

Emprego do Fri-Check[®] na avaliação da qualidade de óleos/gorduras de fritura e sua correlação com ácidos graxos livres, índice de peróxido e compostos polares¹

1 INTRODUÇÃO

A fritura de alimentos por imersão é uma operação importante por ser um processo de preparo rápido e por conferir aos produtos características únicas de odor e sabor (LIMA, 2001). Nela, ocorre uma série complexa de alterações e reações, produzindo numerosos compostos de decomposição (FRITSCH, 1981). A elevadas temperaturas, compreendendo a faixa de 160 a 200°C, quantidade considerável de umidade dos alimentos é liberada na forma de vapor, que reage (hidrólise) com os triglicerídios para formar ácidos graxos livres (AGL), monoglicerídios, diglicerídios e glicerol. Pode, ainda, ocorrer a oxidação dos triglicerídios mediante oxigênio atmosférico, produzindo hidroperóxidos e outros produtos secundários e alterações térmicas, através da polimerização (PAUL; MITTAL, 1997).

Durante a fritura, o aumento do teor de ácidos graxos livres se dá paralelamente com outras alterações químicas e sua medida se caracteriza num teste de qualidade de óleo de fritura relativamente simples (BERGER, 1984). Além do aumento em ácidos graxos livres durante a fritura, os óleos apresentam aumento em viscosidade, absorção UV (dienos), índice de refração, cor e compostos polares totais, quando comparados com óleos que não foram aquecidos. Ao contrário, os índices de iodo, tensão superficial e ponto de fumaça diminuem ao longo da fritura (LIMA; GONÇALVES, 1995; NAWAR, 1996).

A determinação de compostos polares é um método padrão amplamente reconhecido e confiável no monitoramento do grau da degradação de óleos e gorduras utilizados em fritura (AL-KAHTANI, 1991; GERTZ, 2000; SANIBAL; MANCINI FILHO, 2002). Porém, consome tempo e é trabalhosa para ser utilizada em análises de rotina de controle de qualidade (CHU, 1991; DOBARGANES; MÁRQUES-RUIZ, 1998; GERTZ, 2000).

Os testes colorimétricos Oxifrit-test, Fritest e Veri-Fry, mencionados por Dobarganes e Márques-Ruiz (1998), são rápidos e de fácil manuseio. A desvantagem deles é que podem resultar em resultados falsos.

¹Versão sujeita a alterações de artigo a ser submetido à publicação em periódico nacional de relevância para a área de Óleos e Gorduras. Elaborada por Laboratório de Óleos e Gorduras – Unicamp, com auxílio da pós-graduanda Cibele Cristina Osawa, em fev. 2005.

O Fri-Check[®] é comercializado no Brasil pela Filters Corp. e consiste em um sistema de teste rápido para a determinação do estado de degradação termoxidativa de óleos e gorduras. Os resultados, gerados após cerca de 5 minutos, são expressos em unidades de Fri-Check[®] (U) e porcentagem de compostos poliméricos e equivalente polar (%PM).

O princípio das medidas consiste na simultaneidade de três medidas físicas: viscosidade, densidade e tensão superficial, para a observação alterações causadas por reações catalizadas pela temperatura. Gorduras saturadas, por exemplo, são mais viscosas que óleos insaturados. No entanto, com o aquecimento, os ácidos graxos de gorduras saturadas reduzem sua tensão superficial em maiores proporções que os ácidos graxos de óleos insaturados. Dessa forma, apenas a medida simultânea das três propriedades físicas mencionadas pode fornecer informações mais objetivas das reações que ocorrem durante a fritura.

A vantagem do Fri-Check[®] é que não requer calibração como muitos métodos físicos requerem (FRI-CHECK[®] INSTRUCTION MANUAL, 2001). Métodos como “Food Oil Sensor”, baseado na mudança da constante dielétrica do óleo durante a fritura, ou ponto de fumaça, requerem óleo fresco para a calibração e, por conta disso, podem gerar resultados incorretos na predição da qualidade do óleo, pois a leitura é influenciada pela água e lipídios presentes no alimento (AL-KAHTANI, 1991; NAWAR, 1996; DOBARGANES; MÁRQUES-RUIZ, 1998). Mais de 75% de lipídios presentes nos alimentos a serem fritos pode ser transferido para o óleo de fritura. Como consequência, a composição em ácidos graxos do óleo de fritura se altera constantemente durante o aquecimento, o que o impossibilita de ser utilizado como referência na calibração (GERTZ, 2000). Lima e Gonçalves (1994) constataram alteração na composição em ácidos graxos do óleo de soja submetido à fritura de frango, devido à incorporação de gordura de frango ao óleo de soja.

