



CNEN/SP

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

# APLICAÇÃO DA VISCOSIMETRIA NA DETECÇÃO DE ESPECIARIAS IRRADIADAS

**WALTER MENEZES SANTOS**

Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear.

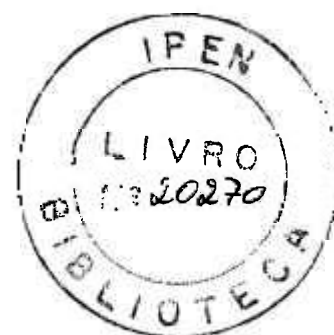
Orientador:  
Dra. Nélida Lúcia Del Mastro

São Paulo  
1994

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**APLICAÇÃO DA VISCOSIMETRIA NA DETECÇÃO  
DE ESPECIARIAS IRRADIADAS**

**WALTER MENEZES SANTOS**



Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para a obtenção do grau de  
Mestre em Tecnologia Nuclear.

Orientadora: **Dra. Nélida Lúcia Del Mastro**

São Paulo  
1994

" in memoriam" de meu pai,  
à minha mãe e irmãos.

## DEDICO ESTE TRABALHO

Ao Dr. **HOMERO CAVALCANTE MELO**, chefe do Departamento de Física Médica do Real Hospital Português de Pernambuco cujo exemplo de simplicidade e brilhantismo profissional se constitui em grande lição de amor ao trabalho, à pesquisa e ao estímulo dos que com ele e sua esposa D. **TEREZA CRISTINA** têm o privilégio do convívio.

Ao Dr. **IVO CARLOS ROESLER** médico radioterapeuta do Instituto de Radio e Supervoltagem "Dr. Ivo Carlos Roesler", pela gentil atenção e o caráter do profissionalismo exemplar que foi a sua vida, e que hoje, mesmo já havendo nos deixado, é uma presença viva e grata em nossas lembranças.

Ao Dr. **EUGÊNIO ROBERTO CECATTI** físico do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD) , tão prematuramente levado desta vida, pela amizade e a confiança que tornaram possível esta minha jornada.

Ao Dr. **JOEL FRANCISCO GONÇALVES** físico do Instituto Nacional do Câncer (INCa), pela amizade e o estímulo constantes.

Ao **ENOCLES MELO DE OLIVEIRA**, pesquisador do laboratório de contador de corpo inteiro do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), pela inestimável colaboração e dedicado companheirismo.

À minha esposa **MARIA DE LOURDES** e a minha filha **KARINE** pelos momentos que o trabalho e o estudo nos privaram da alegria do convívio.

Aos meus pais, **OSCAR DOS SANTOS** e **MARINA MENEZES SANTOS**, meus irmãos, e meu tio **FRANCISCO DOS SANTOS** (in memoriam), pelos momentos de compreensão, amor e carinho dedicados à minha formação.

## **AGRADECIMENTOS**

À Dra. **NÉLIDA LÚCIA DEL MASTRO** pela confiança, apoio e orientação;

À Dra. **LINDA V. E. CALDAS** pela orientação inicial e oportunidade oferecidas;

À Dra. **LÉTICIA L. CAMPOS** pelos momentos de discussões, incentivo e dedicada atenção;

À minha irmã Prof. Dra. **MARINA MENEZES SANTOS FILHA** pelos momentos de aconselhamento;

Ao Departamento de Física Médica do Instituto Nacional do Câncer na pessoa do Dr. **PEDRO PAULO PEREIRA JÚNIOR** pelo relevante papel exercido em minha formação profissional;

Ao Dr. **ARIVALDO DA SILVA NASCIMENTO** pelos momentos de colaboração, amizade e estímulos;

Às M.Sc. **OLÍVIA K. KIKUCHI** e **ANNA LUCIA VILLAVICENCIO** e a **EDUARDO A. R. BERTI** pesquisadores (IPEN) pela colaboração e atenção dispensadas;

Às M.Sc. **DULCILA MARIA BERNARDES LESSA**, **MARCIA PIRES DE CAMPOS**, **FELICIA DEL GALLO ROCHA** e **MARIA DO SOCORRO NOGUEIRA**, pela amizade e colaboração durante o transcorrer deste trabalho;

Ao CNPq pelo apoio financeiro;

Ao governo do Estado de Sergipe que permitiu através da minha liberação a realização deste trabalho;

Ao IPEN, na pessoa do Superintendente, Dr. **SPERO PENHA MORATO**;

Aos colegas e a todos que direta ou indiretamente auxiliaram na execução deste projeto.

***'Todo trabalho deve ser  
analisado com respeito,  
crítica e sugestões'.***

(Comentários de aula, 1982)

**Prof. Dr. Eugênio Roberto Cecatti.**

# APLICAÇÃO DA VISCOSIMETRIA NA DETECÇÃO DE ESPECIARIAS IRRADIADAS

Walter Menezes Santos

## Resumo

Amostras de especiarias foram irradiadas com radiação de  $^{60}\text{Co}$  com doses de até 30 kGy. A medida da viscosidade de suspensões em água alcalinizada e gelificadas pelo calor, foi utilizada para identificar amostras de especiarias irradiadas, usando-se um viscosímetro rotacional controlado por computador. Várias especiarias tais como, pimenta preta, pimenta branca, canela, cardamomo, noz-moscada, alho em pó e mostarda (tamanho de partícula  $\leq 0,50$  mm) mostraram consideráveis mudanças de viscosidade em função da dose de radiação gama. Nas mesmas condições, não houve alterações na viscosidade do orégano, páprica, erva-doce, aipo e papoula. Foram realizados estudos em amostras de duas origens para estimar as variações nas propriedades reológicas naturais. Por outro lado, foi estudada a influência do período de estocagem na detecção do tratamento por irradiação durante um período de 60 ou 90 dias. As diferenças na viscosidade aparente das suspensões permanecem estatisticamente detectáveis entre amostras não irradiadas e irradiadas com doses iguais ou maiores que 10 kGy. Foram estudadas as diferenças entre a relação das viscosidades de amostras não irradiadas e irradiadas em diversas temperaturas. Uma nova abordagem utilizando-se a tensão de cisalhamento na medida da viscosidade ou o índice de consistência aumentou a sensibilidade viscosimétrica, ampliando o fator de diferenciação entre as amostras. Devido às variações reológicas em especiarias de várias origens, não é possível a quantificação da dose de radiação aplicada mas, apenas uma estimativa. Os resultados obtidos apresentam a viscosimetria como um método potencial de detecção de especiarias irradiadas em determinadas circunstâncias. Existe a necessidade da combinação com outros métodos para confirmação do processamento por radiação.

# APPLICATION OF VISCOSIMETRY IN DETECTION OF IRRADIATED SPICES

**Walter Menezes Santos**

## ABSTRACT

In order to identify irradiated spices, the viscosity measurement of their suspensions was employed. Spices were  $^{60}\text{Co}$  irradiated with doses up to 30 kGy, suspended in alkalized water and then heat-gelatinized. Measurements were done by means of a computer-controlled rotational viscometer. Several spices, i.e. white pepper, black pepper, cinnamon, cardamon, nutmeg, garlic powder and mustard (grain size  $\leq 0,50\text{mm}$ ) showed considerable viscosity alterations as a function of gamma radiation doses. In the same conditions, no alteration resulted for oregano, paprika, anis, celery and poppy. Studies were performed with two-origin samples to assess the natural variation of rheological properties. The effect of storage on the detection of the irradiation treatment was evaluated after 60 or 90 day periods. Differences in the suspension apparent viscosity for both untreated and 10 kGy or higher irradiated samples, remained statistically detectable. Differences of viscosity relationship values between unirradiated and irradiated samples were studied at different temperatures. The use of a new approach allowed the increase of sensibility attained by applying the shear stress on viscosity or on the consistence index. In that way, differentiation factors between samples increased. Rheological variations in several spices from varied origins do not permit the quantification of the dose but estimates can be drawn. Results show viscosimetry as a potential method of radiation treatment detection in some circumstances. Combination with other methods will be then required for accurate confirmation of the process.



## SUMÁRIO

	página
<b>CAPÍTULO I</b>	
<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>01</b>
I.1- CONSIDERAÇÕES GERAIS	01
I.2 - OBJETIVO DO TRABALHO	03
<b>CAPÍTULO II</b>	
<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>04</b>
II.1 - IRRADIAÇÃO DE ALIMENTOS	04
II.1.1 - Preservação de Alimentos por Irradiação	04
II.1.2 - Fontes de Radiação Utilizadas e Radioatividade Induzida	07
II.2 - ESPECIARIAS E CONDIMENTOS	08
II.2.1 - Características Gerais	08
II.2.2 - Capacidade de Intumescimento das Especiarias	09
II.3 - PROCESSAMENTO DAS ESPECIARIAS POR IRRADIAÇÃO	11
II.3.1 - Contaminação Microbiológica das Especiarias	11
II.3.2 - Descontaminação Microbiológica das Especiarias e Doses de Radiação Empregadas no Processamento	13
II.4 - REGULAMENTAÇÃO E CONTROLE DOS ALIMENTOS E ESPECIARIAS IRRADIADAS	13
II.5 - DESCRIÇÃO DO MÉTODO DA VISCOSIMETRIA	21
II.5.1 - Conceitos Básicos	21
II.5.2 - Sistema de Medida da Viscosidade	24
II.5.3 - Viscosimetria de Especiarias em Suspensão Aquosa	24

	página
CAPÍTULO III	
MATERIAIS E MÉTODOS	26
III.1 - AMOSTRA DE ESPECIARIAS	26
III.2 - IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS	26
III.3 - PREPARAÇÃO DAS SUSPENSÕES DE ESPECIARIAS	27
III.4 - MEDIDA DA VISCOSIDADE	28
CAPÍTULO IV	
RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
IV.1 - UTILIZAÇÃO DA TENSÃO DE CISALHAMENTO NA MEDIDA DA VISCOSIDADE	30
IV.1.1 - Reogramas de Suspensões de Pimenta Branca	30
IV.2 - ESTABELECIMENTO DE CONDIÇÕES PADRÕES PARA A APLICAÇÃO DA TÉCNICA DA VISCOSIMETRIA	36
IV.3 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA GELIFICAÇÃO DAS SUSPENSÕES DE ESPECIARIAS	36
IV.4 - ALCALINIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES E TEMPO DE INTUMESCIMENTO DAS AMOSTRAS DE ESPECIARIAS	38
IV.5 - VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE DAS SUSPENSÕES EM FUNÇÃO DA DOSE DE RADIAÇÃO APLICADA ÀS ESPECIARIAS	40
IV.6 - ESTUDO DAS VARIAÇÕES REOLÓGICAS NATURAIS EM ESPECIARIAS DE DIFERENTES ORIGENS	46
IV.7 - VISCOSIDADE DAS SUSPENSÕES DE ESPECIARIAS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ESTOCAGEM	49
IV.8 - RESPOSTA VISCOSIMÉTRICA DAS SUSPENSÕES DE ESPECIARIAS IRRADIADAS COM O TIPO DE RADIAÇÃO	53

	<b>página</b>
IV.9 - ESTUDO VISCOSIMÉTRICO DAS SUSPENSÕES DE ESPECIARIAS EM DIFERENTES TEMPERATURAS	54
CAPÍTULO V	
CONCLUSÕES	57
CAPÍTULO VI	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
ANEXO	66

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

#### I.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

As especiarias são utilizadas universalmente para dar sabor aos produtos alimentícios, excitando o apetite e, em certo grau, estimulando a atividade do trato digestivo. Muitas delas apresentam propriedades bactericidas ou bacteriostáticas. Estas propriedades e particularmente aquela de adicionar palatabilidade aos alimentos fez com que elas fossem muito procuradas e ocasionalmente muito valiosas<sup>(1, 2, 3, 4)</sup>. A pimenta, por exemplo, foi utilizada como moeda na antiga Grécia e, posteriormente, Roma, permanecendo assim por 1500 anos ou mais. Durante a idade média, os grãos de pimenta valiam seu peso em ouro. As especiarias são comumente utilizadas em quase todas as categorias da indústria de gêneros alimentícios, encontrando-se entre as mais procuradas mercadorias de comércio internacional<sup>(5, 6, 7)</sup>.

Por fatores inerentes à sua produção, elas apresentam-se usualmente contaminadas com bactérias, fungos, insetos ou partes de insetos<sup>(8, 9)</sup>. Alguns métodos podem ser usados para descontaminá-las, com o propósito de satisfazer tanto as regulamentações de saúde como o padrão de qualidade dos países importadores<sup>(10, 11, 12)</sup>. O método mais utilizado para a sua descontaminação foi até recentemente a fumigação com gases germicidas como óxido de etileno. Este método foi muito utilizado na esterilização de produtos médicos nas últimas duas décadas. Contudo, a descoberta do efeito tóxico e carcinogênico desses gases limitou seu uso, forçando as indústrias de alimentos a encontrarem métodos alternativos de esterilização ou desinfestação<sup>(12, 13, 14)</sup>.

A partir da década de 80, as firmas internacionais de especiarias reconheceram a técnica de irradiação como o meio mais efetivo e inócuo para controlar a infestação por insetos e a contaminação microbiológica. Desde então, devido a proibição e restrição ao uso de fumigantes químicos na maioria dos países importadores, o interesse de produtores e distribuidores na aplicação da técnica de irradiação tem aumentado consideravelmente<sup>(15)</sup>.

As primeiras pesquisas utilizando a irradiação para descontaminação de especiarias foram realizadas há mais de 30 anos<sup>(13, 16)</sup>. Desde então, um grande

número de dados foi gerado mostrando que a irradiação é um processo eficaz para destruir organismos contaminantes. Além disso, não provoca mudanças significativas em seu conteúdo de óleos voláteis e na quantidade de outros constituintes químicos quando processadas com as doses de radiação permitidas para aplicação comercial<sup>(12,14,17,18,19,20,21)</sup>. Por outro lado, observa-se que o poder de condimentação não é comumente influenciado a um nível que afete a aplicabilidade da técnica de irradiação na indústria alimentícia<sup>(19, 22, 23)</sup>.

Diversos países, inclusive o Brasil, permitem a irradiação de especiarias com raios gama do  $^{60}\text{Co}$  e dose média de 10 kGy<sup>(21, 24)</sup>.

Métodos de identificação de alimentos irradiados são importantes para determinar se um alimento rotulado como irradiado foi realmente processado por radiação ionizante e também para verificar se um alimento não rotulado foi irradiado, e estimar, de preferência, a dose utilizada no processamento<sup>(25, 26, 27, 28)</sup>.

Para aplicações comerciais, a irradiação de alimentos requer infraestrutura apropriada que leve em consideração o volume a ser processado, os sistemas de distribuição e as regulamentações específicas. Por outro lado, para poder desenvolver o comércio internacional de produtos alimentícios irradiados é necessário harmonizar as diversas legislações. Assim, a aplicação de métodos que identifiquem especiarias irradiadas e que determinem qual a dose de radiação empregada são úteis como uma ferramenta resolutive, considerando que muitos países ainda não comercializam e nem permitem a irradiação de especiarias<sup>(27,29,30,31,32)</sup>.

Organismos internacionais têm recomendado métodos de detecção para identificar se o alimento foi irradiado e se o tratamento foi realizado de acordo com as recomendações. A FAO, IAEA e a Comunidade Européia estão patrocinando trabalhos de pesquisas nestas áreas para desenvolver e aperfeiçoar métodos que permitam detectar alimentos irradiados destinados ao comércio internacional<sup>(15)</sup>.

Vários métodos vem sendo descritos e aplicados experimentalmente na detecção de especiarias irradiadas. Dentre eles, a quimioluminescência, a termoluminescência, a ressonância paramagnética eletrônica (R.P.E.) e a viscosimetria, poderiam ser apropriados<sup>(15, 21, 25, 26, 27, 33, 34)</sup>.

As mudanças na viscosidade de suspensões de especiarias submetidas a processamento por radiação dependem das mudanças químicas e físicas sofridas pelos seus constituintes<sup>(25, 27, 35, 36)</sup>.

O principal interesse da aplicação do método da viscosimetria na identificação de especiarias irradiadas reside em que os valores de viscosidade seriam estáveis na armazenagem, contanto que as amostras sejam mantidas sob condições de baixa umidade. Por outro lado, o método é rápido, simples e requer

um mínimo de equipamento. Contudo, os resultados dependem do método de preparação das amostras, o que exige uma rigorosa padronização<sup>(21)</sup>. No Brasil, pesquisas sobre detecção de especiarias irradiadas utilizando o método da viscosimetria não foram anteriormente desenvolvidas.

## **I.2 - OBJETIVO DO TRABALHO**

O objetivo do presente trabalho é aplicar técnicas de viscosimetria na identificação de pimenta branca, pimenta preta, cardamomo, mostarda, canela, alho em pó, noz-moscada, orégano, páprica, erva-doce, aipo e papoula, irradiadas. Para isso, é necessário previamente padronizar as condições experimentais, para a aplicação do método.

## **CAPÍTULO II**

### **REVISÃO DA LITERATURA**

#### **II.1 - IRRADIAÇÃO DE ALIMENTOS**

##### **II.1.1 - Preservação de Alimentos por Irradiação**

A necessidade em preservar alimentos tem resultado no desenvolvimento de uma variedade de técnicas, uma vez que 30 a 40 % das colheitas são perdidas antes de chegar ao consumidor<sup>(37)</sup>.

A radiação ionizante pode preservar alimentos inibindo ou destruindo bactérias e microorganismos, de forma rápida e segura, com aumento desprezível da temperatura, sem deixar resíduos tóxicos e de custo comparável a processos alternativos de tratamento<sup>(38)</sup>.

