

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS

AMANDA CRISTINA DELANO

**OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DA MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DA  
ACROLEÍNA EM ÓLEOS VEGETAIS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

2019

AMANDA CRISTINA DELANO

**OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DA MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DA  
ACROLEÍNA EM ÓLEOS VEGETAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos, do Departamento de Engenharia de Alimentos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Evandro Bona

Coorientadora: Juliana Arantes Silva

CAMPO MOURÃO

2019

## **TERMO DE APROVAÇÃO**

**OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DA MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DA  
ACROLEÍNA EM ÓLEOS VEGETAIS**

**POR**

**AMANDA CRISTINA DELANO**

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado em \_\_\_\_ de novembro de 2019 às \_\_\_\_ horas, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

---

Prof. Dr. Evandro Bona  
Orientador

---

Juliana Arantes Silva  
Coorientadora

---

Prof. Dr. Paulo Henrique Março  
Membro da banca

---

Profa. Dra. Stéphanie Caroline Beneti  
Membro da banca

---

Nota: O documento original e assinado pela Banca Examinadora encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia de Alimentos da UTFPR Campus Campo Mourão.

## RESUMO

DELANO, Amanda Cristina. **Otimização das condições da microextração em fase sólida da acroleína em óleos vegetais**. 2019. 41f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Alimentos), Universidade Tecnológico Federal do Paraná. Campo Mourão, 2019.

A acroleína é um aldeído insaturado volátil e altamente inflamável capaz de sofrer polimerização espontânea. É tóxica, sua fumaça de combustão pode causar severas irritações respiratórias e oculares, sendo que em caso de ingestão pode provocar náusea, vômito, colapso e coma. Este composto é produzido naturalmente em alimentos e é formado durante a combustão de materiais orgânicos. Acroleína também é encontrada em todos os tipos de cigarros e em vapores provenientes da combustão de óleo de cozinha onde tem ocorrido graves exposições tóxicas aos seres humanos. O objetivo deste trabalho foi otimizar as condições de extração da acroleína de amostra padrão e óleos de fritura, utilizando microextração em fase sólida no *headspace* estático e cromatografia gasosa. Foi feito um planejamento central composto rotacional com as variáveis tempo e temperatura, que foram empregados no estudo de adsorção da acroleína na fibra. Foram apresentados os níveis inferiores (-) e superiores (+) das variáveis tempo e temperatura de exposição da fibra ao *headspace* estático na presença da acroleína em óleo de milho. A partir dos dados obtidos dos coeficientes de regressão significativos, foi possível obter um modelo quadrático para a acroleína. As análises foram realizadas utilizando a condição ótima de extração da acroleína encontrada no modelo, com temperatura de 56°C e tempo de 30 min de exposição da fibra.

**Palavras-chave:** Acroleína; Óleo de fritura; Cromatografia gasosa.

## ABSTRACT

DELANO, Amanda Cristina. **Optimization of solid phase microextraction conditions of acrolein in vegetable oils**. 2019. 43f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Alimentos), Universidade Tecnológico Federal do Paraná. Campo Mourão, 2019.

Acrolein is an unsaturated, volatile, highly inflammable aldehyde susceptible to spontaneous polymerization. It is toxic, its combustion smoke can cause severe respiratory and eye irritation, and if swallowed may cause nausea, vomiting, collapse and coma. The acrolein naturally exists in foods and is formed during the combustion of organic compounds. It can also be found in cigarettes and in smoke derived from the combustion from cooking oil, sources of toxic exposure to humans. The aim of the present study was to optimize acrolein extraction conditions of standard and cooking oil samples using solid phase micro-extraction and gas chromatography. For this purpose, a central composite rotational design was performed using time and temperature as dependent variables and fiber adsorption of acrolein as response factor. Both superior (+) and inferior (-) levels of dependent variables to acrolein present in corn oil were reported. Therefore, a quadratic model was codified for acrolein based on the data obtained from the significant regression. The analyzes were performed using the optimal condition of acrolein extraction found in the model, with temperature 56°C, with a time of 30 min of fiber exposure.

**Keywords:** Acrolein; Frying oil; Gas chromatography.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura geral de um triacilglicerol (R1, R2, R3 = grupo alquil saturado ou insaturado; podendo ser igual ou diferente) .....	5
Figura 2. Representação do ácido graxo oleico, elaídico e esteárico; destaque para os isômeros cis e trans .....	6
Figura 3. Fórmula estrutural da acroleína.....	8
Figura 4. Representação do processo de extração do analito pelo material adsorvente (pela fibra) e dessorção do analito numa análise cromatográfica .....	11
Figura 5. Extração por SPME no modo headspace (a) .....	12
Figura 6. Suporte para microextração em fase sólida SPME .....	18
Figura 7. Cromatograma de cada ensaio do planejamento experimental .....	21
Figura 8. Curvas de contorno para a interação do tempo e da temperatura na obtenção da acroleína.....	24
Figura 9. Superfície de resposta para a área do pico da acroleína .....	24
Figura 10. Gráfico dos valores observados e previstos.....	25
Figura 11. Curva de calibração da acroleína.....	33

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Efeitos da acroleína após a exposição no ar .....	10
Tabela 2. Fatores, níveis e domínio experimental das condições aplicadas para otimizar as condições de adsorção da acroleína na fibra SPME .....	15
Tabela 3. Planejamento central composto rotacional .....	15
Tabela 4. Condições experimentais e valores das respostas (área total) obtidas no delineamento composto central rotacional .....	20
Tabela 5. Coeficientes de regressão .....	22
Tabela 6. Resultados para a análise estatística de variância com 95% de confiança....	23

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. Objetivo geral .....	4
2.2. Objetivo específico .....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
3.1. Óleos vegetais.....	5
3.2. Óleo de milho .....	6
3.3. Ácidos graxos.....	7
3.4. Acroleína: Formação, fonte de exposição e toxicologia .....	8
3.5. Legislação brasileira.....	10
3.6. Método de extração por Microextração em Fase Sólida .....	11
3.7. Cromatografia gasosa .....	13
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	14
4.1. Material, reagentes e equipamentos .....	14
4.2. Planejamento experimental.....	14
4.3. <i>Headspace</i> estático (HS) .....	16
4.3.1. Testes preliminares .....	16
4.3.2. <i>Headspace</i> estático das soluções de acroleína.....	17
4.4. Microextração em fase sólida (SPME — solid phase microextraction) .....	17
4.5. Cromatografia gasosa (CG) .....	18
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	20
6. CONCLUSÃO.....	27
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	28
8. ANEXO 1 .....	33



## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas é possível verificar um aumento significativo no consumo mundial de óleos vegetais. Tal fato tem sido influenciado por razões sociais e econômicas pois, as pessoas dispõem de menos tempo para preparação de seus alimentos e o processo de fritura fornece uma alternativa rápida, ao mesmo tempo em que confere aos alimentos características sensoriais diferenciadas (JORGE; JANIERI, 2005; ALMEIDA, et al., 2006).

Os óleos vegetais desempenham importante papel na nutrição humana, atuando como um dos principais aportes energéticos, transportadores de vitaminas lipossolúveis e ácidos graxos essenciais, além de contribuir para o aumento da palatabilidade dos alimentos e sensação de saciedade (FERRARI, 1998; PEREDA et al., 2005). Contudo, o consumo de óleos oxidados, como verificado em frituras dos mais diversos tipos de alimentos, traz riscos à saúde humana, pois alguns dos compostos formados pela oxidação têm atividade biológica (CHOE; MIN, 2007).

A fritura por imersão é um método antigo e popular de preparo de alimentos. O processo de fritura por imersão consiste em mergulhar o alimento em banho de óleo ou gordura quente (LAWSON, 1994).