Além disso, os óleos submetidos à análise com o auxílio do Fri-Check[®] não necessitam de preparo, podendo ser inseridos no equipamento a temperaturas de 20 a 180°C (FRI-CHECK[®] INSTRUCTION MANUAL, 2001).

Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficácia do Fri-Check[®] na avaliação de óleos/gorduras utilizadas em frituras, correlacionando seus resultados com os resultados obtidos pelo método oficial de determinação de compostos polares e com as determinações de ácidos graxos livres e índice de peróxido.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Partiu-se de três amostras de óleo de soja e gorduras hidrogenadas em diferentes estágios de oxidação, utilizadas na fritura de alimentos diversos de restaurantes industriais e fornecidas por estes. Da mistura delas, em diferentes proporções, obtiveram-se 18 amostras com teores de compostos polares diversos.

Determinou-se, em duplicata, índice de peróxido (IP) e ácidos graxos livres, através dos *kits* PeroxySafe™ STD e FaSafe™ STD DiaMed F.A.T.S. (DiaMed AG, Suíça), respectivamente, de acordo com as orientações do fornecedor. Os resultados gerados pelo *kit* PeroxySafe™ STD foram multiplicados por um fator de 0,8 para que os resultados equiparassem aos valores gerados pelo método oficial da AOCS Cd 8b-90. Já os resultados fornecidos pelo *kit* FaSafe™ não foram corrigidos, uma vez que equivalem aos valores do método AOCS 5a-40 (OSAWA, 2005).

O teor de compostos polares presentes nas amostras foram determinados, em duplicata, pelo método oficial da AOCS Cd 20-91 (AOCS, 2002) e através do Fri-Check® (Filters Corp.).

Inicialmente, foram avaliados alguns parâmetros da estatística básica: média entre as repetições, desvio padrão, coeficiente de variação, diferença relativa entre dois valores, pontos de máximo e de mínimo.

Posteriormente, foi feita a análise de regressão linear para comparar os valores obtidos de compostos polares através do Fri-Check® com os resultados obtidos pelo método oficial da AOCS. Utilizou-se o programa *Minitab for Windows* versão 12.1 (MINITAB USER'S GUIDE, 1994; MINITAB REFERENCE GUIDE, 1994; RYAN JÚNIOR; JOINER; RYAN, 1976) para a obtenção da regressão linear pelo método dos mínimos quadrados (MONTGOMERY, 1991; COSTA NETO, 1992; MONTGOMERY; PECK, 1992), assim como as bandas de 95% de confiança e de predição (CHARNET et al., 1999).

Seguindo essa mesma metodologia, correlacionaram-se também, os valores de compostos polares através do Fri-Check® com os valores de peróxidos e ácidos graxos livres.

Com os valores de compostos polares através do método oficial e do Fri-Check®, procedeu-se com a comparação de médias por Análise de Variância, utilizando o *software* SAS *for Windows V 8* (COUNCIL, 1985).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras estudadas apresentaram teores de compostos polares de 4,0 a 27,3% pelo método oficial e de 0,0 a 29,6% através do Fri-Check[®]. Em relação às determinações de ácidos graxos livres e índice de peróxido, os intervalos obtidos foram de 0,2 a 0,9% ácido oléico e 2,1 a 11,4 meq/kg, respectivamente.

Utilizando os limites para o descarte de óleos de fritura adotados por Ans, Mattos e Jorge (1999) para compostos polares, ácidos graxos livres e índice de peróxidos, iguais ou superiores a 25%, 1% ácido oléico e 15 meq/kg, respectivamente, apenas o parâmetro compostos polares condenaria 5,6% (1) e 11,1% (2) das amostras, respectivamente, pelo método oficial e pelo Fri-Check[®].

3.1 Correlação Fri-Check[®] x Polares

As diferenças entre os valores médios de compostos polares obtidos pelas duas metodologias adotadas variaram de -100,0 a 9,2% (média de $-28,2 \pm 30,0$, CV = 106,2%) e pode ser melhor visualizada na Figura 1.