A radiação produz moléculas excitadas, íons, radicais livres e novos compostos estáveis que alteram particularmente as macromoléculas de parasitas e microorganismos. Dessa forma, exposição à radiação ionizante destrói o microorganismo contaminante ou reduz o seu metabolismo ou razão reprodutiva. O alimento não se torna radioativo, e com as doses de radiação recomendadas existe uma perda menor de vitaminas e componentes essenciais, do que nos processos tradicionais, como tratamento pelo calor, acidificação etc., sem mudança significativa no sabor ou no valor nutricional<sup>(8, 39)</sup>.

O processamento do alimento com radiação ionizante é empregado no tratamento quarentenário para evitar pragas e preservar o alimento da destruição por microorganismos que normalmente causam a sua deterioração. Torna os alimentos seguros pela destruição de parasitas e microorganismos que provocam doenças como triquinose e salmonelose, prolonga o tempo de prateleira pelo retardo do processo de amadurecimento minimizando as perdas, inibe a germinação de bulbos e tubérculos como alho, batata e cebola. Assim, o processo aumenta a qualidade higiênica do alimento e contribui para a redução da incidência de doenças transmitidas nos alimentos<sup>(7, 26, 40, 41, 42, 43, 44)</sup>.

O Comitê de Especialistas na Salubridade de Alimentos Irradiados da FAO

(Organização para Agricultura e Alimentação das Nações Unidas), AIEA (Agência Internacional de Energia Atômica) e WHO (Organização Mundial de Saúde) concluiu, após demorados estudos, que "a irradiação de produtos alimentícios com uma dose média de 10 kGy não apresenta risco toxicológico e não introduz problemas nutricionais ou microbiológicos"<sup>(13, 26, 45, 46)</sup>.

Atualmente existem normas de irradiação de alimentos em aproximadamente 40 países, para mais de 50 tipos diferentes de alimentos incluindo especiarias, vegetais desidratados, grãos, farináceos, frutas, vegetais, legumes, carnes, frutos do mar, peixes, aves e patas de rã. No Brasil, as normas foram aprovadas em 1985 pela Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Alimentos (DINAL). Em alguns países tais como o Reino Unido, República Federal da Alemanha, Suécia e Austrália, a irradiação, comercialização ou importação de alimentos irradiados não eram permitidos até recentemente<sup>(24, 26)</sup>. Na Alemanha, por exemplo, hoje são permitidos produtos legalmente processados por radiação provenientes de outro país membro da Comunidade Européia.

Os processos de radiação comumente empregados, podem ser classificados em<sup>(39,40,47)</sup>.

**Radapertização** - consiste na aplicação aos alimentos de doses de radiação ionizante suficientes para reduzir o número ou a atividade - ou ambos, às vezes - dos organismos viáveis em uma média tal que, ao acaso, possam ser detectados poucos microorganismos nos alimentos tratados por qualquer dos métodos geralmente admitidos (exceção feita aos vírus). Sempre que não houver contaminação posterior ao tratamento, não deve ser perceptível, com os métodos atualmente aplicáveis, decomposição nem toxidade microbiana alguma, independentemente do tempo e das condições de armazenamento. O intervalo de dose utilizada é de aproximadamente 10 a 50 kGy.

**Radicação** - tratamento do alimento com uma dose de radiação ionizante suficiente para reduzir o número de bactérias patogênicas viáveis não formadoras de esporos a um nível não detectável por qualquer método de identificação bacteriológico e que pode ser aplicado contra parasitas. O intervalo de dose empregado é de 0.1 a 8 kGy.

**Radurização** - aplicação ao alimento de dose de radiação ionizante suficiente para aumentar sua conservabilidade ocasionando uma substancial redução no número de microorganismos viáveis que originam sua decomposição. O intervalo de dose utilizada encontra-se aproximadamente entre 0.4 a 10 kGy.



Na Tabela 1 estão especificados alguns produtos alimentícios de acordo com as doses necessárias às diversas modalidades de processamento.

Tabela 1 - Aplicação da radiação ionizante no processamento de alimentos<sup>(26)</sup>.

<b>Objetivo</b>	<b>Intervalo de Dose (kGy)</b>
Inibição da germinação, (batata, cebola, alho, etc.)	0,01 - 0,15
Retardo do amadurecimento, (frutas e vegetais)	0,01 - 1,0
Desinfestação, (grãos, cereais, frutas frescas e secas, peixes secos)	0,2 - 1,0
Controle de parasitas, (fígado, carnes, peixes)	0,1 - 1,0
Controle de microorganismos patogênicos, (aves, carnes, mariscos)	2,0 - 8,0
Redução de microorganismos causadores da decomposição, (carnes, peixes, frutas, vegetais, especiarias, etc.)	0,4 - 10,0
Esterilização comercial para armazenagem segura	10,0 - 50,0
Melhorar propriedades tecnológicas, (aumentar a produção de suco de frutas, reduzir o tempo de cozimento para vegetais desidratados)	1,0 - 10,0

## II.1.2 - Fontes de Radiação Utilizadas e Radioatividade Induzida

Radiação-X, gama e feixes de elétrons são empregados na irradiação de alimentos. As propriedades físicas e o alto poder de penetração da radiação ionizante permitem, quando necessário, que os alimentos sejam processados diretamente na embalagem destinada ao consumidor<sup>(48)</sup>.

Certos tipos de radiação de alta energia poderiam induzir radioatividade no alimento por reações nucleares. A possibilidade de indução de radioatividade depende das propriedades da matéria irradiada e da energia da radiação empregada. Se a energia da radiação é suficientemente alta, vários dos elementos contidos no alimento podem tornar-se radioativos. Por exemplo, o limiar de energia para induzir radioatividade no alimento por feixes de elétrons através da formação de bremsstrahlung é 10.5 MeV. Por estas razões as fontes de radiação ionizante que são selecionadas para o processamento de alimentos são aquelas nas quais não é possível a indução de radioatividade<sup>(8, 39)</sup>.

Fundamentada em estudos experimentais e estimativas teóricas a Comissão de Especialistas em Irradiação de Alimentos da FAO/IAEA/WHO limitou as fontes de radiação a serem utilizadas na irradiação de alimentos a três principais tipos<sup>(8, 39, 47, 49)</sup>:

- Raios gama dos radionuclídeos  $^{60}\text{Co}$  ou  $^{137}\text{Cs}$  com energia média de 1,25 MeV e 0,66 MeV, respectivamente.
- Raios-X ou Bremsstrahlung de aceleradores de energia igual a 5 MeV.
- Feixes de elétrons de aceleradores com energia até 10 MeV.

Quando o alimento é processado utilizando-se estas fontes de radiação, nenhuma radioatividade mensurável é produzida. Existe uma considerável margem de segurança entre estas energias aprovadas e aquelas capazes de induzir radioatividade mensurável<sup>(50)</sup>. Por outro lado, apenas os dois primeiros tipos de radiação acima citados podem ser utilizados na irradiação de produtos relativamente espessos (espessura maior do que 7cm) em consequência do seu mais alto poder de penetração em relação ao feixe de elétrons. Considerando as diferenças no poder de penetração, os três tipos de irradiação podem ser utilizados no processamento de alimentos<sup>(39, 47, 51)</sup>.

## II.2 - ESPECIARIAS E CONDIMENTOS

### II.2.1 - Características Gerais

Desde a antiguidade, o homem tem feito o possível para modificar a falta de palatabilidade e a insipidez de muitos gêneros alimentícios mediante a adição de especiarias, tornando-os mais agradáveis ao paladar. Além de dar sabor aos produtos alimentícios, as especiarias foram utilizadas em rituais cerimoniais e os correspondentes óleos ou extratos também foram utilizados no embalsamamento de cadáveres. Foram usadas com fins profiláticos e curativos em enfermidades conhecidas e desconhecidas. Os antigos egípcios aplicavam o alho, cebola e rabanete no tratamento de determinadas enfermidades provocadas por "certos vermes". O homem dessa época considerava as especiarias como portadoras de efeitos mágicos e curativos, e os sacerdotes as consideravam como divindades, pois não souberam encontrar argumentos lógicos para explicar seus poderes. A sua utilização foi transmitida pelos egípcios a outros povos<sup>(2, 5)</sup>.

Entende-se por especiarias partes de certas plantas (raízes, rizomas, bulbos, cascas, folhas, talos, flores, frutos e sementes) obtidas geralmente de plantas tropicais. Apresentam-se em estado natural, dissecadas ou após elaboração mecânica que por seu sabor e/ou aroma característico condimentam e dão sabor aos produtos alimentícios para consumo humano. Por outro lado, devido ao seu aroma e qualidades preservativas elas podem ser empregadas com diversos propósitos<sup>(3, 21, 52)</sup>.

As diversas partes das plantas e seus componentes que podem ser utilizados como especiarias de maior interesse para a indústria alimentícia são:

<b>Frutos e sementes:</b>	anís, alcaravia, cardamomo, cominho, coentro, erva-doce, pimentão, pimenta, mostarda, noz-moscada;
<b>Flores e partes florais:</b>	çafrão, cravo;
<b>Folhas e cimo:</b>	manjerição, estragão, louro, manjerona, alecrim, sálvia, alho-porro, tomilho;
<b>Casca:</b>	canela;
<b>Rizomas e raízes:</b>	gingibre, cúrcuma;
<b>Bulbo:</b>	alho, cebola;
<b>Diversas partes das plantas:</b>	aipo, salsa <sup>(2)</sup> .

Os princípios aromáticos característicos que tornam valiosas as especiarias estão contidos em pequenas proporções. Os seus princípios ativos podem ser isolados em forma de óleos essenciais e voláteis, óleos resinas e extratos. Estes são

frequentemente utilizados como condimentos, em substituição às especiarias da qual foram obtidos<sup>(4)</sup>.

Condimento é um termo muito abrangente que é aplicado à ingredientes aromáticos que melhoram o sabor dos produtos alimentícios. Estes incluem, especiarias e outras substâncias de origem vegetal. De um modo geral, podem receber a denominação de condimentos, os aromatizantes naturais, os ácidos das frutas (acético, cítrico, láctico), os azeites, o sal comum, os adoçantes artificiais, os extratos de carne e de levedura, etc., por conterem ingredientes aromáticos ou por excitar o paladar<sup>(2,4)</sup>. As características e nomenclatura de todas as especiarias e condimentos comumente conhecidos têm sido revistas por **PRUTHI (1980)**<sup>(53)</sup>.

Aproximadamente 40% da produção de especiarias é consumida em produtos manufaturados. Os maiores importadores de especiarias são as nações desenvolvidas que possuem uma indústria eficiente de alimentos, que às utilizam em todas as categorias de produtos alimentícios, carnes, peixes, produtos vegetais, produtos de confeitaria e em vários outros gêneros alimentícios. A indústria da carne é a que mais se utiliza das especiarias<sup>(1,4)</sup>.

De um modo geral as especiarias apresentam diversas ações farmacológicas podendo ser utilizadas como sedativos, diuréticos e carminativos, mas a sua principal função é a de saborizar e aromatizar os alimentos despertando e estimulando o apetite<sup>(2,5)</sup>.

## II.2.2 - Capacidade de Intumescimento das Especiarias

Quando em contato com a água as especiarias tornam-se hidratadas. Esta capacidade depende de certos constituintes de alto peso molecular como por exemplo, amido e proteína. Contudo a fixação de água não depende apenas do tipo de especiaria, mas do tamanho e número de grãos e da temperatura. A capacidade de retenção de água é tanto maior quanto menor for o tamanho dos grãos e mais elevada a temperatura a que são submetidas<sup>(2)</sup>.

As mudanças na permeabilidade da membrana celular causadas pela radiação ionizante influenciam esta capacidade de intumescimento. Este efeito pode ser observado pela mudança de viscosidade das especiarias em suspensões<sup>(35,54,55)</sup>.

Na Tabela 2 apresentam-se as concentrações aproximadas de constituintes químicos encontrados em algumas especiarias, extraídos de dados apresentados por **WINTON et al., (1939)**<sup>(56)</sup>.

Tabela 2 - Composição química (%) aproximada (peso seco) de algumas especiarias<sup>(56)</sup>.

Constituinte	Pimenta Branca	Pimenta Preta	Cardamomo	Mostarda	Páprica	Cominho	Noz-Moscada	Canela	Orégano	Erva-doce
Proteína	11,0	12,7	11,2	28,4	15,4	17,9	6,7	3,7	14,3	18,2
Óleo fixo	7,2	7,7	2,2	25,6	9,3	12,9	36,7	1,8	5,6	10,5
Óleo volátil	0,6	1,1	2,0	0,1	0,9	2,2	3,0	1,6	1,7	1,0
Fibra	0,6	11,0	23,3	10,5	15,3	6,5	2,5	30,4	22,1	14,6
Cinza	1,0	3,5	11,2	4,6	6,3	7,8	2,3	4,4	9,7	6,0
Amido	64,9	42,8	21,3	-	20,4	6,0	25,6	19,8	-	4,9
Açúcar	-	-	0,9	-	-	3,8	-	-	-	3,4
Piperina	6,5	6,3	-	-	-	-	-	-	-	-
Outros	8,2	14,9	27,9	30,8	32,4	42,9	23,2	38,3	46,6	41,4

## II.3 - PROCESSAMENTO DAS ESPECIARIAS POR IRRADIAÇÃO

### II.3.1 - Contaminação Microbiológica das Especiarias

As especiarias são contaminadas por numerosos microorganismos tais como, organismos anaeróbicos que provocam deterioração, bactérias formadoras de esporos, bactérias proteolíticas e produtoras de gás, patógenos humanos, assim como fungos, que degradam a sua qualidade higiênica e a dos produtos onde elas são introduzidas (Tabela 3)<sup>(21,22)</sup>. A maior parte da microflora consiste de bactérias aeróbicas formadoras de esporos. Os microorganismos contaminantes são aqueles inerentes ao solo e arredores no qual as especiarias são cultivadas e podem contaminá-las através de poeira, insetos, matérias fecais de pássaros e roedores, e possivelmente da água utilizada em alguns processos para o seu tratamento<sup>(1,10,13,21,57,58,59,60)</sup>.

As principais bactérias formadoras de esporos encontradas nas especiarias foram identificadas como *Bacillus pumilus*, *Bacillus subtilis* e *Bacillus megaterium*. Os fungos contados são aqueles constituídos principalmente dos grupos *Aspergillus*; *Aspergillus restrictus*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus niger* e *Penicillium*<sup>(8,9,58,61)</sup>.

Na indústria de enlatados, as bactérias termofílicas formadoras de esporos encontradas nos ingredientes necessitam da aplicação de um intenso tratamento pelo calor para assegurar a estabilidade microbiológica, o que reduz grandemente o valor nutricional e a palatabilidade dos produtos alimentícios. Por outro lado, bactérias formadoras de esporos entrando no produto juntamente com as especiarias são mais difíceis de serem inativadas pelo subsequente tratamento por aquecimento. Estes fatos explicam o esforço universal das indústrias para descontaminar as especiarias em face à impossibilidade de encontrá-las livres de microorganismos<sup>(1, 12, 21, 57, 62)</sup>.

Tabela 3 - Contaminação de alguns condimentos não processados com bactérias e fungos<sup>(21, 22)</sup>.

Produto	Porcentagem de incidência					
	Contagem/g da placa aeróbica			Contagem/g de fungos		
	≥ 10 <sup>5</sup>	≥ 10 <sup>6</sup>	≥ 10 <sup>7</sup>	≥ 10 <sup>4</sup>	≥ 10 <sup>5</sup>	≥ 10 <sup>6</sup>
Açafrão	96	75	29	3	0	0
Cardamomo	40	33	0	0	0	0
Canela	25	4	2	6	0	0
Cravo	4	0	0	4	0	0
Coentro	63	26	13	35	9	0
Cominho	67	25	0	13	13	0
Erva-doce	26	13	0	0	0	0
Alho	37	9	0	0	0	0
Gengibre	52	7	0	11	0	0
Manjeriço	86	38	0	6	0	0
Manjerona	78	3	5	29	0	0
Mostarda	10	1	0	2	0	0
Noz-Moscada	8	4	0	9	0	0
Orégano	32	9	0	9	0	0
Páprica	89	80	18	5	0	0
Pimenta da Jamaica	90	45	3	25	7	0
Pimenta branca	62	5	0	61	25	2
Pimenta preta	97	92	42	30	25	23
Tomilho	85	53	0	87	6	0

### **II.3.2 - Descontaminação Microbiológica das Especiarias e Doses de Radiação Empregadas no Processamento**

Foi estabelecido que para descontaminar especiarias comercialmente (contagem total de microorganismos viáveis menor que 10/g) uma dose de radiação entre 10 kGy e 20 kGy é necessária, a depender da contaminação inicial, tipo de microorganismo, e da composição química da mercadoria; no entanto, doses entre 3 a 10 kGy podem reduzir a contagem de células viáveis para um nível de contaminação de  $10^5 - 10^7$  por grama para menos de  $10^4$  por grama<sup>(19,21,22,49,59,63,64)</sup>. Este nível de dose de radiação aplicado produz efeito igual ao obtido pela fumigação com óxido de etileno<sup>(21)</sup>.

O nível de dose que provoca diferença no sabor entre as amostras irradiadas e não irradiadas tem sido estabelecido para uma variedade de condimentos. Os resultados de tais avaliações estão na Tabela 4. Foi demonstrado para um grande número de especiarias que mudanças apreciáveis no sabor só ocorrem com doses de radiação acima de 10 kGy<sup>(10)</sup>. Assim, doses de radiação de 3 a 10 kGy suficientes para a "pasteurização" não influenciam as propriedades sensoriais da maioria das especiarias<sup>(14,19,22,23,57)</sup>. Observa-se também, que depois da aplicação de doses de radapertização, o sabor de algumas especiarias não sofre mudança<sup>(13)</sup>.