As principais características desta técnica de preparo dos alimentos são: a alta temperatura e a rápida transferência de calor. O tempo do processo depende, da temperatura do meio de fritura e do tipo do alimento. O contato direto, entre o meio de fritura e o alimento, faz com que este processo seja mais eficiente que o cozimento por ar quente em fornos e mais rápido que o cozimento em água (NGADI; LI; OLIKA, 2007).

Apesar das vantagens, ao se preparar alimentos através da fritura, esse processo provoca uma série de reações complexas, tais como as que levam a formação de substâncias que modificam as qualidades funcionais e nutricionais dos alimentos fritos (JORGE et al., 2005).

O Brasil não dispõe de legislação específica que regulamente a fritura por imersão, existindo o Informe Técnico nº 11 de 05 outubro de 2004 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, o qual recomenda práticas de fritura adequadas visando

garantir a qualidade do óleo e do produto e a RDC 216, que estabelece apenas a temperatura máxima de 180°C (ANVISA, 2004).

Durante o processo de fritura, o óleo é o componente mais crítico do sistema, por estar exposto a três agentes que promovem alterações físicas e químicas: a água, proveniente do próprio alimento; o oxigênio e a temperatura, os quais desencadeiam alterações que contribuem para a degradação do óleo, ocasionando aumento da viscosidade, formação de fumaça, alteração da cor e de características nutricionais e sensoriais, além da formação de compostos nocivos à saúde (CHOE; MIN, 2006). Levando à degradação dos óleos através das reações de hidrólise, oxidação e polimerização das moléculas de triacilgliceróis (SANIBALL; MANCINI-FILHO, 2002).

A intensidade com que as reações de degradação dos óleos e gorduras ocorrem depende de vários fatores, como: tipo de óleo empregado, temperatura e tempo de fritura, relação superfície/volume do óleo, tipo de aquecimento, natureza do alimento a ser frito, materiais que constituem as fritadeiras, presença de metais em níveis traço e antioxidantes (WARNER, 2002). A combinação destas variáveis determina a taxa com que as reações de degradação irão ocorrer durante o processo de fritura (LIMA; GONÇALVES, 1994).

É importante ressaltar que uma vez iniciada a degradação oxidativa, não há mais como controlá-la, pois, os antioxidantes agem apenas evitando o início do processo de oxidação, não conseguindo combatê-los, caso já esteja instalado (FERRARI, 1998).

Durante o processo de oxidação de óleos e gorduras são formados produtos primários (peróxidos e hidroperóxidos) e secundários voláteis (aldeídos, cetonas, ácidos, ésteres, álcoois e hidrocarbonetos de cadeia curta) e em compostos não voláteis: (triacilgliceróis oxidados, dímeros, trímeros e polímeros de triacilglicerol), que contribuem para o sabor do óleo (CHOE; MIN, 2007). Devido à complexidade do processo de fritura, não há um único método capaz de avaliar com precisão todos os tipos de deteriorações dos óleos (MALACRIDA; JORGE, 2005).

Alguns compostos podem ser destacados em função da sua alta toxicidade, como a acroleína (2-propenal). Segundo a USEPA, a acroleína está entre 28 os poluentes mais perigosos do ar, é muito irritante para os olhos, nariz e garganta, e tem sido associada a várias doenças, tais como aterosclerose, carcinogênese, doença de Alzheimer e por inibir

uma proteína (p53) supressora de tumor, o que pode contribuir para a formação de câncer de pulmão (SEAMAN et al., 2007; SEAMAN et al., 2009).

Um método que vem sendo utilizado para a determinação de compostos voláteis na fração gasosa dos óleos vegetais aquecidos, é a da microextração em fase sólida seguida de análise por cromatografia em fase gasosa (GUILLÉN; GOICOECHEA, 2008; GUILLÉN; URIARTE, 2012). Segundo os autores, por meio deste método foi possível identificar a presença de diferentes classes de compostos como: aldeídos, cetonas, ácidos, ésteres, álcoois, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (GUILLÉN; GOICOECHEA, 2008; GUILLÉN; URIARTE, 2012).

Desta forma, o trabalho pretende otimizar as condições de extração da acroleína de amostras padrão e óleos de fritura, utilizando microextração em fase sólida no *headspace* estático e cromatografia gasosa.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

O objetivo deste trabalho foi otimizar as condições de extração da acroleína de amostras padronizadas e óleos de fritura, utilizando microextração em fase sólida no *headspace* estático e cromatografia gasosa.

### **2.2. Objetivo específico**

- Determinar as melhores condições de análises cromatográficas para separação e identificação da acroleína dissolvida em metanol;
- Verificar a formação de acroleína no óleo de milho submetido ao maior tempo e temperatura de aquecimento do planejamento experimental;
- Expor a fibra ao processo de adsorção em *headspace* estático da acroleína dissolvida em óleo de milho sob diferentes tempos e temperaturas, conforme o planejamento experimental e identificar por cromatografia gasosa;
- Determinar a presença de acroleína em uma amostra de óleo de fritura doméstica coletada em estabelecimento comercial, nas condições otimizadas.

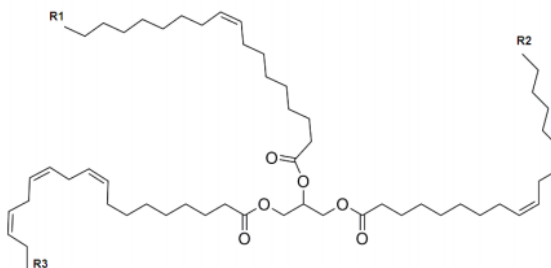
### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Óleos vegetais

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA (2009), os óleos vegetais são produtos obtidos de espécies vegetais, sendo constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos, podendo conter pequenas quantidades de fosfolipídios, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres. Por serem susceptíveis a processos de decomposição e volatilização durante as etapas de processamento, os óleos refinados e desodorizados tendem a apresentar menores quantidades destes compostos quando comparados aos óleos brutos (CMOLÍK et al., 1995).

Os ácidos graxos que se esterificam com o glicerol apresentam cadeias alifáticas saturadas e insaturadas, em proporções variáveis, tais como o triacilglicerol da Figura 1. Os óleos e gorduras contêm diferentes tipos de ácidos graxos e que, dependendo do comprimento da cadeia e do grau de insaturação, podem representar o parâmetro de maior influência sobre as propriedades desses compostos (KNOTHE, 2005). Além destes, o fator genético e ambiental pode determinar as proporções dos ácidos graxos saturados e insaturados presentes nos óleos vegetais (MORETTO E FETT, 1998).

**Figura 1.** Estrutura geral de um triacilglicerol (R1, R2, R3 = grupo alquil saturado ou insaturado; podendo ser igual ou diferente)



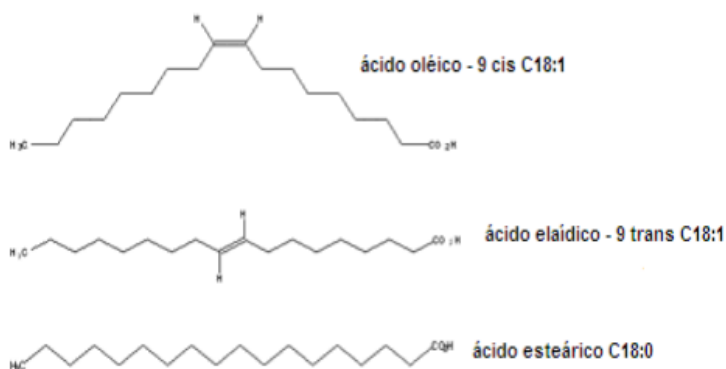
**Fonte:** SEMMA, 2002

As cadeias saturadas e insaturadas nos óleos determinam as diferenças entre as propriedades químicas e físicas destes, tais como: ponto de fusão, peso específico,

viscosidade, solubilidade, reatividade química e estabilidade térmica e oxidativa (ARAÚJO et al., 2005)

Segundo Semma (2002), nos óleos vegetais ou gorduras animais, o isômero cis é mais comumente encontrado. O isômero trans apresenta maior linearidade de cadeia que o isômero cis, o que explica as diferenças nas propriedades físicas, inclusive no que se refere à sua estabilidade térmica (LARQUÉ, et al., 2001), Figura 2. Ainda de acordo com Semma (2002) os isômeros geométricos trans dos ácidos graxos insaturados são também formados nos processos de fritura e no refino de óleos.

