



**ANA RITA MENDES  
MOREIRA**

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS PARTÍCULAS  
EMITIDAS PELA RESTAURAÇÃO**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Doutora Célia dos Anjos Alves, Investigadora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, e coorientação da Prof. Doutora Teresa Filomena Vieira Nunes, Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais.

## **o júri**

presidente

**Prof. Doutor Mário Miguel Azevedo Cerqueira**

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

vogais

**Doutora Klára Slezáková**

Investigadora Pós-doutoramento do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade de Porto

**Doutora Célia dos Anjos Alves**

Investigadora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

## **agradecimentos**

Agradeço à Doutora Célia Alves, minha orientadora, pela oportunidade de participar e realizar o presente trabalho e por todo o apoio prestado ao longo deste tempo.

À Professora Doutora Teresa Nunes, minha coorientadora, pela disponibilidade e apoio prestado ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Um agradecimento à Ana Vicente, Márcio Duarte e, em especial, à Sónia Rocha por todo o apoio, atenção e paciência que foram tão importantes na realização do trabalho.

Agradeço aos colegas de curso que me acompanharam neste longo caminho, pelos momentos passados e carinho demonstrados.

Aos amigos de coração, eles sabem quem são, por me terem acompanhado em cada instante deste cinco anos, pelos vários momentos partilhados, pela aprendizagem realizada em conjunto e, sobretudo, pela amizade que nos une.

Não podia faltar um agradecimento especial às pessoas mais importantes, a minha família - pais e irmão. Obrigado por me ajudarem a ser quem sou, por todo o carinho, pelo apoio sempre pronto, pela paciência nos dias menos bons, pela companhia nos dias felizes e pela presença e preocupação sempre constantes.

## palavras-chave

Restauração, PM<sub>2,5</sub>, carbono, compostos orgânicos, carbonilos

## resumo

O material particulado tem um importante papel nos diversos processos físicos e químicos que se desenvolvem na atmosfera e as suas características específicas, e consequentes efeitos na saúde humana e no clima, conferem-lhe um elevado interesse científico. Uma das principais fontes de emissão de material particulado com granulometria respirável (PM<sub>2,5</sub>) consiste no processo de confeção de alimentos.

Este trabalho tem como objetivo a caracterização química detalhada das partículas libertadas durante a confeção de pratos característicos da gastronomia portuguesa. Os locais escolhidos para a recolha de amostras foram a cantina da Universidade de Aveiro, representando uma ementa variada, uma churrascaria, especializada na confeção de frango do churrasco, e um restaurante cuja especialidade é o leitão à moda da Bairrada. A matéria particulada foi sujeita a várias análises. O carbono orgânico e elementar foi analisado recorrendo a um método termo-ótico, enquanto os compostos orgânicos foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa. Os carbonilos recolhidos na fase gasosa foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência.

A cantina é o estabelecimento cujas emissões apresentam concentrações mais baixas de PM<sub>2,5</sub>. No entanto, é na churrascaria que se observa uma maior percentagem de carbono orgânico na matéria particulada. O índice de preferência de carbonos da série homóloga de *n*-alcanos nas amostras da cantina, da churrascaria e do restaurante de leitões foi de 0,782-1,27, 2,79-93,3 e 0,191-0,812, respetivamente. O naftaleno (4,02-406 ng.mg<sup>-1</sup> de PM<sub>2,5</sub>) foi o constituinte aromático que mais se evidenciou na cantina, enquanto o fluoranteno (21,6-5348 ng.mg<sup>-1</sup> de PM<sub>2,5</sub>) e o pireno (20,2-5410 ng.mg<sup>-1</sup> de PM<sub>2,5</sub>) foram dos mais abundantes nos restantes locais. Os elevados valores de benzo(a)pireno equivalente obtidos para as PM<sub>2,5</sub> emitidas pela churrascaria e pelo restaurante de leitões indicam um potencial cancerígeno perigoso para a saúde humana. O esteróide mais abundante foi o colesterol (3,77-13093 ng.mg<sup>-1</sup> de PM<sub>2,5</sub>). Na churrascaria, o formaldeído (1282±387 µg.Nm<sup>-3</sup>) exibiu maiores concentrações que o acetaldeído (1091±556 µg.Nm<sup>-3</sup>), enquanto nos outros locais o comportamento foi inverso.

**keywords**

Cooking, PM<sub>2.5</sub>, carbon, organic compounds, carbonyls

**abstract**

The particulate material has an important role in many physical and chemical processes in the atmosphere and its specific characteristics and consequential effects on human health and climate are the target of scientific interest. One of the many emission sources of particulate matter with breathable particle size (PM<sub>2.5</sub>) is the process of cooking food.

This work aims at performing a detailed chemical characterization of the particles released during cooking processes characteristic of the Portuguese cuisine. PM<sub>2.5</sub> samples were collected from the exhaust stacks on the roofs of an university canteen, a charcoal-grilled chicken restaurant and a wood-oven roasted piglet restaurant. The particulate matter was subjected to various analyses. The organic and elemental carbon was analysed using a thermal-optical transmission technique, while the organic compounds were determined by gas chromatography-mass spectrometry. The carbonyls collected in the gas phase were analysed by high performance liquid chromatography.

The canteen was responsible for the lowest emissions of PM<sub>2.5</sub>. However, samples from the charcoal-grilled chicken restaurant presented the highest percentage of organic carbon in particulate matter. The carbon preference index of the homologous series of *n*-alkanes in the canteen samples, charcoal-grilled chicken and piglet restaurant was, respectively, 0.782-1.27, 2.79-93.3 and 0.191-0.812. Naphthalene (4.02-406 ng.mg<sup>-1</sup> PM<sub>2.5</sub>) was quantified as the most abundant aromatic compound in particle emissions from the canteen, while fluoranthene (21.6-5348 ng.mg<sup>-1</sup> PM<sub>2.5</sub>) and pyrene (20,2-5410 ng.mg<sup>-1</sup> PM<sub>2.5</sub>) were the dominant PAH in samples from the other establishments. The high benzo(a)pyrene equivalent values obtained for the PM<sub>2.5</sub> emitted from the charcoal-grilled chicken and piglet restaurant indicate a dangerous carcinogenic potential to human health.

Cholesterol (3.77-13093 ng.mg<sup>-1</sup> PM<sub>2.5</sub>) was the prevalent sterol. Formaldehyde (1282±387 µg.Nm<sup>-3</sup>) was present at higher concentration than acetaldehyde (1091±556 µg.Nm<sup>-3</sup>) in the emissions from the charcoal-grilled chicken restaurant, whereas an opposite behaviour was observed for the other sites.

# ÍNDICE

<b>Capítulo 1</b> .....	1
<b>Introdução</b> .....	3
1.1.    Relevo das emissões de partículas pela restauração .....	4
1.2.    Emissões da cozinha americana e da cozinha chinesa.....	5
1.3.    Traçadores orgânicos emitidos na confecção de alimentos.....	10
1.4.    Objetivos do trabalho .....	14
<b>Capítulo 2</b> .....	15
<b>Metodologia</b> .....	17
2.1.    Locais de amostragem .....	17
2.2.    Amostragem de PM <sub>2,5</sub> e carbonilos.....	17
2.3.    Análises de PM <sub>2,5</sub> .....	19
2.3.1.    Determinação Gravimétrica .....	19
2.3.2.    Determinação do carbono orgânico e elementar .....	19
2.3.3.    Preparação da amostra para análise química da fração orgânica.....	21
2.3.3.1.    Extração, Filtração e Secagem .....	22
2.3.3.2.    Fracionamento e Derivatização .....	22
2.3.4.    Especiação orgânica por GC/MS .....	23
2.3.4.1.    Produtos Químicos e Reagentes.....	23
2.3.4.2.    Equipamento utilizado na análise de compostos orgânicos.....	25
2.3.4.3.    Método de tratamento dos resultados .....	28
2.4.    Análise de Carbonilos.....	29
<b>Capítulo 3</b> .....	31
<b>Resultados e Discussão</b> .....	33
3.1.    Material particulado emitido .....	33
3.1.1.    PM <sub>2,5</sub> e fração carbonosa .....	33
3.1.2.    Especiação orgânica .....	36
3.1.2.1.    Alifáticos .....	36
3.1.2.2.    Aromáticos policíclicos e ftalatos .....	42
3.1.2.3.    Álcoois, esteróis e outros com grupo OH .....	47
3.2.    Carbonilos .....	50
<b>Capítulo 4</b> .....	53
<b>Conclusão e sugestões para trabalhos futuros</b> .....	55
<b>Referências</b> .....	57
<b>Anexos</b> .....	63

## Índice de Figuras

FIGURA 1. ÁCIDO OLEICO E ÁCIDO LINOLEICO .....	12
FIGURA 2. FORMALDEÍDO E ACETALDEÍDO .....	12
FIGURA 3. CRISENO E PIRENO.....	13
FIGURA 4. COLESTEROL E LEVOGLUCOSANO .....	14
FIGURA 5 E 6. MODELO ESQUEMÁTICO DO SISTEMA DE EXAUSTÃO DA CANTINA E CONJUNTO DE AMOSTRAGEM INSTALADO NO EXAUSTOR C, RESPETIVAMENTE .....	18
FIGURA 7. AMOSTRAGEM NAS SAÍDAS DE EXAUSTÃO DA CANTINA DA UNIVERSIDADE DE AVEIRO .....	18
FIGURA 8. AMOSTRAGEM NA CHAMINÉ DA CHURRASCARIA E DO RESTAURANTE DE CONFEÇÃO DE LEITÕES, RESPETIVAMENTE .....	19
FIGURA 9. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA DE AMOSTRAGEM DE COMPOSTOS DE CARBONILO .....	19
FIGURA 10. EXEMPLO DO PROGRAMA DE TEMPERATURA PARA AS AMOSTRAS DA CANTINA E DA CHURRASCARIA .....	20
FIGURA 11. EXEMPLO DO PROGRAMA DE TEMPERATURA PARA AS AMOSTRAS DE LEITÃO .....	20
FIGURA 12. ESQUEMA REPRESENTATIVO DO SISTEMA TERMO ÓTICO UTILIZADO (FONTE: CERQUEIRA ET AL., 2004).....	21
FIGURA 13 E 14. SISTEMA DE FILTRAÇÃO E EVAPORADOR ROTATIVO, RESPETIVAMENTE .....	22
FIGURA 15. REAÇÃO QUÍMICA ENTRE UM COMPOSTO DE CARBONILO E O DNPH .....	29
FIGURA 16. PLANTA DO SISTEMA DE EXAUSTÃO DA CANTINA .....	A.5

## Índice de Tabelas

TABELA 1. CONDIÇÕES DE AMOSTRAGEM, EXTRAÇÃO E ANÁLISE DAS EMISSÕES DA CONFEÇÃO DE ALIMENTOS EM DIVERSOS ESTUDOS (ADAPTADO DE: ABDULLAHI ET AL., 2013).....	6
TABELA 2. PRINCIPAIS ESPÉCIES DE COMPOSTOS IDENTIFICADOS NAS EMISSÕES DA COZINHA (ADAPTADO DE: ABDULLAHI ET AL., 2013).....	10
TABELA 3. INFORMAÇÕES RELATIVAS AO FRACIONAMENTO DO EXTRATO ORGÂNICO EM VÁRIAS CLASSES DE COMPOSTOS.....	23
TABELA 4. MÉTODO EM MODO “SIM” PARA A DETERMINAÇÃO DOS COMPOSTOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS .....	25
TABELA 5. MÉTODO EM MODO “SIM” PARA A DETERMINAÇÃO DOS ÁLCOOIS, ESTERÓIS E OUTROS COMPOSTOS COM GRUPOS OH .....	27
TABELA 6. CONCENTRAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO E FRAÇÃO CARBONOSA .....	33
TABELA 7. COMPOSTOS ALIFÁTICOS COM MAIOR REPRESENTATIVIDADE NAS EMISSÕES DE CADA EMENTA/FASE DE CONFEÇÃO ....	38
TABELA 8. ALCANOS ENCONTRADOS NAS EMISSÕES DE CADA EMENTA/FASE DE CONFEÇÃO (NG.MG <sup>-1</sup> PM <sub>2,5</sub> ) .....	39
TABELA 9. ALCENOS ENCONTRADOS NAS EMISSÕES DE CADA EMENTA/FASE DE CONFEÇÃO (NG.MG <sup>-1</sup> PM <sub>2,5</sub> ).....	40
TABELA 10. HOPANOS ENCONTRADOS NAS EMISSÕES DAS EMENTAS/FASES DE CONFEÇÃO DA CANTINA E DO RESTAURANTE DE LEITÕES .....	41
TABELA 11. COMPOSTOS DA FRAÇÃO 2 COM MAIOR REPRESENTATIVIDADE NAS EMISSÕES DE CADA EMENTA/FASE DE CONFEÇÃO .....	43
TABELA 12. COMPOSTOS DA FRAÇÃO 2 ENCONTRADOS NAS EMISSÕES RESULTANTES DA CONFEÇÃO DE CADA EMENTA/FASE (NG.MG <sup>-1</sup> PM <sub>2,5</sub> ) .....	44
TABELA 13. RÁCIOS ENTRE PAH E CONCENTRAÇÃO DE BENZO(A)PIRENO-EQUIVALENTE NAS EMISSÕES DE CADA EMENTA/FASE DE CONFEÇÃO .....	46
TABELA 14. COMPOSTOS DA FRAÇÃO 4 COM MAIOR REPRESENTATIVIDADE NAS EMISSÕES DE CADA EMENTA/FASE DE CONFEÇÃO .....	47
TABELA 15. COMPOSTOS DA FRAÇÃO 4 ENCONTRADOS NAS EMISSÕES DE CADA EMENTA/FASE DE CONFEÇÃO (NG.MG <sup>-1</sup> PM <sub>2,5</sub> ) .....	49
TABELA 16. CONCENTRAÇÃO DE CARBONILOS.....	50
TABELA 17. CONCENTRAÇÕES DE CARBONO.....	A.1
TABELA 18. FATORES DE RESPOSTA PARA A FRAÇÃO 1.....	A.2
TABELA 19. FATORES DE RESPOSTA DA FRAÇÃO 2 .....	A.3
TABELA 20. FATORES DE RESPOSTA DA FRAÇÃO 4 .....	A.4

## Abreviaturas

BaA	Benzo(a)antraceno
BaP	Benzo(a)pireno
BC	Black carbon (“Carbono Negro”)
BeP	Benzo(e)pireno
BFs	Benzofluorantenos
BghiP	Benzo(g,h,i)perileno
BSTFA	N,O-bis- (trimethylsilyl) trifluoroacetamide (“N,O-bis- (trimetilsilil) trifluoroacetamida”)
COV	Composto Orgânico Volátil
CPAH	Os nove compostos aromáticos mais abundantes em emissões de processos de combustão
CT	Criseno e Trifenileno
DBA	Dibenzo(a,h)antraceno
DNPH	2,4-dinitrofenil-hidrazina
EC	Elemental Carbon (“Carbono Elementar”)
Flu	Fluoranteno
IcdP	Indeno(1,2,3-cd)pireno
OC	Organic Carbon (“Carbono Orgânico “)
OH	Hidróxidos
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (“Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos”)
POM	Particulate Organic Matter (“Material Orgânico particulado”)
PM	Particulate Matter (“Material Particulado”)
PM <sub>2,5</sub>	Material Particulado com um diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 µm
PM <sub>10</sub>	Material Particulado com um diâmetro aerodinâmico inferior a 10 µm
ppm	Partes por milhão
Pyr	Pireno
TMCS	Trimethylchlorosilane (“Trimetilclorosilano”)
ΣPAH	Concentração total de PAH

## Siglas/Acrónimos

AA	Absorção atômica
AMS	Aerosol Mass Spectrometer (“Espectrômetro de Massas de Aerossóis”)
CMB	Chemical Mass Balance (“balanço químico de massas”)
DCM	Diclorometano
ER	Evaporador Rotativo
FR	Fator de Resposta
GC/FID	Gas Chromatograph- Flame Ionization Detector (“cromatografia gasosa com detector de ionização de chama”)
GC/MS	Gas Chromatography- Mass Spectrometry (“cromatografia gasosa espectrometria de massa”)
GPL	Gás liquefeito de petróleo
HEPA	High-Efficiency Particulate Air (Filtro de ar com alta eficiência na separação de partículas)
HR-ToF-AMS	High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (“cromatografia líquida de alta eficiência”)
IC	Cromatografia iônica
INE	Instituto Nacional de Estatística
IPC	Índice de Preferência de Carbono
LC-UV	Liquid chromatography with ultraviolet detection (“cromatografia líquida com detecção ultravioleta”)
m/z	Fragmentos massa/carga de iões
NFRAQS	Northern Front Range Air Quality Study
PMF	Fatorização de Positiva de Matrizes
PTFE	Politetrafluoretileno, conhecido mundialmente por Teflon
PTEAM	Particle Total Exposure Assessment Methodology
PUF	Polyurethane Foam (“espuma poliuretano”)
TIGF	Teflon-Impregnated Glass Fibre (“Fibra de Vidro Impregnado com Teflon”)
XRF	X-Ray Fluorescence (“Fluorescência de Raios X”)

## Nomenclatura

$A_A$	Área analisada do filtro da amostra	$\text{cm}^2$
$A_B$	Área analisada do filtro dos brancos	$\text{cm}^2$
$A_C$	Área do composto	
$A_{\text{filtro}}$	Área total do filtro	$\text{cm}^2$
$A_{PI}$	Área do padrão interno	
$C$	Concentração da porção do filtro analisado	$\text{ng.m}^{-3}$
$CC$	Concentração de carbonilos	$\mu\text{g.m}^{-3}$
$CC_B$	Concentração de carbonilos nos brancos	$\mu\text{g.mL}^{-1}$
$CC_{\text{corrigida}}$	Concentração de carbonilos após subtração dos brancos	$\mu\text{g.m}^{-3}$
$C_{\text{filtro}}$	Concentração do filtro	$\text{ng.m}^{-3}$
$FC$	Fator de Calibração	
$M_B$	Massa do branco	$\text{ng}$
$M_C$	Massa injetada de composto	$\text{ng}$
$M_{PI}$	Massa injetada de padrão interno	$\text{ng}$
$Q_{\text{MEDIDO}}$	Caudal medido pelo contador gás seco	$\text{L.min}^{-1}$
$Q_{\text{REAL}}$	Caudal medido pelo contador gás húmido	$\text{L.min}^{-1}$
$V_{\text{amostrado}}$	Volume recolhido na amostragem	$\text{m}^3$
$V_{\text{Ar}}$	Volume de ar amostrado	$\text{m}^3$
$V_{\text{extração}}$	Volume extraído para análise	$\text{mL}$
$V_{\text{final}}$	Volume registado no final da medição no contador de gás seco	$\text{m}^3$
$V_I$	Volume injetado	$\mu\text{l}$
$V_{\text{inicial}}$	Volume registado no início da medição no contador de gás seco	$\text{m}^3$
$V_V$	Volume de solução no vial	$\mu\text{l}$
$x$	Concentração do composto	$\mu\text{g.mL}^{-1}$
$y$	Área do pico	(unidades de área arbitrárias)

## Símbolos Químicos

$\text{Cl}^-$	Cloreto
$\text{CO}$	Monóxido de Carbono
$\text{CO}_2$	Dióxido de Carbono
$\text{CuO}$	Óxido de Cobre
$\text{K}^+$	Potássio
$\text{N}_2$	Azoto
$\text{O}_2$	Oxigénio
$\text{SO}_4^{2-}$	Sulfato

# Capítulo 1

Neste capítulo apresenta-se uma introdução ao tema abordado no trabalho definindo o conceito de partículas atmosféricas e comentando os efeitos destas na saúde humana e mostrando a confecção de alimentos como fonte de emissão de compostos orgânicos quer na fase gasosa, quer particulada.



## Introdução

As partículas atmosféricas desempenham um papel fundamental nos processos físicos e químicos da atmosfera, interferindo na formação de nuvens e precipitação, no balanço radiativo e na visibilidade (Bäumer et al. 2008; Deng et al. 2011; Huang et al. 2009; Singh & Dey 2012).

A constituição do material particulado depende da origem, das fontes emissoras, bem como dos processos reacionais na atmosfera e até do seu tamanho (Englert, 2004). O material particulado (PM) consiste numa mistura de vários tamanhos de partículas sólidas e de gotículas líquidas suspensas num volume de ar. É constituído por uma miríade de substâncias, algumas das quais permitem identificar as fontes emissoras ou os processos de formação.

As partículas são classificadas segundo o tamanho que apresentam. A fração de partículas com um diâmetro aerodinâmico inferior a 10  $\mu\text{m}$  designa-se por  $\text{PM}_{10}$ , enquanto que a  $\text{PM}_{2,5}$  consiste na fração de partículas com um diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5  $\mu\text{m}$ . O material particulado provém de fontes naturais ou antropogénicas (Matos et al., 2012). As partículas são designadas como primárias, quando são emitidas diretamente para a atmosfera a partir de fontes específicas, enquanto as partículas secundárias derivam de diversas reações químicas que ocorrem na atmosfera (Cohen & Anderson, 2004; Tiwary & Colls, 1997). Os transportes rodoviários, as atividades industriais e comerciais, a queima de combustíveis e vários processos naturais (e.g. poeiras desérticas, *spray* marinho), destacam-se entre as fontes emissoras de partículas primárias (Lameiras, 2012).

Em geral, o principal constituinte das  $\text{PM}_{2,5}$  é o carbono, o qual se divide essencialmente em dois componentes: carbono elementar (elemental carbon - EC) ou negro (black carbon - BC) e carbono orgânico (organic carbon - OC). O carbono orgânico resulta da emissão direta de várias fontes, como da queima de combustíveis e da confeção de alimentos, ou formado a partir de reações fotoquímicas na atmosfera envolvendo compostos orgânicos voláteis (COVs). Este componente é uma complexa e diversificada mistura de diversos compostos orgânicos. O carbono negro é maioritariamente composto por carbono elementar proveniente da combustão de combustíveis fósseis e de biomassa. Este tipo de carbono tem um importante papel no aquecimento global devido à sua capacidade de absorção da radiação solar (Jiang et al., 2011).

Ao contrário das partículas grosseiras ( $\text{PM}_{10}$ ), que, em grande parte, são usualmente filtradas no nariz e vias respiratórias superiores, o tamanho das partículas finas permite-lhes uma elevada penetração no sistema respiratório, conseguindo atingir o trato respiratório inferior, como as regiões mais profundas dos pulmões, os alvéolos ou os sacos alveolares. A presença de material particulado nos alvéolos pulmonares pode induzir um processo inflamatório local, que associado a um aumento do *stress* oxidativo, pode resultar em consequências sistémicas, tais como a libertação de mediadores inflamatórios (Maté et al., 2010; Meng & Zhang, 2007).

Os efeitos à exposição das  $\text{PM}_{2,5}$  são dependentes da concentração e do tempo de exposição. Em diversos estudos foram encontradas relações entre a exposição a  $\text{PM}_{2,5}$  e o aumento da mortalidade ou dos internamentos hospitalares (Lall et al., 2004). Estes internamentos podem dever-se a doenças respiratórias ou cardiovasculares, a parâmetros funcionais, como a variabilidade da frequência cardíaca (Englert, 2004), e, também, a tumores no trato respiratório. Naturalmente, as pessoas mais sensíveis e vulneráveis são as crianças e os idosos, assim como os

pacientes com doenças crônicas, principalmente respiratórias e cardíacas, como por exemplo, asma, bronquite, arritmias, etc. (Maté et al., 2010).

### 1.1. Relevância das emissões de partículas pela restauração

Pelas suas características aerodinâmicas, pela sua composição e, principalmente, pelos efeitos nefastos que podem exercer na saúde e no clima, as partículas representam um motivo acrescido de interesse científico. Estudos recentes realizados em atmosferas urbanas concluíram que, a par das emissões provenientes dos meios de transporte e da combustão de biomassa, a confeitaria de alimentos constituiu uma das principais fontes de emissão de material particulado orgânico atmosférico (Zhao et al., 2007a), contudo, a quantificação destas emissões torna-se difícil devido ao elevado número de pequenas fontes presentes no tecido urbano.

Ao longo do tempo têm sido realizados estudos com diversos “modelos receptores” com o objetivo de chegar à quantificação das diferentes fontes de poluentes para a atmosfera, sendo o mais comum o “balanço químico de massas” (CMB). Outros modelos utilizados nos estudos para identificar a distribuição e quantificação das fontes de emissão são a “Fatorização Positiva de Matrizes” (PMF) e o UNMIX. Estes modelos permitem estimar a contribuição das várias fontes emissoras para a massa de PM ou OC medida em determinado local receptor, mas a sua aplicação requer em muitos deles o conhecimento prévio da sua composição ou dos perfis de emissão de compostos específicos (traçadores). Os resultados obtidos têm indicado que as emissões da confeitaria de alimentos têm uma representatividade elevada nas massas de OC ou de PM (Huang et al., 2010; Rogge et al., 1991; Schauer et al., 1996; Watson et al., 1998).

No estudo PTEAM (“Particle Total Exposure Assessment Methodology”), realizado nos EUA, concluiu-se que a contribuição das emissões da cozinha representava cerca de 25% da massa das  $PM_{2,5}$  e  $PM_{10}$ . Em Atlanta, as concentrações de OC identificadas como tendo origem nas emissões das atividades culinárias apresentavam variações sazonais, sendo estas uma das mais importantes fontes emissoras (Abdullahi et al., 2013).