A armazenagem prolongada após irradiação (2 e 6 semanas) aumenta o efeito bactericida, permitindo o uso de uma dose mais baixa de radiação para obter o mesmo efeito letal<sup>(10)</sup>. Em um estudo da inativação de microorganismos em 17 variedades de especiarias, doses entre 5 e 15 kGy de irradiação gama foram necessárias para reduzir o total de bactérias aeróbicas abaixo do nível detectável, enquanto que doses de 4 a 10 kGy foram exigidas para reduzir a quantidade de bactérias formadoras de esporos abaixo do nível detectável. Por outro lado, coliformes em várias especiarias foram eliminados com a aplicação de doses de radiação entre 4 e 10 kGy<sup>(61)</sup>.

### **II.4 - REGULAMENTAÇÕES E CONTROLE DOS ALIMENTOS E ESPECIARIAS IRRADIADAS**

As especiarias, uma das mais velhas mercadorias do comércio entre os homens, são irradiadas em muitos países do mundo mais do que qualquer outro produto alimentício (Tabela 5)<sup>(7)</sup>.

O Código Geral Padrão para Alimentos Irrradiados recomenda que os alimentos irradiados embalados, antes de sua comercialização ou não, devem



possuir uma declaração no documento de transporte que forneça informações a respeito da irradiação, que identifique a instalação em que o alimento foi irradiado, a(s) data(s) de processamento e o lote para a sua adequada identificação<sup>(8, 21, 27, 28)</sup>.

Tabela 4 - Limiar da dose de radiação que provoca mudanças organolépticas em alguns condimentos<sup>(19, 21, 22)</sup>

Produto	Limiar de dose (L.D.) (kGy)
Cardamomo	7,5
Semente de aipo	> 10,0
Canela	10,0 < L.D. < 20,0
Cravo	< 20,0
Coentro	< 5,0
Cominho	6,0 < L.D. < 10,0
Erva-doce	> 10,0
Alho em pó	3,0 < L.D. < 4,5
Gengibre (seco)	> 10,0
Semente de mostarda	> 10,0
Noz-moscada	> 10,0
Cebola em pó	< 10,0
Orégano	> 10,0
Páprica	> 8,0
Pimenta preta	> 7,5
Pimenta branca	> 9,0
Pimenta vermelha	10,0
Tomilho	> 10,0

Enquanto nos alimentos tratados por outros processos físicos de preservação tais como aquecimento, refrigeração ou congelamento não são exigidos rótulos que identifiquem o processamento, o mesmo não ocorre com os alimentos irradiados.

O Codex Alimentarius estabelece que o rótulo de um alimento que foi processado com radiação ionizante deve possuir uma declaração escrita indicando o tipo de tratamento próximo ao nome do alimento. Quando um produto irradiado é usado como componente de outro alimento, este deve ser declarado na lista de ingredientes do mesmo modo<sup>(64)</sup>.

O uso do símbolo internacional de alimento irradiado (Figura 1) desenvolvido nos Países Baixos, adotado por vários países, é opcional, mas quando usado deve estar próximo ao nome do alimento, e a frase por exemplo "... (nome do produto) descontaminado/desinfestado por irradiação". O rótulo não deve apenas identificar o alimento como irradiado, mas serve para informar ao comprador qual o propósito e benefício do tratamento<sup>(8, 21, 32)</sup>.



Figura 1 - Símbolo internacional de alimento irradiado usado para representar plantas, produtos agrícolas ou alimentos que foram submetidos a radiações ionizantes.

No Brasil a Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Alimentos (DINAL), em conjunto com a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) e o Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde (INCQS) estabeleceram as normas gerais para irradiação de alimentos, aprovadas em 8 de março de 1985 pela DINAL, através da portaria nº 9. Nas normas estão especificadas a relação dos alimentos, o propósito do tratamento, tipo e nível de energia da fonte de radiação, e a dose média de radiação a ser empregada em cada processo.

De acordo com esta norma a dose média de radiação não excederá a 10 kGy, com a finalidade de assegurar a inocuidade do alimento irradiado, sob os pontos de vista toxicológico, nutricional e microbiológico.

Em relação ao rótulo, a portaria estabelece que os alimentos irradiados deverão trazer além dos dizeres exigidos para os alimentos em geral, a expressão, "Alimento Tratado por Processo de Irradiação". Quando exposto à venda, cartaz, placa ou equivalente deverá ser fixado com a mesma declaração escrita. A DINAL exige nas notas fiscais a indicação de que o alimento foi tratado pelo processo de irradiação.

Especificamente, canela, coentro, cominho, cravo, gengibre, louro, orégano, pimenta da jamaica, mostarda em pó (negra, parda, branca ou amarela) e pimenta do reino são as especiarias que, de acordo com a norma, podem ser submetidas ao processamento por irradiação para controlar a infestação por insetos, reduzir a carga microbiana, bem como eliminar microorganismos patogênicos<sup>(24, 65)</sup>.

A liberação de especiarias irradiadas comercialmente tem sido concedida em numerosos países, e estão em processo de liberação em vários outros. Em 1991, vinte e seis países já haviam concedido algum tipo de permissão para a desinfestação ou descontaminação de especiarias através da técnica da irradiação (Tabela 6)<sup>(21, 24, 66)</sup>.

Normalmente, a qualidade dos produtos alimentícios no comércio internacional são assegurados pela combinação de métodos de inspeção, testes e padrões. Este não é o caso, contudo, dos alimentos processados pela irradiação. A ausência de métodos analíticos que identifiquem os alimentos irradiados de forma segura, quantificando a dose de radiação, constitui uma barreira para a disseminação do comércio de tais produtos.

Tabela 5 - Relação dos gêneros alimentícios irradiados comercialmente (1988)<sup>(7)</sup>.

<b>País</b>	<b>Companhia (Cidade)</b>	<b>Produto Alimentício</b>	<b>Quantidade Estimada (ton/ano)</b>
<b>Argentina</b>	Comissão Nacional de Energia Atômica (Buenos Aires)	especiarias cacau em pó, espinafre	~ 500
<b>Bélgica</b>	IRE (Fleurus)	especiarias, vegetais desidratados, alimentos congelados	~ 8 - 10.000
<b>Brasil</b>	EMBRARAD (São Paulo)	especiarias	~ 200

Tabela 5 (cont.)

<b>País</b>	<b>Companhia (Cidade)</b>	<b>Produto Alimentício</b>	<b>Quantidade Estimada (ton/ano)</b>
<b>Chile</b>	CCHEN (Santiago)	cebolas, batatas, vegetais desidratados, frango	~ 500
<b>China</b>	Shanghai Irradiator Center	batatas, maçã	~ 500
<b>Cuba</b>	Institute of Food Industrial Research (Havana)	batatas, cebolas	~ 500
<b>Finlândia</b>	KOLMI - SET Oy	especiarias	não especificado
<b>França</b>	Conservamote (Lyon)	especiarias	~ 2.500
	Caric (Paris)	especiarias, aves	~ 500
	S.P.I. (Vannes)	aves (frango congelado desossado)	~ 2.000
	Oris (Nice)	especiarias, vegetais condimentados	~ 200
<b>República Democrática da Alemanha</b>	Central Inst. Isotop. Radiat. Res. (Weideroda)	cebolas	~ 600
	Queis Agric. Coop. (Spickendorf)	cebolas	~ 5.000
	UEB Prowiko (Shoenebeck)	solução de enzimas	~ 300
<b>Hungria</b>	AGROSTER (Budapest)	especiarias	~ 400
<b>Israel</b>	Sorvan (Yavne)	especiarias	~ 120
<b>Japão</b>	Shihoro Agricultural Coop. (Hokkaido)	batatas	~ 15 - 20.000

Tabela 5 (cont.)

<b>País</b>	<b>Companhia (Cidade)</b>	<b>Produto Alimentício</b>	<b>Quantidade Estimada (ton/ano)</b>
<b>República da Coréia</b>	KAERI (Seoul)	alho em pó	não especificado
<b>Países Baixos</b>	GAMMASTER (Ede)	especiarias, alimentos congelados, aves, vegetais desidratados, ovos em pó	~ 18.000
<b>Noruega</b>	Inst. for Energy Technol (Kjeller)	especiarias	não especificado
<b>África do Sul</b>	Nuclear Devel. Corp.	frutas, batatas, cebolas	não especificado
	ISO - STER (Johannesberg)	especiarias, vegetais desidratados	~ 1.000
	High Energy Processing (Pelindaba)	frutas, especiarias, batatas, cebolas	~ 20.000
<b>Tailândia</b>	OAEP (Bangkok)	cebolas, linguiça fermentada	~ 600
<b>Estados Unidos</b>	ISOMEDIX, Inc (N.Y.)	especiarias	~ 1.000
	Radiation Technol. (N.J.)	especiarias	~ 500
	Radiation Sterilizer (Col.)	especiarias	~ 1.800
<b>U.S.S.R.</b>	Odessa Port. Elevator (Odessa)	grãos	~ 400.000
<b>Yugoslávia</b>	Ruder Boskovic Inst. (Zagreb)	especiarias	não especificado
	Boris Kidic Inst. (Belgrade)	especiarias	~ 100

Tabela 6 -Relação dos países que permitem a descontaminação de especiarias, condimentos, ervas e vegetais condimentados desidratados (1991)<sup>(21)</sup>.

Pais	Produto	Espécie de Permissão	Dose (kGy)	Data de Aprovação
Argentina	especiarias	incondicional	30	11/83
Bangladesh	especiarias	incondicional	10	28/12/83
Bélgica	pimenta preta/branca	provisório	10	16/10/80
	páprica em pó	provisório	10	16/10/80
	especiarias (78 produtos)	provisório	10	29/09/83
	erva de chá		10	30/11/88
Brasil	especiarias (13 produtos)	incondicional	10	07/03/85
Canadá	especiarias e certos condimentos desidratados	incondicional	10	03/10/84
	cebola em pó	incondicional	10	12/12/83
Chile	especiarias e condimentos	incondicional	10	29/12/82
Dinamarca	especiarias e ervas	incondicional	15	23/12/85
Finlândia	especiarias e ervas secas e desidratados	incondicional	10	13/12/85
França	especiarias e substâncias aromáticas (72 produtos, inclusive cebola e alho em pó)	incondicional	11	10/02/83
	ervas aromáticas (congelada)	incondicional	10	15/05/88
Hungria	especiarias	incondicional	6	19/08/86
Índia	especiarias	para exportação somente	10	01/86

Tabela 6 (cont.)

<b>País</b>	<b>Produto</b>	<b>Espécie de Permissão</b>	<b>Dose (kGy)</b>	<b>Data de Aprovação</b>
<b>Indonésia</b>	especiarias	incondicional	10	29/12/87
<b>Israel</b>	especiarias (61 produtos)	incondicional	10	17/02/87
	vegetais secos e desidratados e plantas comestíveis	incondicional	10	17/02/87
<b>República da Coreia</b>	especiarias em pó	incondicional	10	01/09/88
<b>Países Baixos</b>	especiarias e ervas	temporária 2 anos	10	20/10/88
<b>Nova Zelândia</b>	especiarias e ervas	provisório	10	03/85
<b>Noruega</b>	especiarias secas	incondicional	10	07/82
<b>Paquistão</b>	especiarias	incondicional	10	13/06/88
<b>Polônia</b>	especiarias e ervas	incondicional	10	10/90
<b>África do Sul</b>	especiarias	incondicional	10	82
	ervas de chá	incondicional	10	82
	vegetais desidratados	incondicional	10	82
<b>República Árabe da Síria</b>	especiarias e condimentos, desidratados, cebola seca e em pó	incondicional	10	02/08/86
<b>Tailândia</b>	especiarias e condimentos, desidratados, cebola seca e em pó	incondicional	10	04/12/86
<b>Taiwan, China</b>	especiarias	incondicional	30	30/11/87
<b>Reino Unido</b>	especiarias e condimentos	incondicional	10	10/01/91

Tabela 6 (cont.)

Pais	Produto	Espécie de Permissão	Dose (kGy)	Data de Aprovação
Estados Unidos	especiarias e vegetais secos condimentos (38 produtos)	incondicional	30	05/07/83
	Vegetais aromáticos secos ou desidratados	incondicional	30	18/04/86
Yugoslávia	ervas de chá	incondicional	10	17/12/84
	especiarias	incondicional	10	17/12/84
	frutas desidratadas e vegetais condimentados	incondicional	10	17/12/84

Nota: O termo "provisório" indica que a aprovação é limitada no tempo e/ou quantidade.

## II.5 - DESCRIÇÃO DO MÉTODO DA VISCOSIMETRIA

### II.5.1 - Conceitos Básicos

A viscosidade é a medida da fricção interna de um fluido, ou a sua tendência em resistir ao fluxo (escoamento)<sup>(67)</sup>. Esta fricção torna-se aparente quando uma camada do fluido é forçada a mover-se em relação a outra camada. A força necessária para causar este movimento é chamada de força de cisalhamento. O cisalhamento ocorre sempre que o fluido está fisicamente em movimento.

Isaac Newton definiu viscosidade considerando o modelo representado na Figura 2 em que duas superfícies paralelas de um fluido de área A, separadas por uma distância dx movem-se na mesma direção, com diferentes velocidades V1 e V2. Newton assumiu que a força necessária para manter a diferença de velocidade era proporcional à diferença de velocidade entre as camadas do fluido ou ao gradiente de velocidade. Newton expressou o modelo pela equação:



$$F/A = \eta \cdot dv/dx \quad (1)$$

Onde  $\eta$  é uma constante de proporcionalidade intrinsecamente dependente da natureza do fluido, chamada viscosidade<sup>(68)</sup>.

O gradiente de velocidade  $dv/dx$ , é a medida da velocidade na qual as camadas intermediárias do fluido movem-se uma em relação a outra. Este movimento descreve o cisalhamento experimentado pelo líquido e denomina-se de taxa de cisalhamento ( $\gamma$ ). Sua unidade de medida é a "recíproca do segundo" ( $s^{-1}$ ).

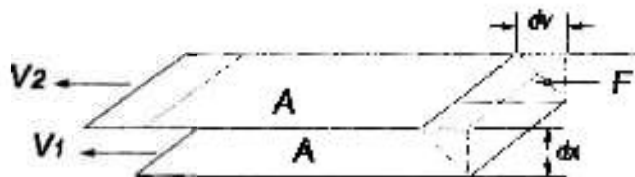


Figura 2 - Diagrama mostrando os parâmetros usados na definição dos fluidos newtonianos.

O termo  $F/A$  indica a força por unidade de área necessária para produzir a ação do cisalhamento, chamada de tensão de cisalhamento ( $\sigma$ ). Sua unidade de medida é "dina por centímetro quadrado" ( $\text{dyn.cm}^{-2}$ ).

Usando os parâmetros anteriormente definidos, pode-se de forma simplificada expressar a viscosidade de um fluido pela equação<sup>(67, 68, 69)</sup>:

$$\eta = \sigma/\gamma \quad (2)$$

A unidade fundamental de medida da viscosidade é o poise (P) e corresponde à viscosidade de um fluido em que o seu gradiente de velocidade, sob uma tensão tangencial de uma dina por centímetro quadrado é igual a um centímetro por segundo por centímetro de afastamento perpendicular ao plano de deslizamento e equivale a  $10^{-3}\text{N.s/m}^2$ . No sistema internacional a medida de viscosidade é expressa em Pascoal-segundos (Pa.s) ou miliPascoal-segundos (mPa.s). Onde, um Pascoal-segundo é igual a dez poise e um miliPascoal-segundo é igual a um centipoise (cp).

As propriedades reológicas dos fluidos podem ser caracterizadas através do seu comportamento viscosimétrico. Existem duas categorias de fluidos, Newtonianos e não-Newtonianos<sup>(67, 68, 69)</sup>.

**Newtonianos** - estes fluidos possuem a mesma viscosidade em diferentes taxas de cisalhamento e são chamados newtonianos num determinado intervalo da taxa de cisalhamento.

**Não-newtonianos** - a viscosidade destes fluidos depende da taxa de cisalhamento, a sua viscosidade é denominada viscosidade aparente. Ela representa a viscosidade do fluido medida em uma única taxa de cisalhamento ou em um único ponto, como se o líquido fosse newtoniano. Estes fluidos geralmente podem ser classificados como:

- *Pseudoplásticos* - com o aumento da taxa de cisalhamento, a viscosidade do fluido decresce.
- *Dilatantes* - a viscosidade do fluido aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento.
- *Plásticos* - comporta-se como um sólido na condição de repouso. Para que o fluxo ocorra é necessário uma tensão de cisalhamento inicial.

Para os fluidos newtonianos, e não-newtonianos, pseudoplásticos e dilatantes o seu comportamento viscosimétrico pode ser descrito pela equação <sup>(67,68,69,70)</sup>:

$$\sigma = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (3)$$

Onde:

$\sigma$  - tensão de cisalhamento (dyn/cm<sup>2</sup>)  
 $\dot{\gamma}$  - taxa de cisalhamento (s<sup>-1</sup>)  
K - índice de consistência (P)  
n - índice de fluxo

Quando:

n = 1 : fluido newtoniano  
n < 1 : fluido pseudoplástico  
n > 1 : fluido dilatante

Substituindo a equação (3) em (2), obtém-se:

$$\eta = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (4)$$

Do mesmo modo, (4) em (3), tem-se:

$$\eta = K^{1/n} \cdot \sigma^{n-1/n} \quad (5)$$

Deste modo a viscosidade pode ser obtida em função da taxa ou tensão de cisalhamento.