**Figura 2.** Representação do ácido graxo oleico, elaídico e esteárico; destaque para os isômeros cis e trans



Fonte: SEMMA, 2002

### 3.2. Óleo de milho

O milho (*Zea mays* L.) é um dos principais cereais cultivados no mundo. O Brasil é o terceiro produtor mundial (6 a 7% da produção mundial). O gérmen de milho é rico em óleo (> 30%), sendo a fonte de todo o óleo de milho comercial, por este motivo óleo de milho poderia ser chamado de "óleo de gérmen de milho". Apresenta um alto valor nutricional e propriedades sensoriais desejáveis como um leve sabor de noz (MOREAU, 2005). Os principais ácidos graxos que constituem o óleo de milho são: ácido palmítico (9-17%), oléico (20-42%) e linoléico (39-63%). Apesar da alta insaturação, o óleo

apresenta boa estabilidade oxidativa devido aos altos níveis de compostos insaponificáveis que inclui os fitosteróis e tocoferóis.

O óleo refinado de milho é usado para frituras, óleo para salada, e parcialmente hidrogenado na produção de margarinas (GUNSTONE, 2005; MOREAU, 2005).

### **3.3. Ácidos graxos**

Os ácidos graxos (AG) são formados por longas cadeias de carbonos e de um agrupamento de carboxila em uma extremidade, denominados assim ácidos carboxílicos. A estrutura fundamental de um lipídio é normalmente composta por AG ou estruturas diretamente ligadas a ele e são utilizadas como combustível pelas células, constituindo uma das principais fontes de energia junto com a glicose e as proteínas (CURI et al., 2002).

Os AGs unidos por ligações simples são denominados de gorduras saturadas, dado que seus carbonos se encontram saturados de ligações com os átomos de hidrogênio. Quando os carbonos não estão saturados, podem ser classificados em monoinsaturados apresentando uma ligação dupla e poli-insaturados contendo mais de uma ligação dupla (MOREIRA; CURI; MANCINI, 2002). Também podem ser classificados quanto à disposição dos átomos ao redor das ligações duplas de carbono, ácidos graxos insaturados cis ou trans. As gorduras trans (ácidos graxos insaturados trans), podem ser produzidas de forma artificial, com objetivo de aumentar a durabilidade e melhorar a textura dos alimentos processados como margarinas e biscoitos (CURI et al., 2002).

Os AGs saturados possuem geralmente uma cadeia de forma estendida com uma conformidade quase linear, essa configuração proporciona a interação entre as cadeias, permitindo um empacotamento desta. Para os AGs insaturados a cadeia apresenta dobramentos rígidos devido as ligações duplas, assim as interações entre as cadeias e o grau de empacotamento são menores.

Devido as interações e o tamanho das cadeias dos AGs são definidos os pontos de fusão, sendo que os saturados possuem um maior empacotamento, dificultando o rompimento, ou seja, maior energia necessária para rompe-la, então maior será o ponto de fusão, obtendo a configuração sólida a temperatura ambiente (RAMALHO; SUAREZ,

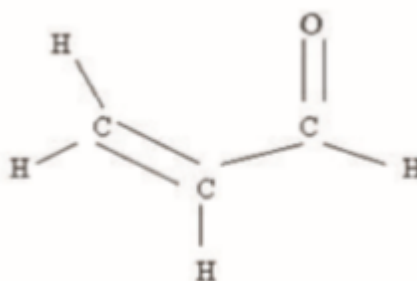
2012). Já os insaturados são líquidos a temperatura ambiente, devido ao pequeno grau de empacotamento de sua cadeia. A ANVISA (RDC Nº 270), determina que os óleos se apresentam líquidos a temperatura de 25°C e gorduras sólidas ou pastosas a mesma temperatura.

Os ácidos graxos saturados são mais estáveis ao processo oxidativo do que os ácidos insaturados. Devido a isso, a indústria procura utilizar em muitos processos de desenvolvimento de produtos alimentícios, gorduras saturadas.

### 3.4. Acroleína: Formação, fonte de exposição e toxicologia

Acroleína é um composto carbonílico,  $\alpha,\beta$ -aldeído insaturado, conhecido também como, aldeído acrílico, acrilaldeído ou 2-propenal. Sua fórmula estrutural está representada na Figura 3.

**Figura 3.** Fórmula estrutural da acroleína



**Fonte:** IZARD, 1977

Aldeídos saturados podem ser formados pela condensação aldólica. No preparo industrial de acroleína a condensação envolve uma molécula de acetaldeído e uma molécula de formaldeído. O aldol formado perde uma molécula de água e forma acroleína, segundo o mecanismo de condensação aldol (IZARD, LIBERMANN, 1977).

Acroleína é volátil e altamente inflamável sendo capaz de sofrer polimerização espontânea. Além disso, é um produto tóxico, cujos vapores podem causar severas irritações respiratórias e oculares e se ingerida provoca náusea, vômito, colapso e até levar ao coma (GHILARDUCCI, TJEERDEMA, 1995).



Sua principal via de ataque são as mucosas do trato respiratório superior podendo produzir edema pulmonar em altas concentrações. O contato com acroleína líquida pode produzir necrose da pele ou dos olhos.

A polimerização deste composto ocorre de forma violenta quando ocorre contato com materiais alcalinos ou ácidos. A dimerização da acroleína é lenta à temperatura ambiente, podendo tornar-se rápida a temperaturas elevadas ( $\sim 90^{\circ}\text{C}$ ).

A acroleína é diariamente introduzida no ambiente por diversas fontes como: queima de gasolina, fumaça de cigarro, aquecimento de gorduras, processos industriais e incêndio em vegetação (IZARD, LIBERMANN, 1977). Uma estimativa indica que a acroleína representa 5% do total de aldeídos poluentes do ar, sendo o formaldeído o maior contaminante dentre eles (KEHRER, BISWAL, 2000).

Industrialmente, a acroleína é usada como herbicida ou fungicida e pode ser usada também como um material de partida para a produção de ácido acrílico. Ambientalmente, a acroleína existe naturalmente em alimentos e é formada durante a combustão de materiais orgânicos, também é encontrada em todos os tipos de cigarros e em vapores provenientes da combustão de óleo de cozinha onde tem ocorrido graves exposições tóxicas aos seres humanos (KEHRER, BISWAL, 2000).

A EPA (Environmental Protection Agency) nos EUA identificou a acroleína em pelo menos 31 dos 1.662 locais de análise resíduos perigosos dos Estados Unidos da América.

O limite de percepção olfativa da acroleína no ambiente é de  $0,21 \text{ mg.L}^{-1}$  e concentrações dez vezes maiores são consideradas perigosas à vida e à saúde (CETESB, 2002).