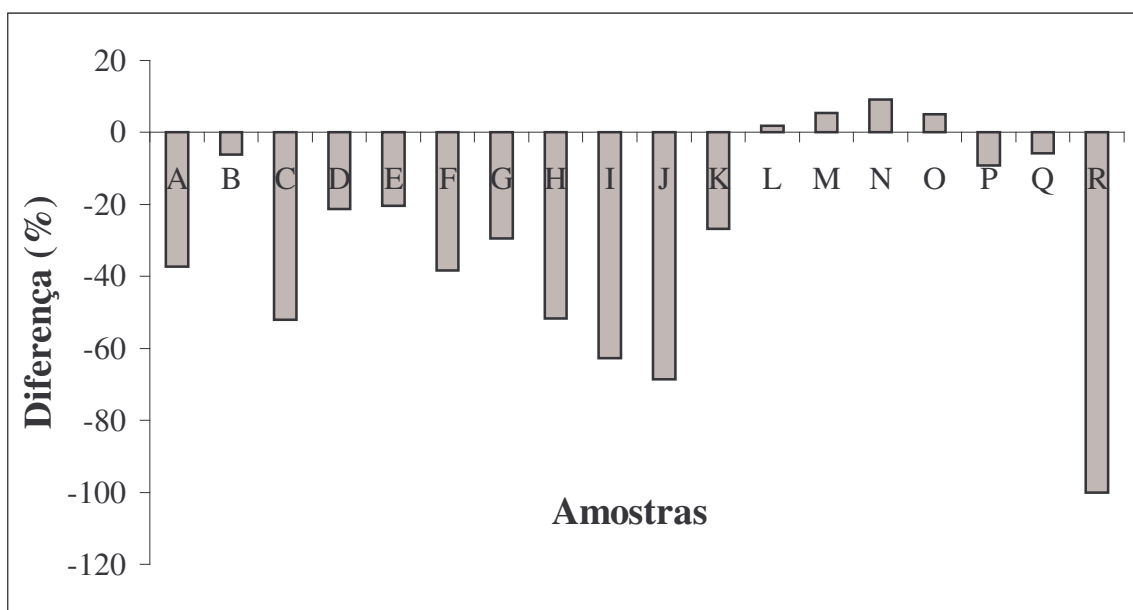


Figura 1. Diferenças entre os valores médios de compostos polares obtidos pelo método oficial da AOCS e pelo Fri-Check[®], em %.

A equação que representa o modelo é dada por $y = 1,32x - 7,78$, com $r = 0,97$ (Figura 2). O modelo foi bastante significativo (Tabela 1), sendo que as bandas de 95% de predição e 95% de confiança puderam ser ajustadas como retas no intervalo estudado (Figura 2). O valor do coeficiente de correlação obtido está próximo ao valor de 0,917, conseguido por Gertz (2000) em estudo similar.