A aplicação do modelo CMB aos resultados de campanhas de monitorização levadas a cabo em Los Angeles indicou que a contribuição das emissões resultantes da confeitaria de carne para a massa de OC das PM recolhidas era cerca de 21-23% (Rogge et al., 1991; Schauer et al., 1996). O “Northern Front Range Air Quality Study” (NFRQS), realizado em Denver, Colorado, no ano de 1997, permitiu observar que 15% da concentração dos aerossóis orgânicos de  $PM_{2,5}$  tinha origem na confeitaria de carne (Watson et al., 1998). No Sudeste dos EUA foi aplicado o modelo CMB a bases de dados ambientais, tendo sido estimado que 5-12% das concentrações das  $PM_{2,5}$  tinham origem em atividades culinárias (Zheng et al., 2002). Recentemente, em Nova Iorque, a análise de amostras por HR-ToF-AMS (High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer) permitiu identificar a confeitaria de alimentos e o tráfego como as duas principais fontes de aerossóis orgânicos, contribuindo conjuntamente para um total de cerca de 39% da massa do aerossol (Sun et al., 2011). Já em Pequim, em 2008, Huang et al. (2010), utilizando a mesma ferramenta, estimaram que 24% da massa orgânica total estava associada às emissões da cozinha.

Após uma campanha de monitorização ambiental realizada de março de 2001 a fevereiro de 2002, na cidade de Gwangju, na Coreia do Sul, foram utilizados dois “modelos receptores”: CMB e UNMIX. A partir dos resultados obtidos pela análise no CMB foi possível estimar o contributo para

o aerossol atmosférico de cerca de 12 fontes emissoras, sendo as principais os veículos a motor a *diesel* (33,4%), sulfato secundário (14,6%) e a confeção de alimentos (11,7%). O modelo UNMIX apenas foi capaz de identificar 7 fontes emissoras, não sendo nenhuma delas a cozinha (Lee et al., 2008).

A aplicação de “modelos recetores”, tal como o CMB, a bases de dados ambientais obtidas na Europa para estimar o contributo das várias fontes emissoras, tem produzido resultados com graus de incerteza elevados, sobretudo no que se refere ao contributo das emissões da restauração para os aerossóis atmosféricos. As incertezas associadas a estas estimativas resultam do facto de se utilizarem “perfis de emissão” obtidos para os Estados Unidos, onde os hábitos alimentares e a gastronomia assentam no consumo de carnes. É de supor que as emissões da restauração e da confeção doméstica de alimentos nos países do sul da Europa difiram significativamente, a nível de composição química, das registadas em países anglo-saxónicos, uma vez que a cozinha mediterrânea privilegia o consumo de peixe, vegetais e azeite. Os compostos produzidos pela confeção de alimentos são fortemente influenciados pelo tipo de ingredientes utilizado e do método de confeção, assim como a temperatura, a duração, os temperos e combustível utilizado (He et al., 2004a; See et al., 2006; Zhao et al., 2007b).

## **1.2. Emissões da cozinha americana e da cozinha chinesa**

Vários estudos foram realizados de forma a analisar o tipo, a quantidade e a importância dos compostos emitidos pelos diferentes estilos de cozinha (Tabela 1). Cada estilo de cozinha emite um perfil de compostos específico. McDonald et al. (2003) caracterizaram as emissões resultantes de hambúrgueres grelhados a carvão, de frango e bife grelhados a carvão e, por último, de hambúrguer e frango sem pele na grelha. Nos estudos da cozinha chinesa foram analisadas as emissões dos principais pratos tradicionais: o estilo Hunan, o estilo Cantonês, o estilo Sichuan e o estilo Dongbei. O estilo Hunan caracteriza-se pelo uso do óleo de amendoim e pelo sabor picante e azedo, aroma fresco e cor profunda. Utiliza uma gama variada de ingredientes e são aplicadas diversas técnicas de confeção de alimentos como cozinhar a vapor, em lume brando e refogados. O estilo cantonês é a cozinha chinesa mais comum em todo o mundo. Caracteriza-se pela utilização de produtos frescos, óleo de amendoim e óleo de mistura. Embora na sua confeção sejam usados diferentes estilos e ingredientes, as técnicas seguidas pretendem conservar o sabor natural dos ingredientes. Estes últimos são refogados, embora que levemente temperados, fritos de uma forma rápida, salteados e estufados. O estilo Schuan é conhecido pelo sabor acentuado e picante, pela utilização do óleo de mistura e por se basear em pratos salteados e refogados. O estilo Dongbei é o mais prático. O prato mais conhecido é a carne assada. Os alimentos são também cozinhados em lume brando e assados e são utilizados os óleos de canola e de amendoim ( He et al., 2004a; Zhao et al. 2007b).

Tabela 1. Condições de amostragem, extração e análise das emissões da confeção de alimentos em diversos estudos (Adaptado de: Abdullahi et al., 2013)

Estudo e objetivos	Condições da amostragem	Pré-tratamento da amostra	Procedimento de extração	Metodologia de análise	Compostos analisados
<b>Rogge et al., 1991</b> Caracterizar a composição orgânica emitida durante a confeção de carne grelhada a carvão.	Foi utilizado um ciclone de 1,8 µm com 3 bombas a montante. Caudal: 9,0-9,6 L.min <sup>-1</sup> . Duração da Amostragem: 70-80 min. Filtro de teflon e fibra de quartzo de 47 mm.	Os filtros de fibra de quartzo foram levados ao forno a 750°C durante 2-4 h. Nas primeiras 2 h após a amostragem, todas as amostras foram armazenadas a uma temperatura de -25°C.	Extração: duas vezes com hexano e três vezes com mistura binária benzeno: 2-propanol (2:1); Método: Extração em banho de ultra-sons suave, atingindo um volume final de 200-500 mL; Derivatização: uma porção do extrato foi derivatizada com diazometano para converter os ácidos orgânicos para os seus análogos ésteres metílicos.	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS) com coluna de 30 m.	<i>n</i> -Alcanos, alcanos ramificados, alcenos, alcinos, cetonas, carbonilos, hidrocarbonetos aromáticos, lactonas, amidas, ácidos gordos saturados e insaturados, ácidos dicarboxílicos, ésteres
<b>Schauer et al., 1999</b> Caracterizar a composição orgânica das partículas emitidas durante a confeção de carne grelhada a carvão.	As amostras foram recolhidas no sistema de ventilação de uma cozinha comercial a jusante do extrator de filtro. Duração da amostragem: 85 minutos. Túnel de diluição: as emissões da exaustão foram diluídas com ar filtrado (HEPA). Concentrações cerca 25-180 vezes superiores que no ar filtrado.	Os filtros de fibra de quartzo foram calcinados a 500°C durante 12 h. Os denuders revestidos foram tratados segundo protocolo descrito em Gundel et al. (1995). As PUFs foram pré-lavadas com 4 extrações sucessivas de DCM/acetona/hexano (2:3:5). O solvente foi removido por compressão das PUFs. Estas foram secas ao ar num quarto escuro, livre de compostos orgânicos, e armazenadas em frascos de vidro pré-limpas, a 20°C.	<u>Filtros de fibra de quartzo:</u> Extração: hexano (duas vezes), seguido de benzeno/2-propanol (2:1, três vezes). Método de extração: banho suave de ultrassons. <u>Denuders e PUFs:</u> Extração: DCM/acetona/hexano (2:3:5, 4 vezes). Método de extração: agitação manual. <u>Em todos os casos:</u> os extratos de cada porção foram combinados e concentrados até 250 mL de extrato e divididos em duas partes. Derivatização: uma parte do extrato foi derivatizada com diazometano para converter os ácidos orgânicos para os seus análogos ésteres metílicos. Os cartuchos de DNPH foram extraídos conforme descrito em Grosjean et al. (1996). Os filtros de Teflon foram extraídos em água (iões solúveis).	Para os compostos orgânicos: Os denuders, os filtros e extratos de PUFs (derivatizados e não derivatizados) foram analisados por GC/MS Hewlett Packard (série 5890) equipado com uma coluna capilar HP-1701 de 60 m de comprimento × 0,32 mm de diâmetro interno × 0,25 µm de espessura. O conjunto de gases orgânicos não-metanos e COVs individuais (C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> ) foram analisados a partir dos canisters SUMA por GC/FID (cromatografia gasosa com detetor de ionização de chama), conforme descrito em Fraser et al. (1997). Os carbonilos foram analisados por LC/UV (cromatografia líquida com deteção ultravioleta), tal como descrito por Grosjean et al. (1996). EC/OC foram analisados segundo o descrito por Birch & Cary (1996).	<i>n</i> -alcanos, alcanos ramificados, alcenos, alcinos, cetonas, carbonilos, hidrocarbonetos aromáticos, lactonas, amidas, ácidos gordos saturados e insaturados, ácidos dicarboxílicos
<b>Schauer et al., 2002</b> Caracterizar a composição orgânica das partículas e gases emitidos na confeção de alimentos utilizando óleo.	Foi utilizado um ciclone (AIHL) com separadores a montante das amostras com 1,8 µm. Caudal: 10 L.min <sup>-1</sup> , exceto no trem de amostragem a) (30 L.min <sup>-1</sup> ) e no trem de amostragem b) (0,2 L.min <sup>-1</sup> ). Os vários compostos orgânicos foram coletados através de um a) denuder revestido com resina XAD, colocado a montante de 3 filtros de quartzo em paralelo, seguidos, cada um deles, por 2 PUFs (espumas de poliuretano) em série; b) 3 filtros de quartzo, cada um seguido por 2 PUFs em série. Para EC/OC:				

	<p>c) 2 filtros de quartzo em série. Para a massa de partículas emitidas, metais e ácidos orgânicos:</p> <p>d) filtro de Teflon a montante de dois filtros de fibra de quartzo impregnadas com KOH. Para massa de partículas emitidas e iões solúveis:</p> <p>e) filtro de Teflon, Para os COVs:</p> <p>f) um canister de 6-L SUMA a jusante do filtro de teflon e)</p> <p>Para os carbonilos:</p> <p>g) cartuchos de C18 impregnados com DNPH.</p>			<p>Os metais foram analisados por XRF (Fluorescência de Raios X). Os iões solúveis foram analisados por AA (absorção atômica) e IC (cromatografia iónica).</p>	
<p><b>McDonald et al., 2003</b> Caracterizar a composição orgânica das emissões durante a confeção de frango e bife grelhados em carvão e em grelha elétrica.</p>	<p>A cozinha universitária segue os padrões comerciais. Caudal: 113 L.min<sup>-1</sup>. As emissões foram recolhidas numa câmara de residência para permitir o equilíbrio gás/partículas. Recolha de amostras a montante do ciclone de 2,5 µm. <b>Nas amostras coletadas:</b> - para análise das PM<sub>2,5</sub> e dos vários elementos foram utilizados filtros de Teflon; - para análise de iões e carbono foram usados filtros de quartzo; - para especiação orgânica das partículas e compostos orgânicos semi-voláteis foram usados filtros de fibra de vidro impregnados com Teflon (TIGF), seguidos por um cartucho com PUF/XAD-4/PUF. O CO foi medido usando um analisador de infravermelho não dispersivo.</p>	<p>Os filtros de fibra de quartzo foram levados ao forno a 900°C durante várias horas. Os filtros TIGF foram limpos por ultrassons em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (DCM) durante 30 min, seguido por 30 min de ultrassons em metanol. As espumas de poliuretano (PUFs) foram lavadas com água destilada e extraídas em Soxhlet com hexano/éter (90:10), seguido por acetona. O solvente XAD-4 foi extraído em Soxhlet com metanol seguido por CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.</p>	<p>Metade do filtro de fibra de quartzo foi extraída com 10 mL de água destilada desionizada. Os filtros TIGF e os sorventes PUF/XAD-4/PUF foram extraídos com solventes e combinados para análise.</p>	<p>A massa de PM<sub>2,5</sub> foi determinada por análise gravimétrica e os elementos por fluorescência de raios-X. As espécies iónicas foram determinadas por cromatografia iónica. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> foi analisado através do método colorimétrico do indofenol. O K<sup>+</sup> solúvel em água foi analisado por espectrometria de absorção atômica. O carbono (OC/EC) foi analisado por um método térmica-ótica de refletância (TOR). Os compostos orgânicos foram determinados com GC/MS Agilent (GC Modelo 6890plus, MSD modelo 5973N), equipado com uma coluna capilar DB5-MS de 60 m × 0,32 mm × 0,25 µm.</p>	<p>PM<sub>2,5</sub>, CO, OC/EC, espécies inorgânicas, elementos, latonas, esteróis, PAHs, bifenilos.</p>

Estudo e objetivos	Condições da amostragem	Pré-tratamento da amostra	Procedimento de extração	Metodologia de análise	Compostos analisados
<p><b>He et al., 2004a</b> Caracterizar as emissões durante a confeção da cozinha chinesa.</p>	<p>Duração da amostragem: 90-120 minutos durante as horas de almoço e jantar. As amostras foram coletadas na saída do exaustor em duas cozinhas comerciais. Foram utilizados dois sistemas constituídos por denuders favo de mel e um impactor em cascata com três estágios para a recolha de PM<sub>2,5</sub>. Caudal: 25 L.min<sup>-1</sup>. O primeiro sistema de amostragem continha filtros PTFE (Teflon) utilizados para a determinação da massa de partículas e para a análise de espécies iónicas. No segundo sistema de amostragem foram utilizadas filtros de quartzo (Pallflex 2500QAT-UP) para a determinação de EC/OC e especiação orgânica.</p>	<p>Os filtros de fibra de quartzo foram levados ao forno a 500°C durante 4 h. Antes e depois da amostragem, os filtros foram armazenados em frascos de vidro limpos de 250 mL com 3-5 mL de cloreto de metileno, para se evitar o crescimento microbiano. Os filtros foram armazenados no congelador.</p>	<p>As amostras foram extraídas com DCM (3 vezes) e metanol (2 vezes) durante 20 minutos utilizando um banho suave de ultrassons. O volume resultante foi sujeito a evaporação rotativa até atingir um volume de 5 mL, de seguida foi concentrado a 1 mL através de uma corrente de N<sub>2</sub> e dividido em três frações. Duas frações foram derivatizadas com BF<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH, bis-(trimetilsilil) trifluoroacetamida (BSTFA) e 1% de trimetilclorosilano (TMCS) para converter os ácidos orgânicos e compostos não metilados no seu correspondente éster de metilo e derivados trimetilsilílicos, respetivamente. Nas derivatizações foram utilizadas temperaturas de 80°C durante 30 minutos e 85°C durante 40 minutos, respetivamente.</p>	<p>A massa de PM<sub>2,5</sub> foi determinada por análise gravimétrica. As espécies iónicas foram determinadas por cromatografia iónica (DX-600, Dionex Corp). O carbono (OC/EC) foi analisado por um analisador Sunset. Os compostos orgânicos foram determinados com GC-MS Agilent (GC Modelo 6890plus, MSD modelo 5973N), equipado com uma coluna capilar DB5-MS de 60 m × 0,32 mm × 0,25 µm.</p>	<p><i>n</i>-Alcanos, ácidos gordos e ácidos dicarboxílicos, PAH e outros compostos, incluindo o colesterol e levoglucosano.</p>
<p><b>He et al., 2004b</b> Caracterizar as emissões durante a confeção da cozinha chinesa.</p>	<p>As amostras foram coletadas da ventilação de duas cozinhas comerciais. Duração da amostragem: 100-120 minutos no almoço e 45 minutos ao jantar. Foi utilizado um impactor em cascata de três etapas (&gt;10 µm, 10-2,5 µm, &lt;2,5 µm). As amostras foram recolhidas em filtros de fibra de quartzo. Caudal: 25 L.min<sup>-1</sup>.</p>	<p>Os filtros de fibra de quartzo foram levados ao forno a 500°C durante 2h. Antes e depois da amostragem, os filtros foram armazenados em frascos de vidro limpos de 250 mL com 3-5 mL de cloreto de metileno, para se evitar o crescimento microbiano. Os filtros foram armazenados no congelador.</p>	<p>As amostras foram extraídas com cloreto de metileno (3 vezes) durante 20 minutos utilizando um banho suave de ultrassons. O volume resultante foi sujeito a evaporação rotativa até atingir um volume de 5 mL, de seguida foi concentrado a 1 mL através de uma corrente de N<sub>2</sub>.</p>	<p>GC-MS: Cromatografia Gasosa (Autosystem XL) com espectrometria de massa (TurboMass- Perkin Elmer) equipada com uma coluna capilar de sílica fundida (PE-35ms) de 60 m × 0,32 mm × 0,25 µm.</p>	<p><i>n</i>-Alcanos, <i>n</i>-alcenos, aldeídos, ácidos gordos, PAH</p>

<p><b>See et al., 2006; See &amp; Balasubramani an, 2006b</b>                  Caracterizar PAHs e metais emitidos durante a confeção comercial e comida a chinesa, malaia e indiana.</p> <p><b>See &amp; Balasubramani an, 2006a, 2008</b>                  Caracterizar as emissões de cinco métodos de confeção de alimentos (vapor, ferver, refogar, fritar e fritar com a utilização do mínimo de gordura)</p>	<p>As amostras foram coletadas durante as atividades culinárias e em ausência destas.                  Duração da Amostragem: 12 h                  Caudal: 5 L.min<sup>-1</sup>                  Foi utilizado um amostrador portátil MiniVol (Airmetrics) para coletar PM<sub>2,5</sub> em:                  - filtro de PTFE de 47 mm 2 mm para determinação gravimétrica, análise de metais e iões.                  - filtros de quartzo de 47 mm (QMA) para determinação de PAHs.                  A amostra foi coletada a 1,5 m acima do nível do solo no lado oposto de um fogão com quatro bocas a GLP em barracas comerciais de alimentos (See et al., 2006; See &amp; Balasubramanian, 2006b).                  A amostra foi coletada a 1,5 m acima do nível do solo e 0,2 m de um fogão doméstico de 2 bocas sem ventilação.                  As amostras foram coletadas durante as atividades de culinária (S. See &amp; Balasubramanian, 2006a, 2008).</p>	<p>Os filtros de QMA foram calcinados a 400°C durante 24 horas antes da amostragem.                  Os filtros de Teflon não tiveram pré-tratamento.</p>	<p><u>PAHs:</u>                  A extração foi efetuada através de microondas utilizando-se 20 mL de acetona:hexano (1:1) durante 20 min a 150 W. Os extratos foram concentrados a 3 mL utilizando um evaporador rotativo. De seguida, o volume resultante foi quase seco com uma corrente de N<sub>2</sub> e reconstituído com 1 mL de solvente de extração.</p> <p><u>Metais:</u>                  A extração foi efetuada através de microondas, como descrito por Swami et al. (2001)</p> <p><u>EC/OC:</u>                  Para cada forma de carbono (EC/OC) foi utilizada uma porção de 6 mm de diâmetro do filtro de fibra de quartzo. A porção para análise do EC foi pré-aquecido a 350°C durante 24 h para remover o OC.</p>	<p><u>PAHs:</u>                  Foram analisados por GC/MS Hewlett Packard (série 6890) equipado com uma coluna capilar DB-5MS de 5%-fenilmetilpolisiloxano com 60 m × 0,32 mm × 0,25 µm.</p> <p><u>Metais:</u>                  Perkin Elmer ELAN 6100 ICP/MS</p> <p><u>EC/OC:</u>                  Ambas as frações foram analisadas usando um analisador CHNS/O 2400 série II (Perkin Elmer) que opera no modo de CHN com acetanilida como padrão de calibração.</p>	<p>PAHs, Metais, EC/OC</p>
<p><b>Zhao et al., 2007 a,b</b>                  Caracterizar a composição orgânica das emissões das cozinhas chinesa ocidental.</p>	<p>As amostras foram recolhidas na saída da exaustão do sistema de ventilação de cozinhas comerciais durante o almoço e jantar.                  Duração de amostragem: 120 minutos.                  Caudal: 78 L.min<sup>-1</sup>.                  Foram utilizados filtros de fibra de quartzo de 90 mm.                  As concentrações relativas de PM<sub>2,5</sub> e PM<sub>10</sub> foram monitorizadas por dois DustTraks (TSI).                  As PM<sub>2,5</sub> de fundo foram coletadas na cidade através de hi-vol (Andersen).</p>	<p>Os filtros de fibra de quartzo foram levados ao forno a 450°C durante 4h30.                  Antes da amostragem, os filtros foram armazenados no congelador.</p>	<p>As amostras foram extraídas com três porções de DCM e metanol (3:1) em três banhos de ultrassons à temperatura ambiente durante 15 minutos.                  O volume resultante foi filtrado e destilado sob pressão negativa até atingir um volume de 3-5 mL, de seguida foi concentrado a 1 mL através de uma corrente de N<sub>2</sub> e dividido em três frações.                  A porção 1 foi utilizada diretamente no GC-MS para análise de compostos orgânicos não polares. A porção 2 foi derivatizada com BSTFA + 1% TMCS em 70°C durante 2h para analisar os compostos orgânicos polares. A porção 3 foi armazenada a 4°C como um <i>backup</i>.</p>	<p>Os compostos orgânicos foram determinados com GC-MS Agilent (GC Modelo 6890 Plus, MSD modelo 5973N), equipado com uma coluna capilar DB5-MS de 60 m × 0,32 mm × 0,25 µm.                  EC/OC: para determinar o carbono foi utilizado um analisador Sunset.</p>	<p><i>n</i>-Alcanos, PAHs, aldeídos, cetonas, latonas, amidas, ácidos gordos saturados e insaturados, ácidos carboxílicos, anidridos, esteróis</p>

McDonald et al. (2003), num estudo sobre cozinha americana, estimaram emissões de  $PM_{2,5}$  entre 4,4-15  $g.kg^{-1}$  de carne confeccionada em que o teor de gordura entre todos os pratos preparados variou de 3 a 31%. O hamburger grelhado a carvão foi o prato que apresentou maiores emissões. A matéria orgânica constituiu cerca de 96% da fração mássica de  $PM_{2,5}$ . O hambúrguer grelhado a carvão emitiu uma maior quantidade de espécies inorgânicas: 60,1  $mg K^+$  solúvel. $kg^{-1}$  de carne, 17,0  $mg SO_4^{2-}.kg^{-1}$  de carne e 14,2  $mg Cl^-.kg^{-1}$  de carne. Estas espécies não foram observadas nas emissões resultantes da confeção de frango e de bife, à exceção do  $K^+$  solúvel que foi detetado no bife. Relativamente ao colesterol, o hambúrguer e o frango grelhados a carvão foram responsáveis por maiores emissões deste composto (7-8  $mg.kg^{-1}$  de carne). Comparando os métodos de confeção estudados (grelha elétrica e carvão), e independentemente do tipo de carne considerada, verificou-se que as carnes grelhadas a carvão emitiram um maior número de compostos que a carne cozinhada em grelha elétrica. A carne grelhada a carvão emitiu 30-50  $mg PAH.kg^{-1}$  de carne, 7-30  $mg$  lactonas. $kg^{-1}$  de carne e 1-8  $mg$  colesterol. $kg^{-1}$  de carne, enquanto a carne grelhada em placa elétrica emitiu 7-10  $mg PAH.kg^{-1}$  de carne, 2-4  $mg$  lactonas. $kg^{-1}$  de carne e 0,04-0,3  $mg$  colesterol. $kg^{-1}$  de carne.

Os resultados obtidos nos estudos de caracterização das emissões da cozinha chinesa indicaram que o principal componente nas partículas libertadas é a matéria orgânica. Nas medições realizadas, verificou-se que a matéria orgânica representa 81,6% e 52,6% da massa de matéria particulada emitida no estilo Hunan e no estilo cantonês, em Shenzhen, respetivamente. Independentemente do tipo de carne utilizada (hamburger, bife ou frango), as emissões de carbono foram quase unicamente orgânicas, com pequenas quantidades de compostos inorgânicos (He et al., 2004a). Já em Guangzhou, as concentrações de  $PM_{2,5}$  variaram de 639 a 4854  $\mu g.m^{-3}$ , sendo a fração correspondente à matéria orgânica particulada aproximadamente 6,1% para o estilo Hunan, 5,1% para o estilo Cantonês, 10% para o estilo Sichuan e 6,9% para o estilo Dongbei. A ordem de grandeza foi inferior à verificada no estilo Cantonês e Hunan em Shenzhen (Zhao et al., 2007b). Os compostos orgânicos com maior importância foram os ácidos gordos, o nonanal e o colesterol. Foram identificados e quantificados mais de 90 compostos, correspondendo a 20,7% da massa de  $PM_{2,5}$ . Mais de 90% da massa identificada era representada por ácidos gordos, seguidos de diácidos e esteróis (He et al., 2004a).

### 1.3. Traçadores orgânicos emitidos na confeção de alimentos

Os diferentes estilos de cozinha apresentam diferentes perfis de emissão (Tabela 2). A composição orgânica das emissões depende das técnicas e tipo de alimentos utilizados (Abdullahi et al., 2013; Nolte et al., 1999; Rogge et al., 1991; Schauer et al., 1999).

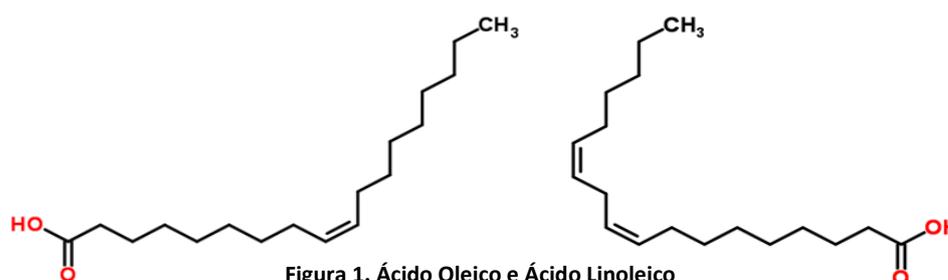
**Tabela 2. Principais espécies de compostos identificados nas emissões da cozinha (Adaptado de: Abdullahi et al., 2013)**

Compostos Analisados	Fonte ou processo de emissão
<b>Ácidos Gordos Insaturados</b> Ácido Oleico – traçador de carne, óleo de canola (Schauer et al. 2002) Ácido Linoleico Ácido Palmitoleico – confeção de carne (Zhao et al., 2007a; Robinson et al., 2006)	Combustão dos triglicéridos e dos fosfolípidos a partir do óleo de semente, do óleo vegetal, de gordura animal e da confeção da carne (Robinson et al., 2006).

