azotados) devido à elevada reatividade destes. As reações com o radical hidroxilo (OH•) são a principal forma de degradação do tolueno. (Andino *et al.*, 1996), pelo que a fotólise não desempenhará o papel principal na decomposição destas moléculas na atmosfera terrestre em especial a baixas altitudes, i.e. tipicamente abaixo de 15 - 20 km.

Muitas das técnicas utilizadas para aferir da relevância de determinado composto na atmosfera terrestre, centram-se no estudo de propriedades químicas bem como físicas, onde a caracterização espectroscópica de cada átomo, molécula ou grupo molecular apresenta um conjunto único de estados eletrónicos sendo desta forma, considerada como uma impressão digital de um determinado composto. Com a absorção da radiação eletromagnética, nomeadamente na gama de comprimentos do UV que é a mais abundante na atmosfera terrestre (o que depende certamente da altitude), podemos observar processos de fotólise ou decomposição por ação da radiação. A característica de absorção de um composto gasoso molecular em função do comprimento de onda da radiação incidente, caracteriza-se por um espectro de foto-absorção característico e único, i.e. não há dois compostos que apresentem a mesma característica de absorção.

O espectro de radiação visível e ultravioleta (UV) de foto-absorção permite desta forma, verificar quão eficaz é uma molécula na absorção de radiação que chega às camadas internas da atmosfera terrestre (≤ 50 km) (Limão-Vieira, P., 2003). A espectroscopia de absorção na região do UV-Vis permite desta forma uma ampla aplicação em estudos de caracterização de espécies químicas, sendo possível o estudo das taxas de fotólise e do respetivo tempo de vida a diferentes altitudes na atmosfera terrestre, tal como será abordado para a molécula de tolueno. Muitos dos processos de excitação eletrónica encontram-se na região de Ultravioleta de vácuo (UVV, $100 < \lambda < 400$ nm) do espectro eletromagnético, no entanto, de uma pesquisa cuidada na literatura científica internacional, constatamos ainda que não há um número muito significativo de moléculas estudadas nesta gama de comprimento de onda, i.e. pouco se conhece ainda da espectroscopia dos estados eletrónicos na região UV-Vis do espectro eletromagnético. Tal deve-se ao facto de experimentalmente ser necessário recorrer a instalações de investigação científica que não estão disponíveis em países como Portugal. Neste trabalho o espectro de foto-absorção de tolueno e as respetivas caracterizações espectroscópicas foram obtidas numa gama energética, de 4 a 11 eV (350 - 118 nm) recorrendo a radiação sincrotrão de elevada resolução (tipicamente de 3 meV).

De salientar que na gama de comprimentos de onda do infravermelho (IV) do espectro eletromagnético, podemos aferir da eficiência ou não de um composto absorver esta radiação principalmente na região dos $700 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ (denominada janela atmosférica) onde maioritariamente a Terra transmite a sua radiação IV e da qual uma parte pode ser absorvida e

reemitida de volta à superfície terrestre por compostos presentes na sua atmosfera. Deste modo, esta informação é relevante na determinação do potencial de aquecimento global, *GWP*, de um dado composto molecular.

A estrutura desta dissertação é composta por 8 capítulos, os quais abordam as seguintes temáticas:

- No capítulo 2 são abordados alguns conceitos introdutórios importantes no que diz respeito à atmosfera terrestre e que serão relevantes no contexto do estudo deste trabalho.
- No capítulo 3 é feita uma breve revisão bibliográfica acerca da relevância do COV estudado neste trabalho, o tolueno, em termos da sua produção, fontes emissoras, efeitos na saúde, quantidades emitidas e suas aplicações industriais.
- No capítulo 4 é abordado o estudo da degradação do tolueno na atmosfera terrestre por mecanismos químicos com outros compostos.
- No capítulo 5 é apresentada uma breve revisão acerca de alguns conceitos de espectroscopia, nomeadamente de UVV por radiação síncrotrão.
- No capítulo 6 é feita a apresentação dos resultados e a sua discussão.
- Por fim, no capítulo 7 e 8, são apresentadas as conclusões e as perspectivas futuras desta dissertação, respetivamente.

2. CONCEITOS SOBRE A ATMOSFERA TERRESTRE

2.1. Estrutura e composição

A atmosfera terrestre é composta por uma camada de gases que envolvem o planeta Terra e que é mantida em torno deste devido à força da gravidade. É atualmente composta principalmente por azoto (78 %), oxigénio (21 %) e em menores quantidades (1 %) por outros gases como árgon, néon, hélio, metano, krípton e hidrogénio, (Harrison, 2006) sendo estes últimos também bastante importantes no equilíbrio radiativo da Terra e nas alterações do balanço energético do planeta ainda que, presentes em muito baixas concentrações.

A atmosfera terrestre pode ser dividida em cinco camadas (Ilustração 2.1.1): troposfera (0 - 10 km), estratosfera (10 - 50 km), mesosfera (50 - 90 km), termosfera (90 - 500 km) e exosfera (> 500 km), fazendo parte das duas primeiras camadas quase toda a massa de gases atmosféricos (Harrison, 2006). A grande parte destes gases (cerca de 90 %) encontram-se nos primeiros 20 km e 99,9 % até aos 50 km.

O perfil típico de temperaturas também representado na mesma ilustração, evidencia que a temperatura na troposfera decresce até cerca de - 55 °C. (Nigel Mason, 2001) Na estratosfera é possível observar-se um aumento, até quase cerca de 0 °C a 50 km, facto que irá ser explicado mais adiante. Nas camadas seguintes há um decréscimo da temperatura até cerca de quase -100 °C, havendo depois um novo aumento acima destas altitudes (tal deve-se à maior proximidade com o Sol e à ausência de compostos atómicos e/ou moleculares com capacidade de filtrarem essa radiação solar).

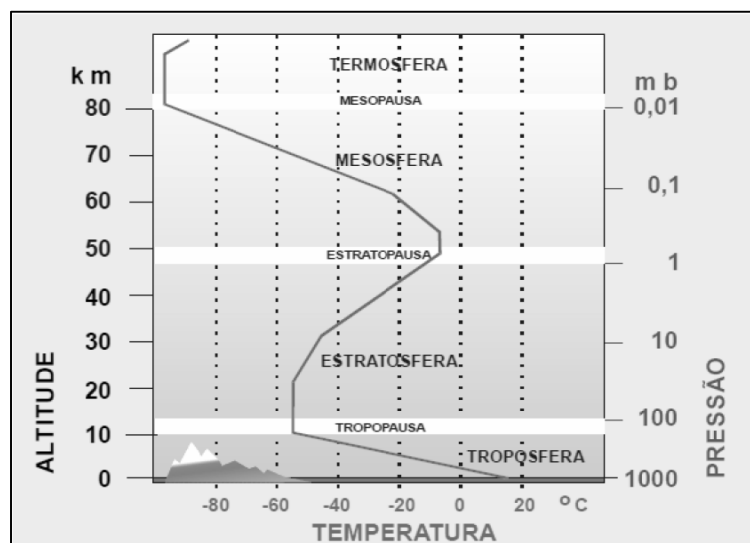


Ilustração 2.1.1 - Camadas da atmosfera terrestre e perfil típico de temperaturas. Adaptado de (Nigel Mason, 2001).

2.2. Balanço radiativo e efeito de estufa

A superfície terrestre além de absorver energia, também a reflete e emite, na forma de radiação eletromagnética, principalmente na forma de radiação infravermelha. Já no que diz respeito à energia emitida pelo Sol e produzida na fotosfera, esta é principalmente na forma de radiação visível, IV e ultravioleta.

O balanço energético do planeta baseia-se nestas absorções, emissões e reflexões energéticas. Qualquer alteração destes processos naturais pode representar alterações no equilíbrio térmico. Há compostos que apresentam uma força radiativa (*radiative forcing*) positiva e podem contribuir assim para um aquecimento enquanto outros podem contribuir para um arrefecimento, apresentando desta forma uma força radiativa negativa. Esta força é uma medida da influência que um determinado fator tem em alterar o equilíbrio energético (em W/m^2), sendo também um medidor da importância deste como um potencial mecanismo na mudança climática ou pelo menos no balanço energético. (IPCC, 2014)

Os fatores mais relevantes (Ilustração 2.2.1) nesta mudança (como força negativa ou positiva) são vários gases atmosféricos, a presença de ozono, o efeito de albedo (reflexão da luz), a existência de aerossóis e principalmente, emissões de gases de fontes antropogénicas. Na ilustração da figura 2.2.1 é possível observar a contribuição desta característica de força radiativa segundo várias componentes. Gases de efeito de estufa e componentes antropogénicos representam um grande peso na alteração deste equilíbrio.

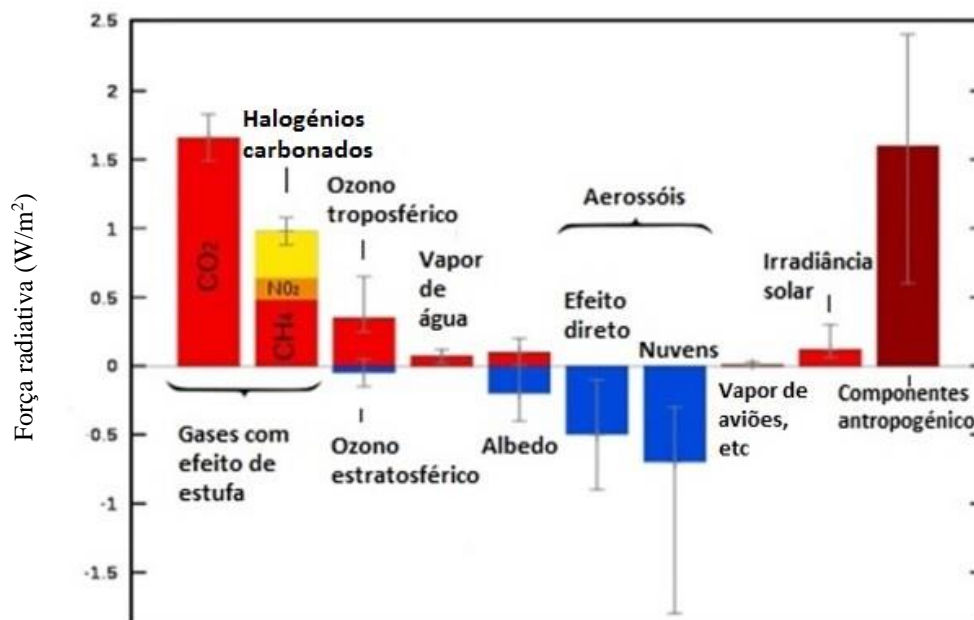


Ilustração 2.2.1 - Componentes representativas de forças radiativas entre o ano de 1750 e 2005. (Piers & Ramaswamy, 2007)

Parte da energia correspondente ao espectro de radiação IV é absorvida pela superfície da Terra mas cerca de um terço desta, é refletida para o espaço. (Limão-Vieira, P., 2003) O aumento da temperatura global é explicado pela retenção desta energia através de moléculas presentes na atmosfera e que são fortes absorvedores de radiação IV e que desta forma, fazem com que a temperatura do planeta se encontre entre 253 K (- 20 °C) e 288 K (15 °C), o que de outra forma sem a sua presença na atmosfera terrestre, apenas um balanço energético simples corresponderia a uma temperatura média na superfície terrestre de -20 °C. Estes gases são conhecidos como isoladores térmicos ou como gases de efeito de estufa. Os gases mais importantes neste processo são aqueles que absorvem na região onde a transmitância da terra é relativamente elevada (janela atmosférica, 700 - 1300 cm^{-1}), absorvendo desta forma parte da radiação que escaparia para o espaço e, reemitindo uma parte significativa para a superfície terrestre. Entre eles encontram-se o dióxido de carbono CO_2 (55 %), o metano CH_4 (15 %), o CCl_2F_2 ou mais conhecido por CFC-12 (21 %), o óxido nitroso N_2O (4 %), o ozono troposférico O_3 (2 %) e outros compostos (3 %). (Nigel Mason, 2001) Gases de efeito de estufa absorvem na gama do IV mas no que se refere à gama do visível essa absorção é muito pequena ou mesmo nula.

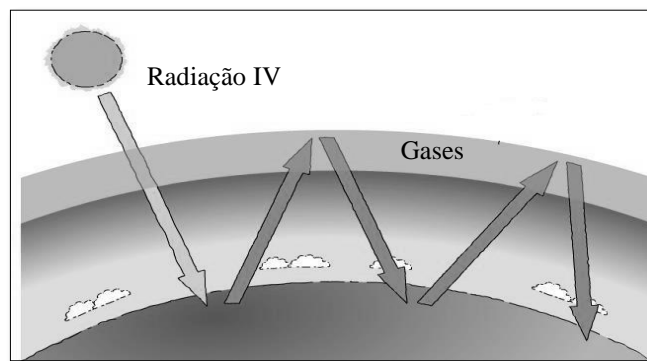


Ilustração 2.2.2 - Representação esquemática do efeito de estufa.

O problema associado a este efeito natural e essencial à vida no planeta Terra é a de que as concentrações destes gases a partir de fontes de emissão antropogénicas têm aumentado para concentrações muito superiores aos valores considerados normais (i.e. onde se observa um desequilíbrio dos processos de balanço radiativo), o que faz com que este efeito aumente e consequentemente da mesma forma, a temperatura aumente, havendo estimativas de que as temperaturas globais subirão entre 1,5 - 4,5 °C até ao final deste século. (Harrison, 2006) O intervalo de comprimentos de onda conhecido como janela atmosférica (700 cm^{-1} - 1300 cm^{-1}) onde a absorção de radiação IV contribui muito para o efeito de estufa e como tal, para o aquecimento da superfície do planeta. O tolueno, C_7H_8 , possui bandas de absorção nesta região,

(Balfourd & Fried, 1994) pelo que é assim um potencial candidato a contribuir para o efeito de estufa.

Gases de efeito de estufa são avaliados segundo um valor que serve para indicar a sua respetiva contribuição para este efeito isto é, o *GWP*, onde este indicador representa um índice que mede a força radiativa causada por uma unidade de massa de um determinado gás emitido, num horizonte de tempo definido (normalmente 100 anos) relativamente a um gás de referência (normalmente o CO_2).

Na Tabela 2.2.1 são apresentados alguns gases de efeito de estufa e os seus respetivos valores de *GWP*, onde segundo dados do IPCC (IPCC, 2015) o tolueno contribui 2,7 vezes mais do que o CO_2 . De acordo com outros autores (Collins *et al.*, 2002), esta contribuição aparece um pouco superior, cerca de 3,3 vezes mais do que o CO_2 . Alguns clorofluorcarbonetos (CFCs) e hidrofluorcarbonetos (HFCs) também apresentam valores bastante elevados de potencial de aquecimento global, *GWP*. Por exemplo o HFC-23 e o CFC-11 apresentam valores de *GWP* de 12000 e 4600, respetivamente. Valores superiores podem ser observados para o hexafluoreto de enxofre (SF_6) que é a molécula que apresenta o maior valor conhecido até ao momento.

Tabela 2.2.1 - Contribuição do indicador de *GWP* do tolueno e de alguns gases.

Gases de efeito de estufa	Tempo de vida	<i>GWP</i> (100 anos)
CO₂	50 - 200 anos (Harrison, 2006)	1
Tolueno	1 dia (Chaudhary & Kumar, 2012) 4,5 anos (Atkinson, 2000) 2,5 dias (Shankar, 2002)	2,7 (IPCC, 2015) 3,3 (Collins <i>et al.</i> , 2002)
Benzeno	1295 horas (Harrison, 2006) 12 dias (Shankar, 2002)	-
Metano	12 anos (Harrison, 2006) 10 anos (Shankar, 2002)	21 (IPCC, 2015) - 23 (Harrison, 2006)
Óxido nitroso (N₂O)	120 anos (Harrison, 2006)	296 (Harrison, 2006) - 310 (IPCC, 2015)
SF₆	3200 anos (Limão-Vieira, P., 2003)	22200 (IPCC, 2015)

2.3. Poluentes atmosféricos

Existem diferentes tipos de poluentes atmosféricos, os primários e os secundários e os de origem natural ou antropogénica, como já referido anteriormente. Há várias classes de poluentes entre eles compostos de enxofre, compostos de azoto, óxidos de carbono (monóxido e dióxido), CFCs, material particulado, e compostos orgânicos voláteis. A seguinte tabela (Tabela 2.3.1) apresenta-os segundo a sua capacidade de interferirem no meio ambiental e o seu respetivo nível de ação.

O tolueno é um poluente pertencente à categoria dos COVs, onde estes se apresentam como precursores de ozono troposférico ou seja, contribuem para a sua formação na troposfera, em condições de elevadas temperaturas (na estação do verão) e concentrações. Além disso, estes compostos também são responsáveis pela formação de precursores de aerossóis orgânicos secundários, AOSs. Estas duas problemáticas serão abordadas no ponto 2.3.1 desta dissertação.