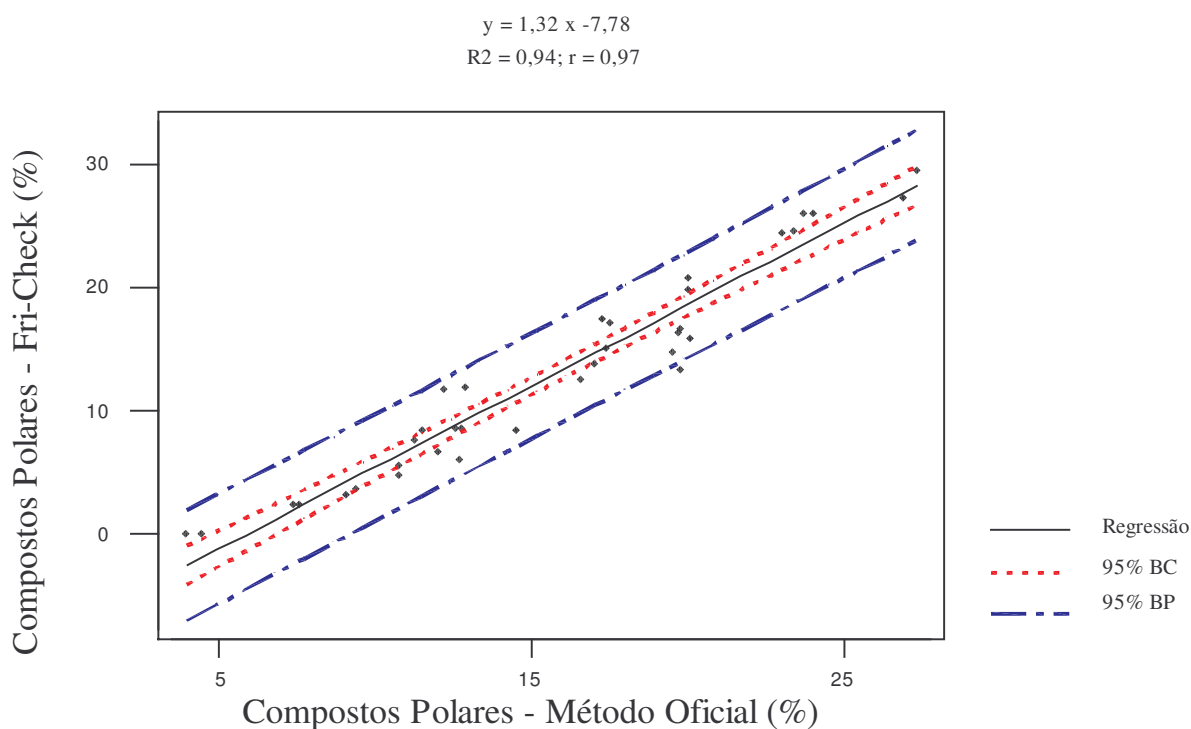


Figura 2. Gráfico da correlação entre os valores de compostos polares obtidos pelo método oficial e pelo Fri-Check[®], com as bandas de 95% de confiança (BC) e de 95% de predição (BP).

De acordo com o valor do coeficiente linear do gráfico de correlação, $-7,78$ (Figura 2), entende-se que o valor nulo de polares obtido pela AOCS corresponderia a um valor negativo pelo Fri-Check[®], o que não é possível, enquanto que o correspondente a zero de polares pela AOCS é de 5,90 através do Fri-Check. Esse fato concorda com as informações do fornecedor, que afirma que o teor de compostos polares de óleos frescos é de cerca de 5% (FRI-CHECK[®] INSTRUCTION MANUAL, 2001).

Tabela 1. ANOVA aplicada à regressão.

Fonte de Variação	SQ	GL	SQM	F _{calc}	F _{Tab}	p
Regressão	2200,6	1	2200,6	512,84	4,12 (5%)	0,000
Erro Residual	141,6	33	4,3			
Total	2342,2	34				

3.2 ANOVA para comparação de médias

De acordo com a Tabela 2, existe diferença significativa entre os resultados obtidos pelo Fri-Check[®] e os resultados obtidos pelo método oficial ao nível de 1 e 5% de significância.

Tabela 2. ANOVA aplicada à comparação de médias das duas metodologias estudadas.

Fonte de Variação	SQ	GL	SQM	F _{Calc}	F _{Tab (metod.)}	Pr > F
Metodologias	134,41	1	134,41	46,81	≈ 4,04 (1%)	< 0,0001
Amostras	3460,15	17	203,54		≈ 7,19 (5%)	< 0,0001
Resíduo	143,44	51	2,87			
Total	3741,00	69				

Observando o valor do coeficiente angular de 1,3 obtido pelo gráfico de correlação (Figura 2), há indícios de que os resultados obtidos pelo método oficial são 1,3 vez superiores aos valores obtidos pelo Fri-Check[®], isto é, a proporção entre os valores do Fri-Check[®] e do método oficial é da ordem de 0,77. Sendo assim, deve-se fazer a correção, utilizando um fator de correção a ser determinado, através do teste de ANOVA. A Tabela 3 ilustra a razão média entre os valores obtidos pelo Fri-Check[®] e os obtidos pela AOCS, o que concorda com o valor obtido do coeficiente angular:

Tabela 3. Relação entre os valores de compostos polares obtidos pelo Fri-Check[®] e os valores resultantes do método oficial para as amostras estudadas.