<b>Compostos Analisados</b>	<b>Fonte ou processo de emissão</b>
<b>Ácidos Gordos Saturados</b> Ácido Capróico (Ácido Hexanóico) Ácido Caprílico (Ácido Octanóico) Ácido Pelargónico (Ácido Nonanóico) – óleo de semente (Schauer et al., 2002) Ácido Palmítico (Ácido Hexadecanóico) (Robinson et al., 2006)	Combustão dos triglicéridos e dos fosfolípidos a partir do óleo de semente, do óleo vegetal, de gordura animal e da confeção da carne. Os ácidos são formados diretamente a partir da pirólise dos precursores análogos de éster de glicerol (ácido pelargónico formado a partir da degradação do ácido oleico presente no óleo de semente) (Schauer et al., 2002).
<b>Ácidos Dicarboxílicos (C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>)</b> Ácido Adípico (Ácido Hexanodióico) – confeção de carne e óleo de semente Ácido Subérico (Ácido Octanodióico) – óleo de semente Ácido Azelaico (Ácido Nonadióico) – óleo de soja (Schauer et al., 2002)	Produtos de dialdeídos formados durante a auto-oxidação de lípidos insaturados. Produzidos a partir da cozedura da carne (C <sub>4</sub> -C <sub>8</sub> - altas concentrações de ácido azelaico) e do aquecimento do óleo de semente (C <sub>8</sub> concentrações mais elevadas) ( Zhao et al., 2007a).
<b>Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos</b> Pireno Criseno – óleo de semente e confeção de carne (Zhao et al., 2007a) Benzo(a)pireno	Combustão incompleta de matéria orgânica (ingredientes de cozinha, tais como carne, legumes, óleo).
<b>Marcadores Moleculares</b> <b>Anidridos Monossacarídeos</b> - quebra da celulose durante o cozimento (Zhao et al., 2007a): Galactosano Manosano Levoglucosano <b>Esteróis:</b> β-sitosterol – tecido do corpo animal e vegetal (Zhao et al., 2007a) Colesterol – confeção de carne (Zhao et al., 2007a; Robinson et al., 2006) Stigmasterol	Podem ser detetados nos tecidos do corpo e nas membranas lipídicas vegetais a partir dos compostos orgânicos de origem biológica. Na cozinha chinesa, a proporção média de levoglucosano / (manosano + galactosano) é igual a 12 (Zhao et al., 2007a).
<b>n-Alcanos (C<sub>23</sub>-C<sub>31</sub>)</b> – materiais e ingredientes da cozinha (Zhao et al., 2007a)	Materiais e ingredientes da cozinha (Zhao et al., 2007a).
<b>Lactonas (C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>)</b> – confeção de alimentos (Zhao et al., 2007a; Schauer et al., 2002) 5-Propildihidro-2(3H) furanona (Schauer et al., 2002) 5-Dodecildihidro-2(3H)furanona (Schauer et al., 2002)	Cozedura de alimentos e grelhar carnes a carvão (Schauer et al., 2002).
<b>Aldeídos e Cetonas (C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub>)</b> – óleo de cozinha Nonanal (Zhao et al., 2007a) 2-Pentadecanona – óleo de soja e de semente (Schauer et al., 2002) 2-Nonanona 2-Undecanona	Combustão (Schauer et al. 1999) de triglicéridos presentes no óleo (Zhao et al., 2007a). Decomposição de ácidos gordos insaturados (ácido oleico) (Schauer et al., 2002).
<b>Iões e elementos inorgânicos</b> – confeção de carne Alumínio (Schauer et al., 1999) Silício (Schauer et al., 1999) Fósforo (Schauer et al., 1999) Enxofre (Schauer et al., 1999, 2002) Cloro (Schauer et al., 1999, 2002) Potássio (Schauer et al., 1999) Sódio (Schauer et al., 1999, 2002) Nitrato (Schauer et al. 1999, 2002)	Vegetais, carnes e molhos (Schauer et al., 2002).

O processo de cozedura, como o que ocorre devido ao simples aumento da temperatura da água, emite diversos compostos de forma direta ou através de reação química. O contínuo aumento da temperatura promove, inicialmente, a hidrólise dos açúcares e dos hidratos de carbono emitidos, decompondo os açúcares mais complexos em anéis mais simples através de reações de degradação que posteriormente podem originar a formação de novas moléculas, como aldeídos e ácidos. Estes podem reagir com aminoácidos presentes nas emissões e formar uma vasta gama de produtos. Durante a confeção da carne, a gordura da carne crua na forma de triglicéridos pode ser hidrolisada ou oxidada termicamente originando glicerol, ácidos gordos e mono ou diglicéridos (Abdullahi et al., 2013).

A emissão da cozinha ocidental apresentou uma concentração de ácidos gordos superior à verificada na cozinha chinesa, sendo a emissão ocidental 13 vezes maior para os ácidos gordos saturados e 2 vezes para os ácidos gordos insaturados (Zhao et al., 2007; Rogge et al., 1991). Nos estudos de caracterização das emissões da cozinha americana, o composto orgânico libertado em maior quantidade foi o ácido oleico (He et al., 2004; Schauer et al., 2002, 1999), enquanto na cozinha chinesa, os ácidos oleico e linoleico foram os ácidos gordos insaturados mais comuns (He et al., 2004b; Zhao et al., 2007a) (Figura 1).



Os ácidos dicarboxílicos resultam da oxidação de dialdeídos durante a auto-oxidação de lípidos saturados (He et al., 2004b; Rogge et al., 1991). O ácido azeláico e o ácido adípico foram predominantes na cozinha chinesa e na confeção de carne, respetivamente, enquanto o uso do óleo de semente emitiu maioritariamente ácido adípico e ácido subérico (He et al., 2004b; Rogge et al., 1991; Schauer et al., 1999; Zhao et al., 2007b).

Os aldeídos representaram uma fração significativa das emissões das diferentes cozinhas, sendo os mais predominantes o formaldeído e o acetaldeído (Figura 2), (Abdullahi et al., 2013). Esta classe de compostos foi emitida em maior quantidade durante a confeção de hambúrgueres grelhados a carvão do que nas frituras de vegetais (Schauer et al., 2002, 1999).



Rogge et al. (1991) verificaram a existência de várias amidas nas emissões do hambúrguer grelhado a carvão, como por exemplo a palmitamida, estearamida e a oleamida. O hambúrguer frito teve uma emissão significativamente superior à da carne magra grelhada, isto é, o aumento do teor de gordura promove o aumento da quantidade de compostos emitidos. Também para os *n*-alcanos se verificou uma emissão 4 vezes superior por parte da carne gorda comparativamente

com a carne magra. A emissão destes compostos alifáticos foi três vezes superior nas emissões da carne grelhada a carvão em relação às emissões resultantes da fritura de carne (Rogge et al., 1991). Zhao et al. (2007a,b) observaram igualmente que os alcanos emitidos pela cozinha ocidental representaram o dobro da concentração de alcanos comparativamente à cozinha chinesa.

A 2-pentadecanona foi a cetona com emissões mais significativas, verificando-se que a cozinha ocidental possui uma maior magnitude relativamente à cozinha chinesa. As lactonas, embora sejam emitidas pelos diferentes estilos de cozinha, não apresentaram uma grande representatividade nas emissões, podendo, no entanto, ser um bom marcador (Rogge et al., 1991; Schauer et al., 2002; Zhao et al., 2007a,b). As emissões mais elevadas dos iões orgânicos verificaram-se na utilização de óleos quentes, nomeadamente ao fritar. Em contrapartida, a vaporização e ebulição libertaram menores quantidades. As emissões de carbono orgânico/elementar e compostos inorgânicos comportaram-se de forma semelhante aos iões orgânicos (See & Balasubramanian, 2008).

As temperaturas mais elevadas provocaram uma maior emissão de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) comparativamente com as temperaturas baixas (See & Balasubramanian, 2008; Schauer et al., 2002). A temperatura também influenciou o peso molecular destes compostos. Temperaturas elevadas proporcionaram emissões de PAHs de maior peso molecular. Enquanto as temperaturas mais baixas contribuíram com emissões de compostos com menor peso molecular (See et al., 2006). A cozinha chinesa utilizou óleo quente, enquanto a cozinha indiana deu preferência à fervura. Assim, observaram-se emissões de PAHs com maior peso molecular na cozinha chinesa, como o benzo(b)fluoranteno, indeno(1,2,3-cd)pireno e benzo(g,h,i)perileno, enquanto na cozinha indiana foram emitidos PAHs de baixo peso molecular, tais como o naftaleno, fluoranteno e fenantreno (See et al., 2006). Segundo Schauer et al. (2002, 1999), nas emissões da cozinha chinesa evidenciou-se o pireno, enquanto na cozinha americana, os compostos que se destacaram são o criseno e o trifenileno (He et al., 2004a). As emissões de PAHs durante a confeção de grelhados a carvão foram 3-5 vezes mais elevadas do que as observadas para a confeção em grelha elétrica (McDonald et al., 2003) e muito superiores relativamente à fritura de vegetais (Schauer et al., 2002, 1999) (Figura 3).

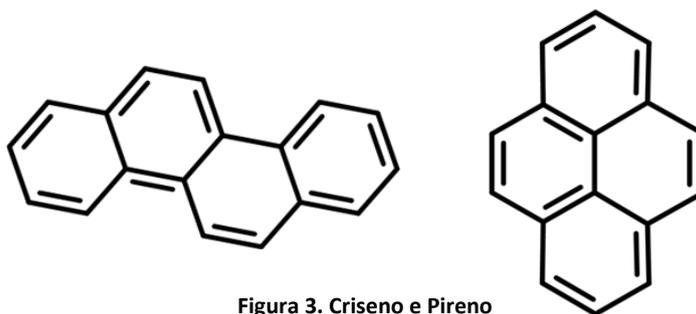
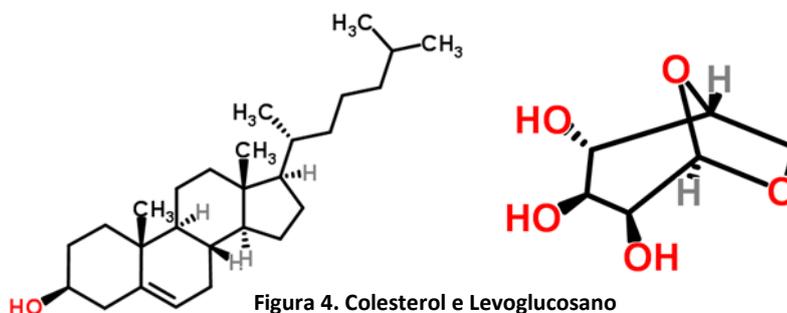


Figura 3. Criseno e Pireno

Os compostos orgânicos presentes na emissão de diversas cozinhas podem ser utilizados como traçadores moleculares, como por exemplo, os esteróis, nomeadamente o colesterol, e os anidridos monossacarídeos (Figura 4), (Abdullahi et al., 2013). O colesterol, o levoglucosano e o galactosano foram identificados como marcadores para a cozinha ocidental e chinesa (Zhao et al.,

2007a; He et al. 2004b) Contudo, na confeção de carne foi apenas identificado o colesterol como traçador (Rogge et al., 1991; Schauer et al., 1999). Cada composto, ou a combinação dele com outros compostos, pode ajudar na identificação do tipo de cozinha (Abdullahi et al., 2013). A combinação do colesterol e do levoglucosano com o  $\beta$ -sitosterol, o ácido caprónico e o ácido azeláico permitiu distinguir as emissões da cozinha ocidental da cozinha chinesa (Zhao et al., 2007a).



#### 1.4. Objetivos do trabalho

O principal objetivo do trabalho desenvolvido no âmbito da dissertação consistiu na caracterização química detalhada de amostras de partículas libertadas durante a confeção de alguns pratos representativos da nossa gastronomia. O trabalho esteve inserido num projeto mais amplo (PTDC/AAC-AMB/117956/2010 – URBE), o qual visava caracterizar as amostras de partículas emitidas a partir das principais fontes de emissão de  $PM_{2.5}$  e  $PM_{10}$  nas cidades europeias para melhorar a capacidade de aplicação de modelos recetores (CMB e a técnica estatística multivariada, PMF) e reduzir as incertezas associadas às estimativas das contribuições das várias fontes para o material particulado medido em atmosferas urbanas. O projeto URBE procura gerar e ampliar as bases de dados de emissão na Europa para torná-las mais adequadas na aplicação desses métodos.

Nos EUA é frequentemente utilizado o CMB. Em comparação, na Europa as técnicas mais utilizadas não exigem conhecimento prévio da composição química das emissões de cada fonte, como o PMF. O CMB quando aplicado na Europa apresenta incertezas que advêm da diferença de gastronomias e consequentemente da diferença entre os “perfis de emissão”. Para ultrapassar esta limitação, o projeto URBE, através de uma estratégia planeada, procura encontrar “perfis de emissão” típicos para a Europa e assim minimizar as incertezas verificadas.

De forma a atingir os objetivos indicados, foram elaboradas e executadas várias etapas que englobam fases de amostragem, análise laboratorial e tratamento estatístico. Após a amostragem nos locais escolhidos procedeu-se a análise laboratorial que incluiu a determinação gravimétrica, determinação do carbono orgânico e elementar, especiação orgânica por GC/MS e a determinação de carbonilos.

# Capítulo 2

No capítulo seguinte são caracterizados os locais escolhidos para efetuar a amostragem, bem como descritas as metodologias envolvidas na colheita, análise laboratorial e de tratamento de resultados.



## Metodologia

### 2.1. Locais de amostragem

Para a caracterização química da contribuição da restauração para as emissões de material particulado foram selecionados três locais de amostragem: a cantina da Universidade de Aveiro, uma churrascaria na cidade de Aveiro e um restaurante especializado em confeção de leitão em Anadia.

A Universidade possui quatro cantinas que são responsáveis pela preparação de 5000-6000 refeições diárias. A amostragem foi efetuada durante os almoços e jantares entre 15 e 28 de maio de 2012 junto às saídas de exaustão situadas no telhado da cantina de Santiago. Os quatro sistemas de exaustão forçada possuem filtros com aproximadamente 10 cm de espessura. As ementas confeccionadas neste local estão publicadas no *site* da universidade e foram confirmadas presencialmente no momento das amostragens. Esta cantina é responsável por cerca de metade das refeições preparadas diariamente na Universidade de Aveiro. Os equipamentos de confeção funcionam a eletricidade ou a gás.

Uma das tipologias de restauração mais representativas em Portugal é a churrascaria. O típico prato de frango de churrasco é servido por todo o país, podendo ser encontrado nas cidades e vilas, mas também ao longo da estrada nas rodovias nacionais. Em 2012, segundo dados do Instituto Nacional de Estatística (INE, 2013), o consumo nacional de carne de frango foi de 237.432 ton, número que ilustra a elevada apetência por este alimento. O restaurante escolhido para este estudo fornece serviço de mesa e *take away*. As amostragens foram realizadas durante a confeção do jantar no dia 31 de maio de 2012 e do almoço no dia seguinte (1 de junho). No topo da chaminé circular localiza-se um sistema rotativo de extração de fumos, que é acionado eletricamente. A chaminé não possui sistema de filtração de fumos ou qualquer outro sistema de tratamento de efluentes gasosos.

Por último, foi selecionado um restaurante especializado num outro prato típico português, o leitão assado no espeto, bem temperado e de pele crocante. Apesar de ser servido por todo o país, é característico da região da Bairrada (prato com direito a certificação regional), no centro do país, e procurado por milhares de visitantes. Em 2012, Portugal consumiu cerca de 19,5 toneladas de leitão por dia (INE, 2013). As amostragens foram efetuadas durante a manhã do dia 16 de junho de 2012. Neste local, foi possível separar a amostragem da fase de aquecimento do forno da fase da assadura dos alimentos. A chaminé de cimento, de configuração paralelepípedica, não possui qualquer sistema de extração ou filtração.

### 2.2. Amostragem de PM<sub>2,5</sub> e carbonilos

A cantina da universidade, ao contrário dos restantes locais de amostragem, encontrava-se equipada por um sistema completo de exaustão que incluía filtros e os gases de extração eram conduzidos para 4 chaminés. Os tempos de amostragem variaram de cerca de 2 a 12 horas, sendo, por vezes, necessário acumular as emissões de duas ou três refeições no mesmo filtro. No entanto, nos restantes locais tal não foi necessário, pois os fluxos de fumo emitido permitiram efetuar amostragens de 5 a 75 minutos para a obtenção de massa suficiente em cada filtro.

Nas amostragens foram utilizados amostradores de médio caudal Echo TCR Tecora com um fluxo de 2,3 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, seguindo a norma EN 14907. Foram escolhidos filtros de fibra de quartzo com 47 mm de diâmetro devido à resistência que apresentam perante temperaturas elevadas,

podendo ser aquecidos até aos 1000° C e permitirem a quantificação da fração carbonosa, OC e EC (Chow et al., 2006). Antes da amostragem, estes filtros foram sujeitos a um pré-tratamento que consiste em submetê-los durante 6 h a uma temperatura de 500°C para minimizar a interferência de orgânicos nas análises subsequentes.

Na cantina foram montados quatro sistemas individuais de amostragem situados junto à saída das exaustões, agrupados em dois conjuntos. As saídas das exaustões, onde foram colocados as amostragens, localizam-se na placa do edifício. Cada conjunto de amostragem era constituído por dois sistemas individuais em paralelo. Foi colocado um conjunto de amostragem junto ao exaustor A, cujas emissões provinham da confeção de cozidos e grelhados, enquanto o outro conjunto de amostragem foi colocado junto ao exaustor B onde se verificavam emissões provenientes da confeção de sopas e, também, cozidos. Visto que as emissões deste exaustor serem muito parecidas com as emissões do exaustor A, este conjunto de amostragem foi movido para o exaustor C. Este último exaustor era responsável pela emissão de compostos resultantes da confeção de assados, estufados, guisados e fritos (Figura 5 e 6).

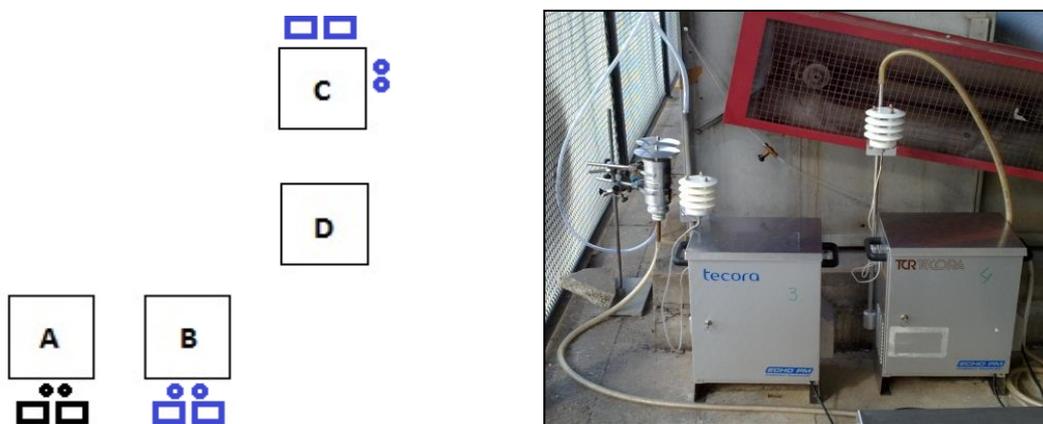


Figura 5 e 6. Modelo esquemático do sistema de exaustão da cantina e conjunto de amostragem instalado no exaustor C, respetivamente



Figura 7. Amostragem nas saídas de exaustão da cantina da Universidade de Aveiro

O conjunto montado a amostrar as emissões do exaustor A era constituído por um sistema de amostragem automático e por um sistema de amostragem manual. O sistema manual englobava uma cabeça de amostragem europeia de PM<sub>2,5</sub>, um contador de gás seco, uma bomba de vácuo e tubagens para as ligações necessárias. Já o conjunto de amostragem instalado no exaustor B/C era inteiramente automático (Tecoras com cabeças de amostragem europeias de PM<sub>2,5</sub> a operar a um caudal de 38,4 L.min<sup>-1</sup>) (Figura 7). Como foram utilizados quatro sistemas de amostragem na cantina, estes foram previamente sujeitos a uma intercomparação que resultou num coeficiente de correlação de 0,906-0,937.

Na churrascaria foi montado um sistema de amostragem na sala de refeições do estabelecimento de forma a analisar o ambiente interior e um outro sistema no exterior junto à

saída da chaminé. A amostragem foi efetuada com um dos equipamentos automáticos da marca Tecora com cabeça europeia de  $PM_{2,5}$ .

No restaurante especializado em confeção de leitão foram montados dois sistemas de amostragem automáticos em paralelo à saída da chaminé (Tecora com cabeça de  $PM_{2,5}$ , Figura 8). As amostras obtidas nos vários locais de amostragem foram congeladas, de forma a evitar a degradação, até serem sujeitas a determinações analíticas recorrendo a diferentes métodos.

Juntamente com a amostragem das partículas foi também efetuada a amostragem de carbonilos a um caudal de aproximadamente de  $1,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  com cartuchos de DNPH Sep-PAk da Waters (Figura 9).



Figura 8. Amostragem na chaminé da churrascaria e do restaurante de confeção de leitões, respetivamente

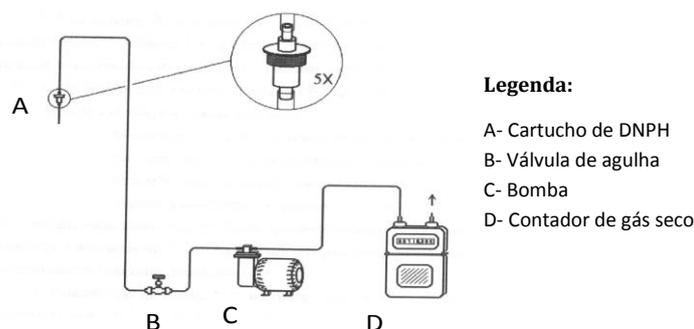


Figura 9. Representação esquemática do sistema de amostragem de compostos de carbonilo

## 2.3. Análises de $PM_{2,5}$

### 2.3.1. Determinação Gravimétrica

A determinação gravimétrica da massa de partículas em cada filtro foi efetuada a partir da diferença entre a massa determinada antes e depois da amostragem. Antes das pesagens, os filtros permaneceram, no mínimo, 24 horas num exsiccador numa sala com temperatura e humidade controladas. Durante o processo de pesagem foi utilizada uma balança Mettler Toledo AG245 com uma sensibilidade de 6 casas decimais. A massa de cada filtro foi obtida a partir da média de pelo menos seis pesagens com variação entre elas inferior a 5%.

### 2.3.2. Determinação do carbono orgânico e elementar

Na determinação do carbono, a capacidade de absorver a luz é um dos indicadores que permite a separação do carbono orgânico e do carbono negro. No entanto, devido à ocorrência de pirólise do carbono orgânico durante o processo analítico, o carbono negro é quantificado por excesso em relação à real quantidade existente. Desta forma, e através do auxílio de um método ótico, é possível diferenciar o carbono pirolítico e o carbono elementar.

A determinação das concentrações de carbono orgânico e elementar foi efetuada por um método termo-ótico de transmitância. Este método foi desenvolvido pelo Departamento de Ambiente e Ordenamento e consiste no aquecimento da amostra promovendo a volatilização/oxidação do carbono e a conversão a  $CO_2$  para posterior deteção da quantidade

deste composto num analisador de infravermelho não dispersivo. Neste processo, o aquecimento gradual da amostra, segundo um programa de temperatura previamente estipulado, juntamente com a presença de um laser, tem como objetivo a identificação das diferentes frações do material carbonoso. A utilização do sinal do laser permite que o carbono pirolisado ao longo do aquecimento seja quantificado como fração orgânica impedindo a sobrestimação do carbono elementar (Castro, 1998).

O sistema é composto por um forno de quartzo que possui duas zonas de aquecimento, em que a primeira zona de aquecimento é sujeita ao programa de temperaturas promovendo, assim, a volatilização do carbono orgânico. A Figura 10 representa um exemplo do programa de temperaturas usualmente utilizado no entanto devido à saturação verificada nos filtros provenientes do restaurante de leitões foi necessário uma decomposição e um reajustamento deste programa (Figura 11).

Como numa primeira zona de aquecimento, o forno recebe um caudal exclusivamente de azoto, verifica-se a ocorrência de pirólise de uma parte do carbono, provocando o enegrecimento do filtro e a consequente diminuição do sinal do laser. Já numa segunda fase inicia-se o fornecimento de um caudal de ar K ( $N_2+O_2$ ) com 4% de oxigénio ao primeiro forno, levando a que o carbono pirolisado na fase anterior seja oxidado e, consequentemente, a que o sinal do laser seja recuperado até ao valor inicial.