Tabela 2.3.1 - Poluentes atmosféricos, segundo o seu efeito ambiental e nível de ação. (Garcia, 2006).

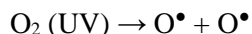
Poluentes	Categoria	Efeitos ambientais	Nível
(PM₁₀), CO, SO₂, NO₂ O₃, Chumbo, benzeno, dioxinas, etc	Nocivos para a saúde	Danos na saúde humana	Local
NH₃, NO_x, SO₂	Acidificantes	Chuvas ácidas	Local e regional
NH₃, NO_x	Contribuem para eutrofização	Deposição de excesso de nutrientes nas águas	Local e regional
COV (e.g. tolueno) NO_x	Precursores do ozono	Formam ozono troposférico	Local e regional
CFCs, halogénios carbonados, outros	Destruidores de ozono estratosférico	Destroem ozono na estratosfera, onde este é necessário	Global
CO₂, CH₄, N₂O, HFC, PFC, SF₆	Efeito de estufa	Aumento da temperatura global (aquecimento)	Global

2.3.1 O ozono e os aerossóis orgânicos secundários

2.3.1.1 O ozono

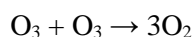
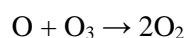
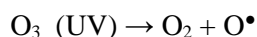
O ozono é um composto presente na atmosfera terrestre em pequenas quantidades (cerca de 0,2 %) mas com uma importância extrema no balanço radiativo da terra. A uma altitude de aproximadamente 30 km (estratosfera) existe uma camada de alta concentração de cerca de 10 km de espessura onde esta molécula apresenta uma função muito importante para a vida na terra, proteger-nos de radiação UV (tipicamente < 290 nm) (Limão-Vieira, P., 2003), proveniente do Sol, o que seria prejudicial e até mesmo letal para a espécie humana e outras formas de vida se esta chegasse à superfície terrestre. Este efeito de filtragem faz com que a radiação UV com poder ionizante seja absorvida na estratosfera. Em condições naturais, o ozono estratosférico é produzido e destruído continuamente por fotólise de tal forma que, a taxa de formação e remoção produz uma camada com uma concentração estável.

A principal reação de formação de ozono dá-se pela combinação do oxigénio molecular (O_2) com o oxigénio atómico (O), em que o segundo é obtido pela quebra da incidência de radiação UV:



Onde M é um átomo ou molécula capaz de absorver o excesso de energia libertado na reação exotérmica de formação de ozono. A fotólise do ozono a altitudes estratosféricas ocorre naturalmente. Verificamos assim, que a estas altitudes o processo de formação e destruição de ozono ocorre de forma continuada. No entanto este balanço pode ser gravemente afetado em especial se estiverem presentes compostos que contenham halogénios, como o Br ou o Cl. Os halogénios reagem facilmente com o ozono, dando origem à formação de óxidos halogenados (e.g. ClO), cuja taxa de formação é várias vezes mais rápida (8 a 10) que o processo normal de formação e fotólise do ozono.

O ozono O_3 é rapidamente foto-dissociado: (Limão-Vieira, P., 2003) (Harrison, 2006)



Ao contrário do ozono a nível estratosférico, o ozono presente na troposfera, em condições acima dos valores considerados normais, apresenta um limiar de alerta europeu. Existe um limiar de informação à população e um limiar de alerta. Pelo relatório da qualidade do ar do ano de 2011 e pelas diretivas adicionais (1999/30/CE, 2000/69/CE e 2002/3/CE), o valor do limiar de informação da população apresenta um valor de $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (médio de 1 hora) e o limiar de alerta à população um valor de $240 \text{g}/\text{m}^3$ (médio de 1 hora), tendo entrado em vigor no ano de 2010. (Garcia, 2006) (Lameiras, 2011)

Este composto apresenta-se nocivo para a saúde humana, em especial em indivíduos com patologias de foro respiratório. Estes valores muitas vezes ultrapassam as normas recomendadas e as concentrações médias encontram-se com níveis cada vez mais elevados. O ozono presente nesta camada atmosférica é formado à custa de outros compostos presentes, fundamentalmente por poluentes atmosféricos como os óxidos de azoto (NO_x) e pelos COVs, razão pela qual é bastante importante a compreensão e o estudo detalhado das características dos mecanismos reacionais em que estas espécies participam.

2.3.1.2 Os aerossóis orgânicos secundários (AOS)

Os AOS apresentam-se como suspensões de partículas sólidas e/ou líquidas (na escala dos μm) dispersas num gás e que são extremamente eficientes na reflexão da radiação. Podem ser designadas de matéria particulada e incluem poeiras, cinzas, fumos e *sprays*. Os aerossóis fazem parte das principais causas de poluição atmosférica, das alterações no balanço radiativo da terra e na visibilidade. Os AOS podem ser produzidos a partir de vários compostos como se ilustra no diagrama da figura 2.3.1., sendo os COVs uma das suas fontes principais. Os aerossóis têm tipicamente um tempo de vida curto na atmosférica terrestre e as consequências associadas à presença destes, podem variar dependendo das variações das emissões associadas. (Harrison, 2006)

As principais fontes de aerossóis carbonosos resultam da queima de biomassa, combustíveis fósseis e oxidação atmosférica de COVs. Os COVs podem ser oxidados para formar os aerossóis mas só os compostos aromáticos o fazem em quantidades significativas.

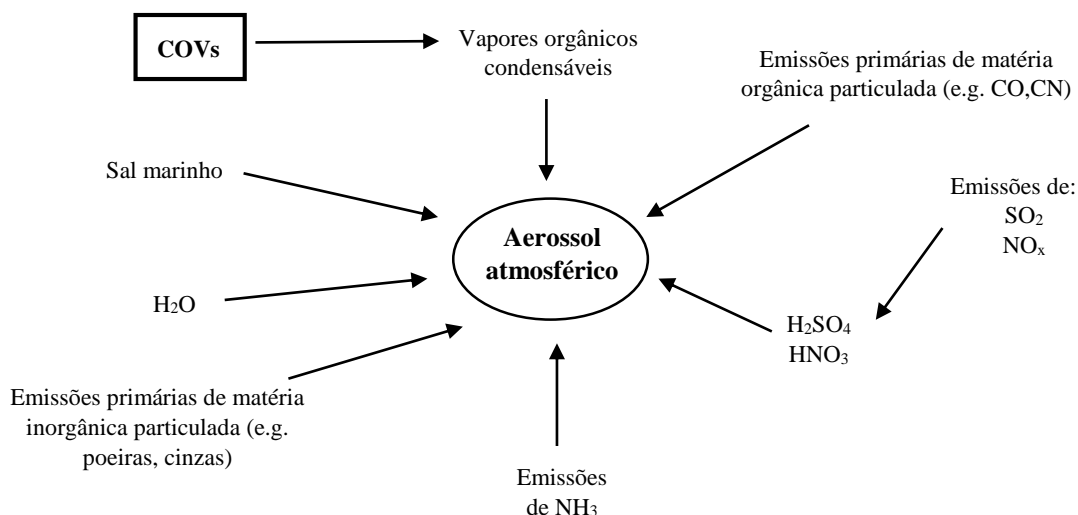


Ilustração 2.3.1 - Formação de aerossóis secundários.

2.3.2 Compostos orgânicos voláteis

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) podem ser classificados como hidrocarbonetos saturados quando são formados por carbono e hidrogénio através de ligações simples (e.g. o metano, etano, butano,...), hidrocarbonetos insaturados quando possuem ligações duplas ou triplas (e.g. etileno, acetileno, ...), alguns álcoois, cetonas, aldeídos, éteres bem como alguns ácidos que contenham átomos de oxigénio. Estes compostos quando ligados entre si por uma cadeia hexagonal formam compostos aromáticos (e.g. benzeno, xileno, tolueno), sendo os hidrocarbonetos aromáticos a maior fração (cerca de 20 %) emitida do total de COVs em zonas urbanas e regionais (Fan *et al.*, 2005) (Suh *et al.*, 2003). Todos os compostos anteriores são designados por COVs - NM (não contêm metano) por não conterem metano na sua constituição, e apresentam tempos de vida atmosféricos curtos, de dias a meses, comparativamente aos que possuem metano que podem atingir tempos de residência na atmosfera terrestre de várias dezenas de anos. (IPCC, 2015)

Os COVs têm como característica principal a sua evaporação à temperatura ambiente e desta forma podem ser facilmente emitidos para a atmosfera, razão pela qual várias regulamentações internacionais acerca das reduções destas emissões têm sido propostas desde o ano de 1979. (Al Momani & Jarrah, 2009) Propõem-se valores-limite relativos a emissões destes compostos por diretivas europeias e estes valores são estabelecidos a nível nacional, o que diferem bastante de país para país. Devido a estas regulamentações, conseguiram-se reduções muito significativas destas emissões nos últimos anos (Tabela 2.3.2.1). As emissões destes compostos podem ser de origem natural ou antropogénica, sendo a última de maior relevância uma vez que, são mais

abundantes em ambientes urbanos. Os COVs mais abundantes são geralmente o tolueno, o benzeno, o dimetilbenzeno (xileno), o etilbenzeno, e o trimetilbenzenos. (Baltaretu *et al.*, 2009).

Relativamente às emissões mundiais destes compostos, estima-se que estas se encontrem em valores da ordem de 60 - 140 milhões de toneladas/ano. O intervalo de valores tão amplo deve-se ao facto de ser referenciado por diferentes autores. Destas emissões, 29 milhões de toneladas/ano são referentes exclusivamente a fontes antropogénicas. (Atkinson, 2000)

Tabela 2.3.2.1 - Emissões de COVs-NM (apenas de fontes antropogénicas) no ano de 1990 e 2002 em alguns países Europeus. (Harrison, 2006)

COVs-NM	Emissões 1990 (Gg/ano)	Emissões 2002 (Gg/ano)
Alemanha	3591	1478
França	2499	1542
Reino Unido	2419	1186
Itália	2041	1467
Espanha	1591	1459

1Gg/ano = 1000 toneladas.

Relativamente a Portugal as emissões de COVs-NM referentes somente a emissões a partir de fontes antropogénicas, para o ano de 2009, foram estimadas em 185,5 Gg. Verifica-se uma tendência decrescente nas emissões destes compostos em cerca de - 41,6 % entre o ano de 1990 e 2009. A diminuição acentuada destas emissões deve-se em grande parte à evolução tecnológica dos veículos rodoviários e à utilização de tintas com menor teor de solventes (Agência Portuguesa do Ambiente, 2015), sendo estas duas das principais fontes de emissões de COVs para a atmosfera terrestre.

Indiscutivelmente, a maior fonte de emissão destes compostos é pela emissão natural da vegetação. A partir de fontes antropogénicas, existem duas principais que se destacam. Uma delas é a partir de veículos a motor devido a qualquer evaporação ou pela combustão incompleta, e a segunda é a partir da queima de biomassa. (F. Dentener, R. Derwent, 2007) As abundâncias detetadas destes compostos estão normalmente concentradas perto das fontes emissoras.

No que diz respeito ao tempo de vida destes compostos na atmosfera terrestre após a sua emissão pelas diversas fontes, é conhecido que na troposfera, os COVs-NM são submetidos a processos de fotólise em comprimentos de onda superiores a 290 nm (o que não se verifica com o tolueno, que ocorre numa faixa de comprimentos de onda de 180 a 280 nm) e que também reagem com radicais OH^\bullet , nitratos (NO_3) ou ozono (O_3) e em determinados momentos e localizações com átomos de Cl (Olariu, 2001). Comprimentos de onda inferiores a 290 nm são absorvidos pelo oxigénio molecular e pelo ozono (O_2 e O_3) pelo que a fotólise do tolueno em comprimentos de onda inferiores, apenas se encontra a altitudes elevadas (tipicamente acima de 20 km).

Estima-se que cerca de mais de 40 % dos hidrocarbonetos aromáticos, i.e. o tolueno, são os responsáveis pela formação do ozono troposférico. (Olariu, 2001) nomeadamente no norte da Europa. (Hamilton *et al.*, 2005)

No capítulo 3 será feita uma breve revisão bibliográfica acerca da relevância do COV estudado neste trabalho, o tolueno, em termos da sua produção, fontes emissoras, efeitos na saúde, quantidades emitidas e suas aplicações industriais.

3. O TOLUENO

O tolueno (Ilustração 3.1) é um composto orgânico volátil e alegadamente o hidrocarboneto aromático mais abundante na atmosfera terrestre, (Fan *et al.*, 2005) (Hamilton *et al.*, 2005) nomeadamente no que diz respeito a altitudes baixas, i.e. troposfera, (WHO., 2000) fazendo deste, um dos compostos mais importantes no que se refere a processos de foto-oxidação.

O tolueno apresenta-se como um líquido transparente e límpido, com um odor aromático bastante característico e idêntico ao do benzeno (C_6H_6) e no qual, é possível sentir-se o seu odor quando atinge concentrações na ordem de 8 ppm no ar, e de se sentir o seu sabor em água em concentrações na ordem de 0,04 - 1 ppm. (Dorsey *et al.*, 2000) (Drive, 2005) É um composto volátil o que significa que em condições PTN (pressão e temperatura normais) apresenta uma elevada tensão de vapor (52,6 mTorr), e quando libertado no meio ambiente evapora rapidamente, entrando diretamente na atmosfera terrestre. É um composto inflamável, explosivo, (Beauregard D., 1994) e não corrosivo, não reagindo com ácidos nem com bases diluídas. Apresenta baixa solubilidade em água mas com alguns solventes orgânicos esta é superior.

O tolueno é um composto tóxico de tal modo que, apresenta várias consequências nocivas para a saúde de seres humanos e de animais aquando é absorvido pelo organismo, as quais são brevemente descritas abaixo.

De uma forma natural, o tolueno pode ser encontrado e obtido em alcatrão de carvão, em petróleo bruto (normalmente menos de 1 %) e numa vasta gama de produtos petrolíferos (Leusch *et al.*, 2010). Existe na forma natural numa planta tropical conhecida como árvore ou bálsamo de *Tolú*, tendo esta árvore várias utilizações industriais (Dorsey *et al.*, 2000) como por exemplo em produtos farmacêuticos e perfumes. O tolueno é um composto químico com várias aplicações industriais, o que desta forma faz com que seja um produto produzido em grandes quantidades. De uma forma purificada, o tolueno contém normalmente menos de 0,01 % de benzeno mas o de grau industrial pode possuir até cerca de 25 % na sua constituição. (Beauregard D., 1994)

É um dos compostos aromáticos mais abundantes no ar urbano, correspondendo a cerca de 6 % dos hidrocarbonetos observados (apenas relativamente aos COVs-NM). A sua dispersão na atmosfera terrestre é largamente dependente das condições meteorológicas e de efeitos de reatividade química, i.e. reações com outros compostos. O principal mecanismo da degradação do tolueno neste contexto é com o radical OH^\bullet podendo apresentar um tempo de residência na atmosfera terrestre muito variável, podendo variar de dias (na estação de verão) a meses (na

estação de inverno). (WHO., 2000). Relativamente à sua decomposição por fotólise, o tempo de vida pode variar de apenas algumas horas (altas altitudes) a vários dias (baixas altitudes).

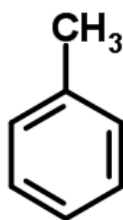


Ilustração 3.1 - Representação da estrutura molecular do tolueno (C₇H₈).

Algumas propriedades químicas e físicas do tolueno são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Propriedades químicas e físicas do tolueno. (Adaptado de (Beauregard D., 1994))

Características	Valores
Outras designações	Metilbenzeno / toluol / fenilmetano / metilbenzol
Fórmula molecular	C ₇ H ₈ ou C ₆ H ₅ CH ₃
Peso molecular (g)	92,14
Ponto de fusão (°C)	- 95 a - 94,5
Ponto de ebulição (760 mm Hg) (°C)	110,63
Densidade (g/cm³)	
- a 25 °C	0,8623
- a 20 °C	0,8667
Estado físico (condições ambiente)	
- Cor	Transparente
- Odor	Aromático característico

Continuação da Tabela 3.1

Características	Valores
Solubilidade: - Em água a 20 °C (g/L) - Solventes orgânicos	0,535 (baixa) (WHO, 2000) Miscível com álcool absoluto, éter, clorofórmio e solúvel em acetona
Temperatura de autoignição (°C) <i>(Flashpoint)</i>	480 4,4 (sistema fechado) 16 (sistema aberto)
Fator de conversão (a 20 °C)	1 ppm = 3,824 mg/m ³

3.1. Produção de tolueno

Apesar de o tolueno existir de uma forma natural nas duas fontes referidas anteriormente, a sua predominância nestas representa apenas uma pequena fração, o que faz com que o tolueno seja um composto predominantemente produzido por via industrial. A sua produção pode ser efetuada por processos de refinação como por exemplo hidrotreatamento, hidrogenação secundária (pirólise da gasolina), pela própria recuperação e através da reforma catalítica, sendo este último método o mais utilizado, com uma grande fração de produção.

