

CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO ASCÓRBICO EM AMEIXAS LIOFILIZADAS¹

Ana Lúcia GABAS², Javier TELIS-ROMERO^{3,*}, Florencia Cecilia MENEGALLI²

RESUMO

Realizou-se a modelagem da degradação de vitamina C em ameixas desidratadas e submetidas a diferentes condições de temperatura e umidade relativa, com o auxílio da equação de Bigelow. As ameixas *in natura* foram liofilizadas e acondicionadas em dessecadores contendo diferentes soluções salinas saturadas na temperatura de 4°C. Após atingir o equilíbrio, os dessecadores foram submetidos a temperaturas na faixa que variou entre 40 e 80°C. A degradação de vitamina C foi analisada ao longo de 5 dias, aplicando-se o método de titulação com solução padronizada de 2,6-diclorofenolindofenol 0,01%. As amostras apresentaram os seguintes conteúdos de umidade: 0,05; 0,11; 0,18; 0,38 e 1,40g água/g sólido seco. A partir dos parâmetros da equação de Bigelow, tempo de redução decimal (D_T) e valor z, os resultados indicaram que as amostras submetidas à faixa de temperatura entre 40 – 60°C apresentaram uma perda mais lenta de vitamina C (D_T no conteúdo de umidade de 0,05 apresentou valores na faixa de 1672 – 275h). Por outro lado, em altas temperaturas a degradação do ácido ascórbico ocorreu mais rapidamente (D_T para X = 0,05 forneceu valores entre 110 e 47h). Os parâmetros z e D_T apresentaram uma dependência linear e quadrática com o conteúdo de umidade das amostras, respectivamente. De modo geral, em altos teores de umidade, houve uma maior perda de vitamina C, devido a sua alta solubilidade.

Palavras-chave: desidratação; modelagem; frutas; vitamina C.

SUMMARY

KINETIC OF ASCORBIC ACID DEGRADATION IN FREEZE-DRIED PRUNES. The degradation of vitamin C in prunes submitted to different conditions of temperature and moisture content was modeling by using the Bigelow equation. Firstly, plums were freeze-dried and conditioned in desiccators with different saturated salt solutions at 4°C. After reaching the equilibrium, desiccators were submitted to a range of temperature between 40 to 80°C. The vitamin C degradation was analyzed during 5 days, by applying the titration method with patronized solution of 2,6-dichlorophenolindophenol 0.01%. Samples presented the following moisture contents: 0.05; 0.11; 0.18; 0.38 and 1.40 g water/g dry solid. From the parameters of Bigelow equation, reducing decimal time (D_T) and z-value, the results showed that the samples submitted to a temperature range of 40 – 60°C, presented loss of vitamin C slower than at high temperatures (D_T at the moisture content of 0.05 presented a range of 1672 – 275h and 110 e 47h, respectively). Parameters z-value and D_T showed a linear and quadratic dependence with the moisture content of the samples, respectively. In general, at high moisture content, it occurs more pronounced ascorbic acid degradation, due to its high solubility.

Keywords: dehydration; modeling; fruits; vitamin C.

1 – INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem havido uma maior preocupação, por parte dos consumidores, em relação à qualidade nutricional dos alimentos. No caso da vitamina C existe um interesse tanto dos consumidores quanto dos fabricantes de alimentos, uma vez que este nutriente é um dos mais sensíveis às condições de processamento e de armazenagem, e a sua degradação está relacionada com diversos fatores como: oxigênio, pH, luz, temperatura e conteúdo de umidade ou atividade de água (a_w) e tem sido tema de diversos trabalhos [9, 16, 17, 18, 19, 20].

LEE & LABUZA [14], mostraram que num alimento de umidade intermediária as taxas de degradação de vitamina C aumentam em atividades de água mais altas, supostamente devido ao fato da reação ocorrer mais facilmente quando a fase aquosa do produto é menos viscosa.

No processo de desidratação, a perda de ácido ascórbico é afetada principalmente pela aplicação de altas temperaturas. ZANONI et al. [20] estudando a degradação de vitamina C durante a secagem de tomate na temperatura de 80° e 110°C verificaram que a taxa de degradação foi dependente tanto da temperatura quanto do conteúdo de umidade, não tendo sido detectada vitamina C nas amostras com 50% de umidade e temperatura de 110°C, porém eles obtiveram um resíduo de 10% desta vitamina na temperatura de 80°C com uma umidade aproximada de 10%.