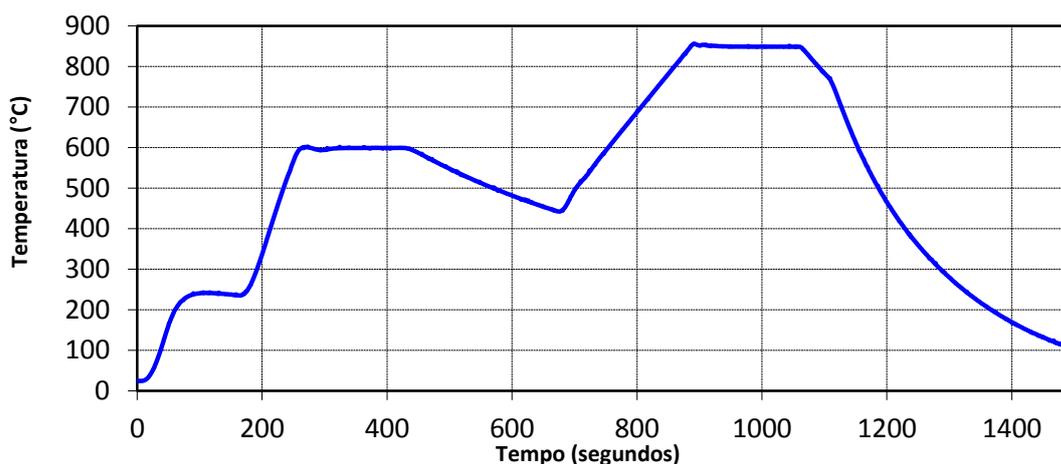


Figura 10. Exemplo do programa de temperatura para as amostras da cantina e da churrascaria

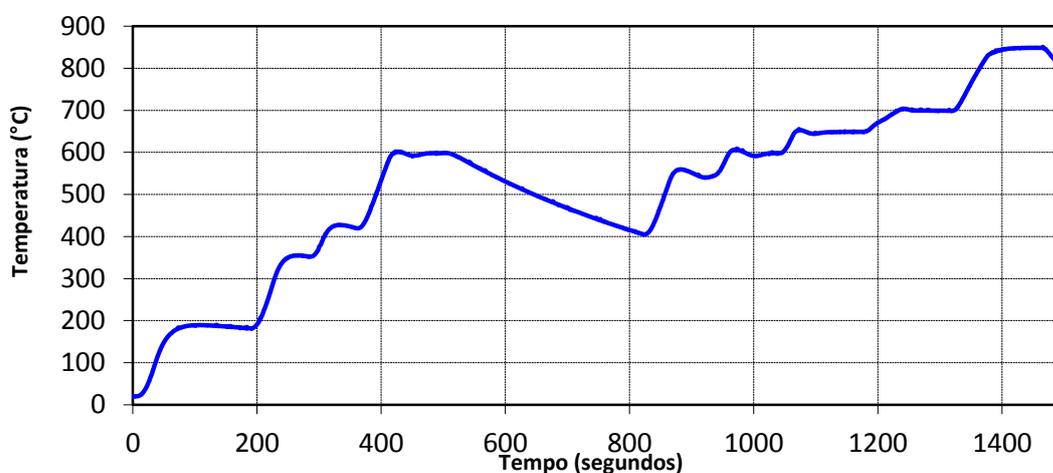


Figura 11. Exemplo do programa de temperatura para as amostras de leitão

Ao atingir o valor inicial, a intensidade do laser continua a aumentar devido à libertação do carbono elementar. O momento em que o sinal do laser atinge o valor inicial é usado para diferenciar o carbono pirolítico do carbono elementar, assumindo que o carbono libertado até esse momento é equivalente à quantidade de carbono orgânico que pirolisou na primeira fase de aquecimento na ausência de oxigénio (Afonso et al., 2004). A segunda zona de aquecimento contém no seu interior óxido cúprico e é mantida à temperatura de 650 °C de modo a assegurar a completa oxidação dos compostos de carbono libertados na primeira zona a CO<sub>2</sub>. Ao longo de todo o processo, a temperatura é estipulada por um programador/controlador com o auxílio de termopares instalados em cada zona de aquecimento do forno. O fluxo dos diferentes gases é regulado a partir de um medidor de caudal mássico. É, também, utilizado um *chopper* aquando da entrada do laser de forma a reduzir a interferências de outras fontes de radiação. O sinal do laser é monitorizado por um detetor e regulado por um transdutor. O analisador de CO<sub>2</sub> está ligado a um computador que efetua o registo da evolução dos vários parâmetros ao longo da análise. Os sinais de saída dos sensores de temperatura, medidor de caudal mássico, laser e analisador de CO<sub>2</sub> em voltagem são adquiridos continuamente com uma resolução temporal de 1 segundo, usando para o efeito o programa Labview.

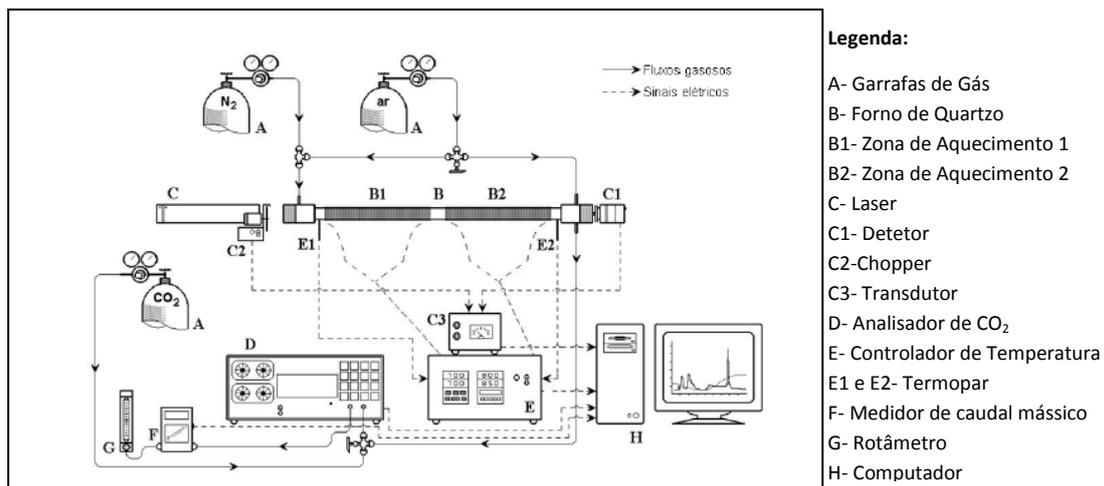


Figura 12. Esquema representativo do sistema termo óptico utilizado (Fonte: Cerqueira et al., 2004)

A calibração do analisador de CO<sub>2</sub> foi realizada no início de cada dia de análise, com um conjunto de padrões gasosos com as concentrações de 45, 81, 349.4, 809 e 2675.9 ppm de CO<sub>2</sub>. As garrafas de calibração apresentam uma incerteza em relação ao seu valor nominal inferior a 5%. A *performance* do sistema é avaliada com regularidade através da análise de discos de fibra de quartzo com 9 mm de diâmetro impregnados com uma quantidade conhecida de solução de hidrogenocarbonato ou sacarose. As taxas de recuperação variam entre os 96-103%.

### 2.3.3. Preparação da amostra para análise química da fração orgânica

Tendo em conta os resultados obtidos na análise do carbono e a afinidade do tipo de emissões, a análise química foi efetuada recorrendo a grupo de filtros que foram assim combinados segundo as características e condições apresentadas.

A caracterização orgânica por GC-MS (Gas Chromatography – Mass Spectrometry) envolve diversos processos prévios de preparação, assim como extração, filtração, secagem e fracionamento da amostra.

### 2.3.3.1. Extração, Filtração e Secagem

A extração da matéria orgânica do material particulado amostrado nos filtros foi efetuada colocando os filtros combinados num balão de fundo redondo de 500 mL (A) com 300 mL de diclorometano (DCM) lavado e identificado e tapando com papel de alumínio previamente lavado à mufla. De seguida, colocou-se o balão (A) na manta de aquecimento e ligou-se o condensador de bolas. Após ligação da água do sistema de arrefecimento, o sistema de extração manteve-se em refluxo durante 24 horas. Após arrefecimento do balão (A), retirou-se da manta e tapou-se com papel de alumínio.

Posteriormente, a amostra foi sujeita a um processo de filtração e secagem. Através de um sistema de filtração, o conteúdo do balão (A) foi transferido para outro balão de 500 mL (B). No balão (A) acrescentou-se 25 mL de metanol, levou-se ao banho de ultrassons durante 10 minutos e transferiu-se o conteúdo desse balão para o balão (B) através do sistema de filtração. A extração com metanol e a subsequente filtração foram repetidas 3 vezes. Assim, no total, utilizou-se um volume de extração com metanol de

75 mL e sujeitou-se a amostra a 30 minutos no ultrassons. Após filtração, levou-se o balão (B), com os extratos combinados do DCM e metanol, ao evaporador rotativo (ER) para concentrar os solventes até um pequeno volume (~2-4 mL). Após evaporação do excesso de solvente, o conteúdo do balão foi transferido para um vial de 4 mL. O balão (B) foi lavado duas vezes com DCM e uma vez com metanol. O extrato orgânico no vial foi levado à secura usando uma corrente suave de azoto.



Figura 13 e 14. Sistema de Filtração e Evaporador Rotativo, respetivamente

### 2.3.3.2. Fracionamento e Derivatização

O extrato orgânico total foi fracionado numa coluna de sílica-gel (230 – 400 mesh, 60 Å Merck Grade 9385) com a passagem de solventes de polaridade crescente. Pesou-se aproximadamente 1,5 g de sílica numa caixa de pesagem com tampa previamente sujeitas a tratamento térmico. De seguida a caixa com sílica foi levada à estufa durante três horas a uma temperatura de 150°C para ativação do adsorvente. Após o tempo de permanência na estufa, a sílica foi colocada a arrefecer num exsiccador.

O fracionamento do extrato orgânico total em distintas classes orgânicas inicia-se com a adição de um solvente no vial com o extrato da amostra seco e subsequente transferência para o topo da coluna de fracionamento previamente empacotada com sílica. O processo de lavagem do vial é repetido três vezes. O solvente restante é também vertido pela coluna, de forma suave, para evitar o desempacotamento da sílica. Na Tabela 3 apresentam-se as informações relativas ao processo fracionamento.

Tabela 3. Informações relativas ao fracionamento do extrato orgânico em várias classes de compostos

Fração	Compostos	Solvente	Volume (mL)
1	Alifáticos	<i>n</i> -Hexano	15
2	Aromáticos Policíclicos	<i>n</i> -Hexano + Tolueno	15 (9,6+5,4)
3	Aldeídos e Cetonas	<i>n</i> -Hexano + DCM	15 (7,5+7,5)
4	Álcoois, esteróis e outros compostos com grupos OH	<i>n</i> -Hexano + Acetato de etilo	20 (12+8)
5	Ácidos Gordos e açúcares	Ácido Fórmico (4%) em metanol	30

A eluição na coluna é coadjuvada pela pressão causada pela passagem de uma corrente de azoto. O caudal de eluição é de aproximadamente 1 gota por segundo. O eluente de cada fração orgânica é recolhido em balões periformes que são, depois, levados ao ER para concentração dos solventes até 1-3 mL. Os solventes, com as respetivas frações orgânicas, são transferidos para um segundo vial de 1,8 mL com o auxílio de uma pipeta de Pasteur. Por se tratar de uma mistura azeotrópica, ao balão periforme da segunda fração são adicionados 2-4 mL de metanol, de forma a reduzir o ponto de ebulição da mistura binária. A concentração de solventes no ER é efetuada com o banho a uma temperatura de 30°C. Cada vial é sujeito a secagem com uma corrente de azoto. Cada balão periforme é sujeito a três lavagens com o solvente usado para a eluição da fração orgânica em questão. Após a secagem completa do vial, este deve ser devidamente fechado, etiquetado e congelado.

Antes das injeções das amostras, as frações 4 e 5, que possuem dos compostos mais polares, foram sujeitas a derivatização com N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida e trimetilclorosilano (BSTFA+TMCS, 99:1), de forma a serem convertidos nos seus correspondentes ésteres silílicos, a 70°C por 3 h na estufa (Heraeus D-6450 Hanau).

#### 2.3.4. Especificação orgânica por GC/MS

Para as frações analisadas por GC/MS neste trabalho (fração 1, 2 e 4), foram utilizados três equipamentos de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa, das marcas Thermo, Shimadzu e Hewlett-Packard.

##### 2.3.4.1. Produtos Químicos e Reagentes

Os padrões internos utilizados na análise por GC-MS foram o tetracosano-D50 (Aldrich, 98%), o 1-clorododecano (Fluka, ≥99,5%), o 1-clorohexadecano (Merck, Schuchard, >97%), o fluoreno-D10 (ISOTEC, 98%) e uma mistura padrão interno semivolátil da Supelco (LB94031) com cinco compostos deuterados: naftaleno-D8 (99,8%), acenafteno-D10 (99,9%), fenantreno-D10 (99,4%), criseno-D12 (99,9%) e perileno-D12 (99,9%).

Para a calibração dos alifáticos foram utilizadas várias soluções padrão contendo diferentes misturas de compostos: a solução padrão de *n*-alcanos C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> (mistura nr.04070) e a solução padrão de *n*-alcanos C<sub>21</sub>-C<sub>40</sub> (mistura nr. 04071) ambas da Fluka, os compostos 1-tetradeceno (puro), 1-octadeceno (puro) e a solução de 17β(H),21β(H)-hopanos (99%) da Fluka. Os compostos 1-hexadeceno (99,9%), eicoseno (99,9%) e o esqualeno (99,3%) foram fornecidos pela Supelco e o 9-tricoseno (97%) pela Aldrich.

Para a calibração de compostos aromáticos e ftalatos usou-se uma mistura fornecida pela Supelco, a mistura de calibração de semivoláteis EPA 525 (LB71951) com vinte e cinco compostos:

acenaftileno (99,7%), antraceno (99,9), benzo(a)antraceno (98,9%), benzo(a)pireno (99,2%), benzo(b)fluoranteno (99,9%), benzo(g,h,i)perileno (99,6%), benzo(k)fluoranteno (99,5%), benzil butil ftalato (98,6%), bis-(2-etilhexil)ftalato (99,7%), bis-2-etilhexil adipato (99,7%), criseno (99,9%), di-*n*-butil ftalato (99,9%), dibenz(a,h)antraceno (99,9%), dietil ftalato (99,9%), dimetil ftalato (99,9%), fluoreno (99,6%), hexaclorobenzeno (99,9%), hexaclorociclopentadieno (97,3%), indeno(1,2,3 cd)pireno (99,9%), isoforona (99,1%), pentaclorofenol (99,9%), fenantreno (99,1%), pireno (96,6%), 2,4-dinitrotolueno (96%) e 2,6-dinitrotolueno (99,9%). Além desta mistura, Supelco ainda forneceu outros compostos, tais como, o naftaleno (99,9%), o acenafteno (padrão analítico), o carbazol (99,9%) e o fluoranteno (99%) e a Aldrich forneceu o *p*-terfenil (>99%) e o reteno. O dibenzotiofeno e o perileno foram fornecidos pela Fluka e a SAFC forneceu o benzotiazol.

Na calibração da fração 4, os compostos isopulegol (>99%), (1S, 2S, 3R, 5S)-(+)-2,3-pinanediol (>98%), 1-pentadecanol (≥97%), mirtenol (99%) e o lupeol foram fornecidos pela Fluka, enquanto a Sigma forneceu o 1-monolautoil-rac-glicerol (99%), o docosanol (98%), o tricosanol (>98%), o pentacosanol (99%), o heptacosanol (98%), o octacosanol (99%), o 5-colestan-3β-ol (≥99%), o estigmasterol (95%), o β-sitosterol (>97%), o *n*-decanol (>98%) e o 1-triacontanol (99%). Já a Aldrich forneceu o *cis*-2-metilciclohexanol (98%), (±)-α-tocoferol (vitamina-E) (97%), (S)-(-)-(β)-Citronelol (97%), coniferol (98%), álcool sinapílico (80% grau técnico), 4-octilfenol (99%) e (S)-*cis*-Verbenol (>95%). Finalmente, o quebrachitol e o meso-eritritol foram fornecidos pela Sigma-Aldrich e pela Supelco, respetivamente. Para a derivatização desta fração foi utilizado o BSTFA+TMCS (99,6% & 99,3%) fornecido pela Supelco.

### **Soluções-Padrão e Padrões Internos**

A partir das misturas e/ou compostos individuais referidos anteriormente preparam-se padrões diluídos de diferentes concentrações com os respetivos padrões internos de cada fração, apresentando uma gama de valores de 5-80 ppm para a fração 1, de 1-60 ppm para a fração 2 e de 5-100 ppm para a fração 4. Na determinação de compostos alifáticos foi utilizado o tolueno (Supelco, 99,6%) como solvente para a preparação das soluções de 1-clorododecano (25,88 ppm), de 1-clorohexadecano (7,46 ppm) e de tetracosano-D50 (50,51ppm). Para os compostos aromáticos policíclicos, além do mesmo solvente e dos três padrões internos da fração 1, foram utilizados diferentes padrões internos deuterados: naftaleno-D8 (20,00 ppm), acenafteno-D10 (20,00 ppm), fluoreno-D10 (39,97 ppm) fenantreno-D10 (20,00 ppm), criseno-D12 (20,00 ppm) e perileno-D12 (20,00 ppm).

Na fração 4 foram utilizados dois padrões internos: 1-clorohexadecano e tetracosano-D50. As soluções stock foram preparadas separadamente em piridina. Preparou-se uma solução com ambos os padrões com concentrações de 149,92 ppm. Esta solução foi utilizada quer para a diluição dos padrões nas diferentes concentrações, quer para as amostras, antes da derivatização. Na derivatização dos compostos desta fração foi utilizado uma mistura de piridina com BSTFA (1:1, v/v). Após este processo, a concentração final dos dois padrões internos foi de 74,96 ppm. Os padrões e as amostras foram sujeitos às mesmas condições. As soluções-padrão foram armazenadas a 4°C.

### 2.3.4.2. Equipamento utilizado na análise de compostos orgânicos

A análise cromatográfica da fração 1 foi realizada num TRACE GC ULTRA acoplado a um espectrómetro de massa DSQ II, quadrupolo simples, da Thermo, equipado com uma coluna TRB-5MS (60 m×0,25 mm ×0,25 μm), lote NF-17417, da Teknokroma. Utilizou-se como gás de arraste o hélio (≥99,999%) com um fluxo constante de 1,2 mL.min<sup>-1</sup> e a uma pressão inicial de 147 kPa. A injeção foi efetuada de forma manual (1 μl) em modo “splitless” (1 min). A temperatura da fonte foi de 250°C e na interface do GC/MS a temperatura foi de 290°C. A aquisição iniciou-se aos 8 minutos (*solvent delay*) e o programa de temperaturas aplicado foi o seguinte: temperatura inicial de 60°C mantida por 1 minuto, aumentou-se até atingir os 150°C a uma rampa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, seguida de novo aumento com uma rampa de aquecimento de 5°C.min<sup>-1</sup> até aos 290°C que foram mantidos por 32 minutos e por fim elevou-se até à temperatura final de 300°C e manteve-se durante 43 minutos. A análise dos iões positivos foi realizada em modo de varrimento total (“fullscan”) com um intervalo de fragmentos massa/carga de iões (m/z) selecionado [50-850] e com uma ionização por impacto eletrónico de 70 eV. A identificação e quantificação dos picos verificados nas amostras foi efetuada através da comparação entre os espectros das amostras e os espectros dos padrões e com o auxílio esporádico da biblioteca NIST. Os dados obtidos no GC/MS foram tratados através do software *Xcalibur* (versão 2.0) e posteriormente transferidos para uma folha de cálculo do Microsoft® Excel.

O GC/MS QP500/QP5050A com injetor automático AOC-20i da Shimadzu, de quadrupolo simples, equipado com uma coluna TRB-5MS (30 m × 0,25 mm × 0.25 μm), lote NF-11369, da Teknokroma, foi o utilizado para analisar a fração 2. O hélio foi utilizado como gás de arraste com um grau de pureza igual ou superior a 99,999%, a um caudal constante de 1,2 mL.min<sup>-1</sup> e a pressão constante de 71,8 kPa. A injeção de 1 μl foi efetuada em modo “splitless” (2 min). A temperatura da fonte foi de 250 °C e a temperatura de interface foi de 290°C. A aquisição registou-se entre 7-69 minutos e foi realizada em modo “fullscan” com um intervalo de fragmentos m/z selecionado [50-850] e em modo “Select Ion Monitoring” (“SIM”) seguindo o método da Tabela 4 e com uma ionização por impacto eletrónico de 70 eV. Foi aplicado o programa de temperaturas descrito seguidamente: temperatura inicial de 60°C mantida por 2 minutos, a temperatura foi elevada com uma rampa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> até aos 150°C, sendo seguida de imediato de um aumento até aos 290°C a uma rampa de aquecimento de 5°C.min<sup>-1</sup> que foram mantidos por 20 minutos. A identificação e quantificação dos picos verificados nas amostras foram efetuadas através da comparação entre os espectros das amostras e dos padrões e com o auxílio esporádico das bibliotecas NIST e Wiley. Os dados obtidos no GC/MS foram tratados através do *software GCMS solutions* e posteriormente transferidos para uma folha de cálculo do Microsoft® Excel.

Tabela 4. Método em modo “SIM” para a determinação dos compostos aromáticos policíclicos

Composto	Intervalo de tempo (min)	Ião Precursor	Iões de Identificação	Ião de Quantificação
<i>Isoforona</i>	7,00-12,50	138	138 [M] <sup>+</sup> ; 95	82
<i>Naftaleno-D8</i>		136	134; 68	136 [M] <sup>+</sup>
<i>Naftaleno</i>		128	127	128 [M] <sup>+</sup>
<i>Benzotiazol</i>		135	108; 69	135 [M] <sup>+</sup>
<i>Hexaclorociclopentadieno</i>		272	272 [M] <sup>+</sup> ; 203	237

Composto	Intervalo de tempo (min)	lão Percursor	lões de Identificação	lão de Quantificação
<i>Dimetil Ftalato</i>	12,50-13,80	194	194 [M] <sup>+</sup> ; 164;76	163
<i>Acenaftileno</i>		152	151; 76; 63; 126	152 [M] <sup>+</sup>
<i>2,6-Dinitrotolueno</i>		182	182 [M] <sup>+</sup> ; 89; 148	165
<i>1-clorododecano</i>		205	205 [M] <sup>+</sup> ; 91	57
<i>Acenafteno-D10</i>	13,80-14,50	164	162/160; 80	164 [M] <sup>+</sup>
<i>Acenafteno</i>		154	154 [M] <sup>+</sup> ; 76	153
<i>2,4-Dinitrotolueno</i>	14,50-15,25	182	89; 149; 182 [M] <sup>+</sup>	165
<i>Fluoreno-D10</i>	15,25-17,00	176	174; 146	176 [M] <sup>+</sup>
<i>Fluoreno</i>		166	162; 139; 82	166 [M] <sup>+</sup>
<i>Dietil Ftalato</i>		222	222 [M] <sup>+</sup> ; 65	149
<i>Hexaclorobenzeno</i>	17,00-19,30	285	282; 249	284
<i>Dibenzotiofeno</i>		184	139; 152	184 [M] <sup>+</sup>
<i>Pentaclorofenol</i>		266	264; 165; 202; 230	266 [M] <sup>+</sup>
<i>Fenantreno-D10</i>	19,30-20,25	188	184; 80; 160	188 [M] <sup>+</sup>
<i>Fenantreno</i>		178	176; 89; 152	178 [M] <sup>+</sup>
<i>Antraceno</i>		178	176; 89; 152	178 [M] <sup>+</sup>
<i>Carbazol</i>	20,25-24,00	167	166; 139	167 [M] <sup>+</sup>
<i>1-Clorohexadecano</i>		261	261 [M] <sup>+</sup> ; 91	57
<i>Di-n-butil Ftalato</i>		278	278 [M] <sup>+</sup> ; 205	149
<i>Fluoranteno</i>	24,00-29,00	202	200; 100/101	202 [M] <sup>+</sup>
<i>Pireno</i>		202	200; 100/101	202 [M] <sup>+</sup>
<i>p-Terfenil</i>		230	229; 215; 202	230 [M] <sup>+</sup>
<i>Reteno</i>		234	234 [M] <sup>+</sup> ; 204	219
<i>Benzil Butil Ftalato</i>	29,00-31,40	312	312 [M] <sup>+</sup> ; 91; 206	149
<i>Tetracosano-D50</i>		389	389 [M] <sup>+</sup> ; 98; 82	66
<i>Bis(2-etilhexil) adipato</i>		370	57; 147; 112	129
<i>Benzo(a)antraceno</i>	31,40-35,00	228	226; 113; 202	228 [M] <sup>+</sup>
<i>Criseno-D12</i>		240	236; 118	240 [M] <sup>+</sup>
<i>Criseno</i>		228	226; 113; 202;	228 [M] <sup>+</sup>
<i>Bis(2-etilhexil)ftalato</i>		390	167; 279	149
<i>Benzo(b)fluoranteno</i>	35,00-41,00	252	250; 126	252 [M] <sup>+</sup>
<i>Benzo(k)fluoranteno</i>		252	250; 126	252 [M] <sup>+</sup>
<i>Benzo[a]pireno</i>		252	250; 126/125	252 [M] <sup>+</sup>
<i>Perileno-D12</i>		264	260; 132; 232	264 [M] <sup>+</sup>
<i>Perileno</i>		252	125; 126; 250	252 [M] <sup>+</sup>
<i>Indeno(1,2,3-cd)pireno</i>	41,00-50,00	276	274; 138	276 [M] <sup>+</sup>
<i>Dibenzo(a,h)antraceno</i>		278	276; 139	278 [M] <sup>+</sup>
<i>Benzo(g,h,i)perileno</i>		276	274; 138	276 [M] <sup>+</sup>

A fração 4 foi analisada num GC da série 6890 acoplado a um espectrómetro de massa 5973 MSD, quadrupolo simples, da Hewlett-Packard, equipado com uma coluna TRB-5MS (60 m × 0,25 mm × 0,25 µm), lote NF-17771, da Teknokroma. O grau de pureza do gás de arraste, hélio, foi igual ou superior a 99,999%, apresentando como características constantes o caudal (1,2mL.min<sup>-1</sup>)

e a pressão (143 kPa). A injeção foi efetuada de forma manual (1  $\mu$ L) em modo “splitless” (2 min). As temperaturas da fonte e da interface foram de 250°C e 290°C, respetivamente. A aquisição iniciou-se aos 9 minutos e foi realizada em dois módulos, “fullscan” e “SIM”. O modo “fullscan” realizou-se com um intervalo de fragmentos m/z selecionado [50-800], enquanto o modo “SIM” seguiu o método apresentado na Tabela 5 e com uma ionização por impacto eletrónico de 70 eV. O programa inicia-se com uma temperatura de 60°C, sendo mantida por 1 minuto, de seguida a temperatura aumenta até aos 150°C, com uma rampa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, segue-se nova rampa de aquecimento a 5°C.min<sup>-1</sup> até atingir os 290°C, sendo esta temperatura mantida por 35 minutos. A identificação e quantificação dos picos verificados nas amostras foram efetuadas através da comparação entre os espectros das amostras e dos padrões e com o auxílio esporádico das bibliotecas NIST. Os dados obtidos no GC/MS foram tratados através do software *HP MSD ChemStation* (versão 2.0) e posteriormente transferidos para uma folha de cálculo do Microsoft® Excel.