A Tabela 1 apresenta algumas consequências de exposição à acroleína no ar ambiente:

**Tabela 1.** Efeitos da acroleína após a exposição no ar

<b>Concentração de acroleína (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Efeitos</b>
0,2	Irritação nos olhos
0,8	Irritação em mucosas
5,5	Irritação intensa
≥ 10	Morte em curto tempo

**Fonte:** EPA, 1999

Segundo Seaman e colaboradores (2009) frituras com óleos vegetais em cozinhas domésticas gera uma quantidade considerável de acroleína, e de outros compostos carbonílicos. Nelas, a concentração de acroleína variou entre 26,4 e 64,5  $\mu\text{g m}^{-3}$ , valores próximos ao limite de exposição aguda que é de 75  $\mu\text{g m}^{-3}$  (nível em que a maioria das pessoas vai experimentar irritação e/ou desconforto em curto espaço de tempo) e superior ao limite de exposição crônica, que é de 0,002  $\mu\text{g m}^{-3}$ . A estimativa do tempo de meia-vida da acroleína dentro das cozinhas é de 14,4 horas, o que indica que a concentração gerada durante os procedimentos de frituras pode persistir no ambiente por muitas horas, principalmente se a taxa de troca de ar do ambiente é baixa. As altas taxas de emissão de acroleína, a partir de óleo, combinadas com a longa meia-vida devem ser motivo de preocupação para as pessoas que fazem frituras, rotineiramente (em casa ou em cozinhas de restaurantes), onde as quantidades de óleo usado e os tempos de aquecimento de óleo são maiores do que na culinária doméstica (SEAMAN et al., 2009).

### **3.5. Legislação brasileira**

A Portaria Ministerial 3.214, do Ministério do Trabalho e Emprego, de dezembro de 1978, que possui a Norma Regulamentadora 15 (NR 15) que estabelece parâmetros de segurança para atividades insalubres na qual estabelece os limites de tolerância para substâncias químicas, não estabelece valores de limite de exposição ocupacional para a acroleína.

A Legislação Brasileira, portanto, é omissa mostrando que os trabalhadores brasileiros podem estar sendo expostos a valores prejudiciais à saúde.

Na área de alimentos, a ANVISA coordena, supervisiona e controla as atividades de registro, informações, inspeção, controle de riscos e estabelecimento de normas e padrões. O objetivo é garantir as ações de vigilância sanitária de alimentos e os limites de contaminantes, porém a ANVISA não estabelece limite de concentração de acroleína em alimentos.

### 3.6. Método de extração por Microextração em Fase Sólida

A técnica de extração por Microextração em Fase Sólida (SPME) foi desenvolvida em 1990 por Arthur (ARTHUR, 1990). O processo SPME está baseado em equilíbrios simultâneos em sistemas multifásicos. Uma fibra recoberta por um polímero é colocada em contato com a amostra e os analitos são retidos por adsorção ou absorção, e então transferidos para o instrumento analítico (VALENTE, AUGUSTO, 2000). A Figura 4 apresenta um modo de extração e o modo de injeção.

**Figura 4.** Representação do processo de extração do analito pelo material adsorvente (pela fibra) e dessorção do analito numa análise cromatográfica

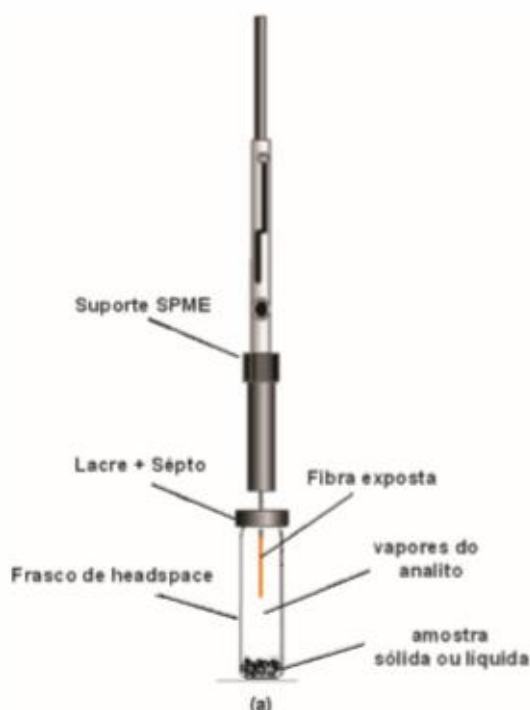


**Fonte:** VALENTE, 2000

A extração por SPME pode ser feita no modo *headspace* onde a fibra não entra em contato direto com a matriz analisada. Neste modo a fibra é exposta no espaço

gasoso do topo do frasco sem contato direto com a amostra. Os analitos voláteis em equilíbrio com a amostra são extraídos pela fibra. Para facilitar e acelerar a extração o frasco de amostra é colocado sob agitação com controle de temperatura. A Figura 5 mostra o modo *headspace* da extração SPME.

**Figura 5.** Extração por SPME no modo headspace



**Fonte:** VALENTE, 2000

A Microextração em fase sólida (SPME), não utiliza solvente, tem alto poder de concentração e facilita o transporte do material que é adsorvido no cromatógrafo. A Cromatografia Gasosa (CG) faz a identificação e quantificação, entretanto quase nenhuma matriz pode ser diretamente injetada no cromatógrafo gasoso, portanto, a análise depende de um método adequado de preparo da amostra (PAWLISZYN, 1997).

### 3.7. Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa é utilizada para a separação e quantificação de compostos voláteis ou semivoláteis com características semelhantes em misturas complexas. Trata-se de uma técnica de separação de misturas por interação diferencial, que ocorre dentro da coluna, tendo duas fases envolvidas, uma fase estacionária que reside dentro da coluna e uma fase móvel (gás), que se move sobre a coluna. A função da fase estacionária na coluna é separar componentes diferentes, causando a uma saída da coluna em um tempo diferente (tempo de retenção).

Os cromatógrafos são compostos por um injetor, onde é inserida a amostra e deve estar com alta temperatura para que vaporize a amostra, logo a baixo a entrada do gás de arraste. Em seguida devem ser conectados a uma coluna, que fará a separação das amostras em diferentes taxas, dependendo de várias propriedades físicas e químicas e suas interações com o recheio da coluna, por último é o detector por ionização em chama (FID), onde detecta a formação de íons pela combustão da amostra na presença de  $H_2$  e  $O_2$ , origina uma corrente elétrica no coletor gerando um sinal (PENTEADO; MAGALHÃES; MASINI, 2008).

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1. Material, reagentes e equipamentos**

Serão utilizados os equipamentos, materiais e reagentes descritos na sequência:

- Chapa magnética aquecedora IKA;
- Cromatógrafo a gás Shimadzu GC-2010 Plus com detector de ionização de chama;
- Coluna capilar Zebron ZB-WAX (30m, 0,25mm ID, 0,25  $\mu\text{m}$ ), 100% polietilenoglicol;
- Gases ultrapuros hidrogênio, nitrogênio e ar sintético;
- A fibra, Divinylbenzeno/Carboxen/polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS – 50/30  $\mu\text{m}$ , Supelco, acoplada no holder;
- Barras magnéticas;
- Béqueres de 100 mL e 250 mL;
- Suporte universal com garras;
- Banho de glicerina;
- Padrão de acroleína da Sigma-Aldrich;
- Metanol grau UV/HPLC;
- Óleo de milho comercial;
- Amostras de óleo de soja comercial e residual de fritura.

### **4.2. Planejamento experimental**

A técnica de planejamento experimental é um recurso utilizado em estudos que envolvem diferentes variáveis permitindo correlacionar as variáveis independentes com as dependentes através de um número mínimo de ensaios. A metodologia do planejamento experimental associada à análise de superfície de resposta é uma

ferramenta fundamentada na teoria estatística, fornecendo informações confiáveis do processo, minimizando o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro. O planejamento central composto rotacional é realizado com o objetivo de determinar as variáveis experimentais e as interações existentes entre estas variáveis que influenciam significativamente sobre as diferentes respostas de interesse.