Estudos sobre a cinética de degradação da vitamina C em função das condições de processamento permitem escolher processos alternativos ou operações mais eficientes para minimizar perdas de qualidade [7]. Além disso, fornece informações sobre a degradação ao longo da armazenagem, permitindo estimar o teor de vitamina ao fim da vida-de-prateleira do produto, e em seguida adequá-lo à sua rotulagem.

Vários trabalhos de simulação para prever a degradação de vitamina C durante a secagem foram desenvolvidos. MISHKIN, SAGUY & KAREL [16], utilizaram um modelo cinético para representar a perda de ácido ascórbico durante a secagem de batata, em função da temperatura e do conteúdo de umidade. Além

¹ Recebido para publicação em 29/11/2001. Aceito para publicação em 11/09/2003 (000783)

² Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) Caixa Postal 6121 CEP 13083-970 Campinas – SP.

³ Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual Paulista (UNESP) CEP 15054-000, São José do Rio Preto – SP.

E-mail: javier@eta.ibilce.unesp.br

* A quem a correspondência deve ser enviada.

disso, desenvolveram um método complexo para minimizar o tempo de secagem e otimizar a temperatura do secador, com uma perda mínima desta vitamina. KAJIYAMA [13] desenvolveu uma simulação no computador para prever a perda de vitamina C em função da umidade e temperatura de um alimento modelo desidratado, para diversos tipos de secadores. FRÍAS & OLIVEIRA [8] determinaram a cinética de degradação térmica de vitamina C, analisando a influência da temperatura e conteúdo de umidade nos parâmetros de dois diferentes modelos de ajuste. Um alimento modelo à base de maltodextrina foi utilizado, e o processo de secagem foi realizado nas temperaturas entre 100 e 160°C. Dentre os modelos de ajuste, os autores aplicaram a equação de Arrhenius, indicando a dependência dos parâmetros z e D_T com a umidade através de equações polinomiais. Os autores obtiveram bons ajustes e não foi encontrada diferença significativa entre os modelos adotados.

A equação de Bigelow é utilizada para avaliar a intensidade do processo de esterilização, mas pode ser empregada para representar a variação da velocidade de uma dada transformação em uma determinada temperatura constante, nos processos de secagem ou armazenagem de alimentos.

A perda de ácido ascórbico foi observada em muitos sistemas de alimentos como uma reação de primeira ordem [4, 15, 16] tendo a seguinte forma:

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C \quad (1)$$

Na forma integrada tem-se:

$$\log\left(\frac{C_0}{C}\right) = \frac{k}{2,303} \cdot t = \frac{t}{D_T} \quad (2)$$

onde:

C_0 = concentração inicial de vitamina C;

C = concentração de vitamina C após um tempo "t";

k = constante de velocidade da reação de primeira ordem;

D_T = tempo de redução decimal, ou seja, o tempo necessário para reduzir a concentração de vitamina C a um décimo do valor inicial, a uma determinada temperatura T .

A variação de D em função da temperatura ocorre de forma semelhante a eq. (1) e pode ser representada pela seguinte equação:

$$\frac{D_{T_2}}{D_T(x)} = 10^{\left(\frac{T_1 - T_2}{z(x)}\right)} \quad (3)$$

onde:

$z(x)$ = intervalo de temperatura (°C) que ocasiona uma variação de 10 vezes no valor de D_T em função do conteúdo de umidade do produto.

$D_{T_r}(x)$ = tempo de redução decimal em função do conteúdo de umidade do produto, numa determinada temperatura de referência (T_r).

Combinando-se a equação (2) e (3) obtém-se:

$$\log\left(\frac{C_0}{C}\right) = \frac{t}{D_{T_2}} = \frac{t}{D_{T_r}(x)} 10^{\left(\frac{T_2 - T_r}{z(x)}\right)} \quad (4)$$

A equação (4) pode ser utilizada para determinação da concentração final de vitamina C, para uma determinada temperatura T_2 , considerando uma temperatura de referência T_r , e após um tempo "t" onde D_T e "z" são dados em função do conteúdo de umidade do produto.

O objetivo deste trabalho foi determinar a cinética de degradação de vitamina C da ameixa desidratada, simulando as temperaturas utilizadas no processo de secagem, bem como o conteúdo de umidade da amostra, com o auxílio da equação de Bigelow.