Uma vez obtido o índice de consistência e o índice de fluxo do fluido, pode-se pelas equações (4) e (5) determinar a sua viscosidade para uma taxa ou tensão de cisalhamento específica.

### II.5.2 - Sistema de Medida da Viscosidade

Para medir a viscosidade de um fluido a uma determinada temperatura, é necessário considerar as dimensões da amostra, as forças geradas na deformação da amostra e a velocidade ou taxa da deformação. Muitos viscosímetros têm incorporados sensores de temperatura e determinam automaticamente a viscosidade a partir da taxa de deformação e da força gerada<sup>(69)</sup>.

Os viscosímetros cilíndricos concêntricos rotacionais são geralmente os mais utilizados na medida da viscosidade dos fluidos não-newtonianos. Eles medem o torque necessário para rotacionar uma haste metálica cilíndrica (o spindle) que é imersa no fluido. O spindle é acionado por um motor sincronizado através de uma mola calibrada que lhe imprime uma taxa de cisalhamento específica; a resistência ao fluxo (viscosidade) é indicada pela deflexão da mola que é proporcional a velocidade de rotação do spindle, tamanho e forma geométrica<sup>(67, 68, 70)</sup>.

### II.5.3 - Viscosimetria de Especiarias em Suspensões Aquosas

A viscosidade de um gênero alimentício depende principalmente da sua composição, quantidade de amido, pectina e celulose - principais constituintes das especiarias - área de penetração do solvente na célula, permeabilidade da membrana celular, que podem sofrer alterações após a sua irradiação<sup>(26, 71)</sup>. De um modo geral, por ação da radiação a solubilidade do amido em água aumenta, a capacidade de intumescimento e viscosidade de pectinas, celulose e amido decrescem, também várias macromoléculas são transformadas e podem contribuir para uma mudança de viscosidade das suspensões<sup>(35)</sup>.

Em 1938, DWIGHT e KERSTEN, e posteriormente, em 1956, KERTESZ et al. pesquisaram a respeito das alterações nas propriedades de gelatinização das pectinas após a sua irradiação. Os autores acharam mudanças na viscosidade

ocorrendo a 20 Gy, enquanto que, para a celulose, este efeito foi observado em 1000 Gy (GLEGG e KERTESZ, 1956)<sup>(71)</sup>.

Em 1987 e 1988, FARKAS et al. estudaram as mudanças induzidas pela radiação em alimentos com pequeno conteúdo de água, baseados na degradação do amido. Os autores mostraram, que a capacidade de gelificação pode ser inibida ou induzida pelo processo de crosslinking<sup>(71)</sup>.

O amido é um carboidrato constituído por uma mistura de dois polissacarídeos denominados amilose e amilopectina, em proporções que variam entre as diferentes espécies vegetais e, mesmo, entre amidos da mesma espécie. As proporções de amilose e amilopectina também variam de acordo com o grau de maturação das plantas. Estas proporções influenciam a viscosidade e o poder de gelificação do amido<sup>(72, 73, 74)</sup>.

Grãos de amido natural são insolúveis em água fria, mas eles podem intumescer lentamente e tornar-se parcialmente hidratados. Quando os grãos suspensos em água sofrem um aumento de temperatura, eles tornam-se mais hidratados. Se o aquecimento continua, a quantidade de água absorvida cresce, aumentando a viscosidade da suspensão. Esta sequência de eventos é conhecida como gelatinização do amido. A temperatura ou intervalo de temperatura, é chamada temperatura de gelificação<sup>(75)</sup>.

A celulose consiste de um polímero linear de alto peso molecular, apresentando-se como o principal componente da parede celular dos vegetais. O principal efeito da radiação sobre a celulose é a degradação produzida pela ruptura aleatória ao longo de sua cadeia molecular. Este efeito pode ser observado pelo decréscimo na viscosidade de soluções de celulose irradiadas<sup>(76, 77)</sup>.

A pectina é uma mistura de vários carboidratos encontrados nas membranas das células das plantas e entre as membranas, formando um adesivo que mantém as células unidas, é mais radiosensível do que a celulose ou amido. Em suspensões aquosas, mesmo em baixas concentrações, as pectinas formam soluções altamente viscosas<sup>(76, 77)</sup>.

O comportamento reológico dos constituintes das especiarias após a irradiação não é predeterminado, uma vez que algumas suspensões apresentam um aumento de viscosidade, enquanto outras um decréscimo, dependendo da maior ou menor incidência de polimerização ou despolimerização de macromoléculas<sup>(26)</sup>.

Por outro lado, o valor do pH, temperatura e concentração da suspensão, tempo de intumescimento e tamanho dos grãos, influenciam a viscosidade das suspensões. Portanto, estes parâmetros devem ser considerados na padronização do método<sup>(71, 78)</sup>.

## **CAPÍTULO III**

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **III.1 - AMOSTRAS DE ESPECIARIAS**

As amostras de especiarias foram obtidas junto ao Serviço de Defesa Sanitária Vegetal do Ministério da Agricultura e Reforma Agrária, conhecendo-se em alguns casos apenas a sua procedência. Portanto, qualquer espécie de pré-tratamento (irradiação, fumigação) não deve ser excluído. Para as amostras de pimenta branca, canela, mostarda e noz-moscada foram utilizados dois lotes de diferentes origens.

Antes de serem submetidas à irradiação, as amostras, quando necessário, foram moídas usando um moedor de café tipo Moulinex. Em seguida, as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e guardadas no refrigerador. As medidas de viscosidade foram realizadas em amostras de tamanho de grãos iguais ou inferiores a 0,50 mm.

#### **III.2 - IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS**

As amostras de especiarias foram submetidas à radiação gama do  $^{60}\text{Co}$  de uma unidade Gamacell 220 da Atomic Energy of Canada Ltda. - AECL - nas doses de 10, 20 e 30 kGy, a uma taxa de dose média de 651,8 Gy/h, em tubos de vidro. Amostras de pimenta preta, canela, alho em pó e noz-moscada também foram irradiadas com doses de 2, 4, 6 e 8 kGy. Tinha sido feito previamente o mapeamento dosimétrico da fonte com dosímetros de Frick, assim, só foi levada em consideração, em cada irradiação, o decaimento radioativo do  $^{60}\text{Co}$ .

Para avaliar a influência do tipo de radiação empregado no processamento em relação ao comportamento viscosimétrico das suspensões, amostras de alho em pó foram irradiadas nas doses de 10, 20 e 30 kGy com feixe de elétrons de um acelerador Dynamitron da Radiation Dynamics Inc., Westbury, New York, nas seguintes condições operacionais: energia 0,627 MeV, corrente do feixe 3,4 mA, 84% de varredura, largura 1 m. O material foi colocado em placas de Petri com

espessura máxima de 0,4 cm, coberto com película de PVC, sobre bandeja com velocidade de 3,36 m/min. A dose aplicada em cada irradiação foi de 10 kGy.

### III.3 - PREPARAÇÃO DAS SUSPENSÕES DE ESPECIARIAS

A viscosidade das suspensões de especiarias depende da sua concentração. Como a viscosidade tem que estar na faixa de sensibilidade do viscosímetro, as concentrações das suspensões foram determinadas de modo que a viscosidade fosse adequada à velocidade de rotação e modelo do spindle.

Todas as condições padrões para a preparação das suspensões foram estabelecidas de modo que, uma diferença máxima na viscosidade das suspensões de especiarias submetidas ao processamento por irradiação fossem obtidas para cada tipo de especiaria, em relação à aquelas não irradiadas (Tabela 12) ou, um nível de diferenciação classificado como bom de acordo com HEIDE e BOGL<sup>(35)</sup> (Tabela 7) fosse alcançado.

Tabela 7 - Fatores de diferenciação entre amostras não irradiadas e irradiadas, para avaliação das técnicas de identificação do processamento de especiarias por irradiação, estabelecidos por HEIDE e BOGL (1990)<sup>(35)</sup>.

Técnica de identificação	Fatores de diferenciação
muito boa	50 ou maior
boa	10 - 50
limitada	2 - 10
ruim	até 2

Na preparação das suspensões, alíquotas das especiarias numa concentração entre 6,0 e 12,0 (g/100 ml), submetidas ou não a irradiação, foram pesadas em um becker de 50 ml, ao qual adicionou-se 25 ml de H<sub>2</sub>O e 1 ml de NaOH a 33%. Misturou-se com um bastão de vidro por um período de 30 segundos. Em seguida, as suspensões foram colocadas em tubos de vidro procedendo-se a sua homogeneização através de um agitador de tubos tipo Phoenix-AT 56, por um período de 3 minutos. Subsequentemente, as suspensões foram aquecidas em um banho termostatizado (Neslab RTE-210) por um período

de 3 minutos na temperatura de gelificação específica de cada especiaria (Tabela 12). As suspensões foram mantidas à temperatura ambiente por um período de 3 horas antes da realização das medidas de viscosidade. Para as amostras de mostarda e alho em pó, o intumescimento e a gelificação ocorreram sem o aquecimento das suspensões.

De acordo com as condições padrões estabelecidas, várias suspensões de cada tipo de especiarias foram preparadas, de onde retirou-se 8 ml de cada suspensão para a realização de três medidas de viscosidade.

### III.4 - MEDIDA DA VISCOSIDADE

A medida da viscosidade das suspensões foi realizada numa tensão de cisalhamento igual a  $15 \text{ dinas/cm}^2$  em um viscosímetro rotacional (Brookfield) com leitura digital, modelo DV-III programável (Figura 3), utilizando-se o spindle SC4-18 a  $20^\circ\text{C}$  com o adaptador de pequenas amostras para uma série de intervalos de taxa de cisalhamento aplicados a cada suspensão dentro das especificações do viscosímetro. O intervalo de tempo utilizado para a estabilização de cada leitura foi igual a 30 segundos. O viscosímetro utilizado está acoplado a um microcomputador, com um software que fornece todas as informações necessárias sobre o fluido teste, tais como; viscosidade, taxa de cisalhamento aplicada, tensão de cisalhamento gerada na amostra teste, temperatura da amostra, torque percentual gerado, índice de consistência da amostra, etc., além das equações características do comportamento viscosimétrico de cada fluido à partir de uma única, ou intervalo de taxa de cisalhamento aplicada.

A leitura na tela do instrumento é convertida diretamente em unidades de centipoise (cp) e pode ser realizada em menos de 30 segundos. Como o volume das amostras era limitado, e um ajuste rápido de temperatura foi exigido, utilizou-se um adaptador de pequenas amostras.

Os valores obtidos experimentalmente da viscosidade em função dos diversos parâmetros analisados do comportamento viscosimétrico das suspensões de especiarias encontram-se no ANEXO.



Figura 3 - Viscosímetro rotacional Brookfield/DV - III programável com vários tipos de spindle que podem ser utilizados na medida da viscosidade das suspensões juntamente com o adaptador de pequenas amostras.



## **CAPÍTULO IV**

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

#### **IV.1 - UTILIZAÇÃO DA TENSÃO DE CISALHAMENTO NA MEDIDA DA VISCOSIDADE**

A dificuldade de leitura de altos e baixos valores de viscosidade nas mesmas condições tem impedido, em alguns casos, comparar a viscosidade de suspensões de amostras de especiarias não irradiadas e irradiadas a nível comercial em uma mesma taxa de cisalhamento, conforme metodologia estabelecida por **MOHR e WICHMANN** (1985), utilizada para tentar identificar especiarias submetidas a processamento por radiação<sup>(54, 55, 79)</sup>. Como consequência, a comparação da viscosidade desses fluidos só é possível através de reogramas.

##### **IV.1.1 - Reogramas de Suspensões de Pimenta Branca**

Pode-se observar pelos reogramas (Figuras 4 e 5) das suspensões de amostras de pimenta branca (lote 1) não irradiadas e irradiadas, que não se pode estabelecer uma taxa de cisalhamento comum a ser utilizada na comparação de suas viscosidades.

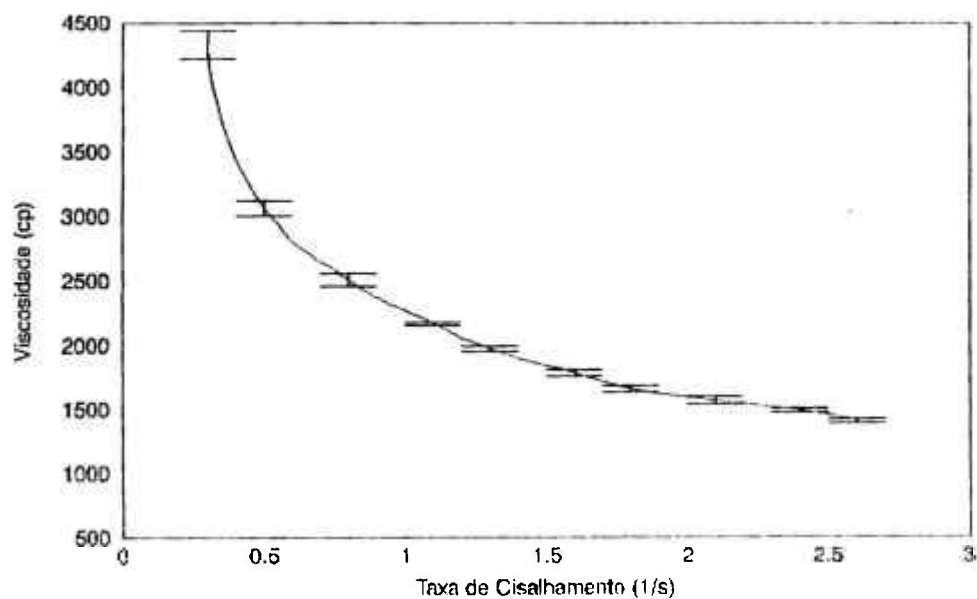


Figura 4 - Reograma da viscosidade de amostras em suspensão de pimenta branca não irradiadas em função da taxa de cisalhamento.

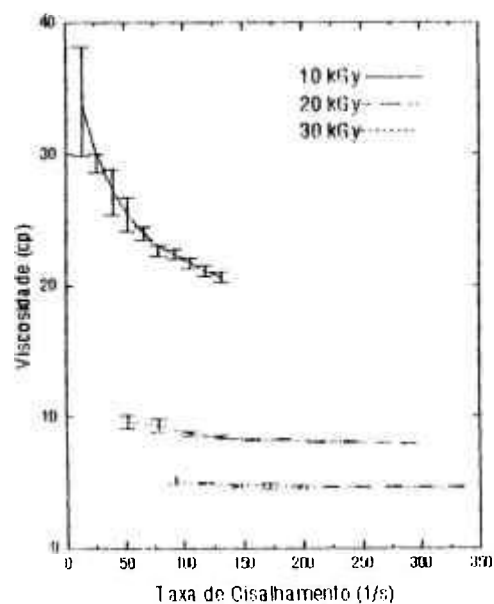


Figura 5 - Reograma da viscosidade de amostras em suspensão de pimenta branca irradiada em função da taxa de cisalhamento.

Tabela 8 - Parâmetros da curva (Figuras 4 e 5) de melhor ajuste dos pontos experimentais da viscosidade das suspensões de pimenta branca não irradiadas e irradiadas em função da taxa de cisalhamento.

Dose (kGy)	Parâmetros ( $\eta = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$ )
0	$\eta = 2266,21 \cdot \dot{\gamma}^{0,501885}$
10	$\eta = 59,5621 \cdot \dot{\gamma}^{0,217071}$
20	$\eta = 15,6487 \cdot \dot{\gamma}^{0,123863}$
30	$\eta = 7,3683 \cdot \dot{\gamma}^{0,085338}$

Pela utilização de uma mesma tensão de cisalhamento gerada nas suspensões, pode-se obter uma taxa de cisalhamento (Figuras 6 e 7) que corresponde a um valor de viscosidade (Figuras 4 e 5). Deste modo, através das equações (Tabelas 8 e 9) pode-se comparar a viscosidade das suspensões de especiarias para uma tensão de cisalhamento específica.

Aplicando-se esta metodologia à viscosidade das suspensões (Tabela 10) foi obtida para uma tensão de cisalhamento igual a 15 dyn/cm<sup>2</sup> (Figura 8).

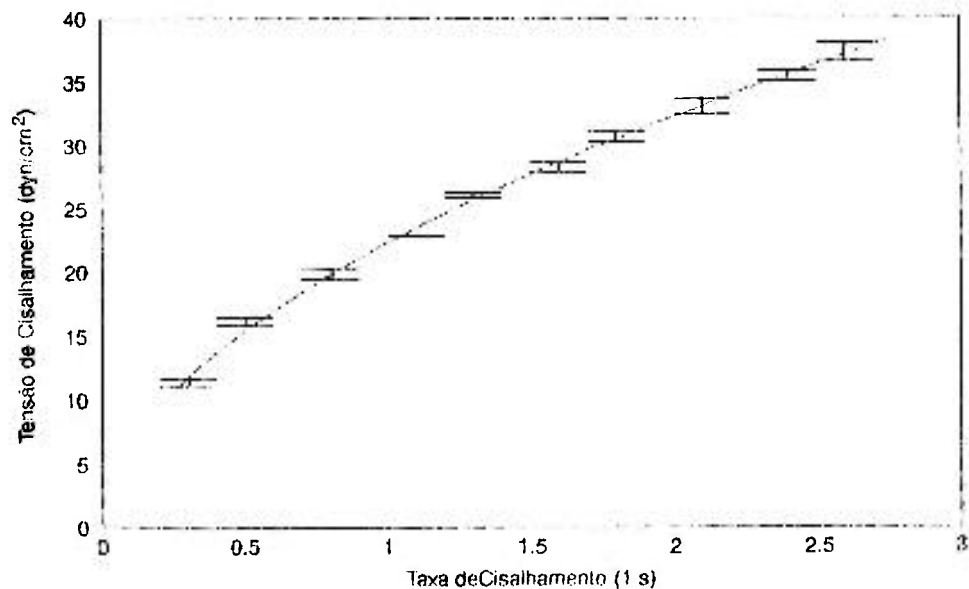


Figura 6 - Reograma da tensão de cisalhamento gerada em amostras de pimenta branca não irradiadas em suspensão em função da taxa de cisalhamento.