**Tabela 5. Método em modo “SIM” para a determinação dos álcoois, esteróis e outros compostos com grupos OH**

Composto Derivatizados - TMS	Massa Molecular (g.mol <sup>-1</sup> )	Ião Precursor	Iões de Identificação	Ião de Qualificação	Intervalo de tempo.min <sup>-1</sup>
cis-2-Metilciclohexanol	114	186,2	75; 171; 186	129	9,00-12,00
(-)-Isopulegol	154	226,3	169; 211; 226	143	12,00-14,10
(-)-Mirtenol	152	224,2	209; 224	91	14,10-15,30
(S)-(-)- $\beta$ -Citronelol	156	228,3	123; 213; 228	81	
n-Decanol	158	230,3	75; 103	215	15,30-17,90
(1S)-cis-Verbenol	152	224,2	198; 209; 224	111	
Meso-Eritritol	122	410,1	147; 307	217	17,90-22,00
(1S,2S,3R,5S)-(+)-2,3-Pinandediol	170	314,3	198; 299	183	
4-Octilfenol	206	278,3	263; 278	179	22,00-29,00
1-Pentadecanol	228	300,4	103; 269	285	
Clorohexadecano	261	260	91; 260	57	
Quebrachitol	194	554,2	260; 449	217	
Coniferol	180	396,2	204; 293	324	
Álcool sinapílico	210	498,2	147; 323; 339	354	29,00-36,00
1-Monolauril-rac-glicerol	274	562,4	403	315	
Tetracosano-d50	389		98; 389	66	36,00-41,00
1-Docosanol	327	398,6	75; 103; 384	383	
1-Tricosanol	341	412,6	75; 381; 398	397	41,00-45,00
1-Pentacosanol	369	439	75; 409; 426	425	
1-Heptacosanol	397	468,7	75; 437; 454	453	45,00-55,00
1-Octacosanol	411	482,8	75; 451; 468	467	
( $\pm$ )- $\alpha$ -Tocoferol	431	502,7	502; 503	237	
5-Colestan-3 $\beta$ -ol	389	460,7	75; 443; 458	329	55,00-62,50
Estigmasterol	413	484,7	469; 484	83	
1-Triacontanol	439	510,8	103; 496	495	
$\beta$ -Sitosterol	415	486,7	75; 471; 486	396	
Lupeol	427	498,7	75; 483; 498	189	
					62,50-....

### 2.3.4.3. Método de tratamento dos resultados

Na calibração foram injetadas misturas de compostos e de padrões internos com concentrações variadas e conhecidas, sendo possível a sua identificação com o auxílio das bibliotecas Wiley e NIST. Após integração dos respetivos picos cromatográficos para obtenção das áreas dos compostos e dos padrões internos, é calculado o Fator de Resposta (FR) a partir da Equação 1.

$$FR = \frac{M_{PI} \times A_C}{M_C \times A_{PI}} \quad \text{Equação 1}$$

Sendo  $M_{PI}$  - a massa injetada de padrão interno (ng),  $M_C$  - a massa injetada de composto (ng),  $A_C$  - a área do composto e  $A_{PI}$  - a área do padrão interno.

Os padrões internos utilizados na fração 1 e 4 foram o tetracosano-D50, o 1-clorododecano e/ou o 1-clorohexadecano. Na fração 2, além dos padrões anteriores, foi injetada uma mistura com seis compostos deuterados: naftaleno-D8, acenafteno-D10, fenantreno-D10, criseno-D12, perileno-D12 e fluoreno-D10.

Além dos padrões internos foram analisados aproximadamente 100 padrões de compostos de diferentes concentrações. Os fatores de resposta (FR) de cada composto calibrado foram calculados tendo em conta os vários padrões internos utilizados na fração correspondente e foram escolhidos os FR que melhor se ajustavam. Na fração dos compostos alifáticos foi atingida uma imprecisão que ronda os 20% assim como na calibração dos compostos aromáticos policíclicos, já os álcoois e respetivo grupo funcional OH não excederam os 18% de imprecisão. Em poucos casos não foi possível calibrar o composto. A partir do FR foi calculado a concentração de cada composto presente nas amostras utilizadas sendo que no caso de compostos não calibrados foram utilizados FR de compostos de estrutura química semelhante e tempo de retenção próximo.

Para cada amostra foram efetuadas pelo menos duas injeções replicadas. Após identificação dos compostos presentes na amostra com a ajuda das bibliotecas e dos espectros de massas obtidos na calibração procedeu-se à integração dos picos e, através da Equação 1, obteve-se a quantidade do composto na amostra. De seguida, a massa obtida foi corrigida tendo em conta as diluições e as concentrações nos “brancos” (Equação 2).

$$\text{massa}_{\text{Corrigida}} = \left( \frac{M_C \times V_V}{V_I} \right) - \left( \frac{A_B}{A_A} \times M_B \right) \quad \text{Equação 2}$$

Sendo massa corrigida – a massa,  $V_V$  - o volume de solução no vial ( $\mu\text{l}$ ),  $V_I$  - o volume injetado ( $\mu\text{l}$ ),  $A_B$  - a área analisada do filtro branco ( $\text{cm}^2$ ),  $A_A$  - a área analisada do filtro da amostra ( $\text{cm}^2$ ) e a  $M_B$  - a massa do branco (ng). A concentração de cada composto foi calculada pela Equação 3.

$$C = \frac{\text{massa}_{\text{Corrigida}}}{V_{Ar}} \quad \text{Equação 3}$$

Sendo  $C$  - a concentração da porção do filtro analisado ( $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) e  $V_{\text{Ar}}$  - o volume de ar amostrado ( $\text{m}^3$ ). A Equação 4 permite extrapolar a concentração obtida na fração de filtro analisada para o filtro inteiro:

$$C_{\text{filtro}} = \frac{C \times A_{\text{filtro}}}{A_A} \quad \text{Equação 4}$$

Sendo  $C_{\text{filtro}}$  - a concentração do filtro ( $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) e  $A_{\text{filtro}}$  - a área total do filtro ( $\text{cm}^2$ ).

## 2.4. Análise de Carbonilos

Os carbonilos amostrados em cartuchos de 2,4-dinitrofenil-hidrazina (DNPH) (Sep-Pak, Waters) são convertidos em 2,4-dinitrofenilhidrazonas (Figura 15) e o volume foi quantificado através de um contador de gás seco:

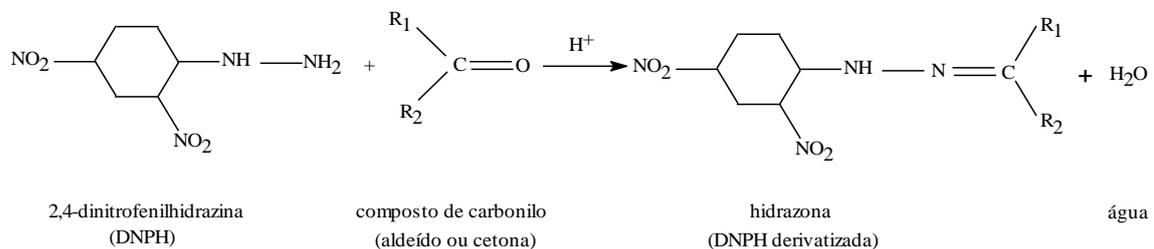


Figura 15. Reação química entre um composto de carbonilo e o DNPH

Os carbonilos foram extraídos dos cartuchos, na forma de hidrazonas, usando 2 mL de acetonitrilo. O extrato resultante foi filtrado através de um disco de filtro de membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  e injetado num sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). O sistema de análise consiste numa bomba Jasco PU-980, uma válvula de injeção Rheodyne Manual (*loop* de amostra de 20  $\mu\text{L}$ ), uma coluna Supelcosil LC 18 (250 x 4,6 mm; tamanho da partícula 5  $\mu\text{m}$ ; Supelco) e detetor de díodos Jasco MD-1510. A eluição isocrática foi realizada a temperatura ambiente utilizando como fase móvel uma solução de acetonitrilo/água ultrapura (v/v, 60/40) com um caudal de 1,5  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . As concentrações de carbonilos foram quantificadas com curvas de calibração externas elaboradas a partir de uma mistura padrão comercial (TO11/1P6A *carbonyl-DNPH mix*). Na preparação do eluente de HPLC foi utilizada água ultrapura e na identificação e quantificação do formaldeído e do acetaldeído nas amostras foram utilizadas soluções-padrão com concentrações de 0, 0.249, 0.498, 0.996 e 2.988  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  para o formaldeído e de 0, 0.25, 0.5, 1 e 3  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  para o acetaldeído.

### Tratamento dos resultados

Previamente à amostragem foi realizada a calibração do contador de gás seco com o auxílio de um contador de gás húmido, que oferece uma maior precisão de medição, obtendo um fator de calibração (Equação 5) que foi utilizado para corrigir o volume amostrado (Equação 6):

$$FC = \frac{Q_{\text{REAL}}}{Q_{\text{MEDIDO}}} \quad \text{Equação 5}$$

Sendo FC - o Fator de Calibração,  $Q_{\text{REAL}}$  - o caudal medido pelo contador gás húmido ( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e  $Q_{\text{MEDIDO}}$  - o caudal medido pelo contador gás seco ( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

$$V_{amostrado} = (V_{final} - V_{inicial}) \times FC \quad \text{Equação 6}$$

Sendo  $V_{final}$  – o volume registado no final da medição no contador de gás seco ( $m^3$ ) e  $V_{inicial}$  – o volume registado no início da medição no contador de gás seco ( $m^3$ ).

Com as soluções-padrão utilizadas para o formaldeído e para o acetaldeído foram obtidas duas retas de calibração seguindo a Equação 7:

$$y = mx + b \quad \text{Equação 7}$$

Em que  $y$  – área do pico,  $x$  – concentração do composto ( $\mu g \cdot mL^{-1}$ ),  $m$  – declive da reta e  $b$  – ordenada.

Através das retas de calibração do formaldeído e do acetaldeído e das áreas obtidas para estes dois compostos, obteve-se a concentração correspondente nas amostras, que teve de ser corrigida com a sua concentração nos “brancos” (Equação 8).

$$CC_{corrigida} = \frac{(CC - CC_B) \times V_{extração}}{V_{amostrado}} \quad \text{Equação 8}$$

Sendo  $CC_{corrigida}$  – a concentração de carbonilos após subtração dos brancos ( $\mu g \cdot m^{-3}$ ),  $CC$  – a concentração de carbonilos ( $\mu g \cdot m^{-3}$ ),  $CC_B$  – a concentração de carbonilos nos brancos ( $\mu g \cdot mL^{-1}$ ),  $V_{extração}$  – o volume extraído para análise (3 mL) e  $V_{amostrado}$  – o volume recolhido na amostragem ( $m^3$ ).

# Capítulo 3

No capítulo que se segue são apresentados os resultados das análises realizadas. Foram identificados e quantificados compostos alifáticos (fração 1), aromáticos policíclicos (fração 2) e álcoois, esteróis e outros compostos com grupos OH (fração 4).



## Resultados e Discussão

### 3.1. Material particulado emitido

#### 3.1.1. PM<sub>2,5</sub> e fração carbonosa

A concentração de partículas nas exaustões dos três locais escolhidos para o estudo foi variável. A fase inicial de aquecimento do forno (19) para confeção dos leitões apresenta uma elevada variação nos níveis de partículas emitidas. No entanto, as restantes fases de confeção exibem variações significativamente inferiores (diferenças relativas de 2,07-11,4%). A diferença de concentrações entre as réplicas de cada ementa ou fase de confeção deve-se ao facto de a amostragem ter sido realizada à saída do sistema de exaustão, podendo ser afetada pela direção e pela própria dinâmica do escoamento na chaminé, o que pode originar distribuições nem sempre uniformes dos depósitos de partículas nos filtros amostrados em paralelo.

O local que apresenta as menores concentrações de partículas nas emissões foi a cantina da universidade, verificando-se níveis muito inferiores aos encontrados nos outros dois locais (Tabela 6). O facto das fontes de energia utilizadas na cozinha da cantina serem o gás natural e a eletricidade contribui para menores emissões de PM<sub>2,5</sub> comparativamente com a utilização de carvão ou lenha. Por outro lado, fritar alimentos utilizando a energia elétrica produz menos compostos que o mesmo processo com a utilização de gás natural (Buonanno et al., 2009). As emissões da linha de confeção de fritos e estufados apresentaram as concentrações mais elevadas.

Tabela 6. Concentração de material particulado e fração carbonosa

		Observações (ementa, fase de confeção, etc...)	PM <sub>2,5</sub> [μg.m <sup>-3</sup> ]	OC/PM <sub>2,5</sub> [%]	EC/PM <sub>2,5</sub> [%]	OC/EC
Cantina da Universidade de Aveiro	1	Frango cozido com batata e legumes	42±11	32,9	4,5	7,37
	2	Creme de cenoura, Arroz de marisco, Marmota dourada com arroz de pimentos	97±23	40,7	1,4	28,55
	3	Strogonoff de vitela com massa espiral, Marmota cozida com batata cozida e ervilhas	63±2,3	47,7	2,0	19,97
	4	Marmota frita com batata cozida, Carne cozida, Raia estufada com puré de batata, Carne de porco cozida com batata e cenoura	27±1,5	31,7	2,4	8,74
	5	Entrecosto assado no forno	127	24,9	4,1	6,13
	6	Carne de porco à alentejana, Costeletas de porco à salsicheiro com massa talharim, Filetes dourados com macedónia de legumes	45±8,1	59,9	3,9	15,25
	7	Costeletas de porco grelhadas com massa talharim e ervilhas, Carne de porco grelhada com legumes (grão cozido)	107±3,1	64,8	1,1	57,43
	8	Carne estufada com arroz, Rojões com batata cozida	29±6,7	36,3	5,9	6,20
	9	Carapau grelhado com batata, Pescada cozida com batatas	44±11	77,4	1,3	26,85
	10	Frango à camponesa com puré de batata, Pescada com natas e batata frita, arroz de peru	55,0	70,5	3,8	18,7

		Observações (ementa, fase de confeção, etc...)	PM <sub>2,5</sub> [μg.m <sup>-3</sup> ]	OC/PM <sub>2,5</sub> [%]	EC/PM <sub>2,5</sub> [%]	OC/EC
Churrascaria	11	Ar interior do restaurante	78,3	-		
	12	Frango assado na brasa (carvão)	25929	83,8	1,1	76,9
	13		96604	89,2	0,4	247
	14		127056	90,1	0,5	191
	15		89332	81,8	0,5	174
	16		89536	95,3	0,5	210
	17		40787	76,1	0,8	100
	18		28799	72,7	0,9	84,6
Restaurante de Leitões	19	Aquecimento inicial do forno com vides e ripas de pinheiro	235549± 208403	85,9	8,73	9,85
	20	Continuação do aquecimento	16037± 2582	50,7	31,3	1,62
	21	Brasa com um tabuleiro coberto com papel de alumínio com arroz de cabidela	31376± 2239	32,7	5,88	5,57
	22	Introdução de 3 leitões no forno com a porta aberta e brasas laterais	1393± 142	58,0	7,66	7,58
	23	Última hora de assadura com porta fechada	207±6,1	79,6	4,49	18,1

As concentrações de partículas emitidas na cantina encontram-se na gama de 26,9-127 μg.m<sup>-3</sup>. Para a maioria das ementas confeccionadas, as partículas emitidas apresentam uma significativa fração mássica de carbono orgânico (24,9-70,5%). Pelo contrário, o conteúdo em carbono elementar é reduzido (1,1-4,5%).

A concentração de material particulado no interior da churrascaria foi de 78,3 μg.m<sup>-3</sup>. Por outro lado, as concentrações registadas à saída da chaminé apresentam um valor médio de 71±39 mg.m<sup>-3</sup> (26-127 mg.m<sup>-3</sup>), verificando-se um aumento na concentração de material particulado nos primeiros momentos de amostragem (12-14), seguido de uma diminuição entre as amostragens 15-18. O carbono orgânico (de 12 a 18) representa a fração mássica maioritária das partículas emitidas, 72,7-95,3%, e, conseqüentemente, o carbono elementar é quase vestigial (0,4-1,1%).

Para as várias etapas de confeção amostradas na chaminé do restaurante dos leitões verifica-se grande disparidade entre as concentrações obtidas (28-445 mg.m<sup>-3</sup>). A concentração média mais elevada de 236 mg.m<sup>-3</sup> foi verificada na primeira fase de confeção em que são utilizadas vides e ripas de pinheiro para acender e aquecer os fornos de tijolo. Abdullahi et al. (2013) referem que as concentrações mais elevadas possuem uma grande contribuição da queima de combustíveis utilizados na confeção de alimentos. As emissões resultantes das últimas duas etapas de confeção (22, 23), que consistem essencialmente na assadura dos leitões com brasas laterais, apresentam concentrações de partículas bastante inferiores a todas as outras etapas (0,2-1,4 mg.m<sup>-3</sup>). Assim como nos outros locais, o carbono orgânico têm uma maior representatividade face ao carbono elementar. O OC constitui 32,7-85,9% e o EC de 4,49-31,3% da massa de PM<sub>2,5</sub>, verificando-se neste local a maior porção de carbono elementar registada nas emissões da confeção de todas as ementas.

Tem sido verificado, assim como neste estudo, que os alimentos que possuem uma maior quantidade de gordura apresentam uma emissão de partículas mais elevada e, conseqüentemente, mais OC (Buonanno et al., 2009; McDonald et al., 2003). See et al. (2006) investigaram as emissões da cozinha chinesa, malaia e indiana confeccionada na Universidade Nacional de Singapura. Verificaram que a cozinha malaia apresentava a maior concentração de  $PM_{2,5}$  ( $245,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), seguida da cozinha chinesa ( $201,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) e, por fim, a cozinha indiana ( $186,9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Esta diferença pode ser explicada pelas características específicas de cada tipo de gastronomia.

Como já foi verificado em vários estudos, o carbono orgânico é o principal constituinte das emissões provenientes da cozinha (Buonanno et al., 2009; Chow et al., 2004; Kleeman et al., 2008; Kleeman et al., 1999; Schauer et al., 1999). O efeito das diferentes tipologias de confeção também foi estudado verificando-se que a utilização de óleo produz vapores com uma maior porção de OC à observada nos vapores produzidos pela cozedura dos alimentos à base de água (Abdullahi et al., 2013; Buonanno et al., 2009; See & Balasubramanian 2008; See & Balasubramanian, 2006a) e que a confeção de carne grelhada a carvão apresenta emissões de compostos orgânicos mais elevadas que as resultantes da confeção de carne em grelha elétrica (McDonald et al., 2003).

Os rácios OC/EC variaram entre 1,62 e 247. A cantina apresentou valores de OC/EC de 6,20-57,4. Os rácios OC/EC mais baixos foram geralmente encontrados nas amostras de emissões de cozidos. Em contrapartida, as emissões de costeletas de porco grelhadas apresentam o valor mais elevado. A churrascaria, em que a ementa consistia em frango assado na brasa com a utilização de carvão, apresentou um valor médio de OC/EC de 155 (76,9-247), bastante superior ao valor encontrado na cantina. Uma vez que a pele do frango possui grandes quantidades de gordura, ao assá-lo na brasa a quantidade de OC libertado é muito superior ao EC emitido pela queima do carvão (Alves et al., 2013). No restaurante responsável pela confeção de leitões, as primeiras duas fases de emissões correspondem ao aquecimento do forno. Para a primeira fase, verificou-se fumo espesso e intenso, devido à desvolatilização após introdução das vides e ripas de pinheiro no forno. O forno a uma temperatura elevada e com o fundo coberto de brasas corresponde à segunda fase de emissões. Entre estas duas fases foi verificado uma diminuição significativa do rácio OC/EC. Após aquecimento do forno e a colocação dos leitões, o OC/EC aumentou gradualmente, até apresentar um valor de 18,1, na última hora de assadura. Nesta fase, o leitão é tostado a elevadas temperaturas, recebendo salpicos de água quente, para que a pele fique estaladiça e a carne macia.

A razão OC/EC foi documentada por Chen et al. (2006) para a queima de carvão para fins domésticos, variando entre 1,10 e 14,1. McDonald et al. (2000) determinaram rácios OC/EC de 3,9-9,0 para a combustão de dois tipos de madeira em ambiente residencial utilizando lareira e o fogão a lenha. A utilização de um fogão certificado para a queima de cinco tipos de biomassa conduziu a rácios de 1,3-5,7 (Schmidl et al., 2008). Numa série de fogos experimentais numa floresta dominada por arbustos na Serra da Lousã, Portugal, foi observada uma razão OC/EC bastante mais elevada que na queima residencial, apresentando valores de  $88\pm 46$  (Alves et al., 2010).

Em Hong Kong foram escolhidos 5 locais de amostragem tipicamente urbanos. Um dos locais escolhidos pretendia caracterizar o ambiente urbano em que estão presentes diversas fontes de carbono, verificando-se um OC/EC de  $1,9\pm 0,7$ . Os restantes locais localizaram-se próximos de

zonas de tráfego automóvel caracterizando, assim, a contribuição desta fonte. Os locais escolhidos foram um túnel urbano ( $0,6\pm 0,2$ ), uma estrada fronteiriça entre Hong Kong e a China Continental ( $0,9\pm 0,4$ ) e duas estradas urbanas ( $0,8\pm 0,1$ ) (Cheng et al., 2010). Os índices OC/EC dependem de vários fatores como a frota automóvel, o tipo de circulação efetuada pelo condutor, o tipo de motor e de combustível utilizado e, também, as condições de arranque. Por exemplo, as emissões de veículos a gasolina (2,5-3,3) apresentam valores mais elevados da razão OC/EC do que as emissões provenientes de veículos a *diesel* (0,3-0,5) (Lee et al., 2008).

Dado que os rácios OC/EC determinados para a matéria particulada emitida durante a confeção de refeições se sobrepõe aos valores apontados para outras fontes, dificilmente este parâmetro poderá ser usado para efetuar distinção das várias emissões que contribuem para as amostras ambientais de  $PM_{2.5}$ .

### 3.1.2. Especificação orgânica

#### 3.1.2.1. Alifáticos

##### Alcanos e alcenos

Os alcanos, assim como os restantes compostos alifáticos, são poluentes primários que possuem uma resistência elevada à degradação bioquímica, sendo habitualmente detetados em elevadas concentrações nos aerossóis (Alves et al., 2012). Estes compostos são libertados por uma grande variedade de fontes emissoras sendo, por isso, difícil estabelecer uma associação entre os níveis e os compostos observados e a respetiva fonte (Alves, 2008). Os alcenos são compostos que apresentam ligações covalentes duplas.

Na Tabela 7 são apresentados os compostos homólogos registados em maior concentração nas emissões de exaustão de cada ementa/fase de confeção e o índice de preferência de carbonos, IPC (Equação 9). Este índice tem sido usado para diferenciar a contribuição das diversas fontes de emissão da matéria particulada.

$$IPC = \frac{\sum \text{compostos homólogos ímpares}}{\sum \text{compostos homólogos pares}} \quad \text{Equação 9}$$

Nos três locais amostrados foi possível identificar e quantificar várias séries de compostos homólogos. A série dos *n*-alcanos variou entre o decano ( $C_{10}$ ) e o octatriacontano ( $C_{38}$ ) (Tabela 8). He et al. (2004a) apresentaram resultados semelhantes para os alcanos, verificando-se que os compostos homólogos quantificados variaram de  $C_{14}$ - $C_{33}$ . Neste estudo foram analisadas dois tipos de cozinha chinesa. Para o estilo Hunan as concentrações mássicas de alcanos oscilaram entre  $8,2$ - $58,1 \text{ ng}\cdot\text{mg}^{-1}$  de  $PM_{2.5}$ . No estilo Cantonês as emissões de alcanos foram de  $3,8$ - $324,2 \text{ ng}\cdot\text{mg}^{-1}$  de  $PM_{2.5}$ , representando, no entanto, apenas  $0,32$ - $0,43\%$  da fração orgânica emitida. Os mesmos compostos homólogos foram quantificados por Zhao et al. (2007b,c). Verificou-se que a fração mássica de alcanos da cozinha ocidental (*fast-food*), correspondendo a  $3863 \text{ ng}\cdot\text{mg}^{-1}$  de POM (material particulado orgânico), é superior à fração observada nas emissões da cozinha chinesa ( $1883 \text{ ng}\cdot\text{mg}^{-1}$  de POM). O composto com maior presença nas emissões da cozinha

ocidental foi o *n*-pentacosano (C<sub>25</sub>), enquanto nas emissões da cozinha chinesa se destacava o *n*-hentriacontano (C<sub>31</sub>) (Zhao et al., 2007c).

Na cantina, a fração mássica representada pelos alcanos situou-se entre 0,108 ng.mg<sup>-1</sup> e 82 mg.mg<sup>-1</sup> de PM<sub>2,5</sub>. Os compostos homólogos mais presentes na emissão variaram entre C<sub>27</sub>-C<sub>33</sub>. Na churrascaria, os alcanos representam 0,684-748 ng.mg<sup>-1</sup> de PM<sub>2,5</sub> e os compostos com maior representatividade situaram-se entre C<sub>16</sub>-C<sub>35</sub>. As emissões do restaurante de confeção de leitões apresentaram os níveis mais elevados de alcanos para o C<sub>12</sub> e para os homólogos no intervalo C<sub>21</sub>-C<sub>32</sub>. A fração mássica variou de 0,395 a 690 ng.mg<sup>-1</sup> de PM<sub>2,5</sub>. Na maioria das ementas/fases de confeção, os compostos homólogos superiores a C<sub>16</sub>-C<sub>19</sub> são os que apresentam valores mais elevados. Os compostos homólogos superiores a C<sub>22</sub> podem ser libertados ao longo do processo de queima de biomassa (Alves, 2008).