A Tabela 2 apresenta o planejamento central composto rotacional com as variáveis tempo e temperatura, que foram empregados no estudo de adsorção da acroleína na fibra. São apresentados os níveis inferiores (-) e superiores (+) das variáveis tempo e temperatura de exposição da fibra ao *headspace* estático na presença da acroleína em óleo de milho.

**Tabela 2.** Fatores, níveis e domínio experimental das condições aplicadas para otimizar as condições de adsorção da acroleína na fibra SPME

Variáveis	Variáveis Codificadas				
	- 1,41	-1	0	1	1,41
Temperatura de extração (T, °C)	30	34,4	45	55,6	60
Tempo de extração (t, min)	10	14,4	25	35,6	40

A Tabela 3 apresenta as variáveis que foram estudadas, para a escolha do modelo que melhor se ajustasse aos resultados obtidos para a área da acroleína.

**Tabela 3.** Planejamento central composto rotacional

Ensaio	Tempo	Temperatura
A1	-1 (14,4)	-1 (34,4)
A2	-1 (14,4)	1 (55,6)
A3	1 (35,6)	-1 (34,4)

A4	1 (35,6)	1 (55,6)
A5	-1,41 (10)	0 (45)
A6	1,41 (40)	0 (45)
A7	0 (25)	-1,41 (30)
A8	0 (25)	1,41 (60)
A9	0 (25)	0 (45)
A10	0 (25)	0 (45)

---

Com o resultado obtido no experimento, foram estudadas amostras de óleo residual de fritura, expondo a fibra ao sistema de *headspace* estático nas condições otimizadas. Foi realizada uma curva de calibração externa, utilizando acroleína dissolvida em óleo de milho, nas concentrações 0,5; 1,0; 3,0; 6,0; 9,0; 12,0; 15,0 e 18,0 mg.L<sup>-1</sup>, também nas condições otimizadas, tendo como resposta a área de integração da acroleína.

### 4.3. *Headspace* estático (HS)

#### 4.3.1. Testes preliminares

Para a escolha do solvente para acroleína e a obtenção do *headspace* foram realizados alguns testes preliminares, onde foram utilizadas as condições descritas na sequência. Foram selecionadas as seguintes substâncias para serem utilizadas como possíveis solventes da acroleína: água destilada, água ultrapura, ácido oleico p.a, glicerina p.a, glicerina bidestilada e óleo de milho comercial. Inicialmente, foram adicionados 10 mL de água destilada num vial de 40 mL, o qual permaneceu em banho de glicerina a 55,6°C por 5 min, para o equilíbrio térmico. Na sequência, a fibra foi exposta



ao *headspace* por um tempo de 35,6 min, na temperatura citada, em seguida injetada no cromatógrafo a gás nas condições descritas no item 4.5. O procedimento foi repetido para as demais substâncias.

No cromatograma do óleo de milho observou-se um menor número de compostos separados e não identificados, quando comparado com os resultados da água destilada, água ultrapura, ácido oleico p.a., glicerina p.a., glicerina bidestilada. Portanto, o óleo de milho foi o escolhido para solubilizar a acroleína e utilizar no desenvolvimento do trabalho.

#### **4.3.2. *Headspace* estático das soluções de acroleína**

Uma alíquota de 10 mL da mistura de acroleína com concentração de 1 ppm em óleo de milho, foi colocada em frascos de 40 mL para análise de voláteis, submerso em banho maria, na temperatura do planejamento, permanecendo por um tempo de 5 min, para o equilíbrio térmico. Em seguida a fibra foi injetada no frasco, permanecendo em exposição para adsorção dos compostos voláteis, conforme planejamento (Tabela 2).

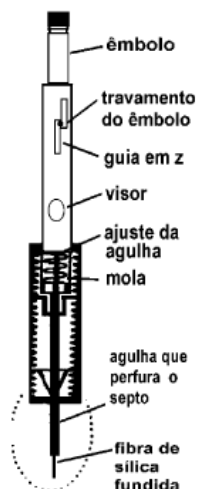
Os compostos voláteis que presentes no *headspace* do frasco foram adsorvidos pela fibra, neste trabalho foi utilizada a fibra (DVB/CAR/PDMS). Posteriormente, a fibra foi recolhida e inserida no injetor aquecido do cromatógrafo gasoso, para dessorção, separação e identificação dos compostos voláteis.

Foi realizado um teste em branco, onde a fibra foi exposta, nas condições otimizadas em um frasco contendo apenas o óleo de milho. As demais análises, como das amostras de óleo comercial e da curva de calibração seguiram o procedimento descrito acima.

#### **4.4. Microextração em fase sólida (SPME — solid phase microextraction)**

A SPME foi feita usando um suporte para fibra de SPME (Sulpeco), dispositivo que consiste basicamente em uma seringa com uma fibra de sílica fundida (Figura 6). Considerando o dispositivo como uma seringa, na extremidade oposta ao êmbolo, possui um tubo hipodérmico que fica exposto protegendo a fibra e funcionando como agulha para perfurar os septos.

**Figura 6.** Suporte para microextração em fase sólida SPME



Fonte: QUIMICA NOVA, 2001

A fibra foi posicionada na fase gasosa, onde as moléculas se deslocam até a superfície da fibra, sendo adsorvidas até entrarem em equilíbrio. Realizada a extração, a fibra foi recolhida e o dispositivo de SPME foi retirado da amostra e inserido no injetor do cromatógrafo gasoso. A fibra, desorve os analitos termicamente sob o fluxo do gás de arraste, sendo carregados até a coluna cromatográfica.

#### 4.5. Cromatografia gasosa (CG)

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo a gás modelo Shimadzu CG-2010 Plus AF (Shimadzu Co, Kyoto, Japão) com auto injetor AOC 20i, equipado com injetor capilar Splitless detector de ionização de chama (FID) e controlador automático de fluxo e pressão de gás.

Para a separação dos compostos voláteis foi utilizada uma coluna capilar Zebron ZB-WAX, com temperatura inicial de 30°C por 3 minutos, aquecendo até 80°C, 2°C por minutos, permanecendo por 3 minutos, em seguida elevando até 100°C numa razão de 5°C por minutos, permanecendo por 5 minutos e finalmente aquecida até 250°C numa razão de 15°C por minutos, num tempo total de análise de 42 min. Foram utilizados os gases hidrogênio com fluxo de 1,24 mL.min<sup>-1</sup> e velocidade linear de 35,4 cm.s<sup>-1</sup>; gás

auxiliar foi o nitrogênio  $30 \text{ mL}^{-1}$ , os gases de chama foram o hidrogênio  $30 \text{ mL.m}^{-1}$  e o ar sintético  $400 \text{ mL.min}^{-1}$ , todos com alto grau de pureza. As condições de temperatura de injetor e detector foram  $250^{\circ}\text{C}$ .

A identificação da acroleína foi realizada por comparação do tempo de retenção com padrão Sigma-Aldrich, a qual foi solubilizada em metanol grau UV/HPLC. Foi injetado um volume de 1 microlitro da solução com divisão 1/40 no auto injetor e a separação nas mesmas condições cromatográficas descritas acima.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 4 são apresentadas as áreas obtidas para a acroleína observados nos cromatogramas para os pontos do planejamento central composto rotacional.