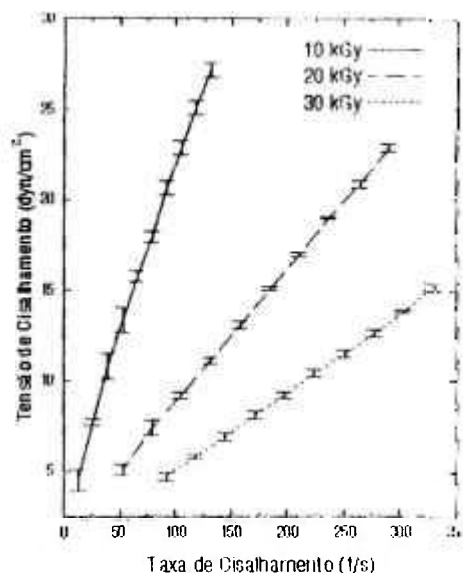


Figura 7 - Reograma da tensão de cisalhamento gerada em amostras de pimenta branca irradiadas em suspensão em função da taxa de cisalhamento.

Tabela 9 - Parâmetro da curva (Figuras 6 e 7) de melhor ajuste dos pontos experimentais da tensão de cisalhamento gerada nas suspensões de pimenta branca não irradiadas e irradiadas em função da taxa de cisalhamento.

Dose (kGy)	Parâmetros ( $\sigma = K \cdot \gamma^n$ )
0	$\sigma = 22,3282 \cdot \gamma^{0,532578}$
10	$\sigma = 0,592496 \cdot \gamma^{0,784275}$
20	$\sigma = 0,156619 \cdot \gamma^{0,07624}$
30	$\sigma = 0,0725202 \cdot \gamma^{0,917564}$

Através dos reogramas pode-se obter de suas funções o índice de consistência (Tabela 11) para cada suspensão de especiaria. Esse valor característico de cada suspensão pode ser obtido juntamente com o índice de fluxo à partir da equação (3) do software Rheocalc e pode ser utilizado para comparar as suspensões (Figura 9), ou usados para determinar a viscosidade das suspensões pelas equações (4) e (5). Este método é simples, uma vez que permite

de modo rápido determinar a viscosidade das suspensões para uma tensão ou taxa de cisalhamento específica a partir dos reogramas.

Tabela 10 - Viscosidade das suspensões de pimenta branca em função da dose de radiação para uma tensão de cisalhamento gerada de 15 dyn/cm<sup>2</sup>.

Dose (kGy)	Viscosidade (cp)
0	3296,4 ± 70,4
10	24,4 ± 0,1
20	8,2 ± 0,1
30	4,5 ± 0,1

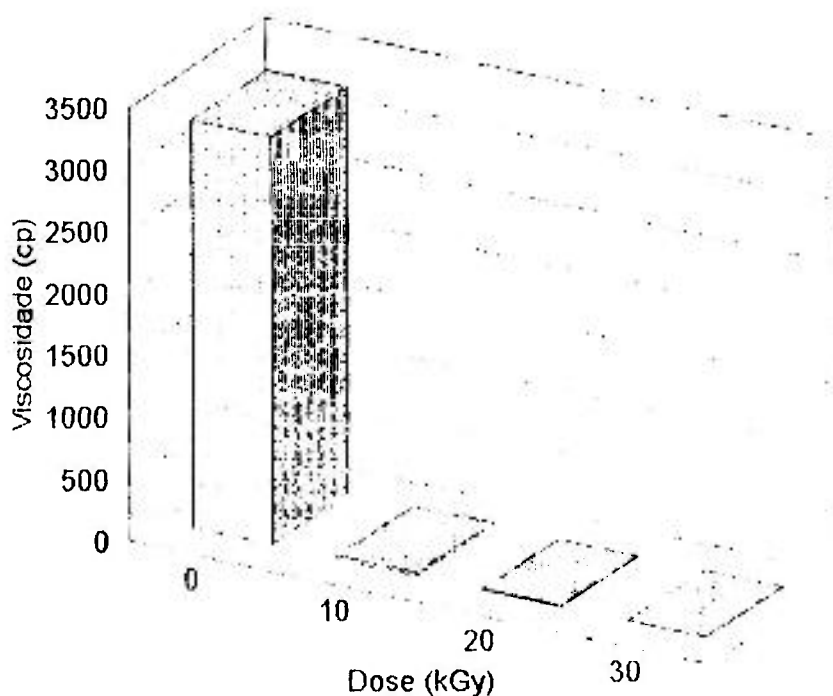


Figura 8 - Variação da viscosidade das suspensões de pimenta branca em função da dose de radiação para uma tensão de cisalhamento gerada de 15dyn/cm<sup>2</sup>.

Tabela 11 - Utilização do índice de consistência na comparação das suspensões de pimenta branca submetidas a processamento por radiação.

Dose (kGy)	Índice de Consistência (cp)
0	2249,5 ± 23,61
10	59,4 ± 0,22
20	15,7 ± 0,01
30	7,3 ± 0,08

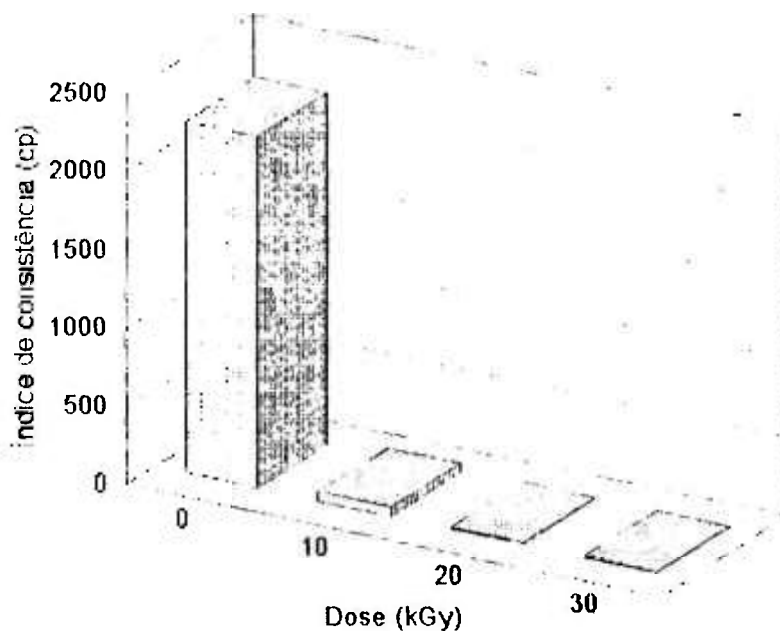


Figura 9 - Variação do índice de consistência das suspensões de pimenta branca em função da dose de radiação.

#### IV.2 - ESTABELECIMENTO DE CONDIÇÕES PADRÕES PARA A APLICAÇÃO DA TÉCNICA DA VISCOSIMETRIA

Foram estabelecidas experimentalmente as seguintes condições padrões para o estudo e aplicação da técnica da viscosimetria na detecção de especiarias irradiadas com raios gama do  $^{60}\text{Co}$  (Tabela 12).

Para as amostras de orégano, páprica, erva-doce, aipo e papoula as suspensões das amostras não irradiadas e irradiadas apresentaram baixos valores de viscosidade, impedindo a identificação de amostras submetidas ou não ao processamento por irradiação.

#### IV.3 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA GELIFICAÇÃO DAS SUSPENSÕES DE ESPECIARIAS

Foi comparada a viscosidade de amostras de pimenta branca, pimenta preta e alho em pó, quando gelificadas a temperatura ambiente e a 75°C, 90°C, e 75°C respectivamente. O fator de diferenciação, ou seja, a relação da amostra não irradiada e amostra irradiada com 10 kGy passou de 8,7 para 11,1, no caso da pimenta branca, de 5,9 para 10,1 no caso da pimenta preta e de 39,1 para 251,0 no caso do alho em pó (Figuras 10, 11 e 12).

Tabela 12 - Estabelecimento de condições padrões para preparação das suspensões de especiarias.

Tipo de especiaria	Concentração da suspensão (g/100 ml)	Temperatura de gelificação (°C)
Pimenta branca	6,0	75,0
Pimenta preta	12,0	90,0
Cardamomo	6,0	75,0
Mostarda	10,0	-
Canela	6,0	90,0
Alho em pó	10,0	-
Noz-moscada	9,6	90,0

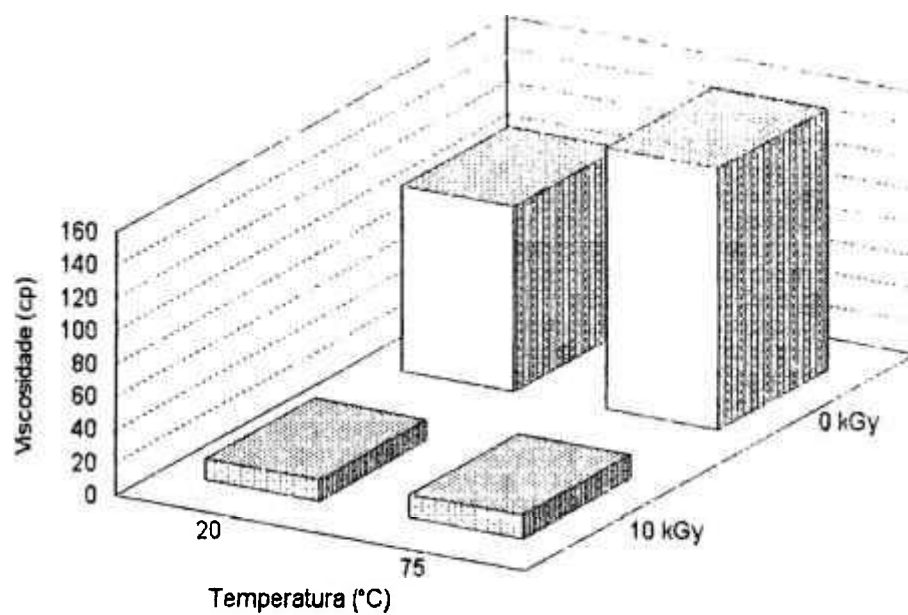


Figura 10 - Influência da temperatura de gelificação na viscosidade das suspensões de pimenta branca

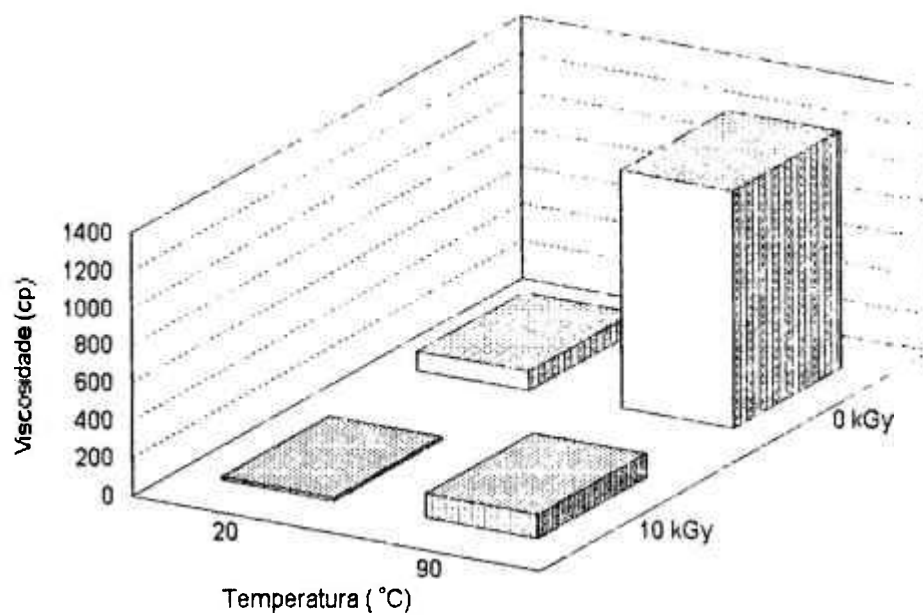


Figura 11 - Influência da temperatura de gelificação na viscosidade das suspensões de pimenta preta.



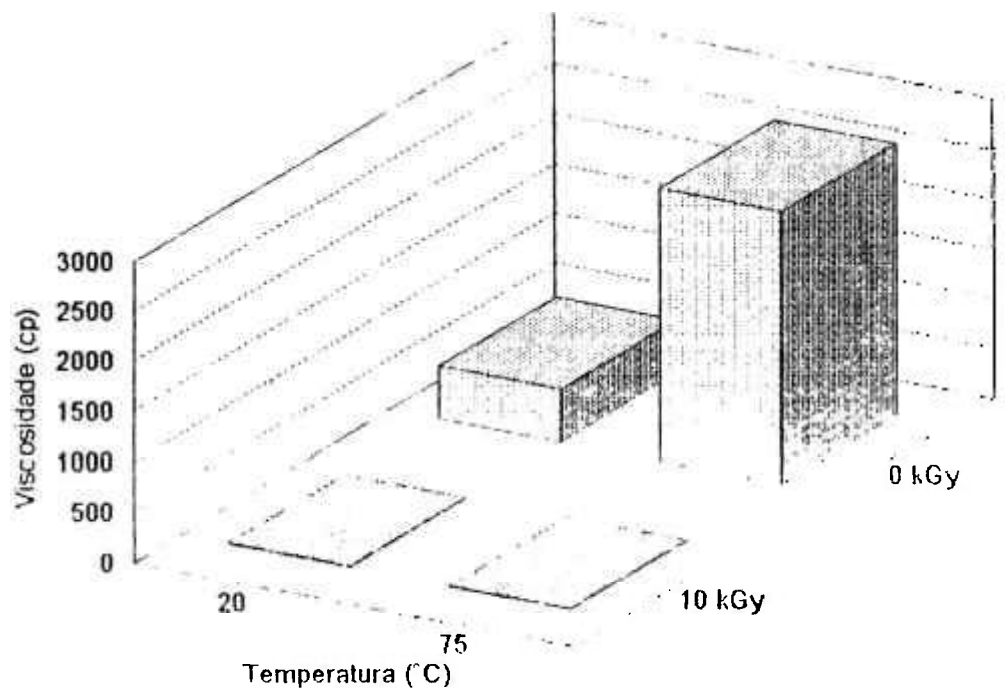


Figura 12 - Influência da temperatura de gelificação na viscosidade das suspensões de alho em pó.

Analisando os resultados observa-se um aumento no poder de gelificação das suspensões de especiarias não irradiadas com o aumento da temperatura, em consequência de uma maior hidratação sofrida pelos seus constituintes, aumentando deste modo a viscosidade das suspensões. Em relação às amostras irradiadas, observa-se pelos baixos níveis de viscosidade das suspensões que o seu poder de intumescimento é reduzido como efeito da radiação, diminuindo a capacidade de gelificação das amostras de especiarias com o aumento da temperatura.

#### IV.4 - ALCALINIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES E TEMPO DE INTUMESCIMENTO DAS AMOSTRAS DE ESPECIARIAS

Foi estudado o efeito da adição de NaOH na viscosidade de suspensões de canela e alho em pó. Os dados são apresentados na Figura 13. Há um incremento da viscosidade com o aumento de NaOH adicionado para ambos materiais.

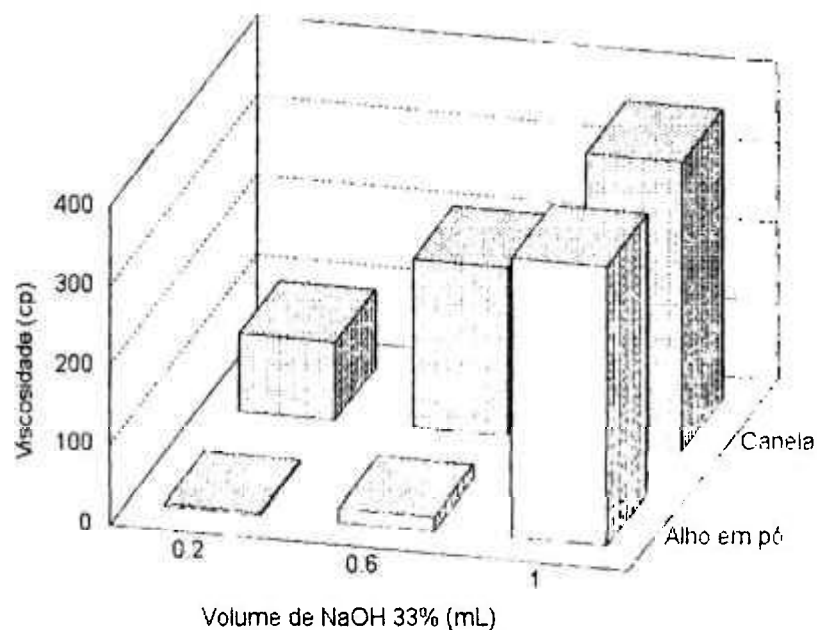


Figura 13 - Influência do volume de hidróxido de sódio na viscosidade das suspensões de especiarias

Pelos resultados obtidos observa-se que o poder de hidratação das especiarias cresce com o aumento do volume de NaOH adicionado, provavelmente devido às mudanças na permeabilidade da membrana celular e/ou aumento na área de penetração do solvente na célula. Este efeito aumenta a capacidade de intumescimento das amostras de especiarias, produzindo um incremento na viscosidade das suspensões.