O IPC registou diferentes comportamentos nos três locais escolhidos. A cantina, a churrascaria e o restaurante de leitões apresentaram valores de, respetivamente, 0.782-1.27, 2.79-93.3 e 0.191-0.812. O restaurante de leitões foi o local onde se observaram valores de IPC mais baixos para as várias fases de confeção analisadas. Contrariamente, na churrascaria foram observados valores elevados de IPC, para os quais o contributo se deve sobretudo às elevadas concentrações dos homólogos C<sub>33</sub> e o C<sub>35</sub>. Em emissões de queima de biomassa e em aerossóis de atmosferas florestais foram também verificados valores de IPC elevados. No entanto, os compostos predominantes nestas tipologias de partículas são habitualmente o C<sub>27</sub> e o C<sub>29</sub> (Alves et al., 2012; Gonçalves et al., 2011; Pio et al., 2001a,b).

Em amostras ambientais, valores próximos de 1 têm sido apontados como reveladores de influência de contaminantes antropogénicos (e.g. queima de combustíveis fósseis). Valores superiores a 3 podem indicar uma introdução de constituintes biogénicos no material particulado (Marques, 2009). Na cozinha chinesa, mais concretamente no estilo Cantonês, Sichuan, Hunan e Dongbei, foram obtidos valores de IPC de 6,2-10,1 (Zhao et al., 2007b).

A série dos *n*-alcanos também identificada e quantificada variou entre o dodeceno (C<sub>12</sub>) e o pentatriaconteno (C<sub>35</sub>). Na cantina, a fração mássica observada variou entre 0,106-1536 ng.mg<sup>-1</sup> PM<sub>2,5</sub> e os compostos homólogos mais presentes nas partículas variaram entre C<sub>18</sub>-C<sub>31</sub>. Na churrascaria, esta série de compostos apresentaram frações mássicas de 0,711-1108 ng.mg<sup>-1</sup> PM<sub>2,5</sub> e os compostos com maior representatividade situaram-se entre C<sub>20</sub>-C<sub>35</sub>. O restaurante de confeção de leitões apresentou valores da ordem de 0,580-102 ng.mg<sup>-1</sup> PM<sub>2,5</sub>, sendo os compostos com níveis de emissão mais elevados os C<sub>12</sub>-C<sub>33</sub>.

Na Tabela 9 encontram-se compostos com valores de fração mássica indicativos, dado que estes compostos não foram calibrados, tendo sido utilizados FR de compostos de estrutura química semelhante e tempo de retenção próximo.

Tabela 7. Compostos alifáticos com maior representatividade nas emissões de cada ementa/fase de confeção

	Observações (ementa, fase de confeção, etc...)	Compostos (alcanos/alcenos)	IPC	
Cantina da Universidade	1	Frango cozido com batata e legumes	C <sub>33</sub> , C <sub>31</sub> , C <sub>30</sub> / C <sub>23</sub> , C <sub>27</sub>	1,21
	2	Creme de cenoura, Arroz de marisco, Marmota dourada com arroz de pimentos	C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub> / C <sub>27</sub> , C <sub>30</sub>	1,11
	3	Strogonoff de vitela com massa espiral, Marmota cozida com batata cozida e ervilhas	C <sub>33</sub> , C <sub>31</sub> , C <sub>30</sub> / C <sub>31</sub> , C <sub>27</sub> , C <sub>30</sub>	0,919
	4	Marmota frita com batata cozida, Carne cozida, Raia estufada com puré de batata, Carne de porco cozida com batata e cenoura	C <sub>31</sub> , C <sub>30</sub> , C <sub>33</sub> / C <sub>24</sub> , C <sub>27</sub> , C <sub>20</sub>	1,04
	5	Entrecosto assado no forno	C <sub>31</sub> , C <sub>30</sub> , C <sub>32</sub> / C <sub>27</sub> , C <sub>24</sub> , C <sub>20</sub>	1,05
	6	Carne de porco à alentejana, Costeletas de porco à salsicheiro com massa talharim, Filetes dourados com macedónia de legumes	C <sub>31</sub> , C <sub>30</sub> , C <sub>32</sub> / C <sub>27</sub> , C <sub>24</sub> , C <sub>20</sub>	1,11
	7	Costeletas de porco grelhadas com massa talharim e ervilhas, Carne de porco grelhada com legumes (grão cozido)	C <sub>33</sub> , C <sub>31</sub> , C <sub>30</sub> / C <sub>27</sub> , C <sub>20</sub> , C <sub>24</sub>	1,14
	8	Carne estufada com arroz, Rojões com batata cozida	C <sub>33</sub> , C <sub>31</sub> , C <sub>32</sub> / C <sub>28</sub> , C <sub>27</sub> , C <sub>18</sub>	0,782
	9	Carapau grelhado com batata, Pescada cozida com batatas	C <sub>31</sub> , C <sub>30</sub> , C <sub>23</sub> / C <sub>30</sub> , C <sub>24</sub> , C <sub>20</sub>	1,27
	10	Frango à camponesa com puré de batata, Pescada com natas e batata frita, arroz de peru	C <sub>33</sub> , C <sub>30</sub> , C <sub>31</sub> / C <sub>20</sub> , C <sub>27</sub>	0,973
Churrascaria	12	Frango assado na brasa (carvão)	C <sub>21</sub> , C <sub>19</sub> , C <sub>16</sub> / C <sub>29</sub> , C <sub>35</sub>	2,79
	13/ 14		C <sub>33</sub> , C <sub>35</sub> , C <sub>19</sub> / C <sub>29</sub> , C <sub>20</sub>	44,7
	15/ 16		C <sub>35</sub> , C <sub>19</sub> / C <sub>35</sub> , C <sub>29</sub> , C <sub>20</sub>	93,3
	17/ 18		C <sub>35</sub> , C <sub>21</sub> , C <sub>22</sub> / C <sub>35</sub> , C <sub>29</sub> , C <sub>20</sub>	5,74
Restaurante de Leitões	19	Aquecimento inicial do forno com vides e ripas de pinheiro	C <sub>24</sub> , C <sub>26</sub> , C <sub>28</sub> / C <sub>23</sub> , C <sub>14</sub> , C <sub>12</sub>	0,191
	20	Continuação do aquecimento	C <sub>24</sub> , C <sub>27</sub> , C <sub>26</sub> / C <sub>21</sub> , C <sub>17</sub> , C <sub>14</sub>	0,451
	21	Brasa com um tabuleiro coberto com papel de alumínio com arroz de cabidela	C <sub>24</sub> , C <sub>21</sub> , C <sub>26</sub> / C <sub>33</sub> , C <sub>30</sub> , C <sub>24</sub>	0,812
	22	Introdução de 3 leitões no forno com a porta aberta e brasas laterais	C <sub>31</sub> , C <sub>27</sub> , C <sub>30</sub> , C <sub>32</sub> / C <sub>21</sub> , C <sub>23</sub> , C <sub>17</sub>	0,718
	23	Última hora de assadura com porta fechada	C <sub>12</sub> , C <sub>33</sub> , C <sub>25</sub> / C <sub>23</sub> , C <sub>21</sub> , C <sub>19</sub>	0,497

Tabela 8. Alcanos encontrados nas emissões de cada ementa/fase de confeção (ng.mg<sup>-1</sup> PM<sub>2,5</sub>)

Compostos	Cantina										Churrascaria			Restaurante de Leitões					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	13/14	15/16	17/18	19	20	21	22	23
<i>Decano</i>	4,1	0,654	0,453	1,20	4,46	0,33	0,490	16,8	0,803	0,108	0,952	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,39
<i>Undecano</i>	16,2	5,15	0,550	36,4	3,24	4,65	0,992	1850	1,57	3,02	ND	ND	ND	ND	25,1	2,07	13,0	25,8	118
<i>4-Metilundecano</i> <sup>a</sup>	18,3	5,78	5,19	37,1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4,75	ND	5,35	18,1	3,40	ND	29,5	121	588
<i>Dodecano</i>	1,77	1,16	0,663	15,9	2,93	2,12	0,545	23,4	0,734	2,37	ND	ND	ND	ND	0,565	NDet	ND	4,02	20,4
<i>Tridecano</i>	4,17	4,69	0,827	1,35	27,2	18,4	0,151	142	1,53	1,92	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,413	ND	89,0
<i>Tetradecano</i>	3,72	0,618	2,63	6,07	1,98	9,21	1,58	27,7	20,8	ND	ND	ND	ND	4,65	NDet	6,92	0,395	1,67	29,1
<i>Pentadecano</i>	1,50	0,257	2,30	17,3	10,5	23,0	2,40	17,8	4,41	5,69	ND	ND	ND	ND	9,45	7,23	19,0	47,2	ND
<i>Hexadecano</i>	10,6	1,51	5,51	20,3	15,1	17,0	8,19	46,4	16,5	32,3	6,96	5,86	3,27	8,37	NDet	8,09	4,41	21,8	56,5
<i>Heptadecano</i>	41,5	29,0	0,746	104	15,8	24,5	16,0	60,7	61,5	64,0	1,19	6,78	0,684	17,7	ND	ND	19,3	NDet	34,2
<i>Octadecano</i>	98,9	18,1	10,9	39,1	54,8	46,0	27,6	131	105	103	5,20	ND	ND	8,34	6,57	ND	13,1	ND	46,8
<i>Nonadecano</i>	183	56,3	31,6	104	136	59,2	90,9	122	265	309	13,4	65,8	55,3	ND	ND	ND	5,54	ND	70,8
<i>Eicosano</i>	139	109	69,3	159	191	102	96,7	261	343	275	1,73	ND	ND	ND	ND	1,54	3,98	ND	71,4
<i>Heneicosano</i>	472	61,5	447	723	409	153	131	992	1072	492	53,6	ND	ND	42,0	ND	ND	68,0	ND	60,7
<i>Docosano</i>	462	108	766	482	712	298	204	3378	929	716	ND	ND	ND	30,3	32,3	NDet	ND	ND	164
<i>Tricosano</i>	1668	344	2649	1178	1240	464	408	10873	1156	1474	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	NDet	ND
<i>Tetracosano</i>	1163	340	1606	741	1079	328	347	14421	736	1412	ND	ND	ND	ND	99,1	256	77,1	282	273
<i>Pentacosano</i>	1645	595	2415	702	1353	329	419	24614	986	1924	ND	ND	ND	ND	NDet	7,74	ND	NDet	293
<i>Hexacosano</i>	1796	622	2879	680	1412	299	520	30122	944	2091	ND	ND	ND	ND	78,6	201	48,8	270	183
<i>Heptacosano</i>	1869	765	3507	636	1643	296	620	37565	1144	2871	ND	ND	ND	ND	21,9	228	30,5	567	97,2
<i>Octacosano</i>	1764	672	3840	781	1747	255	656	39241	910	2646	ND	ND	ND	ND	38,5	70,0	14,6	425	89,8
<i>Nonacosano</i>	1593	651	4098	853	2170	478	665	38785	1057	3020	ND	ND	ND	ND	NDet	ND	ND	213	55,0
<i>Triacotano</i>	2315	528	10661	2753	1829	862	786	81994	1216	5843	ND	15,8	ND	ND	36,5	NDet	7,02	512	121
<i>Hentriacotano</i>	2515	551	11811	3823	2086	1289	865	74803	1862	5679	ND	ND	ND	ND	NDet	NDet	17,6	690	ND
<i>Dotriacotano</i>	1444	280	8753	2223	1394	623	333	69779	744	4061	4,84	ND	ND	ND	ND	ND	ND	510	ND
<i>Tritriacotano</i>	1714	3,40	1362	64,6	18,9	1,80	191	18219	1,09	904	ND	476	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7,86
<i>Tetratriacotano</i>	45,2	13,9	40,9	46,1	44,1	5,77	4,99	30446	7,75	5,73	ND	ND	ND	ND	ND	ND	14,5	ND	15,5
<i>Pentatriacotano</i>	26,4	1,32	16,3	1,80	12,6	5,10	4,21	2937	1,50	1,46	ND	420	748	340	ND	ND	ND	ND	ND
<i>Hexatriacotano</i>	146	13,4	56,7	28,7	56,6	108	6,57	86,5	13,5	22,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

<b>Heptatriacontano</b>	61,9	33,8	99,8	255	89,9	213	28,9	181	9,18	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Octatriacontano</b>	340	84,2	78,8	130	214	60,7	27,2	137	28,8	10,4	ND								

<sup>a</sup>valores indicativos; ND – Não Detetado; NDet – Não Determinado

Tabela 9. Alcenos encontrados nas emissões de cada ementa/fase de confeção (ng.mg<sup>-1</sup> PM<sub>2,5</sub>)

Compostos	Cantina										Churrascaria				Restaurante de Leitões				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	13/14	15/16	17/18	19	20	21	22	23
<b><i>n</i>-Dodeceno<sup>a</sup></b>	ND	ND	ND	12,0	ND	ND	2,6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,580	ND	ND	ND	ND
<b><i>1</i>-Tetradeceno</b>	5,64	1,19	1,88	34,3	8,83	17,3	4,37	105	6,30	28,8	1,40	ND	ND	0,711	1,18	1,69	0,632	5,71	ND
<b><i>Hexadeceno</i></b>	7,59	0,506	2,59	13,8	10,8	7,39	2,72	80,2	4,76	8,91	6,32	ND	ND	27,9	ND	ND	ND	ND	ND
<b><i>n</i>-Heptadeceno<sup>a</sup></b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3,68	49,7	16,0	72,3	ND	2,52	31,3	39,7	2,56
<b><i>1</i>-Octadeceno</b>	20,2	6,75	6,42	23,3	23,4	10,6	5,02	196	13,7	14,4	12,7	ND	22,5	72,5	ND	ND	ND	ND	ND
<b><i>n</i>-Octadeceno<sup>a</sup> (exceto <i>1</i>-Octadeceno)</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b><i>n</i>-Nonadeceno<sup>a</sup></b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	150	49,8	52,2	ND	NDet	ND	ND	42,0
<b><i>Eicoseno</i></b>	11,0	1,79	0,361	76,9	74,3	74,7	26,5	129	90,9	154	12,4	396	157	599	NDet	ND	ND	ND	ND
<b><i>n</i>-Heneicoseno<sup>a</sup></b>	10,4	3,76	0,963	2,47	5,84	2,99	2,68	ND	52,5	14,3	61,6	67,3	54,7	95,2	NDet	39,0	5,46	101	42,4
<b><i>n</i>-Docoseno<sup>a</sup></b>	3,74	3,34	26,1	48,6	36,9	33,7	14,2	47,8	51,6	40,1	ND	ND	55,7	ND	ND	ND	5,28	ND	26,9
<b><i>9</i>-Tricoseno</b>	1537	0,106	69,0	31,5	28,6	9,51	7,30	6,98	14,8	0,562	ND	ND	72,3	ND	ND	ND	ND	54,1	3,42
<b><i>n</i>-Tricoseno<sup>a</sup></b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	82,9	ND	ND	ND	102
<b><i>n</i>-Tetracoseno<sup>a</sup></b>	67,7	24,7	77,4	113	105	59,3	22,8	27,3	94,0	32,8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	33,0	15,6	ND
<b><i>n</i>-Pentacoseno<sup>a</sup></b>	9,30	6,70	20,1	14,5	59,1	27,2	7,4	30,7	23,9	25,0	3,68	ND	ND	159	ND	ND	ND	ND	ND
<b><i>n</i>-Hexacoseno<sup>a</sup></b>	24,7	5,13	20,4	5,94	49,4	10,1	7,0	61,9	11,6	55,9	17,7	5,69	18,2	55,5	ND	ND	ND	4,71	ND
<b><i>n</i>-Heptacoseno<sup>a</sup></b>	109	26,6	125	109	190	85,5	33,1	258	61,1	113	3,57	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b><i>n</i>-Octacoseno<sup>a</sup></b>	14,7	2,85	78,5	22,6	8,78	1,49	5,73	307	1,57	34,1	ND	25,3	ND	ND	ND	ND	ND	1,63	ND
<b><i>Esqualeno</i></b>	3,34	7,00	122	16,6	34,3	4,49	5,69	75,3	104	29,3	ND	111	6,66	5,38	ND	ND	35,3	ND	ND
<b><i>n</i>-Nonacoseno<sup>a</sup></b>	2,23	0,529	ND	ND	ND	2,08	ND	ND	ND	35,3	557	843	440	745	ND	ND	ND	ND	ND
<b><i>n</i>-Hentriaconteno<sup>a</sup></b>	ND	15,8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b><i>n</i>-Tritriaconteno<sup>a</sup></b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3,80	ND	ND	ND	58,3	ND	ND
<b><i>n</i>-Pentatriaconteno<sup>a</sup></b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	506	ND	474	1108	ND	ND	ND	ND	ND

<sup>a</sup>valores indicativos; ND – Não Detetado; NDet – Não Determinado

**Hopanos**

De origem antropogénica, os hopanos pertencem ao grupo dos compostos alifáticos. São compostos de elevada resistência à degradação e são um dos constituintes do crude. Estes compostos são de elevada estabilidade podendo ser utilizados como referência na avaliação da biodegradação de outros componentes do petróleo (Marques, 2009). Podem também ser emitidos durante a queima de outros combustíveis (e.g. alguns tipos de carvão).

Na cantina, estes compostos apresentaram, nas emissões da maioria das ementas analisadas, valores reduzidos ( $0,120-4,99 \text{ ng}\cdot\text{mg}^{-1} \text{ PM}_{2,5}$ ), à exceção da ementa número 3. Nesta ementa observa-se uma discrepância significativa em relação às restantes. No restaurante de leitões, a série de  $17\beta(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -hopano foi apenas identificada na última fase de confeção dos leitões, obtendo valores muito reduzidos. Na churrascaria não foi identificado qualquer tipo de hopano nas suas emissões.

Os hopanos podem ser utilizados como biomarcadores de petróleo de forma a distribuir a origem do OC. A sua origem pode estar associada ao óleo lubrificante do motor sendo que estes são libertados durante a combustão (Brook et al., 2007).

**Tabela 10. Hopanos encontrados nas emissões das ementas/fases de confeção da cantina e do restaurante de Leitões**

	Observações (ementa, fase de confeção, etc.)	$17\beta(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -hopanos ( $\text{ng}\cdot\text{mg}^{-1} \text{ PM}_{2,5}$ )
1	Frango cozido com batata e legumes	2,13
2	Creme de cenoura, Arroz de marisco, Marmota dourada com arroz de pimentos	1,10
3	Strogonoff de vitela com massa espiral, Marmota cozida com batata cozida e ervilhas	66,6
4	Marmota frita com batata cozida, Carne cozida, Raia estufada com puré de batata, Carne de porco cozida com batata e cenoura	1,13
5	Entrecosto assado no forno	0,656
6	Carne de porco à alentejana, Costeletas de porco à salsicheiro com massa talharim, Filetes dourados com macedónia de legumes	0,354
7	Costeletas de porco grelhadas com massa talharim e ervilhas, Carne de porco grelhada com legumes (grão cozido)	0,120
8	Carne estufada com arroz, Rojões com batata cozida	4,99
9	Carapau grelhado com batata, Pescada cozida com batatas	3,69
10	Frango à camponesa com puré de batata, Pescada com natas e batata frita, arroz de peru	4,70
23 <sup>a</sup>	Última hora de assadura com porta fechada	0,475

<sup>a</sup> fase de confeção do leitão

### 3.1.2.2. Aromáticos policíclicos e ftalatos

Os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAH) constituem a classe de compostos mais sujeita à monitorização e investigação devido ao seu reconhecido potencial carcinogénico e/ou mutagénico (Alves et al., 2012; Vicente et al., 2011). São compostos formados em processos de combustão incompleta (McDonald et al., 2003).

Os compostos observados em maior concentração nas emissões de cada ementa/fase de confeção estão resumidos na Tabela 11. Na cantina, o naftaleno (2 anéis benzénicos) foi um dos compostos que apresentou uma maior concentração nas emissões de todas as ementas registadas e analisadas. Este composto encontra-se predominantemente na fase gasosa. A sua deteção na fase particulada em concentrações elevadas é indicativa de que as emissões reais deste composto são significativamente superiores às encontradas neste trabalho. Li et al. (2003) verificaram que os valores obtidos dos aromáticos eram sistematicamente superiores na fase gasosa em relação à fase particulada. Num estudo realizado na Universidade da Califórnia verificou-se igualmente que o principal composto nas emissões da confeção de alimentos era o naftaleno (McDonald et al., 2003).

Nas emissões da churrascaria, os compostos que mais se evidenciaram foram o fenantreno, o fluoranteno e o pireno. No estudo de McDonald et al. (2003), o fenantreno, o acenafileno e o pireno foram os PAH mais comuns, enquanto em Rogge et al. (1991) os aromáticos mais representativos nas emissões resultantes da confeção de hambúrguer (frito ou grelhado com a utilização de gás natural) foram o criseno/trifenileno, seguidos pelo fluoranteno, pireno e benzo(a)antraceno. Estes compostos foram também evidenciados na maioria das fases de confeção do restaurante de leitões, com uma representatividade nas  $PM_{2,5}$  maior do que a observada na churrascaria.

Os compostos em maior quantidade nas emissões da cozinha chinesa foram o pireno e o fluoranteno, os quais representavam, respetivamente, 7,8-27,8  $ng.mg^{-1}$  e 6,2-15,5  $ng.mg^{-1}$  de  $PM_{2,5}$ , consoante a tipologia (Hunan-Cantonesa). As frações mássicas de PAH eram mais elevadas nas  $PM_{2,5}$  emitidas durante a confeção de pratos cantoneses (He et al., 2004a; Zhao et al., 2007b).

A análise das partículas emitidas durante a confeção de pratos da cozinha malaia, em Singapura, revelaram uma concentração de PAHs superior (609,0  $\mu g.m^{-3}$ , correspondendo a 0,25% das  $PM_{2,5}$ ) às restantes cozinhas analisadas. Nas emissões da cozinha chinesa e indiana foram observadas concentrações de 141,0  $\mu g.m^{-3}$  (correspondendo a 0,07% das  $PM_{2,5}$ ) e de 37,9  $\mu g.m^{-3}$  (correspondendo a 0,02% das  $PM_{2,5}$ ), respetivamente (See et al., 2006).

Li et al. (2003) constataram que as emissões provenientes do tráfego eram mais importantes que as emissões verificadas na confeção de alimentos. No entanto, o potencial cancerígeno é mais elevado nas emissões da cozinha.

Nas amostras recolhidas foram apenas identificados e quantificados três compostos ftálicos. O di-*n*-butil-ftalato foi identificado em todas as amostras analisadas, enquanto o dimetil-ftalato foi somente observado nas emissões de três ementas/fases de confeção.