O tolueno apresenta um elevado volume de produção e tem um uso muito extensivo estando a produção mundial estimada em cerca de 10 milhões de toneladas por ano. (WHO., 2000) Um outro autor de um estudo mais recente indica que, a estimativa deste valor se centra em 5-10 milhões de toneladas/ano, valor relativamente inferior (Leusch *et al.*, 2010) pelo que pode ser explicado pela diminuição do uso deste composto tanto em gasolinas como em solventes para a produção de outros produtos. O principal país produtor de tolueno são os EUA, apresentando uma produção de 3 milhões de toneladas/ano, de acordo com os dados disponíveis em 1994. (WHO, 2000).

A maior fração da sua produção é sob a forma de uma mistura de tolueno com outros dois compostos, o benzeno e o xileno, conhecidos como os BTX (Benzeno, Tolueno e Xileno) (Dorsey *et al.*, 2000) Os BTX são uma mistura muito utilizada e que é adicionada à gasolina (e outros combustíveis com motores que utilizem o ciclo de *Otto*) de forma a atingir os índices de octanagem selecionados no combustível, funcionando como um antidetonante, ou seja, aditivo que ao ser adicionado ao combustível utilizado num motor de combustão interno tem a função de

evitar que a combustão se realize no período de compressão. (Greenberg, 1997). As produções mundiais de benzeno e xilenos são relativamente superiores às de tolueno, apresentando valores de 8-10 e 10-15 milhões de toneladas/ano, respetivamente. (Leusch et al., 2010)

3.2. Emissões de tolueno

No que diz respeito às emissões de tolueno para a atmosfera terrestre, as principais fontes a partir das quais este composto pode ser emitido e, as quais são destacadas nesta dissertação, são as de origem antropogénica e, são relativas a emissões associadas à evaporação de combustíveis fósseis, (Sinha *et al.*, 2006) nomeadamente de gasolina (contêm cerca de 8 %), (Greenberg, 1997) (Hamilton *et al.*, 2005) pelo processo de combustão interno de motores de veículos e de escapes de aeronaves. Relativamente ao processo de combustão interno sabe-se que, quanto mais incompleta for tal combustão, maior será a quantidade de emissões libertadas, não só de tolueno mas de um modo geral de COVs. As emissões de tolueno por via aérea estão também bastante associadas à queima de biocombustíveis, i.e. biomassa. No entanto, encontram-se em menores quantidades quando comparadas com emissões a partir de combustíveis fósseis (Sinha *et al.*, 2006) Estimativas a nível global das quantidades destas duas formas de emissão e uma análise detalhada destas são apresentados nas duas tabelas seguintes.

Tabela 3.2.1 - Estimativas das quantidades emitidas (kg carbono/ano) de tolueno através de combustíveis fósseis e de biomassa. (F. Dentener, R. Derwent, 2007)

Fonte emissora	Emissões de tolueno (kg carbono/ano)	Emissões de benzeno (kg carbono/ano)
Combustíveis fósseis	$13,7 \times 10^9$	$4,6 \times 10^9$
Biomassa (queima)	$1,8 \times 10^9$	$2,8 \times 10^9$

Tabela 3.2.2 - Análise detalhada das emissões de VOCs (F. Dentener, R. Derwent, 2007)

	Via industrial		Queima de biomassa	
	% (peso)	#C	% (peso)	#C
Tolueno (C₇H₈)	4,9	7,0	4,1	7,0
Benzeno (C₆H₆)	3,0	6,0	9,5	6,0

- átomos de carbono

Outras formas de emissões de tolueno no entanto, encontradas em concentrações inferiores, podem resultar de perdas de gasolina em atividades em que o seu uso esteja presente assim como, pelo vazamento de produtos químicos, pelo fumo de cigarros (Beauregard D., 1994) e pelo tratamento de resíduos como por exemplo a incineração.

O tolueno pode também ser emitido a partir de fontes naturais, pelo que esse processo resultará na emissão de gases de vulcões ou de fumos de incêndios florestais. Outras formas de emissões podem provir de águas superficiais e subterrâneas que contenham a presença de tolueno, em locais contaminados ou em imediações de depósitos naturais de petróleo, em carvão e gás, em águas de efluentes industriais relacionados com derrames de petróleo e de produtos petrolíferos assim como, nas proximidades de todos estes locais referidos. (Leusch *et al.*, 2010)

As concentrações de tolueno na troposfera, geralmente, estão diretamente dependentes do local de análise, sendo estas sempre dominantes nas proximidades das fontes emissoras. As emissões são extremamente abundantes em áreas urbanas e ambientes industrializados e principalmente, onde o nível de tráfego automóvel se apresente elevado, comparativamente ao de zonas rurais. Taxas bastantes semelhantes são encontradas para o benzeno (White *et al.*, 2008), no entanto de uma forma geral, as de tolueno são em concentrações superiores.

O tolueno é também muito utilizado como um solvente em vários processos industriais, na produção de alguns produtos e, pelo uso de produtos e materiais que o apresentem na sua constituição, sendo que estes se apresentam também como potenciais emissores deste COV.

Na Tabela 3.2.3. é apresentado um resumo das várias aplicações do tolueno e que desta forma, se apresentam como fontes potencialmente emissoras.

Tabela 3.2.3. - Produtos e aplicações que contêm tolueno.

(Harrison, 2006) (Beauregard D., 1994)(Greenberg, 1997)(Greenberg, 1997)(Leusch et al., 2010) (Trost, Stutz, & Platt, 1997) (Yamaguchi, Kidachi, & Ryoyama, n.d.)

Usos e fontes emissoras de tolueno
<ul style="list-style-type: none">• Mistura em gasolina;• Solventes para tintas, diluentes, vernizes, tintas, revestimentos, adesivos, resinas e tintas para impressão; Produtos farmacêuticos e cosméticos como por exemplo lacas e produtos domésticos;• Material de partida na síntese de vários produtos: benzeno, tolueno diisocianato, ácido benzoico, outros;• Fumo de cigarros,• Indústrias químicas, produtos químicos domésticos,• Incineração de resíduos e compostagem

No que se refere a ambientes internos, as principais fontes de emissões de tolueno são a partir de tintas, diluentes e fumo de cigarros, sendo esta última uma das maiores fontes de exposição humana ao tolueno. A concentração em ambientes internos pode ser muitas vezes superior ao de ambientes externos pelo facto de que, ser fumador, representar uma fonte dominante de exposição a este composto. (Greenberg, 1997)

As concentrações médias de tolueno na atmosfera terrestre variam em cerca de 50 ppt em ambientes rurais e 10 ppb ou valores superiores em centros urbanos. (Hamilton *et al.*, 2005) No entanto, outros autores citam valores muito inferiores ou superiores, sendo estes muito díspares consoante se trate de países industrializados ou não, e de zonas rurais ou urbanas. Cerca de 86 % de todo o tolueno produzido é posteriormente libertado para a biosfera. (Beauregard D., 1994)

Na Tabela 3.2.4. estão apresentadas concentrações de tolueno na baixa atmosfera terrestre em várias localizações e onde é possível observar grandes discrepâncias como já mencionado, dependendo do local de análise. Os valores encontrados podem ser muito baixos e menores do que 1 ppb, e atingirem valores de 350 ppb em zonas de tráfego ou até mesmo concentrações muito elevadas de 2400 ppb, encontradas em bombas de gasolina.

Tabela 3.2.4. - Concentrações de tolueno de vários estudos em diferentes localizações. (Greenberg, 1997),

Localização	Intervalo	Concentração
EUA (em 8 áreas metropolitanas)	24h	30 - 234 ppb
EUA (em 14 locais urbanos)	24h	4,5 ppb (média)
12 Cidades dos EUA		4 - 65 ppb (1997)
Canadá (locais urbanos)	24h	0,9-11,7 ppb
Residências	-	11 ppb (média)
Fumo de cigarros comuns no mercado (sem filtro)	-	26,32 - 52,63 ppb
Áreas urbanas e suburbanas	-	1,3 - 6,6 ppb
Áreas com grande densidade de tráfego		350 ppb
Em bombas de gasolina		2400 ppb
Bruxelas - médias do ano de 1995 (maio, junho, julho), 1996 (dez), 1997 (Jan, Agosto, Nov)		4,4 - 6,6 ppb Máximo: 100 ppb
Portugal (relatórios DGA) - Alfragide		
Ano de 1998		0,03 - 79,7 ppb
Ano de 2000 (Médias mensais)		1,14 - 5,58 ppb
Ano de 2008 (média)		7,9 ppb
Ano de 2009 (médias mensais)		0,39 - 1,82 ppb
Ano de 2012 (médias mensais)		0,07 - 1,32 ppb

(Nota: À temperatura ambiente e pressão atmosférica, 1 ppb de tolueno é equivalente a 3,8 µg/m³)

Relativamente a Portugal, no que diz respeito aos dados apresentados pelos relatórios referidos e apresentados na tabela anterior, estes não se encontram com muitas variâncias nas concentrações

do ar medido em vários anos (1998, 2000, 2002 e 2009), sendo os valores mínimos inferiores a 0,026 ppb e o máximo de 79,8 ppb no ano de 1998.

No ano de 2011 o máximo observado foi de 4,37 ppb. É possível observar que as médias têm baixado ao longo dos anos. Em 1998 as médias mensais foram de 1,6 - 6,68 ppb, em 2000 de 1,13 - 5,58 ppb, em 2009 estas médias não atingiram sequer os 2 ppm e em 2012 não chegaram sequer a 0,40 ppb. Segundo este relatório, verificou-se que, as concentrações das emissões dos compostos analisados (entre eles o tolueno), se encontram em valores esperados para um meio urbano de fundo. (Agência Portuguesa do Ambiente, 2015)

As variações das concentrações de tolueno durante o dia podem ser explicados pela presença dos efeitos combinados das emissões, transporte e remoção química. Neste estudo, dois picos elevados de valores de emissões foram identificados pelo que tal se observou em dois momentos do dia, pelas 8 h e 18 h, o que corresponde a períodos de tráfego intenso. Os valores das medições relativas ao pico das 8 h (manhã) são superiores provavelmente devido aos efeitos combinados; a fotoquímica durante a manhã é inferior comparativamente ao período da tarde, sendo a degradação de tolueno menor neste período do dia.

Estima-se que $9,8 \times 10^{12}$ kg / ano de tolueno são emitidas para a atmosfera terrestre onde, este valor apenas reflete as emissões provenientes de fontes industriais. No entanto, a verdade é que, é extremamente difícil estimar as emissões numa base de país a país devido à utilização total e à distribuição das fontes variarem amplamente. (Collins *et al.*, 2002)

Em 1978, as emissões relativas ao tolueno provenientes apenas de gasolina foram estimadas em cerca de $7,5 \times 10^8$ kg em que 7×10^8 destas dizem respeito exclusivamente a emissões através de escapes de veículos automóveis. O total das fontes não associadas à utilização e/ou consumo de gasolina foi de $4,1 \times 10^8$ kg, no mesmo ano. (Pereira A., 2005)

Atualmente, existem normas europeias e nacionais que impõem limitações das emissões de COVs, o que não acontece para o tolueno isolado. Ainda assim, a organização mundial de saúde apresenta um valor guia da qualidade do ar em termos de saúde pública para este composto (Tabela 3.2.5).

Existem no entanto, valores-limite para as emissões de benzeno possivelmente por ser um composto potencialmente cancerígeno, e que foram propostos pela Diretiva do Conselho de 1 de Dezembro de 1998 ($5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ referido a períodos anuais) o que tem sido cumprido para este poluente. Interessante referir que, os valores medidos têm registado decréscimos segundo os relatórios gerais do ambiente.

Tabela 3.2.5. - Legislação do valor guia da qualidade do ar para a proteção da saúde segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS) para o tolueno. (Agência Portuguesa do Ambiente, 2015)

Tolueno	Média de 1 semana	Média de 30 minutos
Valor guia para a proteção da saúde pela OMS	68,4 ppb	263,2 ppb

3.3. Efeitos na saúde - Consequências de exposição

O tolueno é um composto químico que apresenta um nível de sensibilidade diferente tanto em seres humanos como em animais podendo dar origem a diversas consequências nocivas na saúde, face à sua toxicidade. Tais efeitos podem ir de nulos até à morte, o que depende sempre da concentração de tolueno à qual se é exposto, da forma como se é exposto e como este entra no organismo, da duração de exposição, de fatores genéticos, da idade, de condições de saúde, da situação sócio-económica, do estado nutricional e de fatores ambientais. (Win-Shwe & Fujimaki, 2010) Alguns autores sugerem que a exposição ao tolueno pode estar relacionada com efeito cancerígeno, no entanto outros, (Chaudhary & Kumar, 2012) (Greenberg, 1997) (Leusch et al., 2010), inclusive a organização mundial de saúde, afirmam que não há estudos suficientes que demonstrem uma correlação entre a exposição e o potencial cancerígeno deste composto. (WHO, 2000) No que diz respeito ao benzeno, é bastante conhecido por apresentar características que podem potenciar o desenvolvimento de patologias carcinogénicas.

A principal forma do tolueno entrar no organismo de um ser vivo é através da inspiração/inalação, no entanto ocorre também pela absorção gastrointestinal através da ingestão (por exemplo de água e alimentos) ou absorvido pela pele através do contacto com produtos que o contêm na sua constituição (ou composição), ocorrendo esta última de uma forma mais lenta. A percentagem média de tolueno retida pelo corpo após a inalação é estimada em valores de cerca de 36 - 85 %. (WHO, 2000)

Normalmente 12 h após a assimilação, o tolueno já foi removido do organismo, principalmente porque o organismo humano transforma o tolueno em produtos menos nocivos, sendo o produto maioritário o ácido hipúrico, o qual é excretado pelo trato urinário. (Dorsey *et al.*, 2000) Em menor quantidade do que o anterior há formação de *o,p*-cresol (produto formado também pela oxidação do tolueno pelo OH• na atmosfera terrestre) e numa série de outros produtos menos significativos, i.e. que não se apresentam relevantes no contexto do organismo humano e que deste modo não são nocivos.

A exposição ao tolueno contribui numa pequena quantidade quando esta diz respeito à ingestão diária de água, quando se compara com o ar inspirado ou com a ingestão de alimentos. (Leusch *et al.*, 2010)

Vários efeitos nocivos estão associados e tomemos como exemplo os principais e que foram identificados em seres humanos. Tais efeitos encontram-se maioritariamente associados a danos no sistema nervoso central uma vez que, é o órgão alvo para a toxicidade do tolueno. O sistema gastrointestinal apresenta-se também com bastante importância neste contexto. Após atravessar a barreira do sangue-cérebro o tolueno produz efeitos idênticos ao de compostos sedativos-hipnóticos tais como álcool ou benzodiazepinas. (Win-Shwe & Fujimaki, 2010) Neste campo o tolueno afeta o sistema nervoso central através de efeitos neurotóxicos e imunotóxicos e que têm sido extensivamente estudados. No entanto, os mecanismos subjacentes aos efeitos não têm sido claramente elucidados e são portanto ainda motivo de discussão e debate científico.

O tolueno ao afetar o sistema nervoso central, contribui para vários efeitos que podem ser observados. Na Tabela 3.3.1 estão apresentados e resumidos os efeitos mais comuns referentes aos diversos tipos de exposição ao tolueno.

Tabela 3.3.1 - Tabela resumo de efeitos prejudiciais do tolueno na saúde. (Dorsey *et al.*, 2000) (Win-Shwe & Fujimaki, 2010) (Yamaguchi *et al.*, n.d.)

Efeitos nocivos na saúde humana
<ul style="list-style-type: none">• Disfunção sistema nervoso central (distúrbios neurológico);• Dores de cabeça, sonolência, cansaço, confusão, fraqueza, perda de memória, náuseas, perda de apetite, tonturas, fadiga, inconsciência;• Problemas com a fala, visão e audição;• Perda do controlo muscular, perda de memória e falta de equilíbrio;• Diminuição geral da capacidade mental;• Problemas em órgãos como rins, fígado e pulmões, em algumas situações específicas;• Arritmias cardíacas, depressão e perda de volume do cérebro (em usuários crónicos); morte.