Para o cardamomo, noz-moscada e alho em pó foi avaliada a influência do tempo de intumescimento na viscosidade medida posteriormente. Os resultados (Figura 14) mostram uma diminuição da viscosidade em função do tempo para a noz-moscada. No caso do cardamomo, os valores de viscosidade são mantidos até as 6 horas, decrescendo posteriormente. Para o caso do alho em pó observa-se um decréscimo da viscosidade entre as 4 e 8 horas, seguido de um crescimento. Assim, optou-se por aplicar até 3 ou 4 horas de período de intumescimento nos ensaios.

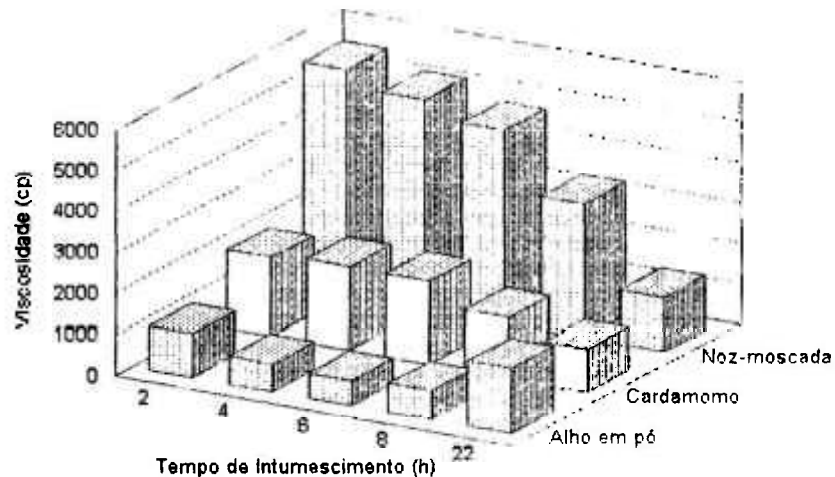


Figura 14 - Variação da viscosidade em função do tempo de intumescimento das amostras de especiarias em suspensões aquosas alcalinizadas com 1 ml de NaOH a 33%.

#### IV.5 - VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE DAS SUSPENSÕES EM FUNÇÃO DA DOSE DE RADIAÇÃO APLICADA ÀS ESPECIARIAS

Com base nos estudos dos pioneiros MOHR e WILCHMANN (1985) o comportamento viscosimétrico de várias especiarias não irradiadas e irradiadas em suspensões aquosas vem sendo analisados e comparados por vários autores com o propósito de identificar especiarias submetidas a processamento por irradiação<sup>(35,54,55,71,79)</sup>. Aproximadamente 10% das especiarias pesquisadas por estes autores apresentam diferenças significativas entre a viscosidade de amostras irradiadas daquelas não irradiadas, o que comprovam as mudanças moleculares como efeito do tratamento por irradiação<sup>(21)</sup>. Conforme esses resultados, a medida da mudança de viscosidade em suspensões de especiarias, parece oferecer algum potencial como método de detecção<sup>(35,54,55,71,78,79,80)</sup>.

Fundamentando-se nesses estudos experimentais foram estabelecidos os valores da viscosidade em função da dose de radiação para as seguintes especiarias: pimenta branca (Figura 15), pimenta preta (Figura 16), canela (Figura 17), noz-moscada (Figura 18) e alho em pó (Figura 19), irradiadas com doses iguais a 0, 2, 4, 6, 8, 10, 20 e 30 kGy de radiação gama do <sup>60</sup>Co, enquanto que as amostras de cardamomo (Figura 20) e mostarda (Figura 21) foram submetidas a doses de radiação iguais a 10, 20 e 30 kGy.

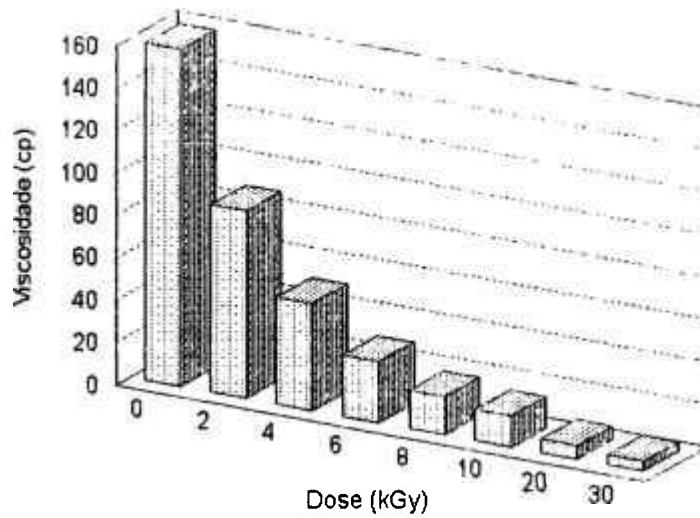


Figura 15 - Variação da viscosidade aparente das suspensões de pimenta branca (lote 2) submetidas à radiação gama do  $^{60}\text{Co}$  gelificadas pelo calor.

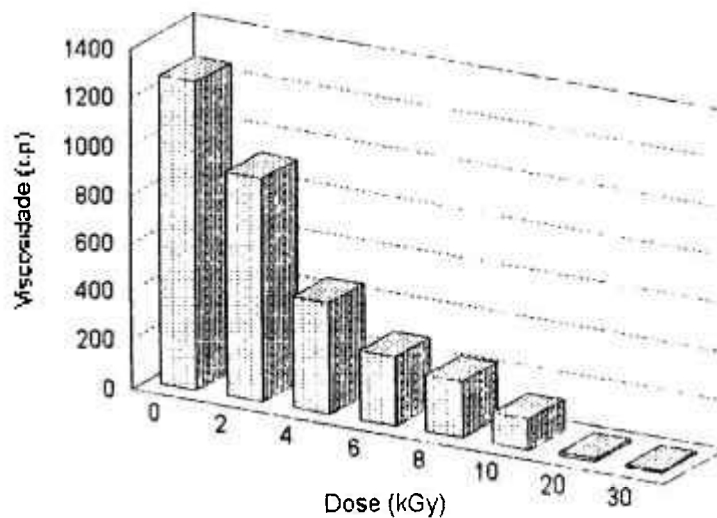


Figura 16 - Variação da viscosidade aparente das suspensões de pimenta preta submetidas à radiação gama do  $^{60}\text{Co}$  gelificadas pelo calor.

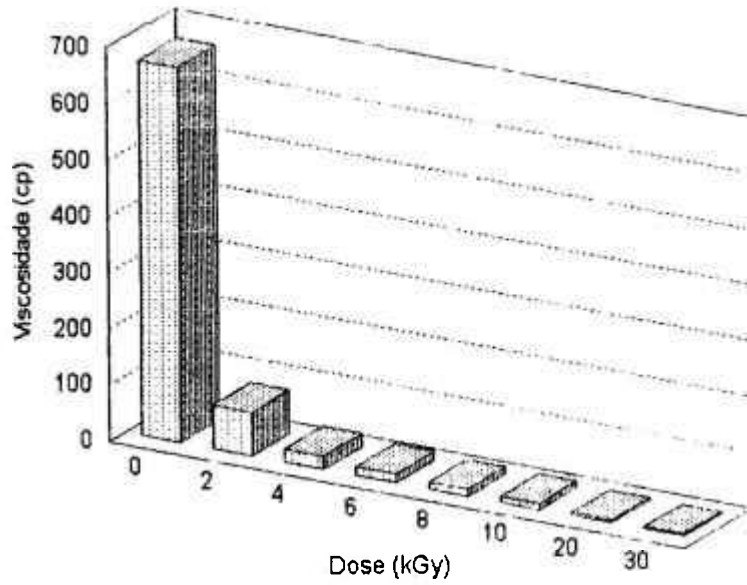


Figura 17 - Variação da viscosidade aparente das suspensões de canela submetidas à radiação gama do  $^{60}\text{Co}$  gelificadas pelo calor.

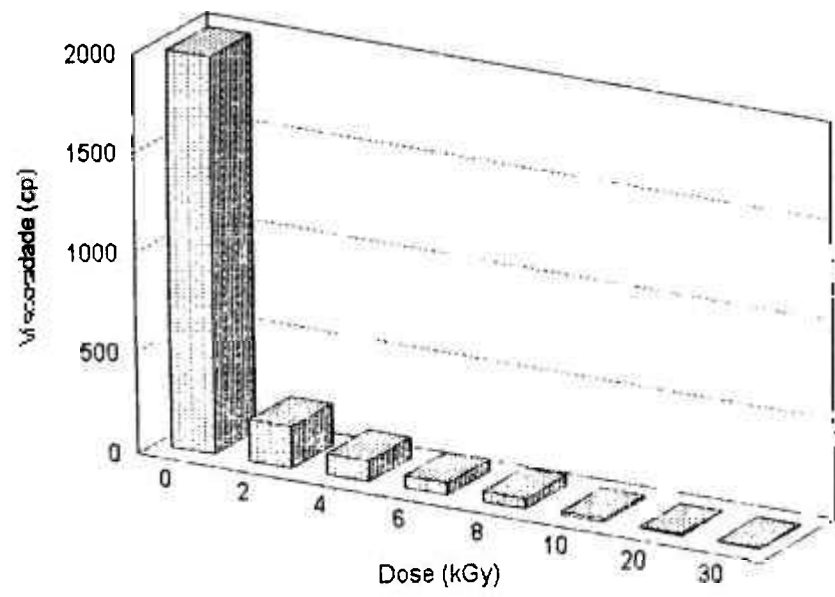


Figura 18 - Variação da viscosidade aparente das suspensões de noz-moscada submetidas a radiação gama do  $^{60}\text{Co}$  gelificadas pelo calor.

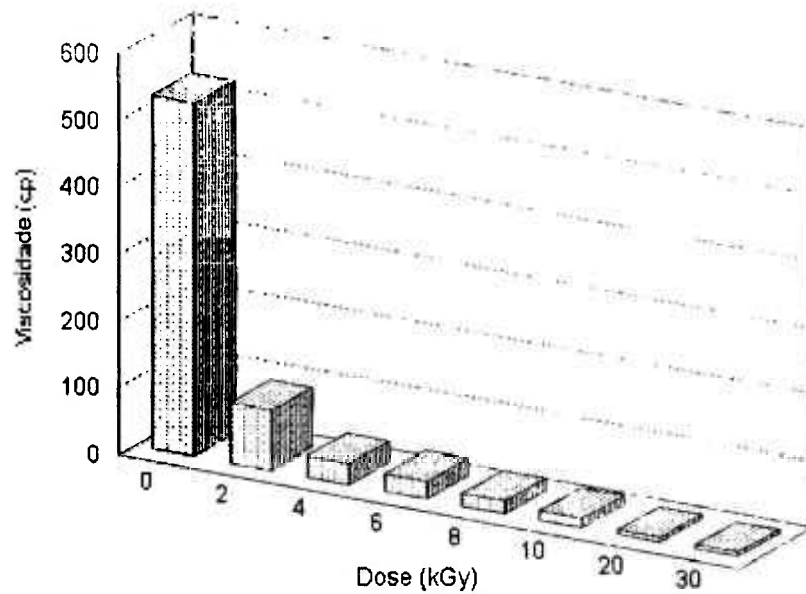


Figura 19 - Variação da viscosidade aparente das suspensões de alho em pó submetidas à radiação gama do  $^{60}\text{Co}$ .

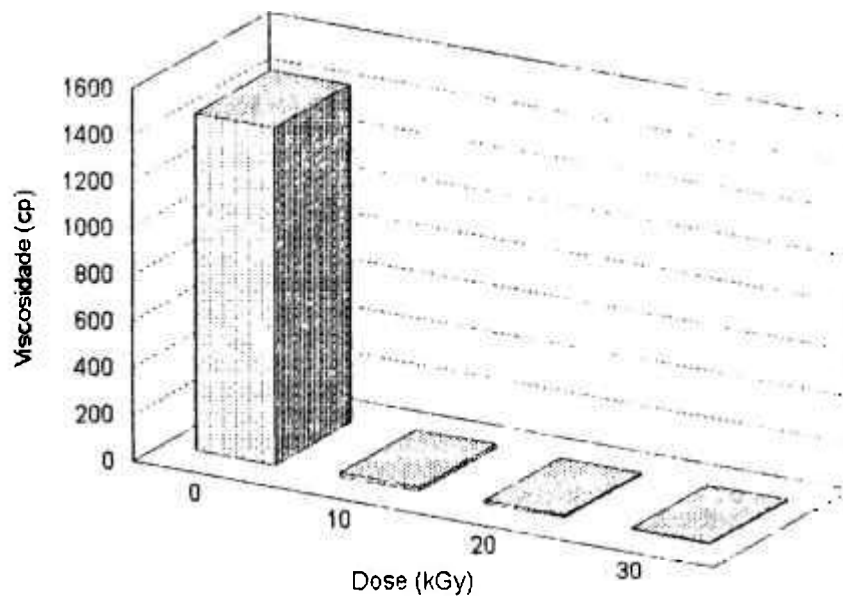


Figura 20 - Variação da viscosidade aparente das suspensões de cardamomo submetidas à radiação gama do  $^{60}\text{Co}$  gelificadas pelo calor.

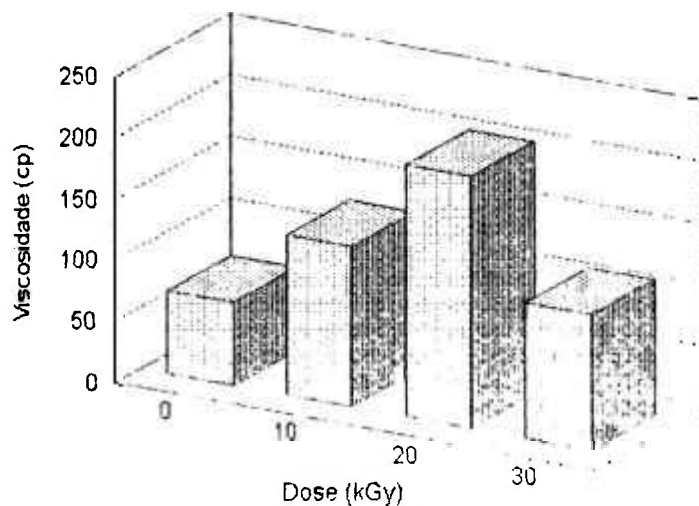


Figura 21 - Variação da viscosidade aparente das suspensões de mostarda submetidas à radiação gama do  $^{60}\text{Co}$ .

Observa-se em geral uma drástica redução na viscosidade aparente das amostras irradiadas, até mesmo em doses menores que aquelas estabelecidas comercialmente, provavelmente devido à perda na capacidade de gelificação das suspensões como consequência da degradação do amido e/ou radiodespolimerização de outras macromoléculas. Entretanto, para as amostras de mostarda irradiadas, ocorrem um aumento na viscosidade de suas suspensões aquosas que pode ser relacionado ao processo de crosslinking ou polimerização induzida pela radiação.

Em relação ao comportamento viscosimétrico das suspensões, os resultados obtidos estão de acordo com os trabalhos dos pioneiros **MOHR** e **WICHMANN** (1985), que mostraram pela primeira vez que as doses de radiação empregadas no tratamento das especiarias provocam uma considerável mudança na viscosidade aparente de suas suspensões aquosas gelatinizadas pelo calor<sup>(54)</sup>. Em outros experimentos, **HEIDE et al.**, 1990; **HEIDE e BOGL** 1990; **FARKAS et al.**, 1989, 1990a, b; **BOGL**, 1989; **NURNBERGER et al.**, 1990, 1991; **SHARIF e FARKAS**, in press.; **SCHREIBER et al.**, in press., também observaram mudanças na viscosidade aparente das suspensões de especiarias irradiadas<sup>(33, 25, 55, 71, 70, 79, 80, 81, 82, 83)</sup>. Baixos valores viscosimétricos encontrados permitiriam concluir segundo os autores, que as amostras provavelmente foram submetidas à irradiação. Enquanto que, valores

viscosimétricos elevados indicariam a ausência do processamento das amostras por irradiação.

Para as amostras de mostarda os resultados estão em concordância com os experimentos de **NURNBERGER et al.** 1990, 1991, que encontraram um aumento na viscosidade aparente das suspensões não gelificadas por aquecimento. Entretanto, **FARKAS et al.**, 1990, não encontraram mudanças na viscosidade de alho em pó que apresentaram baixa viscosidade em suas suspensões até mesmo quando não submetidas à irradiação<sup>(78)</sup>. A redução na viscosidade aparente de amostras de canela e noz-moscada é particularmente importante porque não são encontrados resultados satisfatórios em experimentos que utilizam luminescência na identificação do tratamento por irradiação destas especiarias<sup>(55, 79)</sup>.