Tabela 11. Compostos da fração 2 com maior representatividade nas emissões de cada ementa/fase de confeção

		Observações (ementa, fase de confeção, etc.)	Compostos
Cantina da Universidade de Aveiro	1	Frango cozido com batata e legumes	Naftaleno
	2	Creme de cenoura, Arroz de marisco, Marmota dourada com arroz de pimentos	Naftaleno
	3	Strogonoff de vitela com massa espiral, Marmota cozida com batata cozida e ervilhas	Dietil-ftalato, Naftaleno
	4	Marmota frita com batata cozida, Carne cozida, Raia estufada com puré de batata, Carne de porco cozida com batata e cenoura	Naptaleno, Benzotiazol
	5	Entrecosto assado no forno	Naptaleno, Fluoranteno
	6	Carne de porco à alentejana, Costeletas de porco à salsicheiro com massa talharim, Filetes dourados com macedónia de legumes	Fluoranteno, Fenantreno, Naftaleno
	7	Costeletas de porco grelhadas com massa talharim e ervilhas, Carne de porco grelhada com legumes (grão cozido)	Naftaleno, Fenantreno
	8	Carne estufada com arroz, Rojões com batata cozida	Naftaleno
	9	Carapau grelhado com batata, Pescada cozida com batatas	Naftaleno
	10	Frango à camponesa com puré de batata, Pescada com natas e batata frita, arroz de peru	Fenantreno, Fluoranteno, Naftaleno
Churrascaria	12	Frango assado na brasa (carvão)	Fluoranteno, Pireno, Criseno
	13/ 14		Fenantreno, Fluoranteno, Pireno
	15/ 16		Fenantreno, Fluoranteno, Pireno
	17/ 18		Fenantreno, Fluoranteno, Pireno
Restaurante de Leitões	19	Aquecimento inicial do forno com vides e ripas de pinheiro	Pireno, Fluoranteno, Fenantreno
	20	Continuação do aquecimento	Criseno, Benzo(a)antraceno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(a)pireno
	21	Brasa com um tabuleiro coberto com papel de alumínio com arroz de cabidela	Fluoranteno, Pireno, Criseno, Benzo(a)antraceno
	22	Introdução de 3 leitões no forno com a porta aberta e brasas laterais	Pireno, Fluoranteno, Criseno, Benzo(a)antraceno
	23	Última hora de assadura com porta fechada	D-n-butyl-ftalato, Fluoranteno, Pireno

Tabela 12. Compostos da fração 2 encontrados nas emissões resultantes da confeção de cada ementa/fase (ng.mg<sup>-1</sup> PM<sub>2,5</sub>)

Compostos	Cantina										Churrascaria			Restaurante de Leitões					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	13/14	15/16	17/18	19 <sup>a</sup>	20	21	22	23
<i>Isoforona</i>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1,57	ND	ND	ND
<i>Naftaleno</i>	43,8	4,02	4,31	404	7,30	7,77	47,7	406	22,2	8,15	ND	ND	ND	ND	ND	NDet	NDet	NDet	NDet
<i>Benzotiazol</i>	ND	ND	ND	17,0	ND	ND	ND	ND	1,00	ND	NDet	11	NDet						
<i>Dimetil Ftalato</i>	ND	ND	ND	3,45	0,931	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,010	ND	ND	ND
<i>Acenaftileno</i>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,196	0,196	860	ND	NDet	ND	ND
<i>2,6-Dinitrotolueno</i>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,103	ND	ND	ND
<i>Acenafteno</i>	ND	ND	ND	1,00	ND	ND	0,268	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	822	0,393	NDet	NDet	NDet
<i>2,4-Dinitrotolueno</i>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,030	ND	NDet	ND
<i>Fluoreno</i>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,349	ND	ND	ND	1,10	2,72	0,981	6,10	595	0,160	1,56	ND	ND
<i>Dietil Ftalato</i>	ND	ND	6,53	0,220	1,48	ND	0,425	ND	0,482	0,151	0,170	ND	ND	0,930	131	1,16	10,3	ND	370
<i>Hexaclorobenzeno</i>	ND	ND	ND33	ND	ND	ND	0,153	ND	ND	ND	ND	ND							
<i>Dibenzotiofeno</i>	ND	ND	ND	ND	ND	0,071	0,150	ND	ND	ND	ND	0,426	ND	0,252	5,19	NDet	ND	ND	NDet
<i>Pentaclorofenol</i>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	NDet	ND	ND	ND
<i>Fenantreno</i>	0,65	0,222	ND	4,90	3,23	7,89	9,72	4,91	7,45	13,1	37,7	54,9	32,9	56,5	4775	15,6	104	64,1	86,6
<i>Antraceno</i>	ND	ND	ND	ND	0,565	0,616	0,504	0,708	0,576	1,14	3,10	8,81	5,36	10,5	1285	3,06	15,2	8,69	NDet
<i>Carbazol</i>	1,03	0,048	0,174	0,244	0,287	ND	0,293	ND	ND	0,181	7,20	4,68	3,16	16,5	29,3	10,5	29,2	NDet	NDet
<i>Di-n-butil-ftalato</i>	3,57	2,40	0,814	4,09	5,20	2,46	4,49	0,851	1,65	3,24	1,72	0,032	0,861	1,51	2128	0,033	151	NDet	2199
<i>Fluoranteno</i>	4,85	1,55	3,88	5,76	6,99	9,91	5,68	1,69	3,35	11,0	53,2	44,7	21,6	27,4	5348	432	862	479	1547

Compostos	Cantina										Churrascaria			Restaurante de Leitões					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	13/14	15/16	17/18	19 <sup>a</sup>	20	21	22	23
<i>Pireno</i>	2,79	0,647	1,31	0,953	1,54	2,86	1,19	0,878	0,759	2,42	40,0	32,4	20,2	23,1	5410	544	770	510	1451
<i>p-Terfenil</i>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,80	2,95	2,28	2,25	22,3	111	28,3	21,3	36,0
<i>Reteno</i>	0,868	ND	ND	ND	0,492	0,487	0,565	0,972	0,301	ND	ND	ND	ND	ND	22,9	169	143	34,1	198
<i>Benzo(a)antraceno</i>	1,09	0,276	0,656	0,476	0,967	0,957	0,570	0,440	ND	1,14	20,14	9,95	8,89	8,19	2352	828	325	314	868
<i>Criseno</i>	2,32	0,411	1,21	1,07	1,61	1,53	0,800	0,945	0,339	1,86	37,9	17,6	16,4	14,4	2171	865	393	374	952
<i>Benzo(b)fluoranteno</i>	3,61	0,513	1,00	1,25	2,22	1,58	0,911	2,25	0,629	2,24	20,5	9,94	11,3	8,72	1676	739	179	237	169
<i>Benzo(j)fluoranteno</i>	1,32	0,148	0,515	0,579	1,16	0,966	0,284	0,389	0,208	0,884	1,41	1,11	1,19	0,773	172	ND	18,3	26,3	109
<i>Benzo(k)fluoranteno</i>	1,44	0,265	0,552	0,480	0,501	0,606	0,338	0,862	0,165	0,487	4,75	2,25	2,56	2,37	1965	740	94,6	144	70,4
<i>Benzoεpireno</i>	2,04	0,049	0,523	ND	ND	ND	3,45	9,90	3,77	ND	28,5	17,3	13,5	4,13	1634	572	162	162	188
<i>Benzo(a)pireno</i>	0,881	ND	0,577	ND	0,499	0,525	0,196	ND	ND	ND	10,7	7,70	4,73	4,27	3386	721	124	155	160
<i>Perileno</i>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,066	ND	ND	ND	ND	ND	350	92,4	12,2	19,7	NDet
<i>Indeno(1,2,3-cd)pireno</i>	3,03	0,369	0,885	1,14	1,59	1,83	0,704	2,25	0,429	1,42	6,45	4,22	3,55	2,79	2080	576	75,3	137	178
<i>Dibenzo(a,h)antraceno</i>	0,360	ND	0,089	ND	1,34	1,17	0,985	0,942	235	99,2	14,9	32,1	43,9						
<i>Benzo(g,h,i)perileno</i>	2,49	0,307	0,999	1,29	1,48	2,01	0,780	3,78	0,455	1,54	9,53	4,71	3,40	2,33	1714	357	75,2	104	170

<sup>a</sup>valores aproximados; ND – Não Detetado; NDet – Não Determinado

Na Tabela 12 encontram-se valores aproximados, dado que, quando a amostra concentrada foi injetada, ocorreu saturação do detetor para alguns picos dos padrões internos. Por conseguinte, foi necessário proceder a sucessivas diluições da mesma. Assim sendo, o valor apresentado na tabela é simplesmente indicativo.

Com as concentrações de PAH nas amostras dos três locais estudados foram calculados rácios entre constituintes (Tabela 13). Os rácios entre aromáticos têm sido usados para fazer a distinção entre fontes emissoras (Alves, 2008). Na cantina, não foi possível obter valores para todos os rácios calculados. As razões entre PAH obtidas para o material particulado emitido pelos vários estabelecimentos de confeção de alimentos sobrepõem-se aos valores apontados para outras fontes (Tabela 13). As emissões de veículos a diesel apresentam valores de 0,38-0,64 para o rácio BaA/(BaA+CT).

A razão BghiP/BaP para emissões de veículos a diesel e a gasolina situam-se no intervalo 1,2-3,3, enquanto o valor típico para emissões da queima de óleo é inferior a 0,5 (Alves, 2008). A sobreposição deste parâmetro com valores característicos de outras fontes dificulta a sua utilização como instrumento de distinção das várias emissões contribuintes para as amostras ambientais de PM<sub>2,5</sub>.

O índice BaPE é utilizado como forma de parametrizar o risco que a exposição aos PAH ambientes pode acarretar para os seres humanos. Este índice foi calculado tendo em conta as concentrações dos compostos com potencial cancerígeno. A Organização Mundial de Saúde estipula um valor guia de 1,0 ng.m<sup>-3</sup> para a proteção da saúde (Alves, 2008). As concentrações de BaPE na exaustão da cantina cumprem esta recomendação (0,01-0,12 ng.m<sup>-3</sup>). A churrascaria apresenta valores da ordem de 222-1138 ng.m<sup>-3</sup> e no restaurante de leitões foram obtidas concentrações de 57-966124 ng.m<sup>-3</sup>, ultrapassando em larga escala os valores recomendados. A amostragem destes locais foi realizada numa chaminé que não continha sistema de filtragem das emissões provenientes da cozinha, o que se reflete nas elevadas concentrações registadas. Apesar do valor guia da OMS ser aplicável a amostras ambientais e, o presente estudo reportar concentrações na fonte, verifica-se claramente que o potencial cancerígeno das emissões da cantina não é preocupante, enquanto as emissões dos outros estabelecimentos, mesmo após diluição atmosférica, podem constituir motivo de inquietude nas imediações.

Tabela 13. Rácios entre PAH e concentração de benzo(a)pireno-equivalente nas emissões de cada ementa/fase de confeção

Rácio entre PAH	Cantina										Churrascaria				Restaurante de Leitões				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	13/14	15/16	17/18	19	20	21	22	23
IcdP/(BghiP+IcdP)	0,55	0,55	0,47	0,47	0,52	0,48	0,47	0,37	0,49	0,48	0,40	0,47	0,51	0,55	0,55	0,62	0,50	0,57	0,51
BaA/(BaA+CT)	0,32	0,40	0,35	0,31	0,38	0,38	0,42	0,32	-	0,38	0,35	0,36	0,35	0,36	0,52	0,49	0,45	0,46	0,48
BeP/(BeP+BaP)	0,70	1,00	0,48	-	-	-	0,95	1,00	-	-	0,73	0,69	0,74	0,49	0,33	0,44	0,57	0,51	0,54
Flu/(Flu+Pyr)	0,64	0,70	0,75	0,86	0,82	0,78	0,83	0,66	0,82	0,82	0,57	0,58	0,52	0,54	0,50	0,44	0,53	0,48	0,52
BghiP/BeP	0,55	0,86	0,66	1,00	1,00	1,00	0,18	0,28	0,11	1,00	0,25	0,21	0,20	0,36	0,51	0,38	0,32	0,39	0,47
BghiP/BaP	2,82	-	1,73	-	2,96	3,82	3,98	-	-	-	0,89	0,61	0,72	0,55	0,51	0,50	0,60	0,67	1,06
CPAH/ΣPAH	0,34	0,40	0,69	0,03	0,51	0,54	0,19	0,05	-	0,47	0,81	0,67	0,70	0,51	0,71	0,93	0,86	0,93	0,67
BFs/BghiP	2,56	3,01	2,07	1,79	2,63	1,57	1,96	0,92	2,20	2,34	2,80	2,82	4,43	5,09	2,22	4,14	3,88	3,90	2,05
BaPE (ng.m-3)	0,08	0,01	0,06	0,01	0,12	0,04	0,04	0,01	-	0,02	391	1148	643	222	966124	15708	5624	324	57

BaA – Benzo(a)antraceno; CT – Criseno e Trifenileno; BeP – Benzo(e)pireno; BaP – Benzo(a)pireno; Flu – Fluoranteno; Pyr – Pireno; IcdP – Indeno(1,2,3-cd)pireno; BghiP – Benzo(ghi)perileno; CPAH – nove PAH evidenciados na combustão (Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzofluorantenos, Benzo(e)pireno, Benzo(a)pireno, Indeno(1,2,3-cd)pireno e Benzo(ghi)perileno); ΣPAH – concentração total de PAH; BFs - Benzofluorantenos; BaPE – Benzo(a)pireno-equivalente = BaPE = BaA×0,06 + BFs×0,07 + BaP + DBA×0,6 + IcdP×0,08 (Cecinato, 1997; Choi et al. 2013); DBA - Dibenzo(a,h)antraceno.

### 3.1.2.3. Álcoois, esteróis e outros com grupo OH

Os álcoois e os esteróis representam grupos de compostos que contêm grupos funcionais hidroxilo. As reações de oxidação a que os álcoois estão sujeitos podem originar esteróis correspondentes (Benesch et al., 2011), os quais têm sido detetados e determinados em emissões de aerossóis em várias zonas urbanas e rurais do mundo (Oros et al., 2006).

Pela Tabela 14 é facilmente observado que o colesterol (5-colestan-3 $\beta$ -ol) possui uma grande importância nas emissões dos três estabelecimentos alvo deste estudo. Este composto pertence ao grupo dos esteróides e está presente nos tecidos corporais de todos os animais, pois é biosintetizado pelo organismo (McDonald et al., 2003; Rogge et al., 1991). Num trabalho levado a cabo nos EUA, observou-se uma maior quantidade de colesterol nas emissões resultantes de hambúrguer e frango confecionados em grelhador a carvão comparativamente ao grelhador elétrico (McDonald et al., 2003). Nos estudos em Guangzhou e em Shenzhen, também se verificou a importância do colesterol nas emissões da cozinha chinesa, embora o composto com maior fração mássica na matéria particulada emitida tenha sido o  $\beta$ -sitosterol (1350-2610 ng.mg<sup>-1</sup> de PM<sub>2,5</sub>). O estigmasterol também foi apontado como composto importante nas emissões deste tipo de cozinha (He et al., 2004a; Zhao et al., 2007b). Além destes esteróides, no presente estudo foi também identificado e quantificado o 1-monolauoil-rac-glicerol, apresentando, no entanto, valores pouco significativos relativamente aos restantes.

Os álcoois foram também analisados neste estudo. Para a maioria das ementas na cantina, o decanol foi observado como um dos mais emitidos, enquanto o pentadecanol foi o mais comum na churrascaria e o octacosanol o que se observou de forma mais consistente nas PM<sub>2,5</sub> emitidas pelo restaurante de leitões. Rogge et al. (1991) apenas conseguiu identificar e quantificar três álcoois nas emissões resultantes da confeção de hambúrguer, entre os quais o pentadecanol predominava.

Tabela 14. Compostos da fração 4 com maior representatividade nas emissões de cada ementa/fase de confeção

		Observações (ementa, fase de confeção, etc.)	Compostos
Cantina da Universidade de Aveiro	1	Frango cozido com batata e legumes	Álcool sinápilico, 5-Colestan-3 $\beta$ -ol
	2	Creme de cenoura, Arroz de marisco, Marmota dourada com arroz de pimentos	$\beta$ -Sitosterol, Pentadecanol, Tricosanol, 5-Colestan-3 $\beta$ -ol
	3	Strogonoff de vitela com massa espiral, Marmota cozida com batata cozida e ervilhas	5-Colestan-3 $\beta$ -ol, $\beta$ -Sitosterol, Estigmasterol
	4	Marmota frita com batata cozida, Carne cozida, Raia estufada com puré de batata, Carne de porco cozida com batata e cenoura	Mirtenol, Decanol, 5-Colestan-3 $\beta$ -ol
	5	Entrecosto assado no forno	5-Colestan-3 $\beta$ -ol, Octacosanol
	6	Carne de porco à alentejana, Costeletas de porco à salsicheiro com massa talharim, Filetes dourados com macedónia de legumes	Decanol, 5-Colestan-3 $\beta$ -ol

		Observações (ementa, fase de confeção, etc.)	Compostos
	7	Costeletas de porco grelhadas com massa talharim e ervilhas, Carne de porco grelhada com legumes (grão cozido)	5-Colestan-3 $\beta$ -ol, Decanol, $\beta$ -Sitosterol
	8	Carne estufada com arroz, Rojões com batata cozida	Decanol, 5-Colestan-3 $\beta$ -ol, $\beta$ -Sitosterol
	9	Carapau grelhado com batata, Pescada cozida com batatas	5-Colestan-3 $\beta$ -ol, Decanol, $\beta$ -Sitosterol
	10	Frango à camponesa com puré de batata, Pescada com natas e batata frita, arroz de peru	Decanol, $\beta$ -Sitosterol, Mirtenol
Churrascaria	12	Frango assado na brasa (carvão)	5-Cholestan-3-ol, Mirtenol, Pentadecanol
	13 / 14		5-Cholestan-3-ol, Pentadecanol
	15 / 16		5-Cholestan-3-ol, Mirtenol, Pentadecanol
	17 / 18		5-Cholestan-3-ol
Restaurante de Leitões	19	Aquecimento inicial do forno com vides e ripas de pinheiro	Coniferol, $\beta$ -Sitosterol, Triconsanol
	20	Continuação do aquecimento	Octacosanol, Triacontanol
	21	Brasa com um tabuleiro coberto com papel de alumínio com arroz de cabidela	5-Colestan-3 $\beta$ -ol, Octacosanol
	22	Introdução de 3 leitões no forno com a porta aberta e brasas laterais	5-Colestan-3 $\beta$ -ol, Octacosanol
	23	Última hora de assadura com porta fechada	5-Colestan-3 $\beta$ -ol

Tabela 15. Compostos da fração 4 encontrados nas emissões de cada ementa/fase de confeção (ng.mg<sup>-1</sup> PM<sub>2,5</sub>)

Compostos	Cantina										Churrascaria				Restaurante de Leitões				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	13/14	15/16	17/18	19	20	21	22	23
<i>cis-2-Metilciclohexanol</i>	3,00	ND	ND	ND	5,13	ND	26,1	5,67	14,8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<i>(-)-Isopulegol</i>	ND	ND	ND	0,976	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,242	ND	ND
<i>(-)-Mirtenol</i>	ND	ND	ND	201	ND	ND	137	ND	12,4	333	86,7	ND	11,7	ND	ND	9,27	5,15	2,69	ND
<i>n-Decanol</i>	17,0	89,6	49,9	38,3	15,9	287	652	152	303,4	394	9,36	2,70	7,85	11,5	ND	ND	ND	ND	15,7
<i>Meso-Eritritol</i>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,323	ND	ND
<i>(1S,2S,3R,5S)-(+)-2,3-Pinanediol</i>	ND	4,68	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3,05	ND	ND	ND	ND	ND	12,0	31,5
<i>1-Pentadecanol</i>	33,4	587	16,1	15,9	15,8	13,5	16,5	30,3	25,6	1,30	13,6	12,6	9,28	17,5	ND	ND	ND	ND	ND
<i>Quebrachitol</i>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,68	ND	ND	ND	ND	15,2
<i>Coniferol</i>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	87,9	ND	ND	4,06	ND
<i>Álcool sinapílico</i>	993	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<i>1-Monolauoil-rac-glicerol</i>	3,29	ND	7,09	3,92	8,89	10,7	13,6	5,85	21,6	4,61	1,75	ND	2,77	ND	10,6	ND	ND	ND	ND
<i>1-Docosanol</i>	19,9	6,60	12,1	5,22	18,6	15,7	3,74	7,84	17,0	ND	2,34	2,70	ND	2,31	2,84	ND	ND	ND	ND
<i>1-Tricosanol</i>	ND	388	ND	ND	ND	17,4	28,6	ND	169	11,0	0,713	4,17	1,79	10,5	13,3	ND	ND	ND	ND
<i>1-Pentacosanol</i>	0,430	94,0	ND	ND	ND	7,25	13,5	ND	82,8	3,35	ND	0,898	0,666	5,94	6,05	4,33	ND	1,26	ND
<i>1-Heptacosanol</i>	2,06	11,2	1,48	1,08	2,70	5,25	3,03	0,888	18,6	3,35	0,012	0,606	0,171	2,96	ND	5,37	ND	ND	ND
<i>1-Octacosanol</i>	26,0	11,5	33,0	21,7	57,0	9,68	4,72	8,37	8,10	11,9	0,601	ND	ND	1,85	4,38	151	5,81	168	9,65
<i>(±)-α-Tocoferol</i>	13,3	1,09	ND	1,63	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5,35	0,325	ND	ND	ND
<i>5-Colestan-3β-ol</i>	57,3	337	475	34,5	399	171	1693	116	2065	97,0	979	782	410	418	3,77	ND	95,9	13093	3610
<i>Estigmasterol</i>	27,2	174	232	6,72	27,8	94,9	144	9,45	206	98,9	ND	ND	7,44	ND	2,83	1,29	4,17	28,1	ND
<i>1-Triacontanol</i>	10,8	7,42	16,4	16,8	25,2	6,99	2,79	6,45	2,09	5,98	0,023	ND	ND	ND	ND	51,4	ND	ND	ND
<i>β-Sitosterol</i>	12,3	591	296	9,97	27,8	ND	211	45,3	302	360	1,44	ND	ND	ND	17,0	17,8	ND	ND	ND
<i>Lupeol</i>	ND	6,29	11,0	ND	ND	ND	8,52	ND	46,4	11,4	ND	ND	ND	ND	2,28	1,54	ND	24,7	ND

ND – Não Detetado

### 3.2. Carbonilos

Os carbonilos são compostos tóxicos com potenciais efeitos adversos para a saúde humana, inclusive cancerígenos (Cerón et al., 2007,) sendo, portanto, uma preocupação para a saúde pública. Como compostos primários, têm um importante papel na química da atmosfera, pois resultam da combustão incompleta de biomassa e de combustíveis fósseis. Podem também representar compostos secundários ou intermediários, pois intervêm ou resultam da foto-oxidação de compostos orgânicos (Cerón et al., 2007; Murillo et al., 2012; Pang & Mu, 2006).

As emissões particuladas da confeção de frango de churrasco, seguidas das resultantes dos leitões assados, apresentam uma elevada concentração de carbonilos comparativamente às ementas da cantina da Universidade de Aveiro (Tabela 16).

Tabela 16. Concentração de carbonilos

Ementa		Formaldeído [ $\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ]	Acetaldeído [ $\mu\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ]
Cantina da Universidade de Aveiro	Frango cozido com batata e couve	7,44	14,3
	Creme de cenoura	9,46	140
	Stroganoff de vitela com massa espiral	11,5	15,0
	Arroz de marisco	10,7	24,2
	Carne cozida	7,84	12,2
	Carne de porco alentejana	5,02	46,4
	Costeletas de porco grelhadas com massa talharim e ervilhas	6,34	12,2
	Costeletas de porco à salsicheiro com massa talharim, Filetes dourados com macedónia de legumes	6,28	40,3
	Pescada cozida com batatas	9,80	9,22
	Carne estufada com arroz	20,2	28,2
	Frango cozido com batata e legumes	6,46	9,14
	Frango à camponesa com puré de batata	4,22	52,9
Churrascaria		1282±235	1091±400
Leitão <sup>a</sup>	Assadura inicial de leitões no forno com brasas laterais	387	556
	Fase final da assadura	92	128

<sup>a</sup> Restaurante de leitões

Nas emissões da maioria das ementas verifica-se uma maior concentração de acetaldeído comparativamente ao formaldeído. Os fumos resultantes da confeção de creme de cenoura e do leitão assado apresentam elevadas diferenças ( $36\text{-}170 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) entre as concentrações de formaldeído e de acetaldeído. As emissões do frango do churrasco comportam-se de forma inversa, com a concentração de formaldeído a ultrapassar em quase  $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a concentração de acetaldeído. No entanto, verifica-se que as concentrações de formaldeído e de acetaldeído nas emissões da confeção de pescada cozida com batatas, na cantina, são muito próximas.

Ao contrário ao verificado neste estudo, em emissões resultantes de cozinha chinesa (estilo picante de Sichuan, *fast-food*, churrasco e dois dos pratos mais populares como o macarrão de arroz frito com carne fatiada e camarão frito com pimenta e especiarias), cozinha ocidental (*fast-food* e confeção de carnes), cozinha coreana (churrasco), em Hong Kong, o formaldeído surgiu

como um composto abundante (12-60% do total de carbonilos). O acetaldeído, juntamente com o nonanal, constituíram os compostos de carbonilo mais abundantes apenas nas emissões de restaurantes ocidentais de cadeias de *fast-food* (Ho et al., 2006). Noutro estudo nesta cidade chinesa foram comparadas duas habitações com dois tipos de combustíveis e proximidades diferentes a rodovias de tráfego intenso. Na primeira habitação utilizou-se o gás distribuído pela cidade fabricado para uso doméstico e industrial. A habitação situava-se mais afastada do tráfego, tendo sido registada uma maior abundância de acetaldeído, comparativamente às emissões de fundo. Na segunda habitação, localizada perto de uma zona de tráfego, na qual o GPL era utilizado como combustível, o composto com maior concentração foi o formaldeído. O acetaldeído não apresentava diferenças significativas relativamente às emissões de fundo, pelo que se considerou haver influência do combustível na emissão deste composto (Huang et al. 2011).

Nas emissões provenientes da cozinha chinesa (estilo Cantonês, Hunan, Sichuan e Dongbei), em Guangzhou, China, o carbonilo mais abundante foi o acetaldeído, seguido do formaldeído e da acetona. Estes três compostos representam também os carbonilos mais abundantes na emissão de escape de veículos. Nestas emissões o formaldeído é detetado em concentrações superiores às do acetaldeído (Feng et al., 2005). Svendsen et al. (2002) estudaram diferentes estabelecimentos: i) quatro cozinhas de hotel em que a comida confeccionada era essencialmente carne, ovos e batatas que eram fritos ou cozidos, ii) duas cozinhas de cadeias de hambúrguer onde, além do hambúrguer, também eram confeccionadas batatas fritas, iii) três pequenos restaurantes locais que baseavam a sua ementa também em carne e batatas fritas e iv) alguns restaurantes com uma maior variedade de ementas baseadas na confeção de peixe e carne. Verificaram que, nas emissões dos vários locais analisados, o acetaldeído era o composto de carbonilo mais abundante, seguido pelo formaldeído e pela acroleína.

Contrariamente ao observado nas emissões da maioria das ementas estudadas, as emissões de queima da biomassa apresentam concentrações de formaldeído superiores às de acetaldeído (Gomes, 2011). As concentrações obtidas para a confeção de alimentos, independentemente da sua tipologia, são muito inferiores às obtidas na queima de biomassa (4000-7500  $\mu\text{g}$  formaldeído. $\text{m}^{-3}$  e 2000-5000  $\mu\text{g}$  acetaldeído. $\text{m}^{-3}$ ). As emissões de formaldeído e acetaldeído da restauração apresentam concentrações pouco significativas ou quase insignificantes em relação à queima de biomassa.



# Capítulo 4

No capítulo que se segue são apresentadas as conclusões após análise e interpretação dos resultados obtidos e sugestões para novos trabalhos.



## Conclusão e sugestões para trabalhos futuros

A matéria particulada possui um importante lugar nos processos ocorridos na atmosfera. As características específicas deste material podem originar efeitos nefastos na saúde humana e no clima. Por estes motivos, o estudo das partículas torna-se importante para avaliar a qualidade do ar e, conseqüentemente, a qualidade de vida das populações.

As principais fontes emissoras deste material são a combustão de biomassa, a queima de combustíveis fósseis e a confeção de alimentos. Em alguns casos, a confeção de alimentos constitui quase 25% da massa de  $PM_{2,5}$  e  $PM_{10}$  emitidos, o que lhe confere importância quanto à matéria particulada libertada para a atmosfera. No entanto, a composição química das emissões desta fonte não tem sido estudada no nosso país, continuando a ser utilizadas bases de dados que não representam a realidade portuguesa. A colmatação desta lacuna é um dos objetivos do presente trabalho. Para tal, foram selecionados três estabelecimentos: a cantina da universidade de Aveiro, uma churrascaria e um restaurante de leitões.

A cantina emitiu uma quantidade de  $PM_{2,5}$  muito reduzida comparativamente aos outros locais analisados, enquanto o restaurante de leitões apresentou uma elevada variação nas emissões de  $PM_{2,5}$  durante as várias fases de confeção. Nas emissões de todas as ementas e fases estudadas é notória uma maior representatividade do OC em relação ao EC. Na churrascaria, o OC constitui quase a totalidade das partículas emitidas, visto que a pele do frango contém elevadas quantidades de gordura, libertando maiores quantidades desse constituinte carbonáceo ao longo do processo.