3.4. Aplicações na indústria

São várias as aplicações do tolueno na indústria tais como na do couro (Beauregard D., 1994), na indústria de solventes para a produção de produtos tais como tintas, adesivos, produtos de limpeza, detergentes, pesticidas, fármacos, fragâncias sintéticas, entre outros. O tolueno é considerado um bom solvente ou seja, é eficiente em dissolver outras substâncias e, 5 % da sua

utilidade é usada para este fim. (Ilustração 3.4.1) Na produção de alguns produtos tais como benzeno, diisocinato de tolueno, trinitrotolueno, ácido benzoico e cloreto de benzilo, dando ênfase aos dois primeiros pela sua maior relevância, particularmente o benzeno em que 50 % do uso de tolueno diz respeito a esta finalidade. Como também já foi referido, o tolueno é muito usado na indústria dos combustíveis como na gasolina, com 34 % da fração de utilização. Um outro uso deste composto é na produção de polímeros utilizados para produzir *nylon*, plásticos, garrafas de refrigerantes, produtos cosméticos para unhas e na síntese de produtos químicos orgânicos. (Environmental Protection Agency, 2015)

O tolueno encontra-se presente numa variedade de produtos domésticos e em média com uma concentração de 12 % na sua constituição. (WHO, 2000)

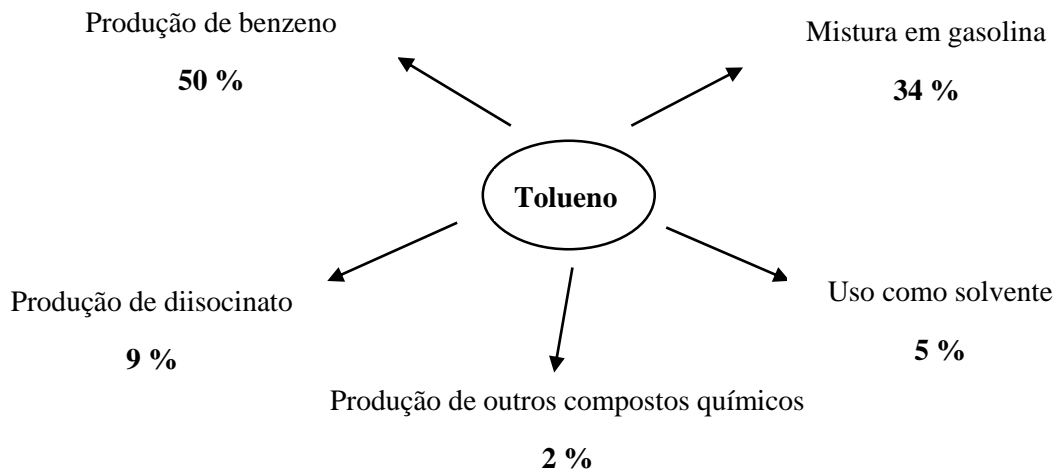


Ilustração 3.4.1 - Utilização do tolueno como composto primário. (Beauregard D., 1994)

4. MECANISMOS DE DECOMPOSIÇÃO DO TOLUENO POR REAÇÕES QUÍMICAS NA ATMOSFERA TERRESTRE

Os mecanismos reacionais de COVs com outros constituintes presentes na atmosfera terrestre representam uma área de estudos científicos bastante vasta e complexa, razão pela qual será abordada nesta dissertação de uma forma muito breve. Tal é relevante, uma vez que estes mecanismos se apresentam como eficiente na remoção (ou degradação) de COVs.

A grande quantidade de dados experimentais relativos ao comportamento destes compostos na atmosfera terrestre tem sido obtida a partir de estudos laboratoriais do ar, ao longo das últimas três décadas por várias técnicas analíticas como por exemplo GC-FID (*Gas Chromatography-Flame Ionization Detector*), HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*), espectroscopia de absorção ótica diferencial e FTIR (*Fourier Transform InfraRed*). Atualmente há um entendimento com diferentes níveis de precisão acerca dos processos químicos destes mecanismos reacionais na atmosfera terrestre no que diz respeito às várias classes de COVs, emitidos na troposfera. Enquanto a cinética química e os mecanismos reacionais com grande parte dos COVs ao reagirem com o radical OH^\bullet , NO_3^\bullet e com o O_3 numa primeira fase são bem compreendidos, os mecanismos das reações subsequentes representam investigações ainda com muitas limitações. Tal deve-se exclusivamente ao facto de estas reações ainda não terem sido devidamente estudadas uma vez que envolvem certamente a presença de outros compostos e/ou radicais com mecanismos reacionais muito próprios. Acresce ainda que estas reações são dependentes da temperatura, pelo que um estudo exaustivo em função desta requer tempo e diferentes fontes laboratoriais para validarem esses estudos.

As reações fotoquímicas de COVs e em particular de compostos aromáticos, como é o caso do tolueno, encontram-se ainda pouco estudadas em detalhe devido à variedade e à complexidade das reações envolvidas. Contudo observamos que ainda persistem alguns mecanismos muito especulativos para estas moléculas. (Baltaretu *et al.*, 2009) Um desses mecanismos está relacionado com o balanço de carbono nestas reações, pelo que tal aferição ainda é extremamente difícil de prever. Vários estudos (Andino *et al.*, 1996) (Suh *et al.*, 2003) reportam menos de 50 % de carbono nos produtos finais obtidos, relativamente aos átomos de carbono que reagem, o que corrobora o que foi dito anteriormente.

Assim, para melhorar a compreensão destas reações é necessário que haja um avanço nos estudos científicos para que se consigam identificar os produtos finais das reações e como tal, os mecanismos químicos da degradação troposférica destes compostos.

A razão para tais entendimentos foca-se principalmente no facto de quando um COV reage com estes compostos presentes na atmosfera terrestre, os produtos formados possam contribuir potencialmente para a formação tanto de ozono troposférico, como de aerossóis orgânicos secundários AOS. (Fan *et al.*, 2005). Estes dois produtos produzem efeitos bastante prejudiciais na saúde humana, na visibilidade e nas alterações climáticas como mencionado previamente. No que se refere à formação destes precursores de AOS, encontrámos vários estudos, onde ainda não foi possível chegar a um consenso generalizado quanto ao número de ciclos de oxidação necessários para a sua produção. (Baltaretu *et al.*, 2009).

Estas reações funcionam não só como uma fonte de produção de ozono e de AOS mas também por exemplo de metano CH₄, pelo que as emissões de COVs devem ser considerados responsáveis por acumuladores de gases radiativamente ativos. (Collins *et al.*, 2002)

No que se refere à degradação de COVs na atmosfera terrestre é conhecido que, a oxidação por radicais OH[•] (produto proveniente da decomposição de H₂O) apresenta o principal processo de remoção destes compostos na troposfera. Outras formas de remoção de COVs na atmosfera mas, de uma forma menos significativa (além do processo de fotólise), são através de reações com radicais de nitrato (NO_x) e átomos halogenados (Collins *et al.*, 2002), como o cloro (Cl[•]) (Cai, Ziemba, & Griffin, 2008) que é emitido para a atmosfera terrestre principalmente através de ácido clorídrico (HCl) de vulcões, de CFCs, halogénios carbonados de extintores, refrigerantes, propelentes e alguns solventes como o tetracloreto de carbono. (Após as medidas do protocolo de Montreal os CFCs foram totalmente banidos mas ainda permanecem na atmosfera terrestre em face dos vários anos em que foram emitidos bem como dos seus elevados tempos de residência.) Muitos gases industriais que contêm halogénios são estáveis à luz visível mas dissociados na presença de luz UV, havendo a libertação de halogénios e posterior formação destes radicais livres.

Cada um dos radicais referidos tem uma maior tendência para reagir com os COVs em determinadas partes do dia. Sabe-se que OH[•] e Cl[•] têm maior probabilidade de reagir durante o dia, ao passo que o NO₃ no início da noite e o O₃ reage preferencialmente durante a noite.

O tolueno por sua vez incluído neste grupo reage principalmente com o radical OH[•], no entanto reage também com os outros compostos referidos anteriormente. A literatura apresenta, à temperatura ambiente, o tempo de vida do tolueno em reações com o radical OH[•] de cerca de 1,9 dias, com o NO₃ de 1,9 anos e com o O₃ superior a 4,5 anos. (Atkinson, 2000) Como se pode verificar as reações com o OH[•] são muito mais rápidas quando comparadas com as outras mencionadas. Um outro autor determinou que a constante de reação do tolueno com o radical OH[•], também à temperatura ambiente, é de cerca de $5,96 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$, e que no caso do monóxido de azoto (NO) é de $6,8 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$. (Trost *et al.*, 1997)

Observamos claramente que a reação com radicais OH^\bullet é mais rápida, pelo que este radical contribuirá certamente para remover mais eficientemente o tolueno do que os radicais NO . Relativamente aos átomos de cloro, verificou-se que a formação de aerossóis orgânicos secundários pela oxidação do tolueno por estes foi descrita com uma constante de velocidade (k) de $6,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecúlas}^{-1}\text{s}^{-1}$, mostrando-se bastante relevante o que se pode concluir que possa ser um mecanismo tão importante como a oxidação por radicais OH^\bullet em determinadas áreas costeiras ou industrializadas. (Cai *et al.*, 2008)

Os mecanismos reacionais do tolueno ou de qualquer COV com outros compostos presentes na atmosfera terrestre podem ser classificados de primários ou secundários. Um mecanismo primário refere-se a uma oxidação iniciada por um ataque de um radical, e um mecanismo secundário refere-se a uma oxidação iniciada por um ataque ao produto de uma reação de oxidação primária.

No que diz respeito ao ataque inicial do radical OH^\bullet a um anel aromático, como o caso do tolueno, pode ocorrer principalmente por dois mecanismos (Baltaretu *et al.*, 2009). Um deles é pela captação de um próton (H) do grupo metilo e o outro pela adição do OH^\bullet ao anel aromático, sendo o segundo mecanismo o predominante, o qual acontece cerca de 90 % das vezes. (Andino *et al.*, 1996) Este produto maioritário é designado de cresol e é um produto identificado em todos os estudos pesquisados na literatura, apresentando as maiores taxas de formação. A ilustração abaixo representa esquematicamente a primeira via reacional do tolueno com o radical OH^\bullet .

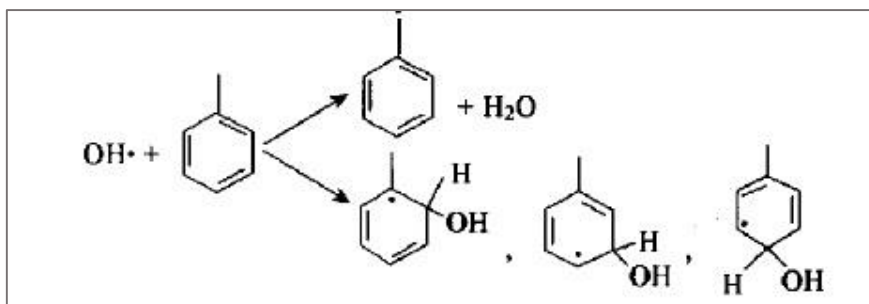


Ilustração 4.1 - Primeira via reacional de tolueno com o OH^\bullet (Hao *et al.*, 2006)

Desta forma, a via reacional anterior parece óbvia e os diferentes autores parecem concordar entre si, não havendo incertezas nestes dois caminhos reacionais de oxidação primária mas sim em que quantidades este produto se forma. O motivo da maior discordância resulta no facto de muitos autores sugerirem reações do cresol (aducto) tolueno-OH com o oxigénio ou com o NO se estes compostos se encontrarem em elevadas concentrações, nomeadamente em processos de formação

de aldeídos. No entanto como esta via já se formou apenas com cerca de 10 % (abstração de H da reação da via 1), os produtos formados aqui encontram-se numa concentração pequena.

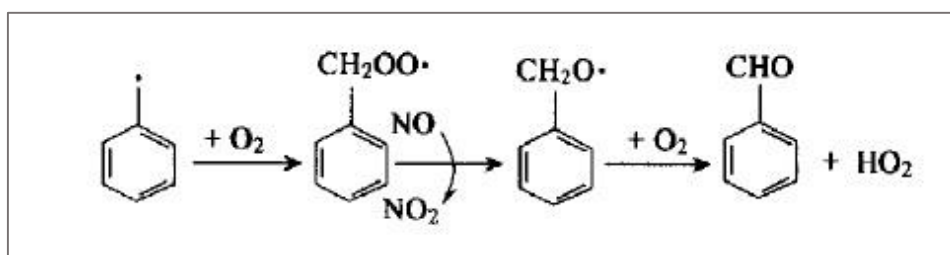


Ilustração 4.2 - Segunda via reacional do tolueno com o OH• (Hao *et al.*, 2006)

Há uma variedade de reações subsequentes e um conjunto de produtos formados que não vão ser mencionados neste trabalho, uma vez que esses mecanismos ainda não foram estudados totalmente, além de que tal abordagem se encontrar completamente fora do âmbito desta dissertação. Identificaram-se numerosas vias de reação, em que as reações iniciais com o radical OH• se encontram razoavelmente bem compreendidas, contudo reações subsequentes levando a produtos oxidados multifuncionais permanecem todavia desconhecidas. Embora a reação do tolueno com o radical OH• tenha sido extensivamente estudada, estes estudos encontram-se ainda longe de estar terminados e desta forma devidamente compreendidos. (Hamilton *et al.*, 2005)

Há uma imensa variedade de produtos formados (um dos estudos sugere a identificação de mais de 70 produtos (Hamilton *et al.*, 2005)) e alguns destes vão ser apresentados mais à frente. Existem produtos bem identificados e com taxas elevadas de formação, o que se mostrou coerente na análise de várias referências bibliográficas. Os produtos e as taxas de formação além de serem difíceis de identificar, vão depender dos compostos presentes na atmosfera terrestre e que podem estar envolvidas nestas reações, além dos radicais referidos, das suas concentrações, da altitude a que ocorrem tais mecanismos, da temperatura, dos coeficientes de velocidades das reações, entre outros parâmetros.

Os rendimentos dos produtos e os produtos identificados variam muito entre estudos devido à sensibilidade dos métodos analíticos utilizados e à instabilidade dos compostos, o que se deve à elevada reatividade (exemplo cresóis). (Klotz *et al.*, 1998) No entanto, como já referido anteriormente, há a tendência para a formação de cresóis e metil-cateóis como produtos de

degradação que posteriormente podem formar compostos nitro e nitratos pelo sequestro de NOx (NO e NO₂) da participação ativa na formação de smog atmosférico. (Whitten *et al.*, 2010)

De seguida apresentamos alguns dos produtos que foram maioritariamente identificados por vários autores na análise dos estudos científicos usadas na pesquisa bibliográfica desta dissertação.

Cresóis (o-,m-,p-)

É o caso predominante (reação de adição), o radical hidroxilo pode ligar-se ao anel em três posições, *orto*, *meta* e *para*. Sendo a posição *orto* preferencial devido a ser energeticamente favorável, (Whitten *et al.*, 2010) forma-se um produto designado de cresol.

O cresol (*o-,m-,p-*) é descrito como o produto da reação do tolueno com o radical OH• em 15 % - 42 % dos produtos obtidos. Por exemplo de 28,1 % por (Baltaretu *et al.*, 2009). *Orto* → *meta* → *para* é a abundância relativa. O *orto*-cresol é responsável por 80 % dos cresóis formados quando o tolueno reage com radical OH•. (Olariu, 2001) visto que é a molécula com menor energia e desta forma, a mais estável quimicamente.

Posteriormente num passo racional, o aducto tolueno-OH reage predominantemente com o O₂ em condições atmosféricas num processo ainda mais lento do que comparativamente à reação com NO₂ (Klotz *et al.*, 1998)

Benzaldeído

Existe a possibilidade de se formar benzaldeído sendo este um produto estável, o qual apresenta um dos produtos mais identificado por diferentes autores, sendo o principal por via de captação. Este processo é iniciado pela captação de um protão pelo radical OH• do grupo metilo (CH₃), formando-se uma molécula muito instável em que pelo contacto com uma molécula de H₂O se dá a adição ao CH₂ formando-se benzaldeído. Um rendimento de 4,9 % foi encontrado para este produto. (Baltaretu *et al.*, 2009) Um outro autor descreve este rendimento num valor de 7 %. (Hamilton *et al.*, 2005)

Glioxal e metilglioxal

A formação de glioxal e de metilglioxal representa dois produtos que possuem bastante importância neste contexto pelo facto de serem importantes precursores de aerossóis orgânicos secundários AOS, sendo estes relevantes em estudos que digam respeito à modelagem de oxidação do tolueno na atmosfera terrestre. (Baltaretu *et al.*, 2009) Num dos estudos estes produtos foram inferiores a 4 % no entanto é de referir que foram também relatados valores mais elevados como por exemplo de 23,8 % para o glioxal e 16,7 % para o metilglioxal, sendo valores mais baixos os mais relatados na ordem de 4 - 11 %. (Baltaretu *et al.*, 2009)

Dienedial e Butenedial

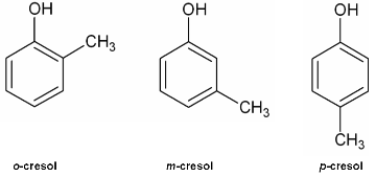
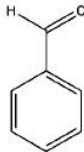
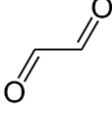
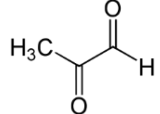
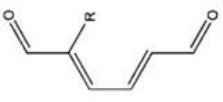

De entre os produtos aqui apresentados, estes são os dois menos identificados no que diz respeito ao número de autores que os descrevem, ainda que num dos estudos o dienedial tenha-se apresentado em cerca de 28,1 % face à totalidade dos produtos. (Baltaretu *et al.*, 2009)

O dienedial é um produto que apresenta um caminho nulo para a formação de ozono, tendo desta forma um menor interesse em ser estudado. (Baltaretu *et al.*, 2009)

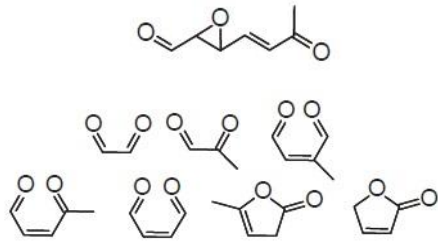
Epóxidos e peróxidos

Estes produtos são resultantes da via de adição. Segundo um dos estudos observados, 65 % desses produtos são representados por peróxidos bicíclicos de anel aberto, sendo estes os produtos maioritários. Relativamente aos epóxidos aqui resultantes mostram-se com uma quantidade de 10 % face ao total dos produtos. (Hamilton *et al.*, 2005) e num outro estudo com um valor próximo, sendo de 7,2 %. (Baltaretu *et al.*, 2009)

Tabela 4.1 - Produtos maioritários do tolueno com o radical OH• e identificados em diferentes fontes bibliográficas.