**Tabela 4.** Condições experimentais e valores das respostas (área total) obtidas no delineamento composto central rotacional

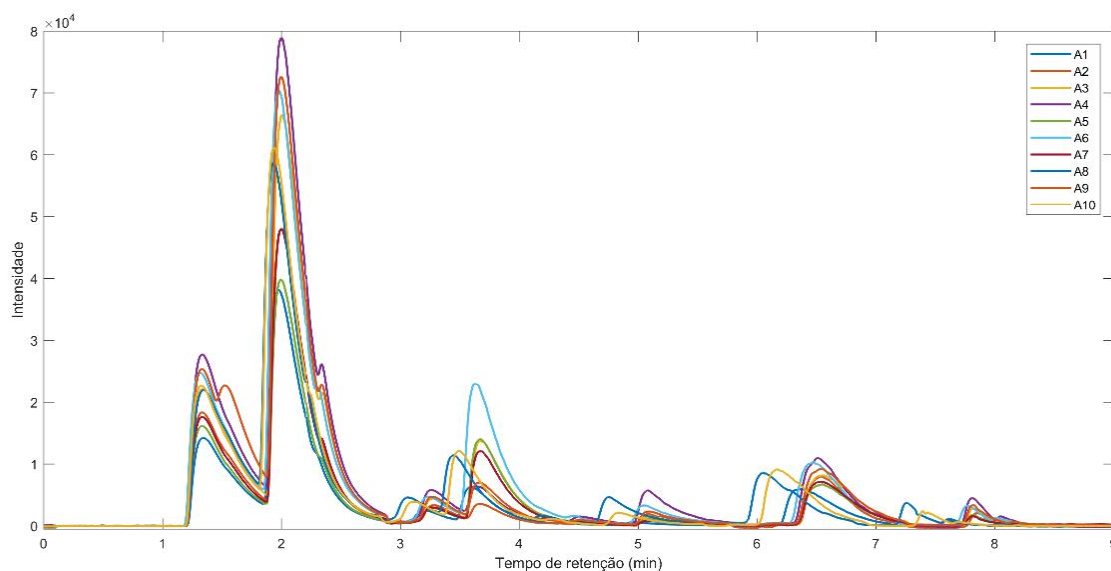
Ensaio	Tempo	Temperatura	Resposta (área total)
A1	-1 (14,4)	-1 (34,3)	778572
A2	-1 (14,4)	1 (55,6)	977649
A3	1 (35,6)	-1 (34,4)	1394126
A4	1 (35,6)	1 (55,6)	1667639
A5	-1,41 (10)	0 (45)	799736
A6	1,41 (40)	0 (45)	1482282
A7	0 (25)	-1,41 (60)	987118
A8	0 (25)	1,41 (45)	1237709
A9	0 (25)	0 (45)	1517783
A10	0 (25)	0 (45)	1271521

Os cromatogramas foram convertidos em arquivos de texto e analisados no programa MATLAB R2008b.

Ao realizar a análise os arquivos foram transformados em uma matriz (cromatograma em uma linha), para aproximar-se os tempos de retenção de cada pico em cada amostra, foram feitas interpolações, obtendo uma nova matriz.

O pico de maior intensidade da acroleína foi na condição de 36 min a 56°C, ensaio 4, da Tabela 4 e identificado na Figura 7.

**Figura 7.** Cromatograma de cada ensaio do planejamento experimental



Para melhorar o ajuste do modelo retirou-se a interação entre tempo e temperatura, pois a mesma não era significativa. Os coeficientes do modelo simplificado estão apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Coeficientes de regressão

<b>Fatores</b>	<b>Coeficientes</b>	<b>p</b>
<b>Intercepto</b>	1394652	0,000010
<b>Tempo (L)</b>	283851	0,000742
<b>Tempo (Q)</b>	-107375	0,090296
<b>Temperatura(L)</b>	103372	0,044432
<b>Temperatura(Q)</b>	-121673	0,063617

$$R^2 = 0,931$$

$$R^2 \text{ ajustado} = 0,876$$

Conforme a Tabela 5, nota-se que pelo p-valor dos coeficientes quadráticos do tempo e da temperatura que os mesmos não são estatisticamente significativos. e da temperatura estão maiores que 0,05. Porém, ao retirar esses parâmetros o modelo perde capacidade preditiva, portanto, optou-se pela permanência

Para a validação do modelo, foi realizada a análise de variância (ANOVA) com 95% de confiança. A Tabela 6 apresenta os resultados para a ANOVA. Na análise de variância, se  $F_{\text{calculado}}$  para regressão for maior que  $F_{\text{tabelado}}$ , é possível validar o modelo com 95% de confiança.

**Tabela 6.** Resultados para a análise estatística de variância com 95% de confiança

<b>FV</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>QM</b>	<b>F<sub>calculado</sub></b>	<b>F<sub>tabelado</sub></b> <b>(5%)</b>	<b>p</b>
<b>Regressão</b>	8,15x10 <sup>11</sup>	4	2,03x10 <sup>11</sup>	16,97	5,19	0,041
<b>Resíduo</b>	6,00x10 <sup>10</sup>	5	1,20x10 <sup>10</sup>			
<b>Falta de ajuste</b>	2,97x10 <sup>10</sup>	4	7,43x10 <sup>9</sup>	0,25	224,58	0,89
<b>Erro puro</b>	3,03x10 <sup>10</sup>	1	3,03x10 <sup>10</sup>			
<b>Total</b>	8,75x10 <sup>11</sup>	9				

$R^2 = 93,138$

$R^2$  ajustado = 87,649

Erro padrão = 1,09x10<sup>5</sup>

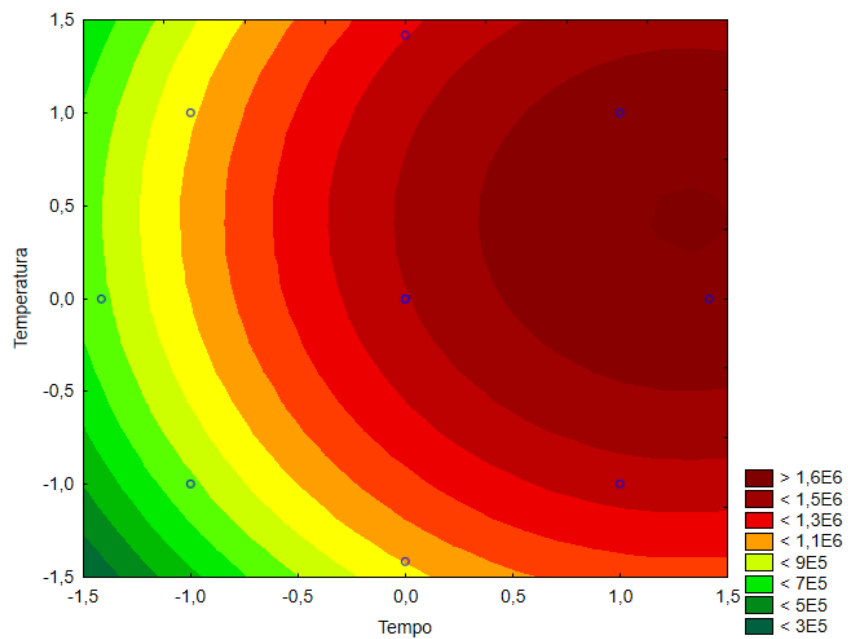
Onde: FV: Fonte de variação; SQ: Soma dos quadrados; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio.

Observa-se também que a falta de ajuste do modelo não foi significativa ( $p > 0,05$ ), ou seja, não há falta de ajuste. A partir dos dados obtidos dos coeficientes de regressão significativos, foi possível obter um modelo quadrático codificado para a acroleína, resultando a Equação 1.