Verificou-se uma contribuição dos alcanos e dos alcenos no material particulado mais elevada nas emissões resultantes da confeção das ementas da cantina. Os valores mais elevados do IPC foram registados para a churrascaria. O restaurante de leitões apresentou valores inferiores a 1 em todas as fases de confeção. Os hopanos foram identificados quase exclusivamente na cantina.

Nas emissões da cantina, o naftaleno apresentou elevadas concentrações na matéria particulada. Tendo em conta que este composto predomina na fase gasosa, supõe-se que as emissões globais sejam significativamente mais elevadas. Na churrascaria e no restaurante de leitões, os compostos aromáticos com maior emissão foram o fenantreno, o fluoranteno e o pireno. Apenas três compostos derivados de plásticos foram identificados: di-*n*-butil ftalato, o dietil-ftalato e o dimetil-ftalato.

Os rácios entre as concentrações de PAH não podem ser usados para efetuar a distinção das emissões resultantes da confeção de alimentos em relação a outras fontes emissoras de material particulado. As concentrações de benzo(a)pireno-equivalente indicam que as exaustões da churrascaria e do restaurantes de leitões apresentam concentrações muito perigosas de compostos com potencial cancerígeno.

O colesterol foi o composto quantificado mais importante da fração com grupo funcional OH. Este composto está presente nos tecidos corporais dos animais que serviram de matéria-prima às ementas confeccionadas. O decanol, o pentadecanol e o octacosanol foram os álcoois mais abundantes da cantina, da churrascaria e do restaurante de leitões, respetivamente.

Foram também analisados carbonilos em amostras na fase gasosa. O acetaldéido predominou face ao formaldeído na cantina e no restaurante de leitões. Na churrascaria verificou-se o inverso, sendo neste local onde se observaram as concentrações mais elevadas de carbonilos.

Para trabalhos futuros é necessário concluir a caracterização química detalhada das emissões de restauração iniciada neste trabalho. O conhecimento da composição das emissões características do nosso país é importante na identificação e monitorização das fontes de poluentes atmosféricos e na elaboração de planos de intervenção nas áreas mais críticas em relação à qualidade do ar. Poderia, também, ser interessante a avaliação de outros pratos típicos portugueses e outras formas de confeção de alimentos, visto que a gastronomia do nosso país é muito rica e diversificada.

## Referências

- Abdullahi, K.L., Delgado-Saborit, J.M. & Harrison, R.M., 2013. Emissions and indoor concentrations of particulate matter and its specific chemical components from cooking: A review. *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT*, 71, 260–294.
- Afonso, J., Pio, C. & Oliveira, T., 2004. Avaliação da determinação de carbono Orgânico e Carbono Negro por um Método Termo Óptico. In *Actas da 8ª Conferência Nacional do Ambiente*. Lisboa, Portugal, 1–11.
- Alves, C., Duarte, M., Nunes, T., Moreira, R. & Rocha, S., 2013. Carbonaceous aerosols emitted from food cooking. In *1st Iberian Meeting on Aerosol Science and Technology*. Évora, Portugal, 21–26.
- Alves, C., Vicente, A, Pio, C, Kiss, G, Hoffer, A, Decesari, S, Prevôt, A.S.H., Minguillón, M.C, Querol, X, Hillamo, R, Spindler, G & Swietlicki, E., 2012. Organic compounds in aerosols from selected European sites – Biogenic versus anthropogenic sources. *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT*, 59, 243–255.
- Alves, C., Gonçalves, C., Pio, C., Mirante, F., Caseiro, A., Tarelho, L., Freitas, M.C. & Viegas, D.X., 2010. Smoke emissions from biomass burning in a Mediterranean shrubland. *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT*, 44(25), 3024–3033.
- Alves, C. Vicente, A., Evtyugina, M., Pio, C., Hoffer, A., Kiss, G., Decesari, S., Spindler, G., Hillamo, R. & Swietlicki, E., 2010. Lipophilic organic compounds in aerosols from selected EUCAARI sites. In *Proceedings of 2009 EUCAARI Annual Meeting*. Estocolmo, Suécia, 160–169.
- Alves, C., 2008. Characterisation of solvent extractable organic constituents in atmospheric particulate matter: an overview. *ANAIS DA ACADEMIA BRASILEIRA DE CIÊNCIAS*, 80, 21–82.
- Bäumer, D., Vogel, B, Versick, S, Rinke, R, Möhler, O, & Schnaiter, M., 2008. Relationship of visibility, aerosol optical thickness and aerosol size distribution in an ageing air mass over South-West Germany. *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT*, 42(5), 989–998.
- Benesch, M.G.K., Mannoock, D.A. & Mcelhaney, R.N., 2011. Sterol chemical structure and conformation influence the thermotropic phase behaviour of dipalmitoylphosphatidyl choline bilayers. *EUREKA*, 2(1), 11–23.
- Birch, M. & Cary, R., 1996. Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. *AEROSOL SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 25(3), 221–241.
- Buonanno, G., Morawska, L. & Stabile, L., 2009. Particle emission factors during cooking activities. *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT*, 43(20), 3235–3242.
- Castro, L.M., 1998. *Composição e origem dos poluentes particulados numa atmosfera costeira*. Tese de Doutoramento, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- Cecinato, A., 1997. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAH), Benz(a)pyrene (BaPy) and Nitrated-PAH (NPAH) in Suspended Particulate Matter. *Annali di Chimica*, 87, 483–496.

Cerón, R., Cerón, J. & Muriel, M., 2007. Diurnal and seasonal trends in carbonyl levels in a semi-urban coastal site in the Gulf of Campeche, Mexico. *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT*, 41(1), 63–71.

Cerqueira, M., Pio, C., Afonso, J.V. & Santos, C.N., 2004. Níveis de carbono particulado na precipitação: observações efectuadas em Aveiro durante o ano de 2003. In *Actas da 8a Conferência Nacional do Ambiente*. Lisboa, Portugal, 1–8.

Chen, Y., Zhi, G., Feng, Y., Fu, J., Feng, J., Sheng, G. & Simoneit, B.R.T., 2006. Measurements of emission factors for primary carbonaceous particles from residential raw-coal combustion in China. *GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS*, 33(20), L20815.

Cheng, Y., Lee, S.C., Ho, K.F., Chow, J.C., Watson, J.G., Louie, P.K.K., Cao, J.J. & Hai, X., 2010. Chemically-speciated on-road PM<sub>2,5</sub> motor vehicle emission factors in Hong Kong. *The Science of the total environment*, 408(7), 1621–1627.

Choi, S.-L., Shin, S.-H., Chun, H.-H., & Jo, W.-K., 2013. Multi-Year PAH Behaviours in Atmospheric Particulates According to Land-Use Type. *AEROSOL AND AIR QUALITY RESEARCH*, 13, 721–729.

Chow, J.C., Watson, J.G., Lowenthal, D.H., Chen, L-W.A. & Magliano, K.L., 2006. Particulate carbon measurements in California's San Joaquin Valley. *CHEMOSPHERE*, 62(3), 337–348.

Chow, J.C., Watson, J.G., Kuhns, H., Etyemezian, V., Lowenthal, D.H., Crow, D., Kohl, S.D., Engelbrecht, J.P. & Green, M.C., 2004. Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the Big Bend Regional Aerosol Visibility and Observational study. *CHEMOSPHERE*, 54(2), 185–208.

Cohen, A., Anderson, H., Ostro, B., Pandey, K.D., Krzyzanowski, M., Kunzli, N., Gutschmidt, K., Pope III, C.A., Romieu, I., Samet, J.M. & Smith, K.R., 2004. Urban air pollution. *COMPARATIVE QUANTIFICATION OF HEALTH RISKS*, 2, 1354-1433.

Deng, J. Wang, T., Jiang, Z., Xie, M., Zhang, R., Huang, X. & Zhu, J., 2011. Characterization of visibility and its affecting factors over Nanjing, China. *ATMOSPHERIC RESEARCH*, 101(3), 681–691.

Englert, N., 2004. Fine particles and human health-a review of epidemiological studies. *TOXICOLOGY LETTERS*, 149(1-3), 235–242.

Feng, Y., Wen, S., Chen, Y., Wang, X., Lu, H., Bi, X., Sheng, G. & Fu, J., 2005. Ambient levels of carbonyl compounds and their sources in Guangzhou, China. *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT*, 39(10), 1789–1800.

Fraser, M.P., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., & Rasmussen, R.A., 1997. Air quality model evaluation data for organics. 4. C<sub>2</sub>-C<sub>36</sub> non-aromatic hydrocarbons. *ATMOSPHERIC SCIENCE & TECHNOLOGY*, 31(8), 2356–2367.

Gomes, L., 2011. *Emissão de aldeídos durante a combustão doméstica de biomassa*. Tese de Mestrado, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.

Grosjean, E., Grosjean, D., Fraser, M.P. & Cass, G.R., 1996. Air quality model evaluation data for organics. 2. C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> carbonyls in Los Angeles air. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*, 30(9), 2687–2703.

Gundel, L. Lee, V.C., Mahanama, K.R.R., Stevens, R.K. & Daisey, J.M., 1995. Direct determination of the phase distributions of semi-volatile polycyclic aromatic hydrocarbons using annular denuders. *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT*, 29(14), 1719–1733.

He, L.-Y., Hu, M., Huang, X.-F., Yu, B.-D., Zhang, Y.-H. & Liu, D.-Q., 2004a. Measurement of emissions of fine particulate organic matter from Chinese cooking. *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT*, 38(38), 6557–6564.

He, L.-Y., Hu, M., Wang, L., Huang, X.-F., & Zhang, Y.-H., 2004b. Characterization of fine organic particulate matter from Chinese cooking. *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCES*, 16(4), 570–575.

Ho, S.S.H., Yu, J.Z., Chu, K.W. & Yeung, L.L., 2006. Carbonyl Emissions from Commercial Cooking Sources in Hong Kong. *JOURNAL OF THE AIR & WASTE MANAGEMENT ASSOCIATION*, 56(8), 1091–1098.

Huang, W., Tan, J., Kan, H., Zhao, N., Song, W., Song, G., Chen, G., Jiang, L., Jiang, C., Chen, R. & Chen, B., 2009. Visibility, air quality and daily mortality in Shanghai, China. *THE SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT*, 407(10), 3295–3300.

Huang, X.-F., He, L.-Y., Hu, M., Canagaratna, M. R., Sun, Y., Zhang, Q., Zhu, T., Xue, L., Zeng, L.-W., Liu, X.-G., Zhang, Y.-H., Jayne, J. T., Ng, N. L. & Worsnop, D. R., 2010. Highly time-resolved chemical characterization of atmospheric submicron particles during 2008 Beijing Olympic Games using an Aerodyne High-Resolution Aerosol Mass Spectrometer. *ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS DISCUSSIONS*, 10(5), 13219–13251.

Huang, Y., Ho, S.S.H., Ho, K.F., Lee, S.C., Yu, J.Z. & Louie, P.K.K., 2011. Characteristics and health impacts of VOCs and carbonyls associated with residential cooking activities in Hong Kong. *JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS*, 186(1), 344–351.

INE, Instituto Nacional de Estatísticas, 2013. *Estatísticas Agrícolas 2012*, Lisboa, Portugal.

Jiang, M., Wu, Y., Lin, G., Xu, L., Chen, Z. & Fu, F., 2011. Pyrolysis and thermal-oxidation characterization of organic carbon and black carbon aerosols. *THE SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT*, 409(20), 4449–4455.

Kleeman, M., Robert, M., Riddle, S., Fine, P., Hays, M., Schauer, J. & Hannigan, M., 2008. Size distribution of trace organic species emitted from biomass combustion and meat charbroiling. *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT*, 42(13), 3059–3075.

Kleeman, M.J., Schauer, J.J. & Cass, G.R., 1999. Size and Composition Distribution of Fine Particulate Matter Emitted from Wood Burning, Meat Charbroiling, and Cigarettes. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*, 33(20), 3516–3523.

Lall, R., Kendall, M., Ito, K. & Thurston, G.D., 2004. Estimation of historical annual PM<sub>2.5</sub> exposures for health effects assessment. *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT*, 38(31), 5217–5226.

Lameiras, H., 2012. *Relatório da Qualidade do ar na Região Centro*, Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Centro, Coimbra, Portugal.

Lee, H., Park, S.S., Kim, K.W. & Kim, Y.J., 2008. Source identification of PM<sub>2,5</sub> particles measured in Gwangju, Korea. *ATMOSPHERIC RESEARCH*, 88(3-4), 199–211.

Li, C.-T., Lin, Y.-C., Lee, W.-J. & Tsai, P.-J., 2003. Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Carcinogenic Potencies from Cooking Sources to the Urban Atmosphere. *ENVIRONMENTAL HEALTH PERSPECTIVES*, 111(4), 483–487.

Marques, T., 2009. *Compostos apolares e fontes emissoras dos aerossóis no Porto e Coimbra*. Tese de Mestrado, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.

Maté, T., Guaita, R., Pichiule, M., Linares, C. & Díaz, J., 2010. Short-term effect of fine particulate matter (PM 2.5) on daily mortality due to diseases of the circulatory system in Madrid (Spain). *THE SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT*, 408(23), 5750–5757.

Matos, J., Silva, N. & Casimiro, S., 2012. Relatório da Qualidade do Ar - 2011 Estação de Referência da Qualidade do Ar, Amadora, Portugal.

McDonald, J.D., Zielinska, B., Fujita, E.M., Sagebiel, J.C., Chow, J.C. & Watson, J.G., 2003. Emissions from charbroiling and grilling of chicken and beef. *JOURNAL OF THE AIR & WASTE MANAGEMENT ASSOCIATION*, 53(2), 185–194.

McDonald, J.D., Zielinska, B., Fujita, E.M., Sagebiel, J.C., Chow, J.C. & Watson, J.G., 2000. Fine Particle and Gaseous Emission Rates from Residential Wood Combustion. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*, 34(11), 2080–2091.

Meng, Z. & Zhang, Q., 2007. Damage effects of dust storm PM<sub>2,5</sub> on DNA in alveolar macrophages and lung cells of rats. *FOOD AND CHEMICAL TOXICOLOGY: AN INTERNATIONAL JOURNAL PUBLISHED FOR THE BRITISH INDUSTRIAL BIOLOGICAL RESEARCH ASSOCIATION*, 45(8), 1368–1374.

Nolte, C.G., Schauer, J.J., Cass, G.R. & Simoneit, B.R.T., 1999. Highly Polar Organic Compounds Present in Meat Smoke. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*, 33(19), 3313–3316.

Oros, D.R., Abas, M.R.B., Omar, N.Y.M.J., Rahman, N. & Simoneit, B.R.T., 2006. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 3. Grasses. *APPLIED GEOCHEMISTRY*, 21(6), 919–940.

Pang, X. & Mu, Y., 2006. Seasonal and diurnal variations of carbonyl compounds in Beijing ambient air. *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT*, 40(33), 6313–6320.

Robinson, A.L., Subramanian, R., Donahue, N.M., Bernardo-Bricker, A. & Rogge, W.F., 2006. Source apportionment of molecular markers and organic aerosol. 3. Food cooking emissions. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*, 40(24), 7820–7827.

Rogge, W., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A. & Cass, G.I.R., 1991. Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*, 25(6), 1112–1125.

Schauer, J., Kleeman, M.J., Cass, G.R. & Simoneit, B.R.T., 2002. Measurement of emissions from air pollution sources. 4. C<sub>1</sub>-C<sub>27</sub> organic compounds from cooking with seed oils. *ATMOSPHERIC SCIENCE & TECHNOLOGY*, 36, 567–575.

Schauer, J., Kleeman, M.J., Cass, G.R. & Simoneit, B.R.T., 1999. Measurement of emissions from air pollution sources. 1. C<sub>1</sub> through C<sub>29</sub> organic compounds from meat charbroiling. *ATMOSPHERIC SCIENCE & TECHNOLOGY*, 33(10), 1566–1577.

Schauer, J., Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A. & Cass, G.R., 1996. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT*, 30(22), 3837–3855.

Schmidl, C., Marr, I.L., Caseiro, A., Kotianová, P., Berner, A., Bauer, H., Kasper-Giebl, A. & Puxbaum, H., 2008. Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions. *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT*, 42(1), 126–141.

See, S. & Balasubramanian, R., 2008. Chemical characteristics of fine particles emitted from different gas cooking methods. *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT*, 42(39), 8852–8862.

See, S. & Balasubramanian, R., 2006a. Physical characteristics of ultrafine particles emitted from different gas cooking methods. *AEROSOL AND AIR QUALITY RESEARCH*, 6(1), 82–92.

See, S., Karthikeyan, S. & Balasubramanian, R., 2006. Health risk assessment of occupational exposure to particulate-phase polycyclic aromatic hydrocarbons associated with Chinese, Malay and Indian cooking. *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MONITORING : JEM*, 8(3), 369–376.

See, S.W. & Balasubramanian, R., 2006b. Risk assessment of exposure to indoor aerosols associated with Chinese cooking. *ENVIRONMENTAL RESEARCH*, 102(2), 197–204.

Singh, A. & Dey, S., 2012. Influence of aerosol composition on visibility in megacity Delhi. *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT*, 62, 367–373.

Sun, Y.-L., Zhang, Q., Schwab, J.J., Demerjian, K.L., Chen, W.-N., Bae, M.-S., Hung, H.-M., Hogrefe, O., Frank, B., Rattigan, O.V. & Lin, Y.-C., 2011. Characterization of the sources and processes of organic and inorganic aerosols in New York city with a high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer. *ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS*, 11(4), 1581–1602.

Svendsen, K., Jensen, H.N., Sivertsen, I. & Sjaastad, A.K., 2002. Exposure to Cooking Fumes in Restaurant Kitchens in Norway. *ANNALS OF OCCUPATIONAL HYGIENE*, 46(4), 395–400.

Tiwary, A. & Colls, J., 1997. *Air Pollution: Measurement, modelling and mitigation, Third edition* ROUTLEDGE, ed., Oxford, Reino Unido.

Vicente, A., Alves, C., Monteiro, C., Nunes, T., Mirante, F., Evtuygina, M., Cerqueira, M. & Pio, C., 2011. Measurement of trace gases and organic compounds in the smoke plume from a wildfire in Penedono (central Portugal). *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT*, 45(29), 5172–5182.

Watson, J., Fujita, E.M., Chow, J.C. & Zielinska, B., 1998. *Northern front range air quality study final report*, Universidade Estadual do Colorado, Fort Collins, Colorado, stados UNidos da América.

Zhao, W., Hopke, P.K., Gelfand, E.W. & Rabinovitch, N., 2007a. Use of an expanded receptor model for personal exposure analysis in schoolchildren with asthma. *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT*, 41(19), 4084–4096.

Zhao, Y., Hu, M., Slanina, S. & Zhang, Y., 2007b. Chemical compositions of fine particulate organic matter emitted from Chinese cooking. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*, 41(1), 99–105.

Zhao, Y., Hu, M., Slanina, S. & Zhang, Y., 2007c. The molecular distribution of fine particulate organic matter emitted from Western-style fast food cooking. *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT*, 41(37), 8163–8171.

Zheng, M., Cass, G.R., Schauer, J.J. & Edgerton, E.S., 2002. Source apportionment of PM<sub>2,5</sub> in the Southeastern United States using solvent-extractable organic compounds as tracers. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*, 36(11), 2361–2371.

# Anexos

No final do trabalho é apresentada informação adjacente à exposta ao longo do trabalho por forma a completar e a fornecer ajuda à compreensão da análise efetuada.



Tabela 17. Concentrações de Carbono

		Observações (ementa, fase de confeção, etc...)	OC [ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	EC [ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
Cantina da Universidade de Aveiro	1	Frango cozido com batata e couve, Frango cozido com batata e legumes	14±0,33	1,8±0,27
	2	Creme de cenoura, Arroz de marisco, Marmota dourada com arroz de pimentos	39±2,5	1,4±0,32
	3	Strogonoff de vitela com massa espiral, Marmota cozida com batata cozida e ervilhas	30±0,79	1,5±0,34
	4	Marmota frita com batata cozida, Carne cozida, Raia estufada com puré de batata, Carne de porco cozida com batata e cenoura	8,5±0,57	0,98±0,19
	5	Entrecosto assado no forno	32	5,18
	6	Carne de porco à alentejana, Costeletas de porco à salsicheiro com massa talharim, Filetes dourados com macedónia de legumes	27±0,28	1,8±0,43
	7	Costeletas de porco grelhadas com massa talharim e ervilhas, Carne de porco grelhada com legumes (grão cozido)	69±1,8	1,2±0,58
	8	Carne estufada com arroz, Rojões com batata cozida	10±1,3	1,7±0,66
	9	Carapau grelhado com batata, Pescada cozida com batatas	34±1,1	1,3±0,02
	10	Frango à camponesa com puré de batata, Pescada com natas e batata frita, arroz de peru	38,8	2,08
Churrascaria	12	Frango assado na brasa (carvão)	21724	282
	13		86189	350
	14		114519	600
	15		73068	419
	16		85305	406
	17		31027	309
	18		20935	248
Restaurante de Leitões	19	Aquecimento inicial do forno com vides e ripas de pinheiro	202370±155562	20555±23792
	20	Continuação do aquecimento	8125±3068	5018±739
	21	Brasa com um tabuleiro coberto com papel de alumínio com arroz de cabidela	10270±2293	1843±183
	22	Introdução de 3 leitões no forno com a porta aberta e brasas laterais	809±107	107±21
	23	Última hora de assadura com porta fechada	165±40	9,1

Tabela 18. Fatores de Resposta para a fração 1

Composto	Fator de Resposta
n-Decano	0,076
n-Undecano	0,334
n-Dodecano	0,447
n-Tridecano	0,521
<i>n</i> -Tetradecano	0,658
<i>n</i> -Pentadecano	0,882
<i>n</i> -Hexadecano	1,04
<i>n</i> -Heptadecano	0,769
<i>n</i> -Octadecano	0,888
<i>n</i> -Nonadecano	0,496
n-Eicosano	0,980
<i>n</i> -Heneicosano	0,921
<i>n</i> -Docosano	0,932
<i>n</i> -Tricosano	0,775
n-Tetracosano	0,774
<i>n</i> -Pentacosano	0,660
<i>n</i> -Hexacosano	0,604
<i>n</i> -Heptacosano	0,504
<i>n</i> -Octacosano	0,440
n-Nonacosano	0,384
<i>n</i> -Triacotano	0,656
n-Hentriacotano	0,472
<i>n</i> -Dotriacotano	0,350
<i>n</i> -Tritriacotano	0,009
<i>n</i> -Tetratriacotano	0,019
<i>n</i> -Pentatriacotano	0,033
<i>n</i> -Hexatriacotano	Não detetado
<i>n</i> -Heptatriacotano	Não detetado
<i>n</i> -Octatriacotano	0,002
17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-hopanos	0,386
1-Tetradeceno	0,797
Hexadeceno	0,786
1-Octadeceno	0,874
Eicoseno	0,676
9-Tricoseno	0,709
Esqualeno	0,405

Nota: as diferentes cores representam os diferentes padrões internos: azul para o clorododecano, o cor-de-rosa para o cloroheptadecano e o verde para o tetracosano-D50

Tabela 19. Fatores de Resposta da Fração 2

Composto	Fator de Resposta
Isoforona	0,019
Naftaleno	0,015
Benzotiazol	0,210
Hexaclorociclopentadieno	Não Calibrado
Dimetil ftalato	0,309
Acenaftileno	0,447
2,6-Dinitrotolueno	0,067
Acenafteno	0,615
2,4-Dinitrotolueno	0,125
Fluoreno	0,585
Dietil ftalato	0,528
Hexaclorobenzeno	0,196
Dibenzotiofeno	0,935
Pentaclorofenol	0,091
Fenantreno	0,930
Antraceno	0,924
Carbazol	1,35
Di-n-butil ftalato	1,15
Fluoranteno	2,41
Pireno	2,15
p-Terfenil	1,00
Retene	0,314
Benzil butil ftalato	Não Calibrado
Bis-2-etilhexil adipato	Não Calibrado
Benzo(a)antraceno	0,931
Criseno	0,956
Bis-(2-etilhexil)ftalato	Não Calibrado
Benzo(b)fluoranteno	0,875
Benzo(k)fluoranteno	1,06
Benzo(a)pireno	0,663
Perileno	0,978
Indeno(1,2,3 cd)pireno	1,35
Dibenz(a,h)antraceno	0,663
Benzo(g,h,i)perileno	1,72

Nota: as diferentes cores representam os diferentes padrões internos: azul para o naftaleno-D8, o amarelo para o acenafteno-D10, o cinzento para o fluoreno-D10, o castanho para o fenantreno-D10, o roxo para o clorohexadecano, o cor-de-laranja para o tetracosano-D50, o verde para o criseno-D12 e o cor-de-rosa para o perileno-D12

Tabela 20. Fatores de Resposta da Fração 4

Composto	Fator de Resposta
cis-2-Metilciclohexanol	1,05
(-)-Isopulegol	0,959
(-)-Mirtenol	0,926
(S)-(-)- $\beta$ -Citronelol	1,35
n-Decanol	5,22
(1S)-cis-Verbenol	0,267
Meso-Eritritol	4,88
(1S,2S,3R,5S)-(+)-2,3-Pinandediol	0,656
4-Octilfenol	6,63
1-Pentadecanol	6,98
Quebrachitol	3,56
Coniferol	1,57
Álcool Sinapílico	0,012
1-Monolaurol-rac-glicerol	4,16
1-Docosanol	2,73
1-Tricosanol	2,28
1-Pentacosanol	1,72
1-Heptacosanol	0,662
1-Octacosanol	0,526
( $\pm$ )- $\alpha$ -Tocoferol	0,526
5-Colestan-3 $\beta$ -ol	0,449
Estigmasterol	0,526
1-Triacontanol	0,343
$\beta$ -Sitosterol	0,300
Lupeol	0,388

Nota: as diferentes cores representam os diferentes padrões internos: o cor-de-rosa para o clorohexadecano e o verde para o tetracosano-D50



Figura 16. Planta do sistema de exaustão da cantina