Produto	Estrutura	Bibliografia
Cresol (o-,m-,p-)	 <p style="text-align: center;">o-cresol m-cresol p-cresol</p>	(Suh <i>et al.</i> , 2003) (Andino <i>et al.</i> , 1996)
Benzaldeído		(Baltaretu <i>et al.</i> , 2009)
Glioxal		(Andino <i>et al.</i> , 1996)
Metil-glioxal		(Andino <i>et al.</i> , 1996)
Dienedial		(Baltaretu <i>et al.</i> , 2009)
Butenedial		(Baltaretu <i>et al.</i> , 2009)

Continuação da Tabela 4.1

Produto	Estrutura	Bibliografia
<p>Epóxido</p> <p>e</p> <p>Peróxidos</p>		<p>(Hamilton <i>et al.</i>, 2005)</p>

5. ESPECTROSCOPIA DE UVV POR RADIAÇÃO SINCROTRÃO

A espectroscopia representa uma área científica da física e da química que se caracteriza pelo estudo da interação entre a radiação eletromagnética e a matéria. A espectroscopia apresenta-se como uma ferramenta de estudo muito vasta uma vez que, o espectro da radiação eletromagnética abrange uma vasta gama energética que vai desde comprimentos de onda de radiofrequências ($\sim 10^4$ m) até aos comprimentos de onda de raios gama ($\sim 10^{-12}$ m). Além disso, a matéria tem também a capacidade de se organizar numa variedade de estados (sólido, líquido, gasoso) o que faz com que a complexidade dos estudos seja muito diversificado.

A espectroscopia tem diversas aplicações em diferentes contextos e áreas científicas, como na medicina ou na biologia, tanto a nível químico como físico, como pode ser também utilizada na determinação da concentração, da estrutura, da dinâmica dos processos e/ou outros parâmetros químicos e físicos. Existem vários tipos de espectroscopias que se diferenciam pela diferente forma como a radiação e a matéria interagem, salientando-se a espectroscopia eletrónica (absorção e emissão), sendo a espectroscopia de absorção aquela que abordamos mais à frente. Sendo assim, a interação da radiação UV-visível com um determinado composto químico (e.g. o tolueno) pode servir como forma de caracterizar e estudar a espectroscopia molecular desse composto na atmosfera terrestre.

O estudo da espectroscopia de absorção, no contexto da publicação científica associada a este trabalho (Serralheiro *et al.*, 2015), teve como finalidade a caracterização da estrutura molecular/eletrónica de acordo com o espectro de foto-absorção de elevada resolução do tolueno em UVV por radiação sincrotrão. Com este estudo espectroscópico obteve-se uma análise detalhada das progressões vibracionais e, várias estruturas de valência e de *Rydberg* foram propostas pela primeira vez, as quais são apresentados na publicação científica e onde esses estados são analisados e discutidos em detalhe. Neste trabalho a apresentação desses dados será abordada de uma forma mais superficial comparativamente à publicação. Inclusivé no que diz respeito aos cálculos teóricos, estes não serão apresentados, assim como a discussão relativamente aos modos vibracionais da molécula de tolueno.

No contexto desta dissertação, o foco principal do estudo espectroscópico teve como objetivo o conhecimento das secções eficazes de foto-absorção através dos dados contidos no espectro de elevada resolução do tolueno em UVV por radiação sincrotrão, as quais permitiram avaliar o papel deste composto poluente na atmosfera terrestre, através da probabilidade de ocorrerem mecanismos de fotólise a diferentes altitudes (de 0 até uma altitude de 50 km) e poder determinar-

se, desta forma, as taxas de fotólise associadas, em intervalos de altitude de 1 km. Além disso, através dos resultados dos dados anteriores é possível obter-se a análise do seu tempo de residência (tempo de vida) nas mesmas altitudes, através do inverso da taxa de fotólise, explicitado num dos pontos seguintes.

Nesta análise recorreu-se ao estudo da espectroscopia de absorção (foto-absorção) em intervalos de comprimentos de onda de correspondentes aos da radiação ultravioleta (UV) e visível (Vis). Os comprimentos de onda referentes à energia na gama do UV encontram-se no intervalo de energia de 100 - 390 nm (12,4 - 3,2 eV), a qual pode ser subdividida em quatro intervalos energéticos, UV-A (400 nm - 320 nm), UV-B (320 nm - 290 nm), UV-C (290 nm - 200 nm) e ultravioleta de vácuo (UUV) (< 180 nm, 6,89 eV). O comprimento de onda da radiação visível encontra-se no intervalo de 390 - 760 nm do espectro de radiação eletromagnético.

Relativamente à espectroscopia de absorção, quando um fóton interage com um determinado composto químico e, quando a energia desse mesmo fóton, nessa região de comprimento de onda, é suficiente para causar excitação de um ou mais eletrões, ocorre o processo de excitação eletrónica e dá-se um processo designado de transição espectroscópica. O processo de excitação é o resultado da absorção de energia de átomos ou moléculas por passarem de um estado de baixa energia (estado fundamental) para um estado de mais alta energia (estado excitado), ou seja, dá-se uma transição eletrónica entre dois estados eletrónicos de energia.

A absorção de uma determinada quantidade de energia (e.g. radiação solar) pelo composto vai depender da sua estrutura eletrónica, e é exclusiva de cada molécula, para um determinado comprimento de onda. Para que esta transição eletrónica ocorra, a energia do fóton tem de ser igual à diferença de energia entre os dois estados envolvidos e além disso, a transição tem de ser permitida (probabilidade de uma transição ocorrer ser elevada) sendo estas determinadas por regras de seleção que se podem obter a partir de cálculos quânticos e através do conhecimento da simetria da molécula em estudo. A energia de um fóton é assim pela teoria de *Planck* dada por:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{equação 5.1.1})$$

onde:

$c = \lambda \times \nu$ (ν - frequência)

λ - Comprimento de onda (nm)

c - velocidade da luz no vácuo (300.000 km.s⁻¹)

h - constante de *Planck* (4.135667516(91)×10⁻¹⁵ eV.s⁻¹)

Desta forma, quando uma molécula neutra absorve a energia suficiente (na gama de alguns eV), um elétron é promovido de uma orbital ocupada para uma orbital desocupada (de energia superior), sendo a transição mais provável de uma orbital HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) para uma orbital LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Este processo é quantizado, o que significa que, a energia da radiação eletromagnética é exatamente igual à diferença de energia entre esses dois estados. A absorção de um fóton com energia apropriada pode promover a passagem de um dos elétrons de valência π para uma orbital não ocupada π^* (transição $\pi^* \leftarrow \pi$). Relativamente à excitação de um elétron numa orbital σ , esta requer uma energia muito superior que no caso das orbitais π .

Nesta dissertação, o espectro de foto-absorção do tolueno apresentado mais adiante, é de elevada resolução espectral ($\sim 0,075$ nm), o que significa que, é possível identificar a existência de transições vibrónicas (eletrónicas e vibracionais) para estados adjacentes em pequenos intervalos de energia o que é designado de resolução energética. O documento científico publicado apresenta a maior resolução comparativamente a trabalhos anteriores de caracterização espectroscópica.

Os espectros de absorção na gama energética do UV-Vis de moléculas são representados por espectros de bandas, o que é justificado pelo facto de as moléculas possuírem para além de energia eletrónica, energia vibracional e rotacional, ao passo que, átomos apenas possuem energia eletrónica, o que faz com que sejam espectros de riscas e não de bandas. O diagrama energético de uma molécula é mais complexo pela razão de que, a cada estado eletrónico molecular estar associado vários estados vibracionais e rotacionais. As transições eletrónicas ocorrem do primeiro nível vibracional correspondente ao estado fundamental ($v'' = 0$) para os níveis rotacionais (J') e vibracionais (v') dos estados excitados. Como a diferença de energias entre níveis rotacionais e vibracionais correspondente aos estados excitados é muito inferior relativamente à diferença de energia entre os estados eletrónicos, a banda de absorção correspondente a uma transição eletrónica é composta por um contínuo de transições. Quanto mais subníveis rotacionais e vibracionais estiverem presentes, mais alargada será tal banda. Em primeira aproximação, a energia total de uma molécula pode ser então determinada pela soma das três energias presentes, a energia rotacional, a energia vibracional e a energia eletrónica. É de notar que, quanto maior for o desvio ao comportamento do oscilador harmónico, maior é a energia vibracional presente na molécula, até à situação em que existe a quebra molecular da ligação química (foto-dissociação).

Os orbitais ocupadas por um elétron num nível ou estado de energia muito elevado mas abaixo da ionização, são designadas de estados de *Rydberg*. Estes níveis de energia podem ser descritos pela fórmula de *Rydberg* (equação 5.1.2), razão pela qual átomos e/ou moléculas nestes estados altamente excitados são denominados de átomos e/ou moléculas de *Rydberg*. Na faixa de energias

estudadas nesta dissertação (de 10,75 a 4,5 eV) são fundamentalmente transições de valência e de *Rydberg* que estão presentes.

$$E_n = E_I - \frac{13,61}{(n-\delta)^2} \quad (\text{equação 5.1.2})$$

onde:

E_n - energia de um dado nível n

E_I - energia de ionização

n - número quântico principal

δ - defeito quântico, (que é um termo de correção que reflete o grau de “blindagem” do núcleo pelos orbitais mais internas.)

Para cada estado eletrónico corresponde uma determinada distribuição eletrónica e esta confere grande parte das propriedades físicas e químicas da molécula, o que se pode considerar que, a cada estado excitado possa eventualmente corresponder uma molécula distinta.

Estados de *Rydberg* apresentam uma denominação genérica para um átomo que possui um eletrão num estado eletrónico excitado muito afastado dos eletrões das camadas mais internas e externas, ao passo que estados de valência se referem a um eletrão excitado que pertence às camadas mais externas da estrutura atómica e/ou molecular. Estes são estados de energia discretos. Neste trabalho estudámos estes estados porque na faixa de energias que analisámos (até cerca de 10 eV) fundamentalmente observamos transições para estados de *Rydberg*. Uma vez que estes não se encontram no âmbito deste trabalho, não faremos qualquer análise destes. Contudo a Tabela 6.2 que resulta da publicação recentemente submetida a uma revista de circulação internacional (Serralheiro *et al.*, 2015) identifica diversos estados de *Rydberg*.

Foram identificadas várias transições eletrónicas, algumas delas em boa concordância com trabalhos anteriores, embora sempre com uma resolução espectral inferior comparativamente às aqui relatadas.

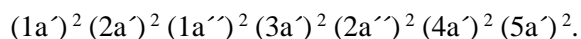
Relativamente à simetria molecular, sabe-se que o tolueno apresenta uma simetria do tipo C_s no estado eletrónico fundamental. A informação contida na Tabela 5.1 reflete que as espécies de simetria disponíveis para uma molécula com esta simetria são A' e A'' . É conhecido que, moléculas com a mesma simetria apresentam características de transição vibrónicas semelhantes.

Tabela 5.1. - Espécies de simetria de uma molécula C_s .

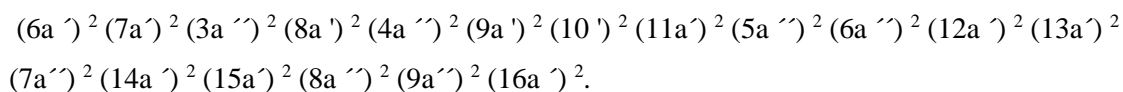
Representação em simetria C_s	
A'	Estado fundamental
A''	Estado excitado
Espécies de simetria	
a'	σ
a''	π

Segundo a simetria molecular e através de cálculo computacional que se encontra fora do estudo desta dissertação, foi possível obter a configuração eletrônica para a molécula do tolueno. A configuração eletrônica dos orbitais nucleares do tolueno no estado fundamental é apresentada de seguida para a conformação eclipsada:

Camada interna:



Camada de valência:



O tolueno apresenta-se também na configuração estrela, mas à temperatura ambiente esta configuração é menos estável que a eclipsada. Assim, analisaremos apenas esta última. A discussão relativamente ao tipo de transições eletrônicas obtidas é apresentada e discutida no capítulo 6 desta dissertação.

5.1. A radiação sincrotrão

A radiação sincrotrão é um tipo de radiação que é utilizada desde a década de 1960 em diversas áreas da ciência e da tecnologia, por exemplo, física, química, e medicina (apenas para referir algumas), incidindo em aspetos fundamentais bem como em questões de interesse tecnológico e ambiental. Relativamente a este último, encontramos diversos estudos da interação da radiação com elementos químicos presentes na atmosfera terrestre, no estudo da depleção da camada de ozono, na problemática do aquecimento global e/ou em fenómenos físico-químicos das camadas mais externas da atmosfera terrestre (na ionosfera situada entre cerca de 60 a 1000 km de altitude). A radiação sincrotrão pode ser utilizada para simular e/ou mimetizar a radiação solar natural, ou seja, é como se tratasse de um sol artificial. Esta radiação eletromagnética é capaz de proporcionar uma fonte de luz contínua numa intensidade que é limitada apenas por um pacote único de fótons ou *quanta* de energia. A radiação sincrotrão resulta da consequência natural da aceleração de partículas carregadas (por exemplo eletrões) a velocidades relativistas (velocidades comparáveis à velocidade da luz) por um conjunto síncrono de campos elétricos e magnéticos numa instalação científica apropriada. (Mason *et al.*, 2005) As suas principais características (Mason *et al.*, 2005) estão relacionadas com uma radiação muito brilhante, extremamente intensa e altamente colimada. Relativamente ao espectro de energia este é largo e estende-se numa vasta gama de comprimentos de onda do espectro eletromagnético (desde o IV, visível, UV até aos raios-X), permitindo que um feixe de qualquer energia de fótons possa ser produzido. A radiação sincrotrão é emitida em pulsos muito curtos, tipicamente inferiores a um nano-segundo, o que permite estudos de elevada resolução espacial e temporal.

Um esquema representativo da radiação sincrotrão é mostrado na Ilustração 5.1.1, na qual esta compreende um anel central de armazenamento, onde há a circulação dos eletrões e uma série de linhas de luz de onde se extraem intervalos de comprimento de onda para serem utilizados em diversas instalações experimentais. O campo magnético ao ser aplicado a um feixe de partículas carregadas, positrões ou eletrões, neste caso eletrões que circulam no anel de armazenamento faz com que forçosamente a trajetória se torne circular, produzindo-se a emissão de fótons. (Mason *et al.*, 2005) Esta emissão resulta da variação da direção da componente tangencial da velocidade dos eletrões o que corresponde a uma ligeira desaceleração e que se traduz na emissão de radiação. Uma vez que estes processos são controlados por sincronismo de campos elétricos e magnéticos, a esta radiação denomina-se de radiação sincrotrão.

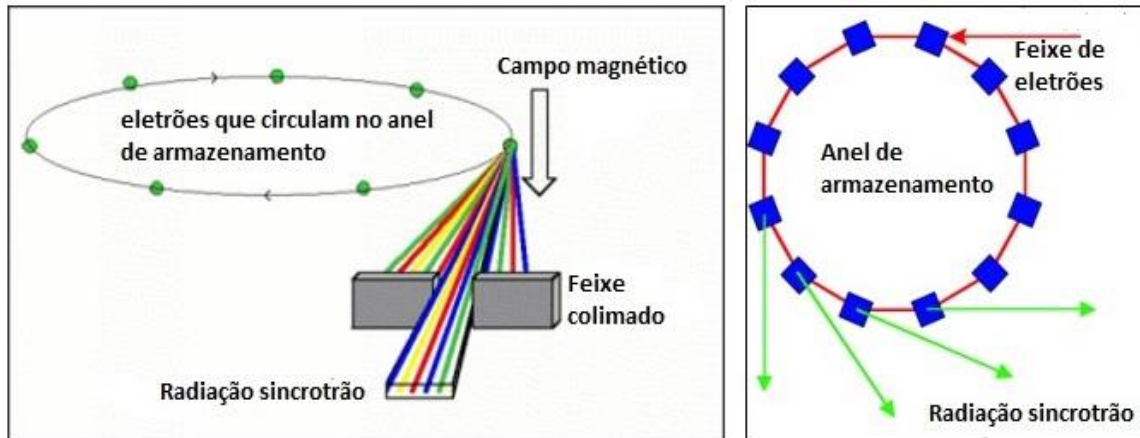


Ilustração 5.1.1. - Esquema representativo de um feixe de fótons por radiação síncrotron. Adaptado de (Limão-Vieira, P., 2003)

5.2. O dispositivo experimental de UVV

Na Ilustração 5.2.1 é apresentado um esquema representativo do aparelho utilizado no estudo da espectroscopia de foto-absorção de UVV com radiação síncrotron. Para tal estudo, foi utilizado a linha de feixe UV1 da instalação síncrotron ASTRID da Universidade de Aarhus (Dinamarca).