2 - MATERIAL E MÉTODOS

2.1 - Material

Ameixas da variedade Angeleno em estágio de maturação completa e polpa firme foram adquiridas no mercado local (São José do Rio Preto - SP). Os frutos fora do padrão de maturação, bem como os que apresentavam manchas, injúrias mecânicas e doenças foram descartados. As amostras com casca e sem caroço foram cortadas e congeladas a -18°C por aproximadamente 48 horas e submetidas ao processo de liofilização com o auxílio do equipamento Heto FD3.

2.2 - Métodos

As amostras liofilizadas foram acondicionadas em dessecadores contendo soluções salinas saturadas de NaOH, LiCl, $KC_2H_3O_2$, $MgCl_2$, $Mg(NO_3)_2$ a 4°C até atingirem a umidade relativa de equilíbrio (aproximadamente 24 horas), que variaram de 11 a 60% [10]. Posteriormente os dessecadores foram mantidos em incubadora para B.O.D. (modelo MA-415) a 40, 50 e 60°C e em estufas com convecção forçada de ar (Marconi Equipamentos para Laboratório Ltda) a 70 e 80°C, levando um tempo de aproximadamente 1 hora para alcançar a temperatura desejada para o estudo, o qual foi determinado baseado em estudos preliminares de transferência de calor. A B.O.D. e a estufa utilizadas neste processo possuem de fabricação um controlador e um monitor de temperatura. Testes preliminares para a aferição da temperatura foram utilizados com o auxílio de sensores (termopares) calibrados.

A umidade das amostras foi determinada em estufa a vácuo a 60°C por 48 horas [3], sendo que as amostras atingiram umidades de 0,05; 0,11; 0,18; 0,38 e 1,40g água/g sólido seco.

A determinação de vitamina C foi realizada utilizando o método padrão da AOAC [2], modificado por BENASSI

& ANTUNES [5]. As determinações foram realizadas em duplicata, utilizando amostras de aproximadamente 5 gramas, retiradas em períodos de 12 horas ao longo de 5 dias. As amostras foram homogeneizadas com 50g de solução de extração (ácido oxálico 2%) utilizando-se um Mixer – MR 400 (Marca Braun). Uma alíquota de 20g do extrato foi tomada e diluída com a mesma solução extratora para 50mL em balão volumétrico. Uma alíquota de 10mL dessa solução foi titulada com solução padronizada de 2,6-diclorofenolindofenol 0,01%. O ponto de viragem foi detectado visualmente.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor inicial de vitamina C nas ameixas liofilizadas foi de $31,2 \pm 1,5$ mg vitC/100g de amostra seca, caracterizando o produto como uma boa fonte desta vitamina, uma vez que no Brasil a ingestão diária recomendada (IDR) para adultos é de 60mg [6].

Na *Figura 1* tem-se a variação da concentração relativa de vitamina C em função do tempo, nas amostras com teor de umidade de 0,38g água/g sólido seco em diferentes temperaturas. A temperatura do processo não teve grande variação durante a determinação de vitamina C, com uma variação aproximada de $\pm 1^\circ\text{C}$.

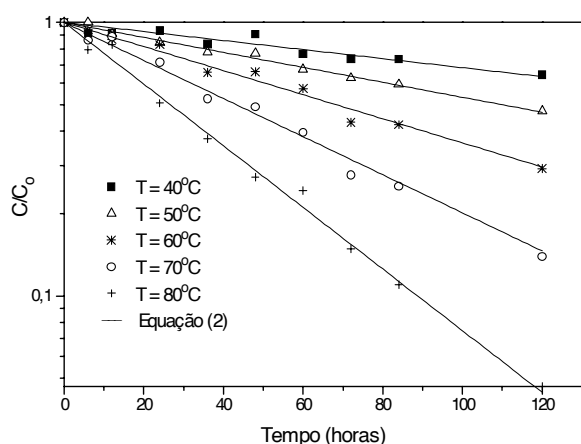


FIGURA 1. Degradação de vitamina C da ameixa com teor de umidade de 0,38g água/g sólido seco em função do tempo de armazenagem a diferentes temperaturas.

Observa-se que o aumento da temperatura ocasionou uma perda mais acentuada de vitamina C, estando de acordo com diversos trabalhos relatados anteriormente. Para as amostras com os demais teores de umidade foi observado um efeito similar.

Os dados experimentais foram ajustados de acordo com a equação (2) para a determinação dos valores do tempo de redução decimal (D_T), apresentando coeficientes de determinação (r^2) acima de 0,99. A *Tabela 1* mostra os valores calculados de D_T para as diferentes temperaturas e teores de umidade.