Fatores de diferenciação entre a viscosidade das suspensões de amostras não irradiadas e irradiadas com doses iguais a 10 kGy recomendada pela IAEA/WHO/FAO e admitida na maioria dos países que permitem o processamento de especiarias por irradiação, foram determinados a partir dos dados experimentais (Tabela 13) e podem ser comparados com os fatores estabelecidos por **HEIDE e BOGL**, (Tabela 7), utilizados na avaliação da técnica de identificação do processamento<sup>(21, 35)</sup>.

Tabela 13 - Fatores de diferenciação entre amostras não irradiadas e irradiadas (10 kGy) obtidos experimentalmente, relacionados com os fatores estabelecidos por **HEIDE e BOGL** (1990)<sup>(35)</sup>.

<b>Tipo de Especiaria</b>	<b>Fatores de diferenciação</b>	<b>Processo de identificação</b>
pimenta branca	135,1	muito bom
pimenta preta	10,1	bom
canela	58,0	muito bom
cardamomo	92,0	muito bom
mostarda	1,9	ruim
alho em pó	39,1	bom
noz-moscada	116,5	muito bom



#### IV.6 - ESTUDO DAS VARIAÇÕES REOLÓGICAS NATURAIS EM ESPECIARIAS DE DIFERENTES ORIGENS

Foi analisado o comportamento viscosimétrico de dois lotes das seguintes especiarias, pimenta branca (Figura 22), canela (Figura 23), noz-moscada (Figura 24) e mostarda (Figura 25), com o propósito de identificar variações em relação às suas propriedades reológicas naturais, já que o grau de maturação da planta e a origem podem afetar o conteúdo de amido, celulose, pectina e outras macromoléculas constituintes.

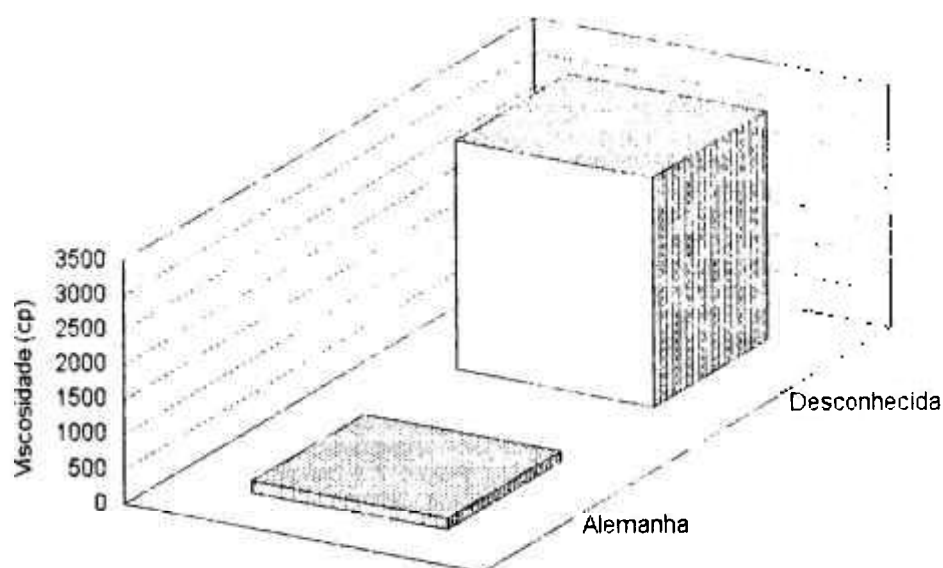


Figura 22 - Viscosidade aparente das suspensões de pimenta branca não irradiadas de diferentes origens gelificadas pelo calor.

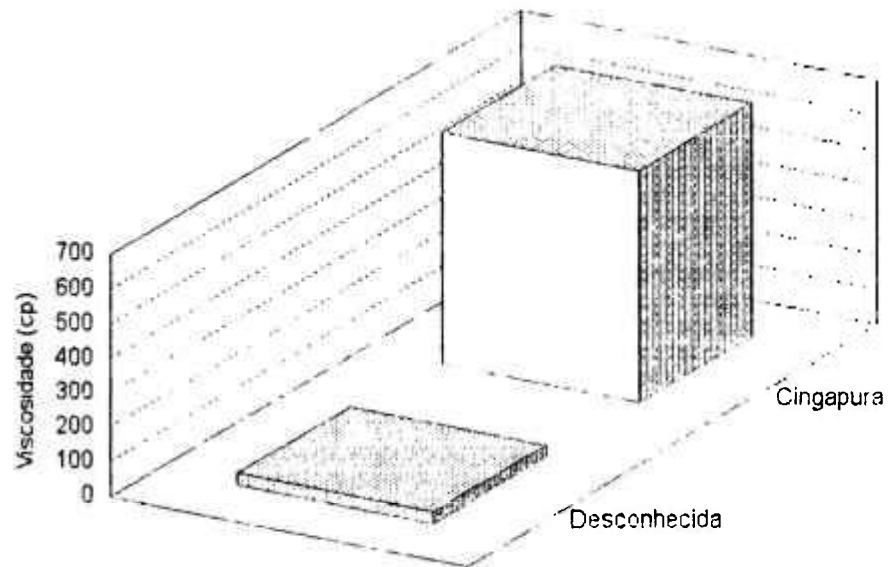


Figura 23 - Viscosidade aparente das suspensões de canela não irradiadas de diferentes origens gelificadas pelo calor.

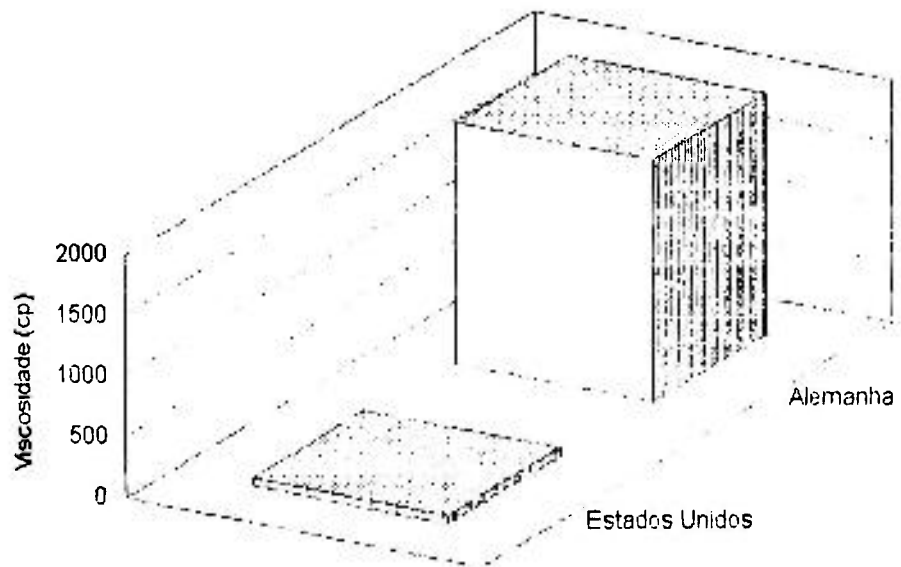


Figura 24 - Viscosidade aparente das suspensões de noz-moscada não irradiadas de diferentes origens gelificadas pelo calor.

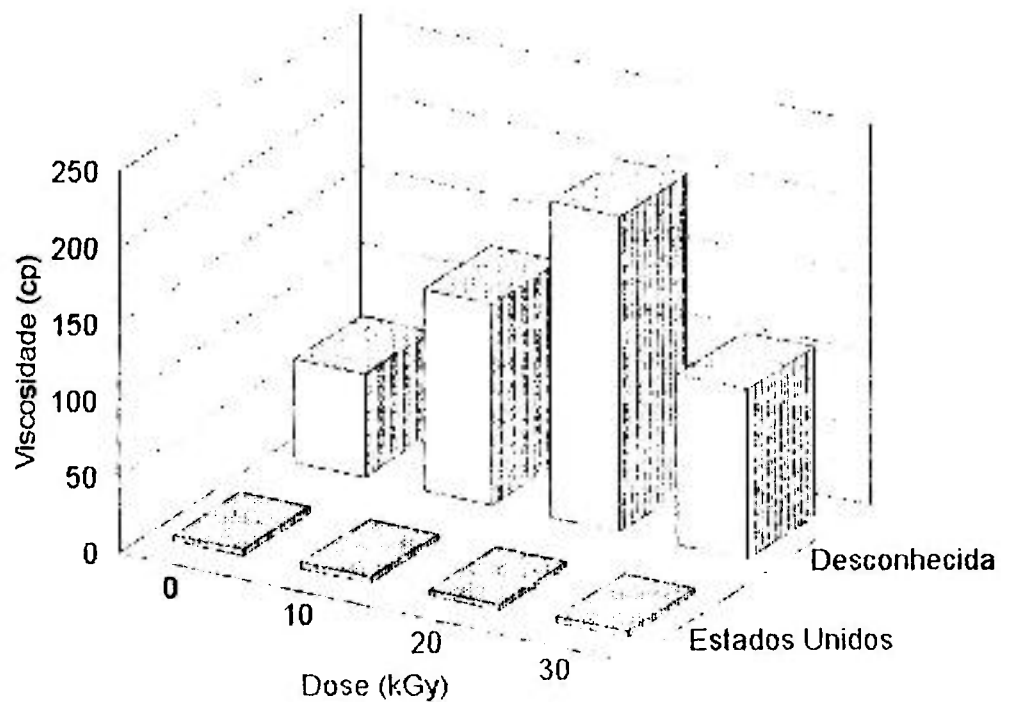


Figura 25 - Viscosidade aparente das suspensões de mostarda não irradiadas e irradiadas de diferentes origens.

Suspensões com altos e baixos valores de viscosidade entre os dois lotes sugerem um tratamento prévio por irradiação. Enquanto que, valores não muito diferenciados na viscosidade das suspensões podem indicar variações reológicas naturais.

Pelos resultados pode-se observar uma elevada probabilidade do processamento por irradiação das amostras de pimenta branca provenientes da Alemanha, canela de origem desconhecida e de mostarda e noz-moscada oriundas dos Estados Unidos. Contudo, para confirmar esta hipótese, são necessárias outras técnicas de identificação do processamento bem como o conhecimento da legislação do país de origem.

Para as amostras de pimenta branca provenientes da Alemanha observa-se que os baixos valores de viscosidade encontrados não poderiam ser associados às variações reológicas naturais. Entretanto, sabe-se que a comercialização,

importação ou venda de especiarias irradiadas nesse país só foi permitida recentemente, e para produtos provenientes por sua vez de outros países da Comunidade Européia.

Analisando o comportamento das amostras de mostarda oriundas dos Estados Unidos observa-se que quando irradiadas, a viscosidade das suspensões tem um comportamento inverso aos observados neste trabalho para as demais especiarias e por **NURNBERGER et al.**, 1990, 1991<sup>(71, 81)</sup>. Entretanto, os baixos níveis de viscosidade podem indicar um tratamento por irradiação quando associado ao fato de que as amostras podem ser de vários tipos, brancas, pardas, amarelas etc. Entretanto, para noz-moscada o comportamento é admissível uma vez que os Estados Unidos permitem a irradiação de especiarias com raios gama do <sup>60</sup>Co e dose média de até 30 kGy.

**HEIDE et al.** (1990) mostraram que amostras de várias origens podiam ser identificadas como irradiadas com elevada probabilidade, em consequência dos baixos valores viscosimétricos apresentados. Os experimentos foram realizados em amostras de canela, gengibre, pimenta branca e pimenta preta, entre outras<sup>(71)</sup>.

Pela análise dos resultados se deduz que uma série de parâmetros devem ser confrontados, como por exemplo, o conhecimento do nível das variações reológicas naturais, o aumento na termoluminescência ou quimioluminescência, assim como uma insólita baixa contaminação microbiológica (o que não é específico da irradiação), para a identificação do processo por radiação através da viscosimetria.

#### **IV.7 - VISCOSIDADE DAS SUSPENSÕES DE ESPECIARIAS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ESTOCAGEM**

Foi estudado a variação da capacidade de gelificação ou intumescimento das amostras de especiarias com relação ao período e condições de estocagem.

Foi medida a viscosidade após a irradiação em intervalos de 20 ou 30 dias durante um período de 60 ou 90 dias de estocagem em refrigerador, em sacos plásticos fechados, para as amostras de pimenta branca (Figura 26), pimenta preta (Figura 27), canela (Figura 28), noz-moscada (Figura 29), alho em pó (Figura 30) e cardamomo (Figura 31).

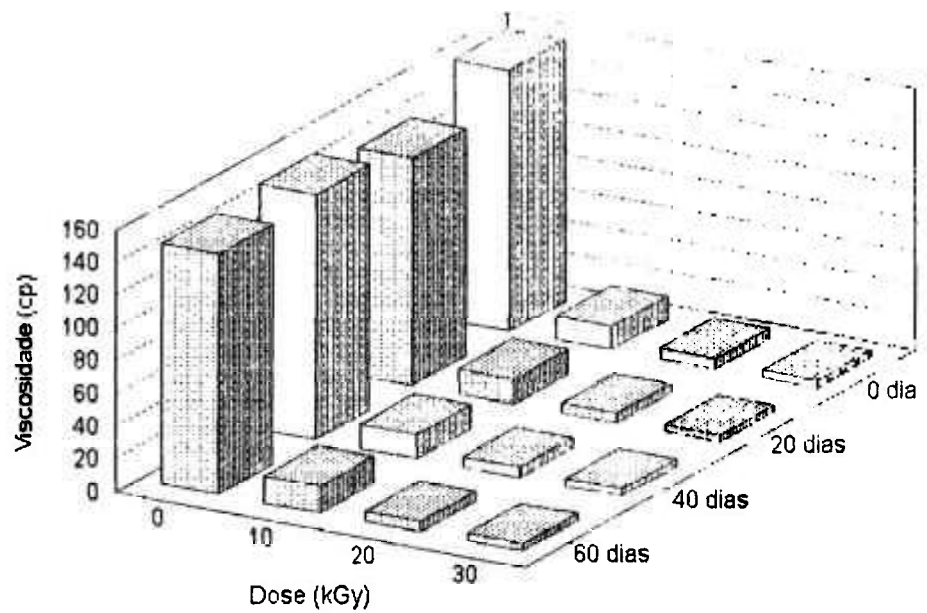


Figura 26 - Comportamento viscosimétrico das suspensões de pimenta branca (lote 2) irradiadas e não irradiadas em relação ao período de estocagem.

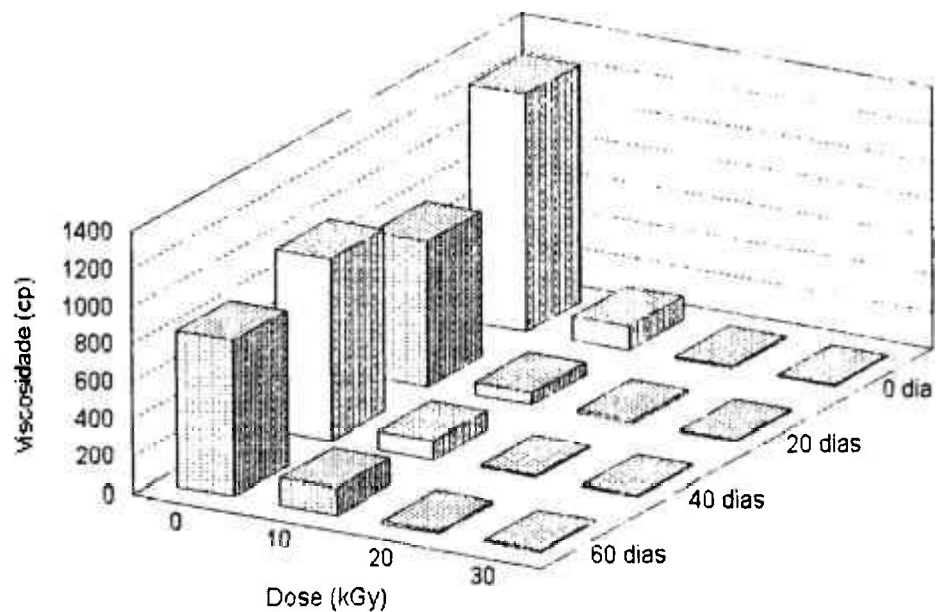


Figura 27 - Comportamento viscosimétrico das suspensões de pimenta preta irradiadas e não irradiadas em relação ao período de estocagem.

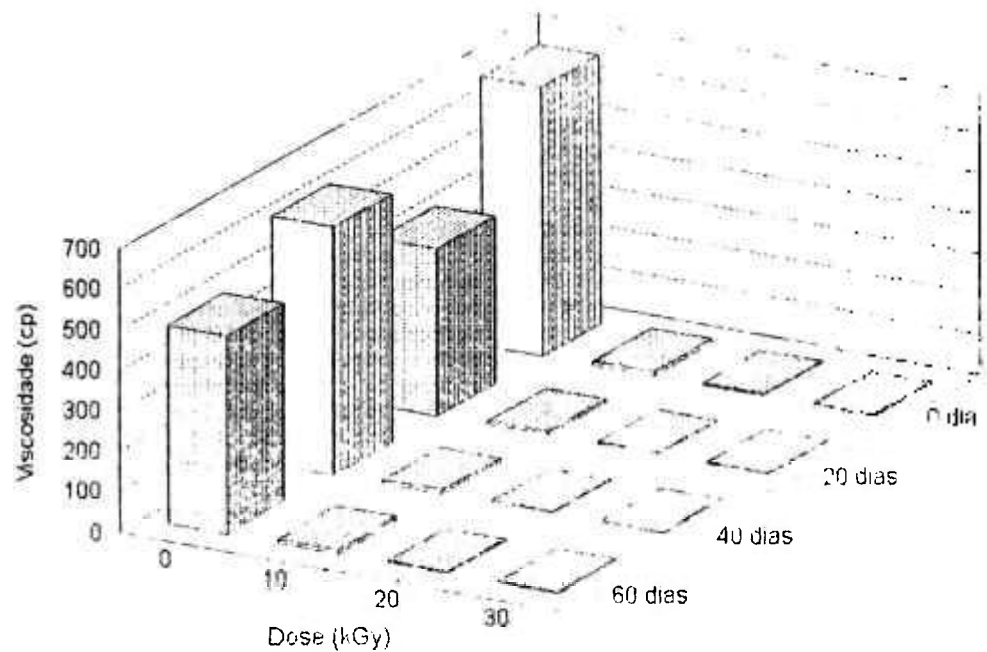


Figura 28 - Comportamento viscosimétrico das suspensões de canela irradiadas e não irradiadas em relação ao período de estocagem.