Amostra	Polares Totais	Fri-Check [®]	Razão Fri-Check [®] :polares
A	12,6	8,6	0,7
	14,5	8,4	0,6
C	12,9	11,9	0,9
	12,2	11,7	1,0
E	17,0	13,8	0,8
	16,6	12,6	0,8
F	19,5	14,8	0,8
	19,7	16,4	0,8
G	12,8	8,6	0,7
	12,0	6,7	0,6
H	11,3	7,7	0,7
	11,5	8,4	0,7
I	10,8	5,6	0,5
	10,8	4,8	0,4
J	9,1	3,2	0,3
	9,4	3,7	0,4
K	7,6	2,4	0,3
	7,4	2,3	0,3
M	19,8	13,3	0,7
	20,1	15,9	0,8
O	20,0	19,9	1,0
	20,0	20,8	1,0
P	23,0	24,4	1,1
	23,4	24,6	1,0
Q	24,0	26,1	1,1
	23,7	26,0	1,1
R	27,3	29,6	1,1
	26,9	27,3	1,0
S	17,5	17,2	1,0
	19,8	16,7	0,8
T	17,4	15,1	0,9
	17,3	17,5	1,0
U	4,5	0,0	0,0
	4,0	0,0	0,0

De acordo com a Tabela 3, a razão entre os valores obtidos pelo Fri-Check[®] em relação ao método oficial variou de 0,3 a 1,1 (média de $0,8 \pm 0,2$; CV = 31,5%). Dessa forma, os valores obtidos pelo Fri-Check[®] devem ser multiplicados por um fator de 0,9 a 3,3.

Por tentativa e erro, segundo as Análises de Variância para cada fator de correção testado (Tabelas 4 a 9), os resultados gerados pelo Fri-Check[®] deveriam ser multiplicados por um fator de 1,20 a 1,30 para que não houvesse diferença significativa entre os métodos ao nível de 1 e 5% de significância. Recomenda-se, então, a correção com o valor médio de 1,25.

Tabela 4. ANOVA aplicada à comparação de médias das duas metodologias estudadas, utilizando o fator de correção de 1,50 para os resultados do Fri-Check[®].

Fonte de Variação	SQ	GL	SQM	F _{Calc}	F _{Tab (metod.)}	Pr > F
Metodologias	240,69	1	240,69	15,62	≈ 4,04 (1%)	0,0003
Amostras	5749,79	17	338,22		≈ 7,19 (5%)	< 0,0001
Resíduo	785,77	51	15,41			
Total	6776,25	69				

Existe diferença significativa entre as metodologias ao nível de 1 e 5% significância.

Tabela 5. ANOVA aplicada à comparação de médias das duas metodologias estudadas, utilizando o fator de correção de 1,60 para os resultados do Fri-Check[®].

Fonte de Variação	SQ	GL	SQM	F _{Calc}	F _{Tab (metod.)}	Pr > F
Metodologias	434,01	1	434,01	22,47	≈ 4,04 (1%)	< 0,0001
Amostras	6279,42	17	369,38	19,12	≈ 7,19 (5%)	< 0,0001
Resíduo	985,03	51	19,31			
Total	7698,46	69				

Existe diferença significativa entre as metodologias ao nível de 1 e 5% significância.

Tabela 6. ANOVA aplicada à comparação de médias das duas metodologias estudadas, utilizando o fator de correção de 1,40 para os resultados do Fri-Check[®].

Fonte de Variação	SQ	GL	SQM	F _{Calc}	F _{Tab (metod.)}	Pr > F
Metodologias	100,32	1	100,32	8,38	≈ 4,04 (1%)	0,0056
Amostras	5241,34	17	308,31		≈ 7,19 (5%)	< 0,0001
Resíduo	610,27	51	11,97			
Total	5951,93	69				

Existe diferença significativa entre as metodologias ao nível de 1 e 5% significância.

Tabela 7. ANOVA aplicada à comparação de médias das duas metodologias estudadas, utilizando o fator de correção de 1,30 para os resultados do Fri-Check®.

Fonte de Variação	SQ	GL	SQM	F _{Calc}	F _{Tab (metod.)}	Pr > F
Metodologias	21,29	1	21,29	2,36	≈ 4,04 (1%)	0,1307
Amostras	4764,02	17	280,24		≈ 7,19 (5%)	< 0,0001
Resíduo	459,94	51	9,02			
Total	5245,25	69				

Não existe diferença significativa entre as metodologias ao nível de 1 e 5% significância.