Observa-se que, além dos tempos de redução decimal terem sido maiores, ou seja, menor degradação de vitamina C, em temperaturas mais baixas numa mes-

ma umidade, para cada temperatura os valores de D_T apresentaram um comportamento diferenciado em função da umidade (*Figura 2*).

TABELA 1. Variação do tempo de redução decimal de vitamina C (D_T) em função da temperatura e teor de umidade em base seca (X).

T (°C)	D_T (h)				
	X = 0,05	X = 0,11	X = 0,18	X = 0,38	X = 1,40
40	1.672	1.255	1.019	605	300
50	714	575	501	366	221
60	275	260	249	227	169
70	110	120	129	144	132
80	47	57	68	89	100

Realizou-se, então, um ajuste relacionando D_T em função da umidade (X = 0,05 a 1,40 base seca) e as equações obtidas estão descritas a seguir:

$$D_{40^\circ\text{C}} = 1599,5(\pm 162,2) - 2792,4(\pm 776,1)X + 1372,2(\pm 535,8)X^2 \quad r^2 = 0,92 \quad (5)$$

$$D_{50^\circ\text{C}} = 737,6(\pm 41,1) - 1278,9(\pm 238,4)X + 650,4(\pm 155,6)X^2 \quad r^2 = 0,97 \quad (6)$$

$$D_{60^\circ\text{C}} = 279,7(\pm 3,6) - 166,9(\pm 20,7)X + 62,6(\pm 13,5)X^2 \quad r^2 = 0,99 \quad (7)$$

$$D_{70^\circ\text{C}} = 105,4(\pm 2,1) + 135,4(\pm 12,5)X - 83,0(\pm 8,2)X^2 \quad r^2 = 0,98 \quad (8)$$

$$D_{80^\circ\text{C}} = 39,8(\pm 1,6) + 164,4(\pm 9,5)X - 86,8(\pm 6,2)X^2 \quad r^2 = 0,99 \quad (9)$$

Para as temperaturas de 40, 50 e 60°C , de acordo com as equações, D_T apresenta valores de mínimo nos conteúdos de umidade de X=1,02; X=0,98 e X=1,33, respectivamente. Já para 70 e 80°C , D_T apresenta valores de máximo em X=0,81 e X=0,95, respectivamente (*Figura 2*).

Além disso, quanto mais baixa a temperatura maior a influência da umidade sobre D_T , p.ex. a 40°C e X=1,4 seriam necessárias aproximadamente 300 horas para reduzir a concentração de vitamina C a um décimo de seu valor inicial, contra 1.672 horas a X=0,05, ou seja, quase 6 vezes mais tempo. Uma possível explicação é que, quanto menor a umidade do produto maior a sua viscosidade e conseqüentemente menor mobilidade molecular e de oxigênio, diminuindo as taxas de reação [11].

Para 70 e 80°C , a influência da umidade sobre D_T foi menos pronunciada, pois nestes níveis de temperatura, tanto a degradação térmica quanto o efeito da viscosidade são importantes na cinética de degradação da vitamina C. FRÍAS et al. [9] analisaram a degradação térmica de vitamina C para um modelo alimentar, utilizando uma temperatura de referência de 140°C e também obtiveram uma dependência quadrática do conteúdo de umidade com o tempo de redução decimal (D_T). Os autores encontraram um valor mínimo de D_T igual a 136 minutos para X = 0,80 g/g (base seca). Além disso,

para a temperatura de 75°C e teor de umidade de 0,37 g/g (base seca), o tempo de redução decimal foi de 192 horas, valor este um pouco acima da faixa de valores obtida para a ameixa desidratada (Tabela 1), nas temperaturas de 70 e 80°C ($X = 0,38$).

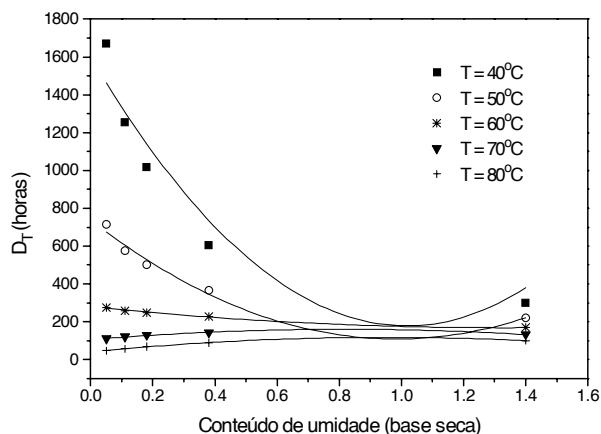


FIGURA 2. Influência do teor de umidade no tempo de redução decimal (D_T) de vitamina C da ameixa a diferentes temperaturas do ar de secagem.