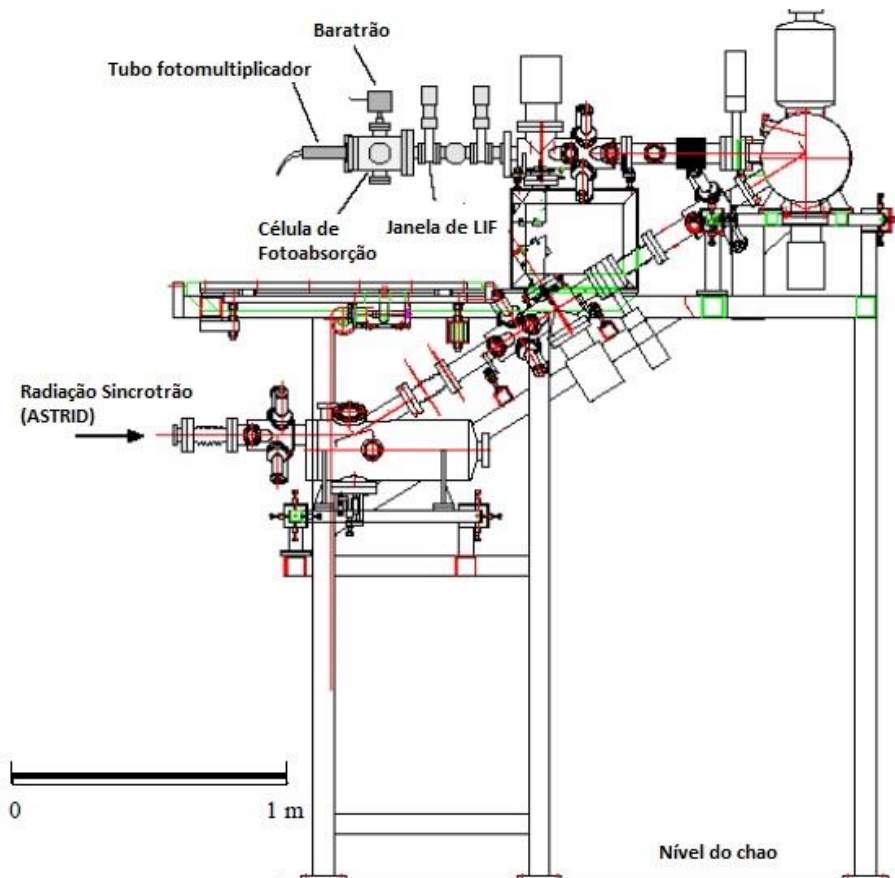


Ilustração 5.2.1 - Representação da linha de feixe UV1 do acelerador ASTRID. Adaptado (Limão-Vieira, P., 2003)

Inicialmente, a radiação síncrotrão produzida no anel de armazenamento passa através da amostra de gás onde de seguida, o tubo fotomultiplicador tem como finalidade, medir a intensidade dessa radiação transmitida. A radiação passa através da janela de transmissão de LIF, (que tem como função a determinação do intervalo de comprimento de onda selecionado) para uma câmara de gás fechada, com um percurso ótico de absorção de 25 cm de comprimento. O comprimento de onda (λ) incidente é selecionado usando uma grelha de dispersão toroidal com 2000 linhas/mm, a qual proporciona uma resolução espectral de 0,075 nm e que corresponde a 3 meV no ponto médio do intervalo de energia que se está a estudar (i.e. de ~ 4 a 11 eV). Para comprimentos de onda inferiores a 200 nm (energia > 6,20 eV), introduziu-se hélio na cavidade que separa o fotomultiplicador e a janela de transmissão de saída da célula de gás com o objetivo de evitar qualquer absorção de O₂ no ar que contribuísse para o espectro. A pressão do gás foi medida usando um manómetro do tipo capacitância (*Baratron*).

O acelerador ASTRID UV1 funciona desta forma como uma fonte de radiação síncrotrão que tem a capacidade de produzir cerca de 150 mA com tempos de vida de feixe superiores a 15 horas.

No que diz respeito à absorção de radiação por uma molécula, a probabilidade desta absorver um fóton caracteriza-se por uma grandeza designada de secção eficaz de foto-absorção $\sigma(E)$.

As secções eficazes de foto-absorção absolutas foram obtidas pelo recurso à aplicação da lei de atenuação de *Lambert-Beer* (equação 5.2.1), a qual determina a atenuação da radiação quando esta passa pelo composto molecular em estudo.

Lei de *Lambert- Beer*:

$$I = I_0 e^{(- n \sigma(E) x)} \quad (\text{equação 5.2.1})$$

Onde:

I - Intensidade da radiação transmitida através da amostra de gás (para uma determinada energia);

I₀ - Intensidade da radiação através da câmara sem gás (para uma determinada energia);

$\sigma(E)$ - Probabilidade ou secção eficaz de foto-absorção (para uma determinada energia);

n - Densidade molecular do gás de amostra; ($pV = nRT$, com p - pressão, V - volume, n - número de moles de gás, R - constante dos gases perfeitos, T – temperatura (K))

x - Comprimento do percurso de absorção (25 cm);

Nota: Tradicionalmente a unidade de medida de uma secção eficaz de foto-absorção é apresentada em Mb, ou seja mega barn, em que 1 barn corresponde a 10⁻²⁴ cm².

Após a determinação dos valores das secções eficazes absolutas de foto-absorção do tolueno, e através do apoio de um modelo matemático e o apoio da ferramenta de cálculo (*Microsoft Office -Excel*), desenvolvida num trabalho anterior (Kendal, 2003), determinaram-se as taxas de fotólise do composto estudado.

Para o cálculo da taxa de fotólise considerou-se inicialmente a relação dos fluxos solares. O fluxo solar incidente no topo da atmosfera que é designado por $F(\infty, \lambda)$. A baixas altitudes, z , o fluxo actínico solar é dado por $F(z, \lambda)$. As duas quantidades são relacionadas pela equação 5.2.2 apresentada de seguida:

$$F(z, \lambda) = F(\infty, \lambda) \times \exp\left(-\frac{\tau(z, \lambda)}{\mu}\right) \quad (\text{Equação 5.2.2})$$

Pelo que:

τ - absorção ótica;

μ - valor dependente do ângulo entre a radiação solar e o zénite;

z - altitude;

λ - comprimento de onda.

Para o cálculo das taxas de fotólise, o programa utiliza a equação 5.2.3. As taxas de fotólise, J , segundo a altitude (z) e um determinado comprimento de onda (λ) são assim calculadas pelo produto do fluxo actínico solar $F(z, \lambda)$ pela secção eficaz de foto-absorção $\sigma(\lambda)$ e o rendimento quântico de dissociação $\varphi(\lambda)$:

$$J(z, \lambda) = \sigma(\lambda) \times F(z, \lambda) \times \varphi(\lambda) \quad (\text{Equação 5.2.3})$$

Em que:

$\varphi(\lambda)$ - Corresponde à unidade (significa que toda a radiação que atinge a molécula é absorvida).

Para cada altitude, a taxa de fotólise total pode ser desta forma calculada pela soma das taxas de fotólise individuais.

Amostra de Tolueno

A amostra de tolueno no estado líquido (*Sigma-Aldrich*) utilizada nas medições da espectroscopia de UVV por radiação síncrotrão apresentava um grau pureza superior a 99,5 %. A preparação da amostra foi feita por desgaseificação de ciclos repetidos de congelação-descongelação.

6. ANÁLISE DE RESULTADOS

6.1. Espectro de absorção do tolueno

O espectro de foto-absorção de elevada resolução do tolueno de UVV por radiação sincrotrão é apresentado de seguida na Ilustração 6.1.1. Os dados apresentados encontram-se num intervalo de comprimento de onda entre 115 a 315 nm, o qual corresponde ao intervalo de energias de 10,8 a 3,9 eV, respetivamente.

Pela observação do espectro é possível identificar quatro intervalos de bandas de absorção. O primeiro intervalo corresponde à presença de várias bandas de absorção entre uma energia a partir de aproximadamente 4,4 até cerca de 5,5 eV; uma outra banda de 5,9 a cerca de 6,0 eV; posteriormente, com uma energia superior encontra-se uma outra banda bastante intensa e que diz respeito ao intervalo de 6,4 a 7,4 eV e a qual toma um valor muito elevado de secção eficaz; finalmente destacamos várias bandas presentes numa gama de energia de 7,9 até 10,9 eV.

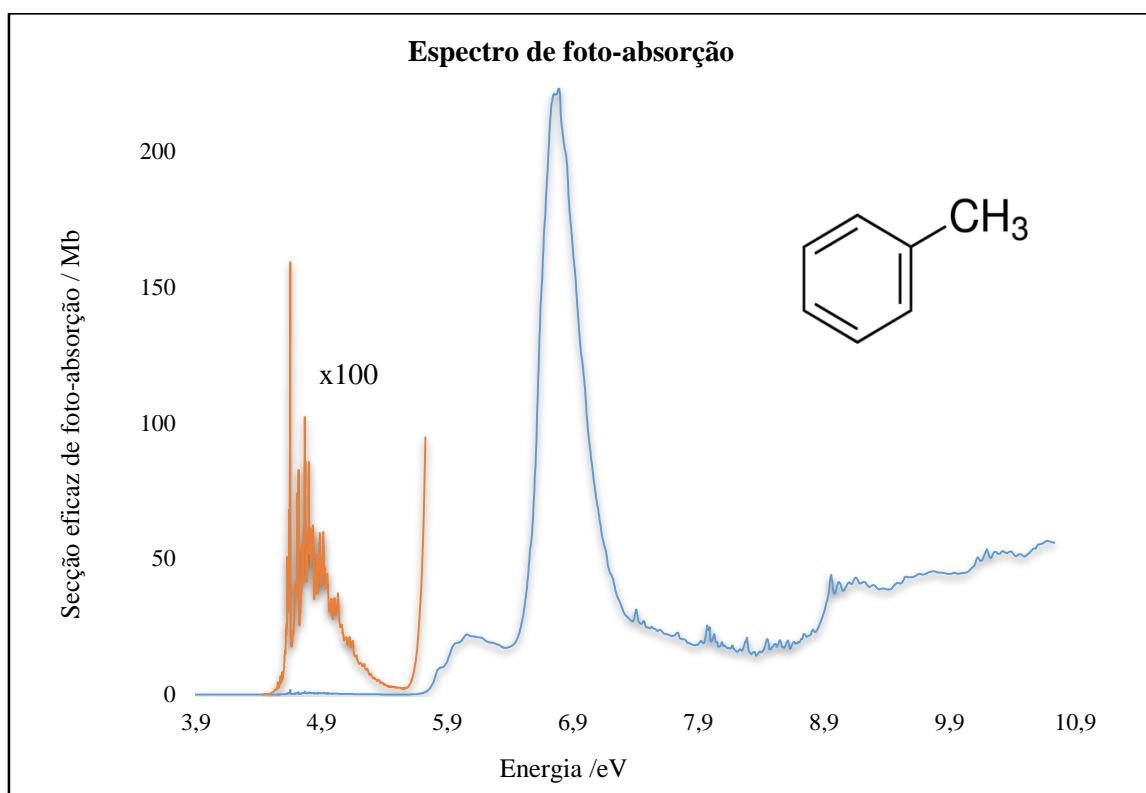


Ilustração 6.1.1. - Espectro de foto-absorção de elevada resolução do tolueno em UVV.

As bandas apresentadas correspondem à energia de fótons incidentes e às respectivas transições eletrônicas com uma determinada probabilidade de ocorrerem (valor correspondente ao da secção eficaz de foto-absorção). Quando a molécula absorve um valor discreto (quantum) de energia, os seus eletrões das camadas mais externas podem ser excitados da orbital do estado fundamental para um outro estado, de energia superior, o qual se denomina de estado excitado. De seguida irão ser apresentadas essas mesmas transições assim como, as respectivas probabilidades de ocorrerem. Estes valores absolutos (em unidades de Mb) da secção eficaz de foto-absorção são de extrema relevância para modelação atmosférica.

Quanto maior o valor da intensidade de oscilador apresentado (os quais apenas são disponibilizados pelo auxílio de cálculos teóricos, vd. Tabela 6.1), maior a sua intensidade e desta forma, maior é a probabilidade para que ocorra uma transição eletrónica. Podemos observar que os valores mais elevados correspondem a bandas mais intensas, com um valor de secção eficaz mais elevado. Estes valores de intensidade de oscilador para o caso do tolueno variam num intervalo de 1×10^{-6} a 0,4771.

Relativamente aos vários intervalos de bandas de absorção aqui considerados são de seguida abordados individualmente.

Intervalo de energia de 4,4 - 5,5 eV (Ilustração 6.1.2)

A primeira transição identificada neste trabalho, que corresponde a um valor vertical de energia de 4,766 eV (valor experimental), foi obtida com uma resolução superior comparativamente a trabalhos anteriores. Esta transição pode ser classificada como $(\pi^* \leftarrow \pi)$ ($1A'' \leftarrow 1A'$), embora seja acompanhada de uma intensidade de oscilador muito baixa (0,0009), a qual corresponde a um valor de secção eficaz (1,02 Mb) muito baixo. Esta transição foi também identificada em estudos anteriores (Bolovinos *et al.* 1982, Morrison & Laposa, 1976), ainda que em todos com uma resolução inferior ao do presente estudo.

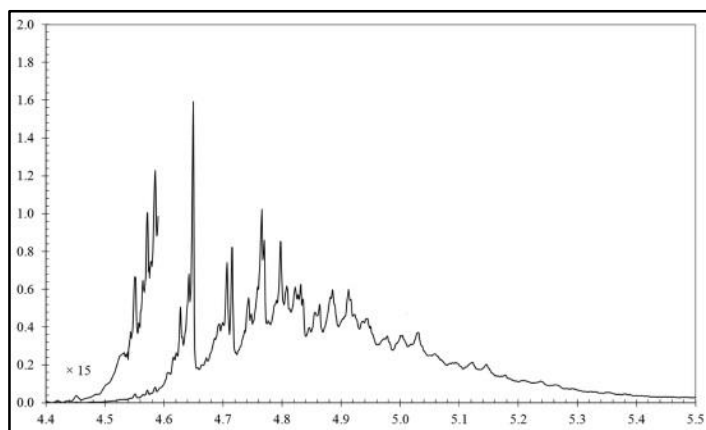


Ilustração 6.1.2. - Espectro de foto-absorção de elevada resolução do tolueno em UVV na gama de 4,4-5,5 eV.

Intervalo de energia de 5,5 - 6,5 eV (Ilustração 6.1.2)

Este intervalo de energias correspondente ao espectro de foto-absorção de UVV apresenta ainda valores de secção eficaz relativamente baixos. Esta banda é bastante alargada, o que significa que resultará da sobreposição de outras estruturas correspondentes a outros estados eletrónicos.

A banda centrada a 6,05 eV apresenta um valor da secção eficaz de 22,18 Mb, a qual foi também identificada por um outro autor (Bolovinos *et al.*, 1982).

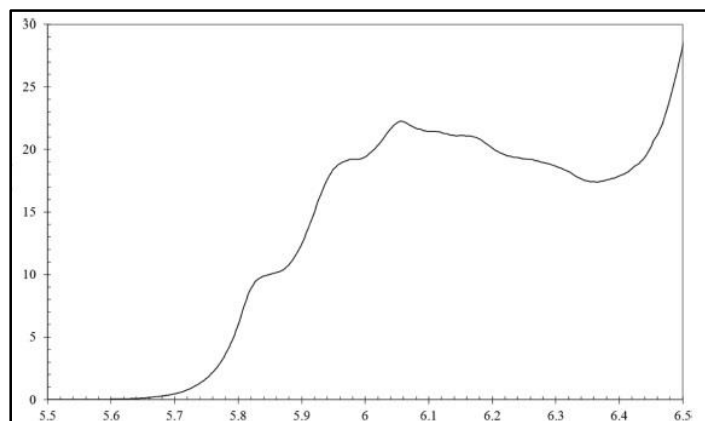


Ilustração 6.1.3. - Espectro de foto-absorção de elevada resolução do tolueno em UVV na gama de 5,5 a 6,5 eV.