Tabela 8. ANOVA aplicada à comparação de médias das duas metodologias estudadas, utilizando o fator de correção de 1,20 para os resultados do Fri-Check®.

Fonte de Variação	SQ	GL	SQM	F _{Calc}	F _{Tab (metod.)}	Pr > F
Metodologias	0,62	1	0,62	0,10	≈ 4,04 (1%)	0,7583
Amostras	4307,69	17	253,39		≈ 7,19 (5%)	< 0,0001
Resíduo	331,61	51	6,50			
Total	4639,92	69				

Não existe diferença significativa entre as metodologias ao nível de 1 e 5% significância.

Tabela 9. ANOVA aplicada à comparação de médias das duas metodologias estudadas, utilizando o fator de correção de 1,10 para os resultados do Fri-Check®.

Fonte de Variação	SQ	GL	SQM	F _{Calc}	F _{Tab (metod.)}	Pr > F
Metodologias	38,04	1	38,04	8,52	≈ 4,04 (1%)	0,0052
Amostras	3871,64	17	227,74		≈ 7,19 (5%)	< 0,0001
Resíduo	227,69	51	4,46			
Total	4137,37	69				

Existe diferença significativa entre as metodologias ao nível de 1 e 5% significância.

3.3 Compostos polares através do Fri-Check[®], AGL e IP.

Tabela 10. Valores dos coeficientes de correlação da comparação entre os resultados de compostos polares pelo Fri-Check[®], AGL e IP das amostras estudadas.

	Fri-Check [®]	AGL	IP
Fri-Check [®]	-	0,94	0,77
AGL	0,94	-	0,76
IP	0,77	0,76	-

Neste estudo, ao correlacionar compostos polares pelo Fri-Check[®] com os valores de AGL (Tabela 10), o coeficiente de correlação obtido foi 0,94, o mesmo valor obtido para a correlação entre os compostos polares pelo método oficial e AGL. Em relação à correlação entre índice de peróxido e compostos polares pelo Fri-Check[®], obteve-se $r = 0,77$.

Comparando com os valores de literatura, as altas correlações obtidas neste estudo não foram conseguidas por Al-Khatani (1991), Gertz (2000) e Ans, Mattos e Jorge (1999). No primeiro trabalho, encontrou-se o valor de 0,28 para a correlação entre AGL e compostos polares pelo Fri-Check[®] de amostras de óleos de fritura coletadas de diferentes restaurantes. No segundo, 0,33 e 0,09, respectivamente, para as correlações de AGL e IP em relação a compostos polares, a partir de óleos de fritura de diversos restaurantes. Já, Ans, Mattos e Jorge (1999) obtiveram $r = 0,40$ e $- 0,01$, respectivamente, para as correlações entre AGL e compostos polares e entre IP e compostos polares, respectivamente, para óleos de fritura coletados em restaurantes, lanchonetes, bares e pastelarias da cidade de São José do Rio Preto.

Tal fato pode ser atribuído ao fato de existir pobre correlação para AGL quando são consideradas amostras de diferentes origens, o que ocorreu com os dois estudos citados (DOBARGANES; MÁRQUES-RUIZ, 1998). Já para o índice de peróxido, a correlação não foi tão satisfatória, com $r = 0,77$ (Tabela 10), pois a medida de IP apresenta uma evolução bastante irregular, com períodos de alta e baixa concentração com o decorrer do tempo de fritura (LIMA; GONÇALVES, 1995), não sendo recomendada na avaliação da deterioração de óleos/gorduras utilizadas em frituras (FRITSCH, 1981; BERGER, 1984; AL-KAHTANI, 1991). O índice de peróxido aumenta no início do processo de fritura até próximo de 20 horas de utilização do óleo, quando, então, começa a diminuir (ANS; MATTOS; JORGE, 1999). Nas temperaturas utilizadas no processo de fritura, os hidroperóxidos se decompõem rapidamente, originando produtos secundários da oxidação (BERGER, 1984).

4 CONCLUSÕES

Os resultados de compostos polares gerados pelo Fri-Check[®] apresentaram alta correlação com os valores obtidos através da metodologia oficial ($r = 0,97$). Entretanto, os valores obtidos pelo Fri-Check[®] devem ser multiplicados por um fator de correção de 1,25, a fim de se equipararem com os resultados deste.