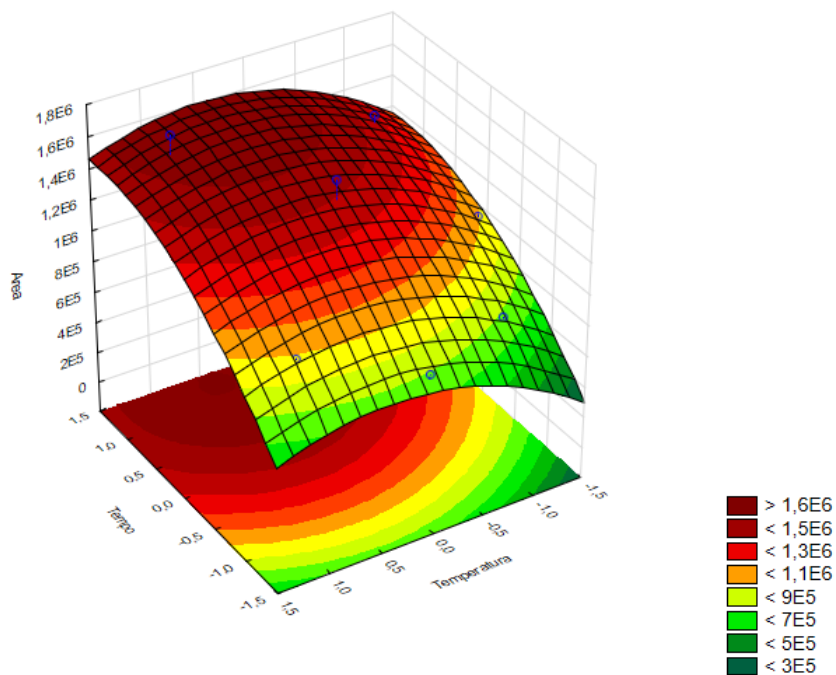
$$\text{Área} = 1394652 + 283851 * t + 103372 * T - 107375 * t^2 - 121673 * T^2 \quad (1)$$

A Figura 8 apresenta curvas de contorno e a Figura 9 a superfície de respostas em função das variáveis temperatura e tempo. Com isso, foi possível visualizar que o aumento do tempo juntamente com o aumento da temperatura causa um efeito diretamente proporcional na quantidade de acroleína extraída pela SPME.

**Figura 8.** Curvas de contorno mostrando a influência do tempo e da temperatura de extração na área do pico de acroleína



**Figura 9.** Superfície de resposta para a área do pico de acroleína



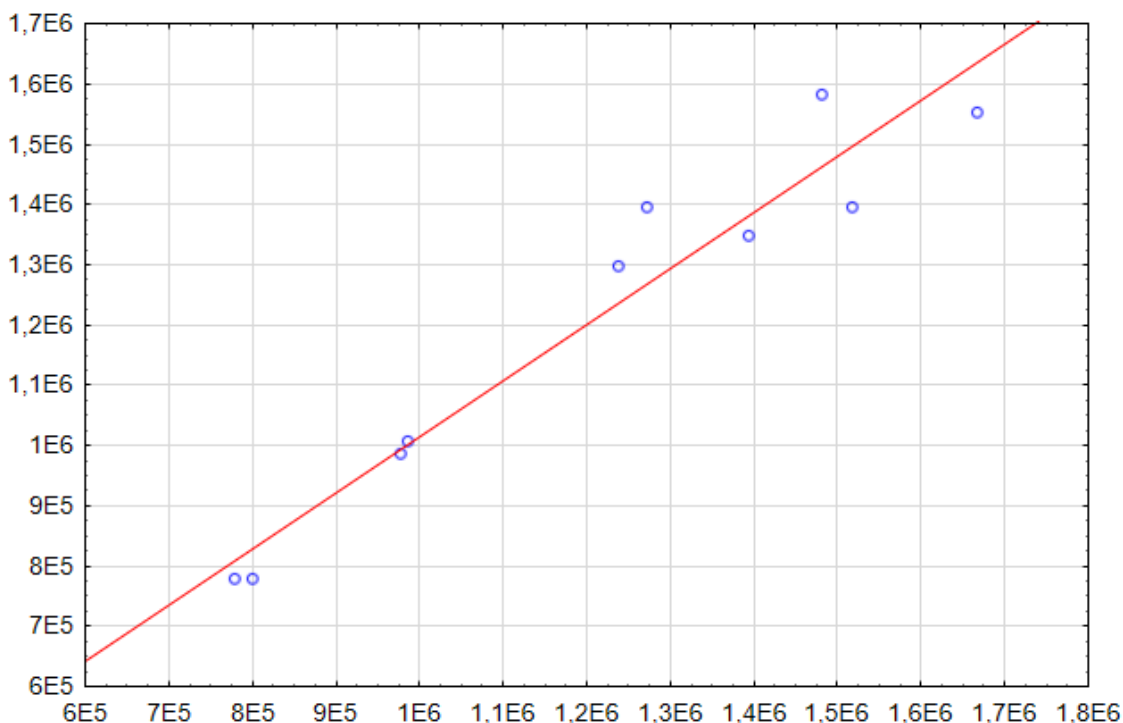


A qualidade do ajuste do modelo pode ser verificada através do gráfico de valores observado e previstos. Quanto mais os dados se ajustam à reta identidade, melhor é a qualidade do ajuste, conforme Figura 10.

A condição ótima foi determinada através da derivada primeira do modelo igualada a zero, com isso os valores críticos foram descodificados através da Equação 1, resultando nos valores de tempo igual a 40 min e temperatura 56°C.

A alteração do tempo de 40 min para 30 min foi realizada com objetivo de diminuir o tempo de análise, sendo que a área da acroleína foi calculada usando a Equação 1 para estas novas condições. Com essas condições limites a área do pico da acroleína ficou na região  $< 1,5 \times 10^6$ , conforme Figuras 8 e 9, próxima do máximo. As análises foram realizadas em duplicata e a área da acroleína expressa como a média das integrações.

**Figura 10.** Gráfico dos valores observados e previstos



Após a otimização foi avaliada uma amostra de óleo de soja residual de fritura, a qual foi coletada em estabelecimento comercial local. Esse óleo permaneceu no processo de fritura de croquetes, por aproximadamente 40 min numa fritadeira a uma temperatura de 180°C, segundo informações do doador da amostra. Paralelamente, foi avaliada uma

amostra do óleo de soja original. Nesta etapa as análises foram realizadas utilizando a temperatura encontrada no modelo, 56 °C, mas um tempo de 30 min de exposição da fibra.

A concentração da acroleína nas amostras de óleo comercial foram calculadas utilizando a Equação 2. O valor de  $R^2$  foi de 0,9774 e os demais resultados da curva de calibração encontram-se no Anexo I.

$$A = - 138143,03 + 233060,56 C \quad (2)$$

Onde:

A = área de integração da acroleína;

C = concentração da acroleína (ppm).

Para o óleo de soja original a concentração da acroleína foi de 0,84 mg.L<sup>-1</sup>, enquanto que para o óleo residual de fritura foi de 7,72 mg.L<sup>-1</sup>. Esse aumento indica a formação da acroleína no óleo submetido ao processo de fritura. O valor encontrado encontra-se acima de 5,5 mg.L<sup>-1</sup>, considerado como irritação intensa, quando presente no ar.

## 6. CONCLUSÃO

A metodologia empregada neste trabalho, microextração em fase sólida a partir do *headspace* estático, mostrou-se eficaz na determinação da acroleína. As condições otimizadas de tempo e temperatura de exposição da fibra, foram obtidas utilizando o planejamento central composto. A condição ótima foi determinada através da derivada primeira do modelo igualada a zero, resultando nos valores de tempo igual a 40 minutos e temperatura de 56°C. Foi realizada a alteração do tempo de 40 minutos para 30 minutos com o objetivo de diminuir o tempo de análise, com essas condições limites a área do pico da acroleína ainda se encontra na região ótima. As condições utilizadas para estes parâmetros demonstraram eficiência na determinação da acroleína formada na decomposição de óleos expostos ao processo de fritura.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, D. T. ARAÚJO, M. P. N.; FURTUNATO, D. M. N.; SOUZA, J. M.; MORAES, T. M. Revisão de literatura: aspectos gerais do processo de fritura de imersão. **Higiene Alimentar**, v.20, n. 138, p.42-48, 2006.