Intervalo de energia de 6,4 – 8,9 eV (Ilustração 6.1.4)

Nesta gama energética encontra-se um intervalo bastante importante do espectro de foto-absorção por radiação sincrotrão, o qual corresponde à banda energética mais intensa e que se estende de 7,5 a 8,9 eV, em que os valores de secção eficaz na gama do UV são os mais elevados, tomando um valor máximo de 223 Mb a uma energia de 7,0 -7,1 eV. As transições nesta gama acontecem com uma intensidade do oscilador bastante forte e são desta forma, muito favoráveis de acontecer quando o tolueno é sujeito a fotões nesta gama energética do UV. Neste intervalo de energias são maioritariamente as transições dos estados de valência para estados não-ocupados de natureza π^* que são dominantes, ainda que estejam também presentes transições para estados de *Rydberg*.

Identificaram-se duas transições com um máximo de energia de 6,786 eV e que foram atribuídas a uma transição ($\pi^* \leftarrow \pi$) e em que notamos os maiores valores da intensidade de oscilador (0,47 e 0,48), também com o valor mais elevado de secção eficaz de foto-absorção observado (223,15 Mb).

Nesta gama energética identificaram-se outras transições eletrónicas não reportadas na literatura bibliográfica, com especial relevo para:

- A transição correspondente a 7,989 eV e que, foi neste estudo identificada pela primeira vez, corresponde a uma transição de um elétron da camada (π^* (17a') \leftarrow σ (15a')), não obstante o valor muito modesto da intensidade de oscilador.

- A transição eletrônica de ($1\pi^*$ (10a'') \leftarrow 1π (14a')), encontra-se a uma energia de 8,958 eV e apresenta uma intensidade de oscilador de 0,014.

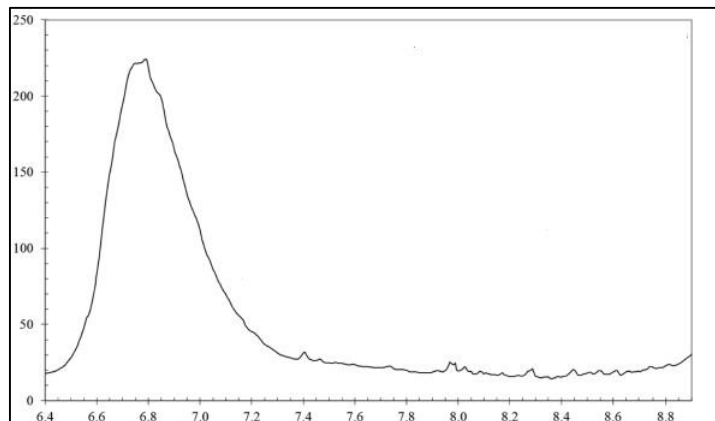


Ilustração 6.1.4.- Espectro de foto-absorção de elevada resolução do tolueno em UVV na gama de 6,4 a 8,9 eV.

Intervalo de energia de 8,6 a 11 eV (Ilustração 6.1.5)

Na generalidade das moléculas, a partir de energias próximas de 8 eV, a energia torna-se suficientemente intensa para que se produzam ionizações (Paulo Limão-Vieira, 2008) (energia suficiente para arrancar um elétron de uma camada de valência). No caso do tolueno esse valor de energia para o estado iônico de mais baixa energia ocorre a 8,762 eV.

Para cada estado eletrônico (transição eletrônica) corresponde uma determinada distribuição eletrônica.

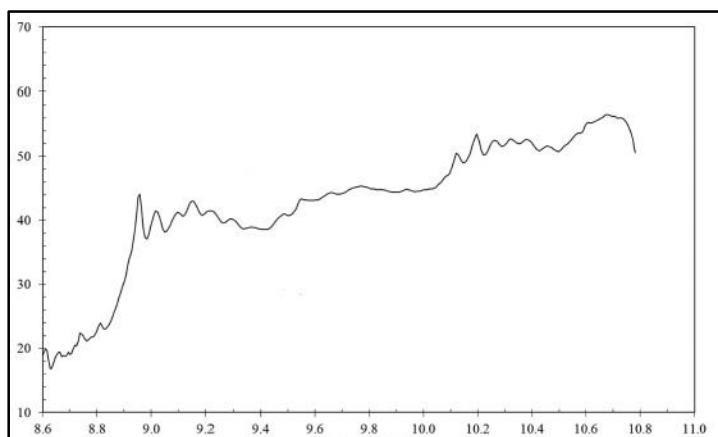


Ilustração 6.1.5.- Espectro de foto-absorção de elevada resolução do tolueno em UVV na gama de 8,6 a 11 eV.

Tabela 6.1 - Identificação dos estados eletrónicos do tolueno.

Estado	E (eV)	Intensidad e de oscilador	HOMO	HOMO-1	Outra	Carácter misto	Valor experi- mental (eV) ^b	Secção eficaz (Mb)
			3π (16a')	2π (9a'')				
\bar{X}^1A'	-	-						
1 ¹ A''						HOMO-1 → LUMO+HOMO → LUMO+1	4.766	1.02
2 ¹ A'	5.078	0.000910						
3 ¹ A'	6.275	0.002643	3sσ/σ*(CH) (a')					
3 ¹ A'	6.319	0.008436				HOMO-1 → LUMO+HOMO → LUMO+1	6.05(7)	22.18
2 ¹ A''	6.519	0.000037		3sσ/σ*(CH) (a')				
4 ¹ A'	6.792	0.012872	3pσ/σ*(CH) (a')					
3 ¹ A''	6.858	0.000238	3pσ/σ*(CH) (a'')					
4 ¹ A''						HOMO → LUMO+HOMO-1 → 3pπ (a'')	6.786	223.15
5 ¹ A'	7.017	0.465263						
5 ¹ A'	7.037	0.030133		3pσ/σ*(CH) (a'')				
5 ¹ A''	7.158	0.002299		3pσ/σ*(CH) (a')				
6 ¹ A'						HOMO-1 → LUMO+HOMO → 3pπ (a'')	6.786	223.15
7 ¹ A'	7.174	0.477187						
7 ¹ A'	7.232	0.324926	3pπ (a')					
8 ¹ A'	7.410	0.008863	3dσ (a')				7,60(2)	23,65
6 ¹ A''	7.486	0.000937	3dσ (a'')					
9 ¹ A'	7.550	0.008941	3dσ (a')				7,60(2)	23,65
7 ¹ A''	7.636	0.004756		3dσ (a')				
8 ¹ A''	7.680	0.067849		3pπ (a')				
10 ¹ A'	7.759	0.000009		3dσ (a'')				
9 ¹ A''	7.872	0.000965		3dπ (a'')				
11 ¹ A'	8.044	0.002909	3dπ (a')					
10 ¹ A''	8.095	0.037270	3dπ (a'')					
12 ¹ A'	8.120	0.006234	σ*(CH) (a') ^c					
13 ¹ A'	8.159	0.002897				HOMO-2 → LUMO		
11 ¹ A''	8.261	0.000014				HOMO-3 → LUMO		
12 ¹ A''	8.270	0.006580		3dπ (a')				
13 ¹ A''	8.291	0.000318				HOMO-2 → LUMO+1		
14 ¹ A'	8.338	0.003242				HOMO-3 → LUMO+1	7.989	24.83
15 ¹ A'	8.365	0.004029		3dπ (a'')				
14 ¹ A''	8.410	0.000001	4pσ (a'')					
15 ¹ A''	8.419	0.000283		σ*(CH) (a') ^c				
16 ¹ A'	8.657	0.020755	4sσ (a')				7,96(3)	23,61
17 ¹ A'	8.692	0.005089		4pσ (a')			8,07(7)	18,24
16 ¹ A''	8.884	0.000036	4pσ (a')					
17 ¹ A''	8.964	0.013783				HOMO-4 → LUMO	8.958	44.11

b) O último dígito decimal para o valor energético é apresentado entre parêntesis;

c) Orbital molecular com carácter de *Rydberg*.

É de referir que as transições apresentadas correspondem às que foi possível identificar, o que não significa que não existam outras que possam ser obtidas por outro método de cálculo. Contudo, tais transições apenas serão relevantes se observadas experimentalmente. As transições são apenas sugestões, com uma determinada probabilidade de ocorrerem.

Relativamente às energias de ionização (eletrão que é extraído da molécula) estas foram observadas a partir de 8,762 eV. Estes estados encontram-se no contínuo de energia, e não são estados discretos de energia. Uma vez que estes não fazem parte do âmbito deste trabalho, não apresentaremos quaisquer análises.

6.2. Taxas de fotólise

As taxas de fotólise do tolueno foram calculadas após o recurso à aplicação da lei de atenuação de *Lamber-Beer* onde, através da determinação da secção eficaz absoluta, se aplicou o modelo matemático, referente ao trabalho anterior explicitado no ponto 5.2 deste capítulo. Na Ilustração 6.2.1 são apresentadas as taxas de fotólise absolutas de 0 até 50 km de altitude, em intervalos de 1 km de distância.

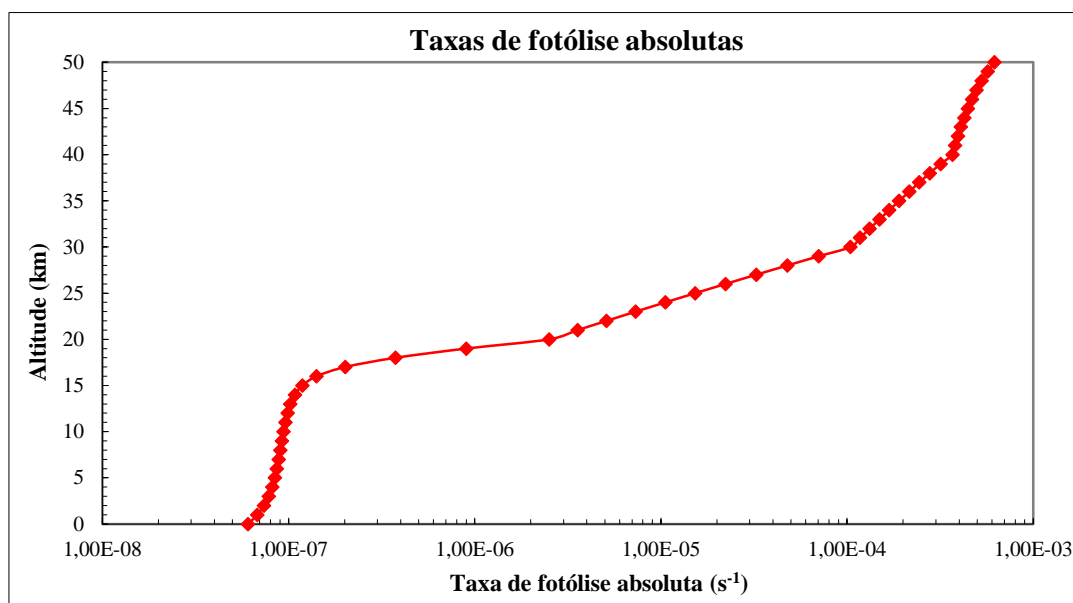


Ilustração 6.2.1. - Taxa de fotólise dos 0 aos 50 km de altitude.

Pela observação dos resultados obtidos na ilustração anterior é possível verificar que a taxa de fotólise dos 0 aos 20 km de altitude não se mostrou muito relevante, apresentando valores muito idênticos até aos 15 km de altitude. No entanto, a partir desta altitude e até aos 30 km, existe um

crescimento muito acentuado na qual se verifica a maior variação no crescimento da taxa fotolítica, a qual corresponde a taxas de $1,19 \times 10^{-7}$ a $1,04 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, respetivamente. Podemos assim concluir que até uma altitude de cerca de 15 km, os processos dominantes de perda de tolueno na troposfera e na baixa estratosfera, dever-se-ão às reações com os radicais livres presentes na atmosfera terrestre como explicitado no capítulo 4 desta dissertação. Verificou-se que o valor para a taxa de fotólise para a qual se atingiu o valor maior correspondente à maior altitude estudada (50 km), é de $6,20 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Os resultados aqui obtidos e que mostram que a oxidação por radicais OH^\bullet é o principal processo de remoção de tolueno na troposfera, permitem afirmar com garantia que tal processo é determinante, uma vez que os estudos de (Collins *et al.*, 2002) também reforçam essa constatação. Na Ilustração 6.2.2. encontra-se uma representação das taxas de fotólise para diversas altitudes.

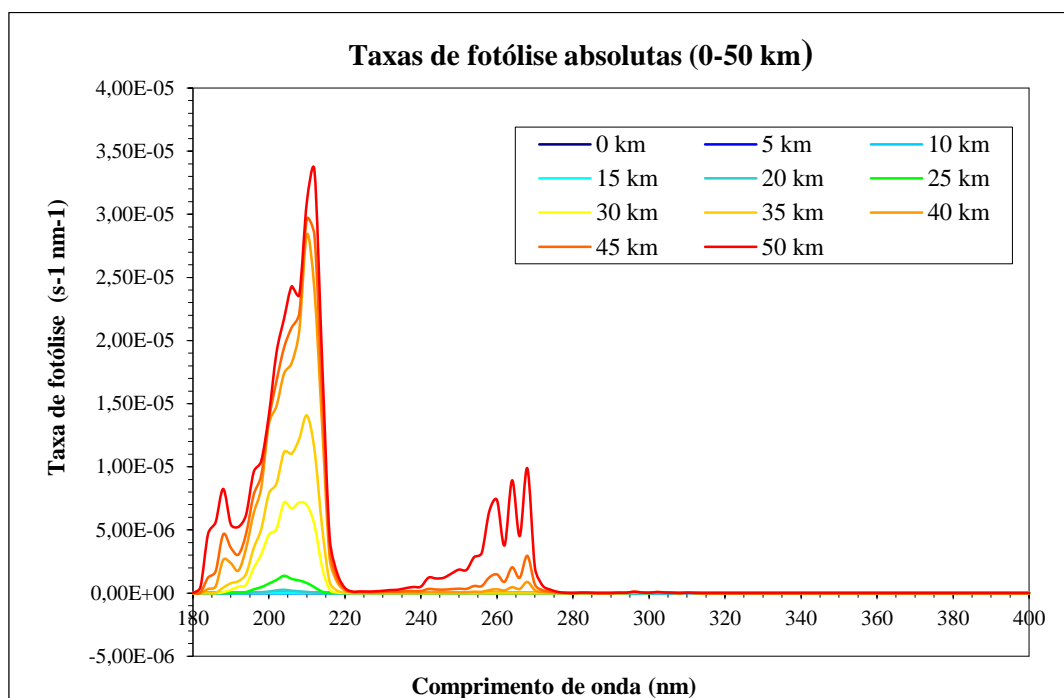


Ilustração 6.2.2. - Taxas de fotólise do tolueno a 0 km, 5 km, 10 km, 15 km, 20 km, 25 km, 30 km, 35 km, 40 km, 45 km e 50 km de altitude.

É possível observar que com o aumento da altitude, maior é a taxa de fotólise como seria de esperar uma vez que, quanto maior a altitude maior é a energia da radiação UV e onde, a probabilidade de quebrar a molécula (bem como do fluxo actínico solar) é desta forma superior.

Observam-se elevadas taxas de fotólise num comprimento de onda de cerca de 210 nm atingindo um máximo de cerca de $3,4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ correspondendo a uma altitude de 50 km. É possível observar também um elevado aumento da taxa de fotólise a partir dos 35 km.

6.3. Tempo de vida

O tempo de vida do tolueno foi calculado pelo inverso da taxa de fotólise (equação 6.3.1) (Kendal, 2003), determinado anteriormente. O tempo de vida é calculado para uma altitude definida na atmosfera terrestre o qual, expressa o tempo necessário para que a molécula de tolueno se fotodissocie na presença de um determinado fluxo actínico solar constante.

$$\text{Tempo de vida} = \frac{1}{\text{Taxa de fotólise}} \text{ [S]} \quad (\text{equação 6.3.1})$$

A representação do perfil de tempo de vida do tolueno no intervalo de altitudes estudadas é apresentado na ilustração seguinte, tendo-se optado por o representar em “Dias”.