A alta correlação obtida entre AGL e compostos polares pelo Fri-Check[®] foi possível por se tratar de amostras de mesmas origens, ao passo que a correlação entre IP e compostos polares pelo Fri-Check[®] foi limitada, devido à determinação de IP ser inapropriada no monitoramento do óleo/gordura de fritura.

Portanto, o Fri-Check[®] pode ser utilizado satisfatoriamente na avaliação da qualidade de óleos/gorduras de fritura, com ganhos no tempo de análise, redução de custo, praticidade de manuseio, em relação ao método convencional, e precisão dos resultados.

5 REFERÊNCIAS

AL-KAHTANI, H. Survey of quality of used frying oils from restaurants. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 68, n. 11, p. 857-862, 1991.

AOCS. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. Champaign: American Oil Chemists' Society, 2002.

ANS, V. G.; MATTOS, E. de S.; JORGE, N. Avaliação da qualidade dos óleos de fritura usados em restaurantes, lanchonetes e similares. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n. 3, p. 413-419, 1999.

CHARNET, R. et al. **Análise de modelos de regressão linear**. Campinas: Editora da Unicamp, 1999. 356 p.

CHU, Y.-H. A comparative study of analytical methods for evaluation of soybean oil quality. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 68, n. 6, p. 379-384, 1991.

COSTA NETO, P. L. O. **Estatística**. 12. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1992. 264 p.

COUNCIL, K. A. Analysis of variance. In: HELWIG, J. T. (Ed.). **SAS Introductory guide**. 3 ed. Cary: SAS Institute Inc., 1985. p 55-60.

DOBARGANES, M. C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G. Regulation of used frying fats and validity of quick tests for discarding the fats. **Grasas y Aceites**, v. 49, n. 3-4, p. 331-335, 1998.

FRI-CHECK® INSTRUCTION MANUAL. Hulshout: Fri-Check B.V.B.A., 2001. 22 p. Disponível em: <<http://www.fri-check.de/frieng.htm#Vergleich>>. Acesso em: 29 jan. 2005. 17h39min.

GERTZ, C. Chemical and physical parameters as quality indicators of used frying fats. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 102, p. 566-572, 2000.

LIMA, J. R. Fritura de alimentos: procedimentos para obtenção de alimentos com qualidade. **Instruções Técnicas Embrapa Agroindústria Tropical**, n. 8, p. 1-3, abr. 2001.

LIMA, J. R.; GONÇALVES, L. A. G. Avaliação analítica de óleos utilizados em processos de fritura. **Boletim SBCTA**, v. 29, n. 2, p. 186-192, 1995.

LIMA, J. R.; GONÇALVES, L. A. G. Parâmetros de avaliação da qualidade de óleo de soja utilizado para fritura. **Química Nova**, v. 17, n. 5, p. 392-396, 1994.

MINITAB USER'S GUIDE: release 10 for windows. Pennsylvania: Minitab Inc., 1994. 285 p.

MINITAB REFERENCE GUIDE: release 10 for windows. Pennsylvania: Minitab Inc., 1994. v. 1.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments.** 3 ed. Singapore: John Wiley, 1991. 649 p.

_____.; PECK, E. A. **Introduction to linear regression analysis.** 2 ed. New York: John Wiley, 1992. 527 p.

NAWAR, W.W. Lipids. In: FENNEMA, O. R.(Ed.). **Food chemistry.** 3 ed. Nova Iorque: Marcel Dekker, 1996. p 225-320.

OSAWA, C. C. **Testes rápidos (kits) para avaliação da qualidade de óleos, gorduras e produtos que os contenham e sua correlação com os métodos oficiais da AOCS.** 2005. 404 p. Tese (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

PAUL, S. P.; MITTAL, G. S. Regulating the use of degraded oil/fat in deep-fat/oil food frying. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 37, n. 7, p. 635-662, 1997.

RYAN JÚNIOR, T. A.; JOINER, B. L.; RYAN, B. F. **Minitab student handbook.** Massachusetts: Duxbury, 1976. 337 p.

SANIBAL, E. A. A.; MANCINI FILHO, J. Alterações físicas, químicas e nutricionais de óleos submetidos ao processo de fritura. **FI - Food Ingredients South America**, v. 1, ano III, p. 64-71, 2002.