ANVISA – Agência Nacional da Vigilância Sanitária. Adulteração de Produtos de Origem Vegetal: óleo. 2009. Disponível em: < <http://www.anvisa.gov.br> > Acesso em: Novembro de 2019.

ANVISA. AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução da diretoria colegiada- RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005.

ANVISA, Informe Técnico nº 11. 5 de outubro de 2004.

ARAÚJO, J. M. A. Química de alimentos: teoria e prática. UFV, 4ª Ed. p.478, 2005.

ARTHUR, C.L.P.J., **Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers**. Anal. Chem, 1990. 62: p. 2145-2148.

CETESB, Manual de Produtos Químicos Perigosos. 2002.

CHOE, E.; MIN, D. B. Chemistry of deep-fat frying oils. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 5, p. 77- 89, 2007.

CHOE, E.; MIN, D. B. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. **Food science and food safety**, v. 5, n.4, p.169-186, 2006

CMOLÍK, W. S.; HOLASOVA, M.; POKORNY, J.; REBLOCA, Z.; SCHWARZ, W. **Minor Lipophilic Substances in Rapessed Oil**. Fat Science Technology, v97, p. 534-538, 1995.

CURI, Rui; POMPEIA, Celine; MYASAKA, K. Kenji; PROCOPIO, Joaquim. **Entendendo a gordura – os ácidos graxos**. 1ª ed. Editora Manole. São Paulo, 2002.

EPA, Compendium of Methods for Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. Environmental Protection Agency; Center for Environmental Research Information: Cincinnati, 1999.

FERRARI, C. K. B. Lipid oxidation in food and biological systems: general mechanisms and nutritional and pathological implications **Revista Nutrição**, v. 11, n. 1, 1998.

GHILARDUCCI, D.P. and TJEERDEMA, R.S., **Fate and effects of acrolein**. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, Vol 144, 1995. 144: p. 95146.

GUNSTONE, FRANK D.. Vegetable Oils. In: SHAHIDI, Fereidoon. **Bailey's Industrial Oil & Fat Products: Edible Oil & Fat Products Chemistry, Properties & Health Effects**. 6. ed. New Jersey: Wiley Interscience, 2005. v.1. Cap. 6, p. 213-268.

GUILLEN, M. D.; GOICOECHEA E. Formation of oxygenated  $\alpha$ - $\beta$ -unsaturated aldehydes and other toxic compounds in sunflower oil oxidation at room temperature in closed receptacles. **Food Chemistry**, v. 111, n. 1, p. 157–164, 2008.

GUILLEN, M. D; URIARTE, P. S. Aldehydes contained in edible oils of a very different nature after prolonged heating at frying temperature: Presence of toxic oxygenated  $\alpha$ ,  $\beta$  unsaturated aldehydes. **Food Chemistry**, v. 131, n. 3 p. 915-926, 2012.

IZARD, C. and LIBERMANN, C., **Acrolein**. Mutation Research, 1977. 47(2): p. 115-138.

JORGE, N.; JANIERI, C. Avaliação do óleo de soja submetido ao processo de fritura de alimentos diversos. **Ciências e Agrotecnologia**, Lavras, v. 29, n. 5, p. 1001- 1007, 2005.

KEHRER, J.P. and BISWAL, S.S., **The molecular effects of acrolein**. Toxicological Sciences, 2000. 57(1): p. 6-15.

KNOTHE, G.; **Dependence of biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl Esters**. Fuel Processing Technology, v 86, p. 1059-1070, 2005.

LARQUÉ, E.; ZAMORA, S.; GIL, A. **Dietary Trans Fatty Acids in Early Life: A Review**. Early Hum Dev. 2001; 65 Suppl: S31-S41.

LAWSON, H.(1994). **Aceites y grasas alimentarios**: Tecnología, utilización y nutrición. Zaragoza: Acribia, p. 67-93, 1994.

LIMA, J. R.; GONÇALVES, L. A. G. Parâmetros de avaliação da qualidade de óleo de soja para fritura. **Química Nova**, v. 17, n. 3, p. 392-396, 1994.

MALACRIDA CR, JORGE N. Alterações do óleo de soja em frituras: efeitos da relação superfície/volume e do tempo de fritura. **Hig Alimentar**. 2005; 19(129): 25-31.

MOREAU, ROBERT A. Corn Oil. In: SHAHIDI, Fereidoon. **Bailey's Industrial Oil & Fat Products: Edible Oil & Fat Products Chemistry, Properties & Health Effects**. 6. ed. New Jersey: Wiley Interscience, 2005. v.2. Cap. 4, p. 149-172.

MOREIRA, N.X.; CURI, R.; MANCINI Filho, J. **Fatty acids: a review**. Nutrire: rev. Soc. Bras, 2002.

MORETTO, E.; FETT, R.; GONZAGA, L.V. et al. **Introdução à Ciência de Alimentos**. Florianópolis: UFSC, 2002. 255Pp, 1998.

NGADI, M.; LI, Y.; OLIKA, S. **Quality changes in chicken nuggets fried in oils with different degrees of hydrogenation**. LWT - Food Science and Technology, 40 (10), p. 1784-1791, 2007.

PAWLISZYN, J. *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*. Wiley-VHC; New York-NY, 1997.

PENTEADO, José Carlos P.; MAGALHAES, Dulce; MASINI, Jorge C. Experimento didático sobre cromatografia gasosa: uma abordagem analítica e ambiental. **Revista Química Nova** [online]. 2008, vol.31, n.8, pp.2190-2193.

PEREDA, J. A. O.; RODRIGUEZ, M. I. C.; ALVAREZ, L. F.; SANZ, M. L. G.; MIGUILLON, G. D. G. F. PERALES, L. L. H. CORTECERO, M. D. S. *Tecnologia de alimentos. Componentes dos alimentos e processos*. Artmed, v. 1, p. 33-49. 2005.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. **Revista Química Nova**, São Paulo, Rev. Virtual Quim., 2013, Volume 5, No. 1, 2-15. Publicada em 9 de novembro de 2012.

SANIBAL, E. A. A.; MANCINI FILHO, J. Alterações físicas químicas e nutricionais de óleos submetidos ao processo de fritura. **Food Ingredients South American**, São Paulo. v. 18, p. 67-71, 2002.

SEAMAN, V. Y.; BENNETT, D. H.; CAHILL T. M. Indoor acrolein emission and decay rates resulting from domestic cooking events. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 39, p. 6199–6204, 2009.

SEAMAN, V. Y.; BENNETT, D. H.; CAHILL T. M. Origin, Occurrence, and source emission rate of acrolein in Residential Indoor Air. **Environmental Science Technology**, v. 41, p. 6940-6946, 2007.

SEMMA, M. **Trans Fatty Acids: Properties, Benefits and Risks**. J. Health Sci. 2002; 48:7-13.

VALENTE, A.L.P. and AUGUSTO, F., **SPME, solid phase micro-extraction**. Quimica Nova, 2000. 23(4): p. 523-530.

WARNER, K. Chemistry of frying oils. In AKOH, C. I; MIN, D. B. Food lipid: chemistry, nutrition and biotechnology. New York: Marcel Dekker, 2<sup>a</sup> Ed.. Chap. 7, p. 205-221, 2002.



**ANEXO 1****Figura 11.** Curva de calibração da acroleína