A partir da equação (3), considerando-se como temperatura de referência $T_r = 80^\circ\text{C}$ (se encontra entre a faixa de temperatura máxima utilizada no processo de secagem de frutas), determinaram-se os valores de z para os diferentes conteúdos de umidade da ameixa desidratada (Tabela 2).

TABELA 2. Influência do conteúdo de umidade em base seca no valor de “ z ” e coeficientes de determinação (r^2).

X (g água/g sol. seco)	z ($^\circ\text{C}$)	r^2
0,05	26	0,99
0,11	30	0,99
0,18	34	0,99
0,38	48	0,99
1,40	84	0,98

Os valores de z apresentaram uma correlação linear com a umidade, para a faixa de temperatura de secagem entre 40 a 80°C, de acordo com a equação abaixo:

$$z = 26,5(\pm 2,2) + 42,3(\pm 3,4)X \quad (n = 5; r^2 = 0,98; p < 0,01) \quad (10)$$

onde: n = número total de amostras; r^2 = coeficiente de determinação; p = índice de significância do modelo.

Pelos resultados da Tabela 2 e a equação (10) a utilização de temperaturas mais elevadas no início de um processo de secagem, onde a umidade é alta, terá pequena influência no valor de D_T , ou seja, pouca influência sobre a degradação da vitamina C em comparação com baixas temperaturas. Conforme a umidade do pro-

duto vai diminuindo ao longo do processo, o valor de z diminui e a degradação da vitamina torna-se mais dependente da temperatura.

Durante o estudo da degradação térmica de vitamina C em um modelo alimentar, FRIAS et al. [9] também obtiveram um aumento linear do valor de z com o teor de umidade deste produto. Os valores experimentais deste parâmetro foram obtidos na faixa de 26 a 32°C para teores de umidade entre 0,17-1,35g/g em base seca.

ALVARADO & VITERI [1] estudaram a degradação de vitamina C no processo de pasteurização de frutas cítricas entre 20 e 92°C, e obtiveram um modelo de reação de primeira ordem, com valores dos parâmetros z e $D_{T=75^\circ\text{C}}$ na faixa de 35-47°C e 13-21h, respectivamente. Para o caso da cinética de degradação do ácido ascórbico na pasteurização de suco de laranja, JOHNSON, BRADDOCK, CHEN [12] encontraram valores de z entre 19 e 25°C e $D_{T=75^\circ\text{C}}$ iguais a 174-402h.

Comparando-se os dados de D e z obtidos neste trabalho com os da literatura, observa-se que, apesar de se tratar de produtos diferentes, os valores estão na mesma faixa, ou seja, a degradação da vitamina C tem um comportamento semelhante em função da temperatura e da umidade.

Com a equação de Bigelow (eq. 4) e as equações que relacionam D_T com a umidade X (eqs. 5 a 9); valores de “ z ” com X (eq. 10), pode-se prever qual será a concentração de vitamina C ao longo de qualquer processo de secagem de ameixa, desde que se conheça a sua cinética, ou seja, como a umidade varia em função do tempo $X(t)$, sendo que esta cinética depende do tipo de secador, da velocidade e da temperatura do ar de secagem, etc. Através dessas modelagens pode-se dimensionar um sistema onde a qualidade do produto em termos de preservação de vitamina C seja maximizada.

4 - CONCLUSÕES

- A equação de Bigelow pode ser aplicada para prever a degradação de vitamina C em ameixas desidratadas e submetidas a diferentes condições de temperatura e umidade relativa.
- O parâmetro D_T apresentou uma dependência quadrática com o conteúdo de umidade das ameixas, enquanto que o valor “ z ” variou linearmente com o aumento desse teor de umidade.
- A partir da modelagem realizada com a equação de Bigelow, e conhecendo-se a cinética de secagem da ameixa, pode-se dimensionar um sistema onde a preservação de vitamina C deste produto seja o mais alto possível.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ALVARADO, J.D.; VITERI, N.P. Efecto de la temperatura sobre la degradacion aeróbica de vitamina C em jugos de frutas cítricas. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, v. 39, n. 4, p. 601-612, 1989.