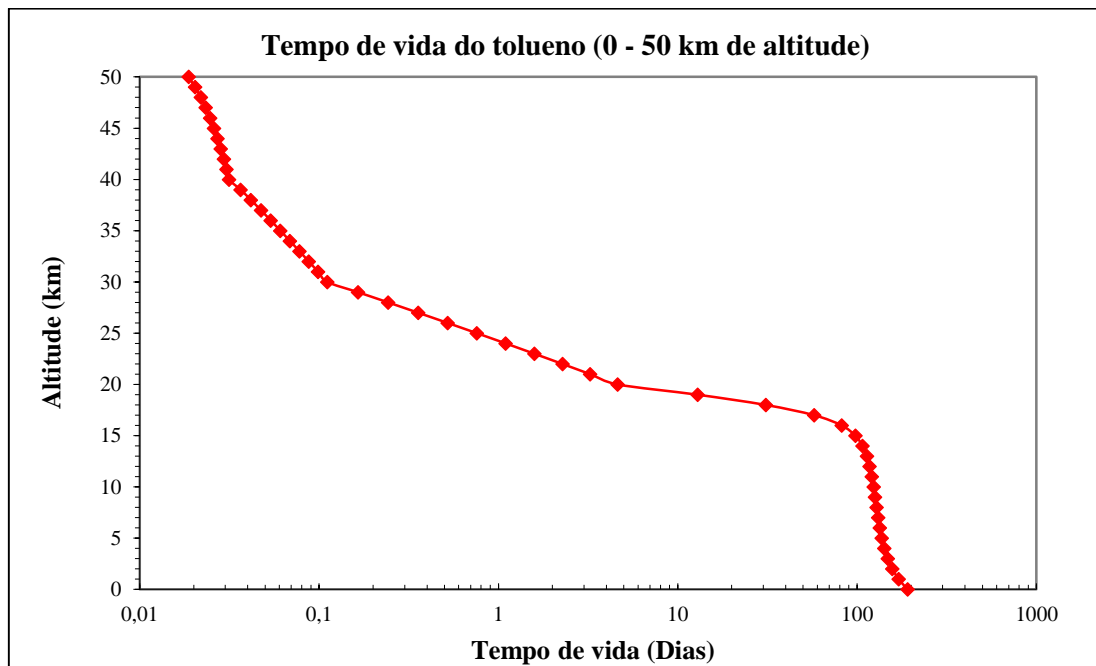


Ilustração 6.3.2.1 - Tempo de vida do tolueno na atmosfera terrestre numa altitude de 0 até 50 km.

Relativamente ao tempo de vida do tolueno, é possível observar que este é um composto químico relativamente estável a baixas altitudes, i.e. a radiação UV não é muito eficiente em decompô-lo, apresentando um tempo de residência de 192 dias a uma altitude de 0 km. Na altitude máxima (i.e. 50 km), o seu tempo de vida apresenta o menor valor, sendo de $1,87 \times 10^{-2}$ dias, o que corresponde a um tempo de aproximadamente 26,93 minutos.

No entanto, é possível constatar que acima de uma altitude de 24 km (baixa estratosfera), a sua permanência é inferior a um dia. A maior variância de valores correspondentes aos dias de permanência atmosférica encontra-se no intervalo de cerca de uma altitude de 15 a 28 km, correspondendo a uma permanência na atmosfera terrestre de 97,8 dias a 5,76 horas.

O tempo de vida do tolueno foi descrito (Beauregard D., 1994) como sendo cerca de quatro dias (a altas altitudes no Verão) e de vários meses (baixas altitudes no Inverno) e ainda que, o tempo de vida média resultante da oxidação atmosférica é de 12,8 horas. Constatamos que outros autores referem valores muito diferentes e já referenciados no capítulo 2 deste estudo como por exemplo, foi feita referência a um tempo de vida de um dia (Chaudhary & Kumar, 2012), e ainda de 2,5 dias (Shankar, 2002).

Relativamente ao valor do tempo de permanência do tolueno na atmosfera por estes autores é de notar que, não é referente a uma determinada altitude, o que se considera uma estimativa média deste tempo de vida. A altitude baixa e segundo o primeiro autor relatado, em que os valores relativos a um tempo de vida do tolueno é de alguns meses encontram-se concordantes com os resultados aqui propostos, sendo neste trabalho o tempo máximo de vida apresentado num intervalo que varia de seis a sete meses.

É de referir que os parâmetros que afetam a permanência do tolueno na atmosfera terrestre são muito determinantes na incoerência destes resultados, sendo que podem ser justificados pelas estações do ano, pela presença de radicais livres e as suas concentrações, os quais são dependentes dos locais e dos respetivos níveis de poluição, ou dos níveis de UV presentes nos mesmos.

7. CONCLUSÕES

Nesta dissertação as principais conclusões que podemos retirar do estudo do tolueno como um COV de relevo no balanço energético da atmosfera terrestre são as seguintes:

- O tolueno é um composto orgânico volátil que se destaca como poluente atmosférico importante no contexto da problemática ambiental das alterações climáticas devido a ser emitido principalmente a partir de fontes antropogénicas. Tais emissões podem ser controladas e manipuladas no futuro por tentativas de minimização de tais emissões e conseqüente mitigação das alterações climáticas, nomeadamente no aquecimento global, na destruição de ozono troposférico e na formação de aerossóis orgânicos secundários;
- O tolueno sendo um poluente emitido principalmente a partir de fontes antropogénicas, mostra-se dominante em ambientes industrializados, principalmente em zonas de muito tráfego rodoviário;
- O tolueno pode ser degradado na atmosfera terrestre por dois mecanismos distintos: por fotólise ou por reações químicas com radicais livres.
- A velocidade da reação do tolueno com o radical OH^\bullet é de $5,96 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{moléculas}$ (quatro vezes superior à ordem de grandeza relativamente à oxidação por NO) e os produtos principais da oxidação por este radical mais citados na literatura são o cresol, benzaldeído, glioxal e metilglioxal, dienedial, butenedial e alguns epóxidos e peróxidos.
- O tolueno é degradado na atmosfera terrestre mais notavelmente através de mecanismos com o radical OH^\bullet , principalmente no que diz respeito a altitudes até cerca de 20 km (troposfera e baixa estratosfera) de modo que deve ser este o principal processo de perda de tolueno na troposfera, ainda que em algumas zonas costeiras ou com muito tráfego, átomos de cloro podem ter também um papel fundamental no seu processo de degradação reacional.
- O tolueno é uma molécula bastante eficiente na absorção de radiação UV a altitudes acima de 20 km.
- As taxas de fotólise apresentaram valores crescentes consoante a altitude e bastante substanciais a altitudes muito elevadas, principalmente a partir dos 15 - 20 Km, o que se conclui que é a partir destas altitudes que a competição do processo de fotólise com a degradação por outras moléculas e radicais se torna mais relevante.

- A altitude mais elevada, o tempo de vida do tolueno é de apenas alguns minutos e em baixas altitudes verificou-se o oposto, podendo o tempo de vida molecular durar vários meses. O tempo de vida do tolueno varia de 26,93 minutos (50 km) a 192 dias (0 km) respetivamente para a altitude mais baixa e mais alta aqui apresentada.
- Da caracterização espectroscópica do tolueno foram identificadas pela primeira vez várias transições de valência e de *Rydberg*, existindo outras que coincidem com dados obtidos anteriormente por outros autores.
- As transições com maior valor de secção eficaz de foto-absorção e desta forma, com uma maior probabilidade de ocorrer foram identificadas no intervalo de energias de 7,0 a 7,1 eV, com o valor mais elevado de 223,15 Mb.

8. PERSPETIVAS E TRABALHOS FUTUROS

No âmbito deste trabalho e da possibilidade de continuidade do estudo da temática das emissões atmosféricas de compostos relevantes para o balanço energético do planeta, apresentamos um conjunto de perspetivas de estudos futuros que propõem:

- O mesmo estudo apresentado nesta dissertação para outros compostos orgânicos voláteis que ainda não tenham sido estudados até à data e que, estejam no contexto da problemática das alterações climáticas ou noutro tema que seja de interesse para a comunidade científica, ainda não relatado pela literatura;
- Sugere-se a continuação da investigação dos estudos mecanísticos com os radicais aqui abordados e/ou com outras moléculas, assim como o aprofundamento do estudo da relevância que o tolueno tem nos ciclos de formação de aerossóis orgânicos secundários (AOS), tal como outros COVs e com outros radicais que possam ser de interesse significativo para os mecanismos de degradação;
- Propõe-se o estudo de um perfil da temperatura em função da taxa de foto-absorção do tolueno com o objetivo de se estudar a fotólise com estes novos parâmetros uma vez que é relevante a obtenção dos perfis em função da altitude nas camadas da atmosfera terrestre;
- O estudo do espectro de infravermelho (IV) em função da temperatura para estudar o potencial de aquecimento global (*GWP*). Estudos na literatura referenciam o espectro apenas à temperatura ambiente;
- O aprofundamento da utilização de radiação sincrotrão para o estudo de outras dinâmicas de reações químicas na atmosfera terrestre e que sejam usadas como diagnóstico em áreas científicas como a medicina. É possível também que se possa analisar a química radicalar no conjunto destas reações, a qual domina grande parte dos processos químicos atmosféricos.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agência Portuguesa do ambiente APA. (2015). <http://www.apambiente.pt/>, consultado em Maio e Junho de 2015.
- Al Momani, F., & Jarrah, N. (2009). Solar/UV - Induced Photocatalytic Degradation of Volatile Toluene. *Environmental Technology*, Vol. 30, p. 1085-1093.
- Andino, J. M., Smith, J. N., Flagan, R. C., Goddard, W. a., & Seinfeld, J. H. (1996). Mechanism of Atmospheric Photooxidation of Aromatics: A Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 100, p. 10967-10980.
- Atkinson, R. (2000). Atmospheric Chemistry of VOCs and NO(x). *Atmospheric Environment*, Vol. 34, p. 2063-2101.
- Balfour, W. J., & Fried, Y. (1994). Spectroscopic Studies on Toluene and Some Deuterated Derivatives. I. Vibrational Spectra. *Canadian Journal of Physics*, Vol. 72, p. 1218-1224.
- Baltaretu, C. O., Lichtman, E. I., Hadler, A. B., & Elrod, M. J. (2009). Primary Atmospheric Oxidation Mechanism for Toluene. *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 113, p. 221-230.
- Beauregard D. (1994). Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Toluene. *United States Environmental Protection Agency, EPA*. (Office of Air Quality - Planning and Standards).
- Cai, X., Ziemba, L. D., & Griffin, R. J. (2008). Secondary Aerosol Formation from the Oxidation of Toluene by Chlorine Atoms. *Atmospheric Environment*, Vol. 42, p. 7348-7359.
- Chaudhary, S., & Kumar, A. (2012). Monitoring of Benzene , Toluene , Ethylbenzene and Xylene (BTEX) Concentrations in Ambient Air in Firozabad , Vol. 3, p. 92-96.
- Collins, W. J., Derwent, R. G., Johnson, C. E., & Stevenson, D. S. (2002). The Oxidation of Organic Compounds in the Troposphere and their Global Warming Potentials w. *Climatic Change*, Vol. 52, p. 453-479.
- Dorsey, A., McClure, P., McDonald, R., & Singh, M. (2000). Toxicological Profile for Toluene. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)*. Atlanta, Georgia. Retrieved from <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp56.pdf>
- Drive, H. (2005). Toluene : Health Information Summary. *Environmental Facts Sheet, New Hampshire Department of Environmental Services*, Vol. 29, p. 1-3.
- Environmental Protection Agency EPA. (2015). www.epa.gov/. Consultado em Março de 2015.
- F. Dentener, R. Derwent, E. D. (2007). Atmospheric Chemistry and Greenhouse Gases. *Agriculture*. Chapter 4. doi:10.2753/JES1097-203X330403
- Fan, J., Zhao, J., & Zhang, R. (2005). Theoretical Study of OH Addition to [alpha]-pinene and [beta]-pinene. *Chemical Physics Letters*, Vol. 411, p. 1-7.
- Garcia, R. (2006). *Sobre a Terra*. (Público, Ed.) (2ª edição).

- Greenberg, M. M. (1997). The Central Nervous System and Exposure to Toluene: A Risk Characterization. *Environmental Research*, Vol. 72, p. 1-7.
- Hamilton, J. F., Webb, P. J., Lewis, A. C., & Reviejo, M. M. (2005). Quantifying Small Molecules in Secondary Organic Aerosol Formed During the Photo-Oxidation of Toluene with Hydroxyl Radicals. *Atmospheric Environment*, Vol. 39, p. 7263-7275.
- Hao, L. Q., Wang, Z. Y., Fang, L., Zhang, W. J., Wang, W., Li, C. X., & Sheng, L. S. (2006). Characterization of products from photooxidation of toluene. *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 18, p. 903-909.
- Harrison, R. M. (2006). An introduction to pollution science. (T. royal society of Chemistry, Ed.) (1ª ed.). UK.
- IPCC. (2013). Intergovernmental Panel on Climate Change. In *Working group I Contribution to the IPCC fifth assessment report climate change 2013: the physical science basis*. Stockholm.
- IPCC. (2015). Intergovernmental Panel on Climate Change - <http://www.ipcc.ch/>. Consultado em Dezembro de 2014.
- Kendal, P. (2003). Spectroscopic Studies of Atmospheric Molecules Related to Global Warming. University of London. Tese de Doutouramento.
- Klotz, B., Sørensen, S., Barnes, I., Becker, K. H., Etkorn, T., Volkamer, R., ... Martín-Reviejo, M. (1998). Atmospheric Oxidation of Toluene in a Large-Volume Outdoor Photoreactor: In Situ Determination of Ring-Retaining Product Yields. *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 102, p. 10289-10299.
- Lameiras, H. (2011). Ministério da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional- *Relatório da qualidade do ar na região do Centro*.
- Leusch, F., Bartkow, M., & Water, S. (2010). A Short Primer on Benzene , Toluene, Ethylbenzene and Xylenes (BTEX) in the Environment and in Hydraulic Fracturing Fluids. *Griffith University*. Smart Water Research Centre
- Limão-Vieira, P. (2003). *Electronic excitation and dissociation of global warming and ozone depleting molecule*. Universidade de Londres, Reino Unido. Tese de Doutouramento.
- Mason, N. J., Dawes, a, Mukerji, R., Drage, E. a, Vasekova, E., Webb, S. M., & Limão-Vieira, P. (2005). Atmospheric chemistry with synchrotron radiation. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, Vol. 38, p. S893-S911.
- Monks, P. S., Granier, C., Fuzzi, S., Stohl, a., Williams, M. L., Akimoto, H., ... von Glasow, R. (2009). Atmospheric composition change - global and regional air quality. *Atmospheric Environment*, Vol. 43, p. 5268-5350.
- Nigel Mason, P. H. (2001). Introduction to Environmental Physics Planet Earth, Life and Climate. (T. e Francis, Ed.). London.
- Olariu, R. I. (2001). Atmospheric Oxidation of Selected Aromatic Hydrocarbons. Faculty of Chemistry Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal. Tese de Doutouramento.
- Pereira A. (2005). Investigação da Presença de Compostos Orgânicos Voláteis e Semivoláteis (pesticidas) em Espécies Biológicas com Implicações na Saúde Pública. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Tese de Mestrado.

- Piers, F., & Ramaswamy, V. (2007). IPCC Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing p. 1-106. (UK, USA).
- Serralheiro, C., Dufлот, D., da Silva, F., Hoffmann, S., Jones, N., Mason, N., Mendes, B. Limaо-Vieira, P. (2015). Toluene Valence and Rydberg Excitations as Studied by ab initio Calculations and Vacuum Ultraviolet (VUV) Synchrotron Radiation. *The Journal of Physical Chemistry*. Vol. 119, p. 9059-9069.
- Shankar, M. (2002). Tropospheric Chemistry and Composition VOCs : Overview. *Science*, University of California - Irvine, Department of Chemistry. p. 1-9. doi:10.1006/rwas.2002.0422
- Sinha, S. N., Kulkarni, P. K., Shah, S. H., Desai, N. M., Patel, G. M., Mansuri, M. M., & Saiyed, H. N. (2006). Environmental Monitoring of Benzene and Toluene Produced in Indoor Air due to Combustion of Solid Biomass Fuels. *Science of the Total Environment*, Vol. 357, p. 280-287.
- Suh, I., Zhang, R., Molina, L. T., & Molina, M. J. (2003). Oxidation mechanism of aromatic peroxy and bicyclic radicals from OH-toluene reactions. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 125, p. 12655-12665.
- Trost, B., Stutz, J., & Platt, U. (1997). UV-absorption Cross Sections of a Series of Monocyclic Aromatic Compounds. *Atmospheric Environment*, Vol. 31, p. 3999-4008.
- White, M. L., Russo, R. S., Zhou, Y., Ambrose, J. L., Haase, K., Frinak, E. K., ... Sive, B. C. (2008). Are Biogenic Emissions a Significant Source of Summertime Atmospheric Toluene in Rural Northeastern United States? *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, Vol. 8, p. 12283-12311.
- Whitten, G. Z., Heo, G., Kimura, Y., McDonald-Buller, E., Allen, D. T., Carter, W. P. L., & Yarwood, G. (2010). A New Condensed Toluene Mechanism for Carbon Bond: CB05-TU. *Atmospheric Environment*, Vol. 44, p. 5346-5355.
- WHO. (2000). Toluene-General description. In *Regional Office for Europe*. Vol. 3, p. 1-20. Copenhagen, Denmark.
- Win-Shwe, T. T., & Fujimaki, H. (2010). Neurotoxicity of Toluene. *Toxicology Letters*, Vol. 198, p. 93-99.
- Yamaguchi, H., Kidachi, Y., & Ryoyama, K. (n.d.). Toluene at Environmentally Relevant Low Levels Disrupts Differentiation of Astrocyte Precursor Cells. *Archives of Environmental Health*, Vol. 57, p. 232-238.