- [2] AOAC **Official methods of analysis**. Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C., p. 844-845, 1984.
- [3] AOAC **Official methods of analysis**. Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C., 1990.
- [4] BANGA, J.R.; SINGH, R.P. Optimization of air drying of foods. **Journal of Food Engineering**, v. 23, p. 189-221, 1994.
- [5] BENASSI, M.T.; ANTUNES, A.J. A comparison of metaphosphoric and oxalic acids as extractant solutions for the determination of vitamin C in selected vegetables. **Arquivos de Biologia e Tecnologia**, v. 31, p. 507-513, 1988.
- [6] BRASIL. Portaria SVS/MS nº 33, de 13 de janeiro de 1998. **Tabelas de Ingestão Diária Recomendada (IDR)**. Diário Oficial da União de 16 de janeiro de 1998.
- [7] FRANZEN, K.; SING, R.K.; OKOS, M.R. Kinetics of nonenzymatic browning in dried skim milk. **Journal of Food Engineering**, v. 11, p. 445-465, 1990.
- [8] FRÍAS, J.M.; OLIVEIRA, J.C. Kinetic models of ascorbic acid thermal degradation during hot air drying of maltodextrin solutions. **Journal of Food Engineering**, v. 47, p. 255-262, 2001.
- [9] FRÍAS, J.M.; OLIVEIRA, J.C.; CUNHA, L.M.; OLIVEIRA, F.A. Application of D-optimal design for determination of the influence of water content on the thermal degradation kinetics of ascorbic acid at low water contents. **Journal of Food Engineering**, v. 38, p. 69-85, 1998.
- [10] HENDRICKX, M.; SARAIVA, J.; LYSSENS, J.; OLIVEIRA, J.; TOBACK, P. The influence of water activity on thermal stability of horseradish peroxidase. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 27, p. 33-40, 1992.
- [11] JAYARAMAN, K.S.; DAS GUPTA, D.K. Dehydration of fruits and vegetables - recent developments in principles and techniques. **Drying Technology**, v. 10, p. 1-50, 1992.
- [12] JOHNSON, J.R.; BRADDOCK, R.J.; CHEN, C.S. Kinetics of ascorbic acid loss and nonenzymatic browning in orange juice serum: experimental rate constants. **Journal of Food Science**, v. 60, p. 502-505, 1995.
- [13] KAJIYAMA, T. **Simulação, avaliação e otimização energética e de qualidade do produto em secadores de leite deslizante**. 1998, 179 p. Tese (Doutorado), FEA, UNICAMP.
- [14] LEE, S.H.; LABUZA, T.P. Destruction of ascorbic acid as a function of water activity. **Journal of Food Science**, v. 40, p. 370-373, 1975.
- [15] LEE, S.H.; PYUN, Y.R. Optimization of operating conditions in tunnel drying of food. **Drying Technology**, v. 11, n. 5, p. 1025-1052, 1993.
- [16] MISHKIN, M.; SAGUY, I.; KAREL, M. A dynamic test for kinetic models of chemical changes during processing: ascorbic acid degradation in dehydration of potatoes. **Journal of Food Science**, v. 49, p. 1267-1274, 1984.
- [17] PRADO, M.E.T.; CHANDRA, P.K.; BICALHO, U.O. Desenvolvimento de um modelo matemático para estimar a degradação de vitamina C durante o armazenamento de alimentos de umidade intermediária. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 15, n. 2, p. 138-143, 1995.
- [18] SEDAS, V.T.P.; KUBIAK, K.N.W.; ALVARADO, M.A.G. Ascorbic acid loss and sensory changes in intermediate moisture pineapple during storage at 30-40°C. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 29, p. 551-557, 1994.
- [19] YAMASHITA, F.; BENASSI, M.T.; KIECKBUSCH, T.G. Effect of modified atmosphere packaging on kinetics of vitamin C degradation in mangos. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 2, p. 127-130, 1999.
- [20] ZANONI, B., PERI, C., NANI, R. & LAVELLI, V. Oxidative heat damage of tomato halves as affected by drying. **Food Research International**, v. 31, n. 5, p. 395-401, 1999.

6 - AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP (processo nº 98/12283-5) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq (processo nº 300873/92-1) pelo apoio financeiro, e ao professor Dr. Fábio Yamashita do Departamento de Tecnologia de Alimentos e Medicamentos da Universidade Estadual de Londrina (UEL) pelas discussões e sugestões fornecidas durante a realização deste trabalho.