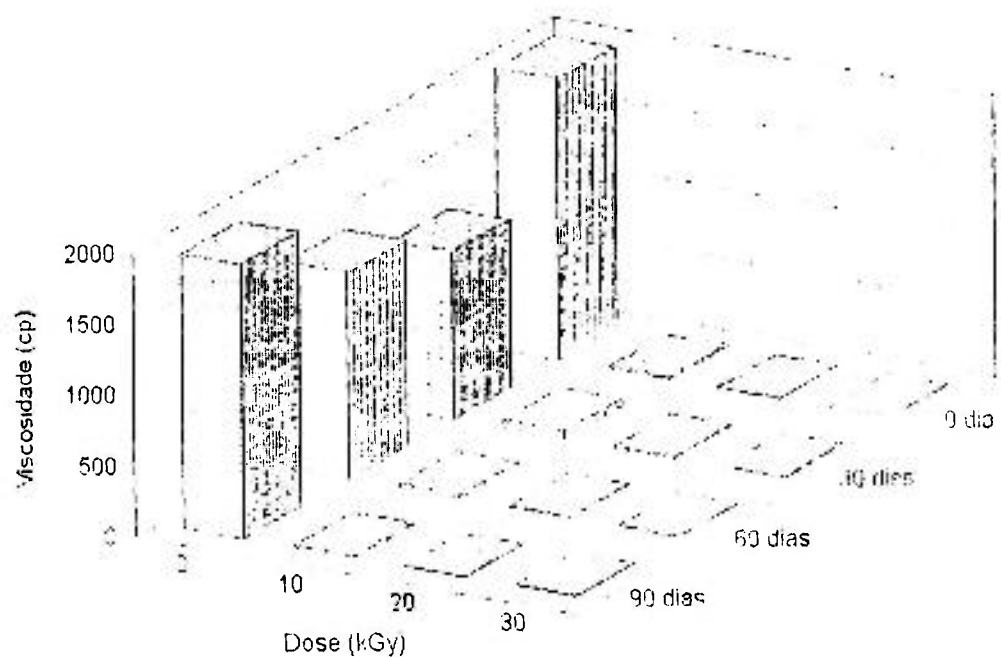


Figura 29 - Comportamento viscosimétrico das suspensões de noz-moscada irradiadas e não irradiadas em relação ao período de estocagem.

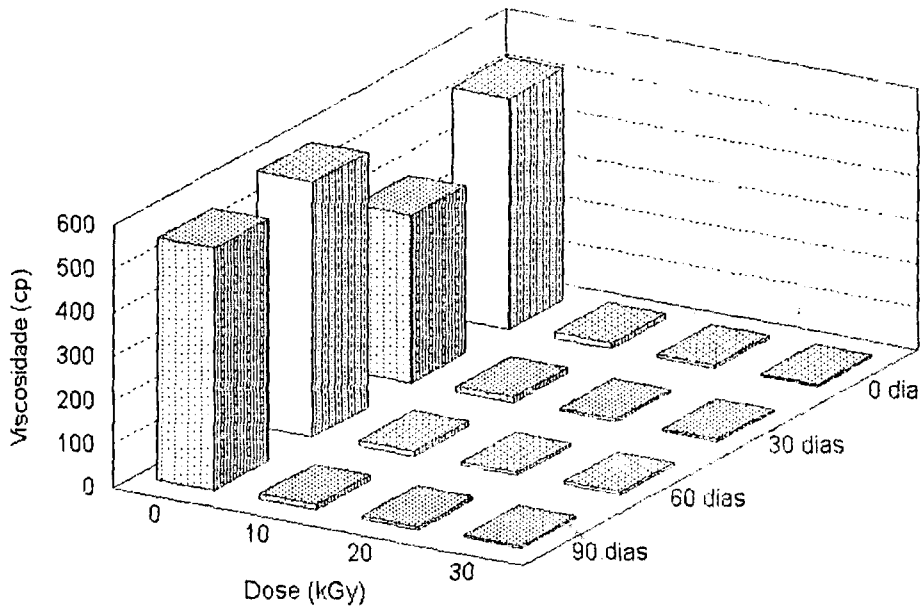


Figura 30 - Comportamento viscosimétrico das suspensões de alho em pó irradiadas e não irradiadas em relação ao período de estocagem.

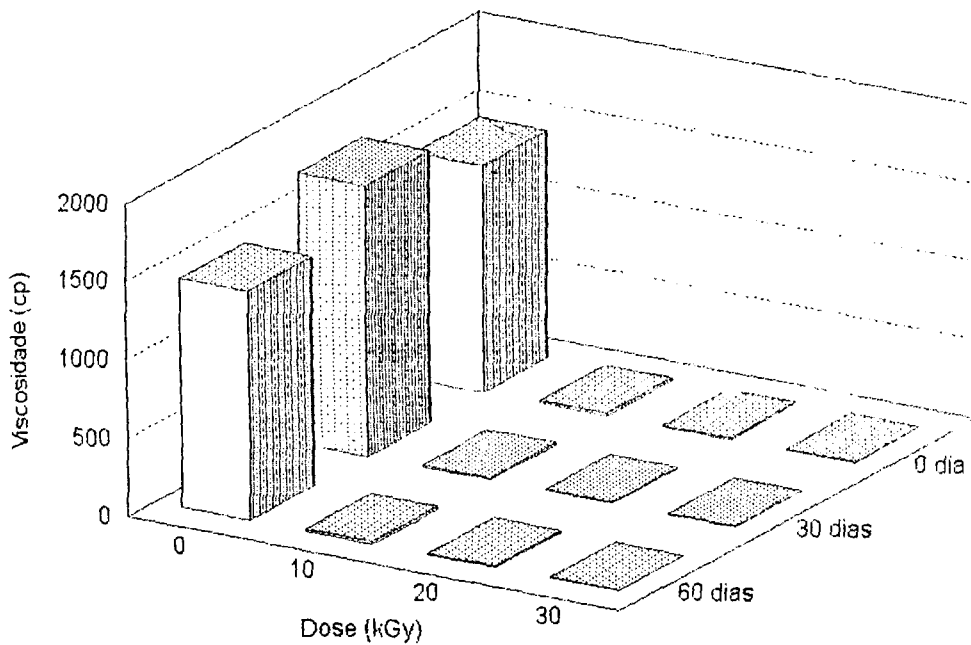


Figura 31 - Comportamento viscosimétrico das suspensões de cardamomo irradiados e não irradiadas em relação ao período de estocagem.

Não há mudanças significativas observadas na viscosidade das suspensões das amostras irradiadas ou não em função do período de estocagem. Da mesma maneira, não há variações significativas no grau de diferenciação entre a viscosidade das amostras submetidas à irradiação ou não, corroborando dados de outros autores, **FARKAS et al.**, 1990; **NURNBERGER et al.**, 1990, 1991<sup>(55,71,80)</sup>.

#### IV.8 - RESPOSTA VISCOSIMÉTRICA DAS SUSPENSÕES DE ESPECIARIAS IRRADIADAS COM O TIPO DE RADIAÇÃO.

Devido às diferentes formas de deposição de energia no meio, procurou-se estudar a influência deste efeito com relação à resposta viscosimétrica das suspensões de alho em pó (Figura 32) irradiadas com radiação gama do  $^{60}\text{Co}$  e elétrons de energia igual a 0,627 MeV com doses iguais a 10, 20 e 30 kGy.

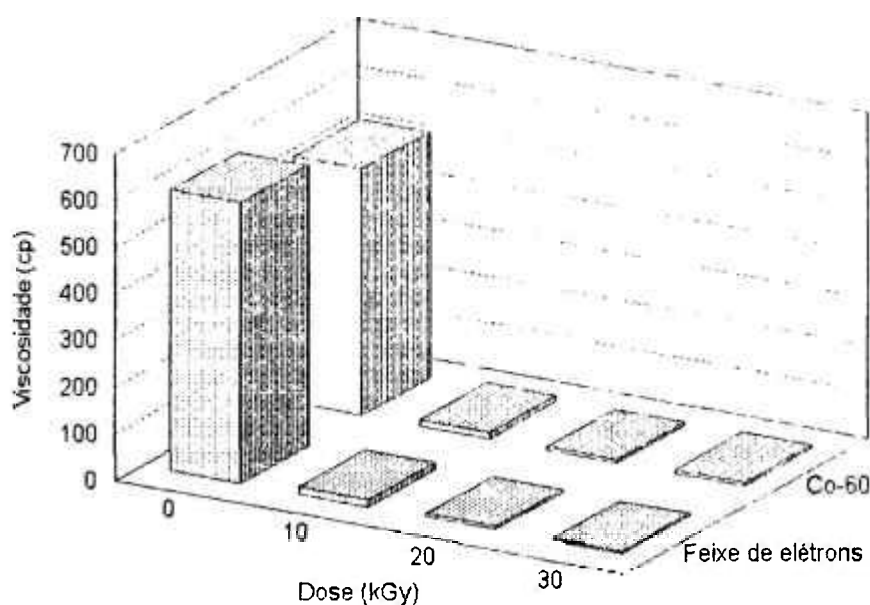


Figura 32 - Variação da viscosidade das suspensões de alho em pó irradiadas com feixes de radiação gama do  $^{60}\text{Co}$  e elétrons de energia igual a 0,627 MeV.

Os resultados obtidos não apresentam diferenças estatisticamente detectáveis no comportamento viscosimétrico das suspensões irradiadas com feixes de elétrons de 0,627 MeV e radiação gama do  $^{60}\text{Co}$ .



#### IV.9 - ESTUDO VISCOSIMÉTRICO DAS SUSPENSÕES DE ESPECIARIAS EM DIFERENTES TEMPERATURAS.

Considerando que a viscosidade depende da temperatura<sup>(55,79)</sup>, foram realizados estudos viscosimétricos a 5°C, 10°C, 40°C e 60°C nas suspensões de amostras de pimenta preta e alho em pó não irradiadas e irradiadas com doses de 10 kGy. Observa-se (Tabela 14) que a relação entre a viscosidade aparente das suspensões de pimenta preta não irradiadas e irradiadas é maior a temperatura de 40°C.

Tabela 14 - Viscosidade aparente das amostras de pimenta preta não irradiadas e irradiadas em diferentes temperaturas.

Dose (kGy)	Temperatura			
	5°C	10°C	40°C	60°C
0	1402,5 ± 113,3	984,7 ± 4,2	223,4 ± 18,7	56,3 ± 7,0
10	234,4 ± 5,8	188,9 ± 11,0	33,4 ± 1,3	16,9 ± 0,4
ñ/ñ	6,0	5,2	6,7	3,3

ñ/ñ: relação entre as amostras não irradiadas e irradiadas.

Entretanto, para o caso do alho em pó (Tabela 15), a relação entre a viscosidade aparente das amostras não irradiadas e irradiadas é maior a 10°C.

Tabela 15 - Viscosidade aparente das amostras de alho em pó não irradiadas e irradiadas em diferentes temperaturas.

Dose (kGy)	Temperatura			
	5°C	10°C	40°C	60°C
0	899,0 ± 16,3	1009,1 ± 72,0	215,0 ± 20,9	83,9 ± 12,1
10	24,1 ± 0,7	24,8 ± 0,4	7,0 ± 0,2	3,4 ± 0,1
ñ/ñ	37,3	40,7	30,7	24,7

ñ/ñ: relação entre as amostras não irradiadas e irradiadas.

Observando os reogramas (Figura 33 e Figura 34) das suspensões de pimenta preta e alho em pó irradiados pode-se deduzir que as amostras de alho em pó irradiadas apresentariam um comportamento mais próximo dos fluidos newtonianos do que as suspensões de pimenta preta sob as mesmas condições. Considerando a relação entre a viscosidade das amostras irradiadas a 10°C e a 40°C, pode-se melhor observar esse comportamento. Para a pimenta preta esta relação é igual a 5,6 enquanto que, para o alho em pó corresponde a 3,5. Entretanto, para pimenta preta e alho em pó não irradiadas as relações são respectivamente 4,4 e 4,6.

Ao analisar os resultados, verifica-se que em suspensões com níveis de viscosidades bastante diferentes, em que uma das suspensões apresente valores de viscosidade próximo da água, a viscosimetria deve ser realizada em baixas temperaturas, porque o aumento na viscosidade destas suspensões é menor quando comparado com aquelas de elevada viscosidade, aumentando o fator de diferenciação entre as amostras. Entretanto, este comportamento não ocorre em altas temperaturas, em que as suspensões com alta viscosidade sofrem um decréscimo superior em relação às suspensões com baixa viscosidade, diminuindo este fator de diferenciação. A viscosimetria em diferentes temperaturas deve ser utilizada quando se pretende ampliar o fator de diferenciação entre as amostras não irradiadas e irradiadas.

Conforme os resultados obtidos por **SHARIF e FARKAS** (in press.), a resposta à radiação medida pelas mudanças na viscosidade, é particularmente afetada quando medida em diferentes temperaturas<sup>(82)</sup>. Contudo, uma vez identificada relação de diferenciação entre a viscosidade de amostras não irradiadas e irradiadas, a técnica pode ser aplicada para a identificação do processamento por radiação em especiarias.

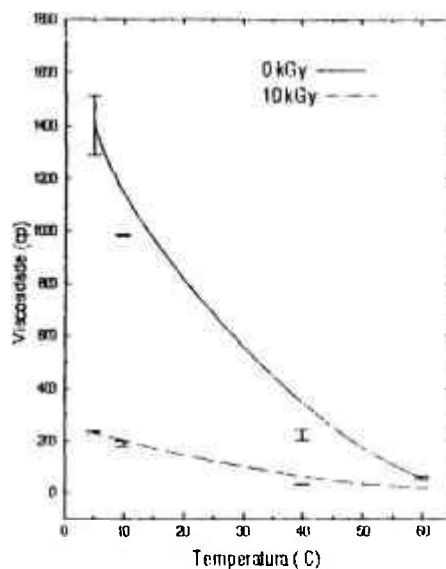


Figura 33 - Reograma da medida de viscosidade das suspensões de amostras de pimenta preta não irradiadas e irradiadas em diferentes temperaturas.

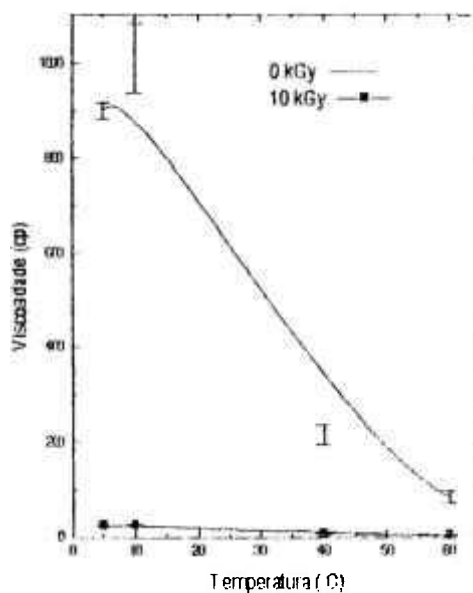


Figura 34 - Reograma da medida de viscosidade das suspensões de amostras de alho em pó não irradiadas e irradiadas em diferentes temperaturas.

## **CAPÍTULO V**

### **CONCLUSÕES**

A viscosimetria demonstra ser aplicável na detecção de especiarias irradiadas para determinadas especiarias, em que as suspensões de amostras não irradiadas quando aquecidas, gelificam com alto nível de viscosidade tais como pimenta branca, pimenta preta, canela, cardamomo e noz-moscada, ou possuem alto poder de intumescimento quando alcalinizadas como alho em pó.

As mudanças na viscosidade das suspensões de especiarias em função do tempo de estocagem são mínimas e permanecem superiores aos valores apresentados pelas amostras irradiadas.

Desde que, as variações reológicas naturais podem ser bastante diferentes para especiarias de um mesmo tipo, a técnica viscosimétrica apresenta-se como um método potencial para aplicar em conjunto com outros métodos para estabelecer se as amostras foram ou não irradiadas.

A obtenção dos dados através do esforço de cisalhamento e do índice de consistência do fluido, permite a comparação de fluidos com viscosidade amplamente diferentes, o que é impossível, quando se aplica uma mesma taxa de cisalhamento.

## CAPÍTULO VI

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - FARKAS, J. Radurization and radacidation of spice. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Aspects of the introduction of food irradiation in developing countries: proceedings of a panel on ... held in Bombay, 18-22 november, 1972.* Vienna, 1973.
- 2 - GERHARDT, U. *Espicias y condimentos.* Zaragoza, Acribia, 1975.
- 3 - ENCICLOPÉDIA Mirador Internacional. São Paulo, Britânica do Brasil, 1987. v. 8. p. 4163-68.
- 4 - MERORY, J. *Food flavorings, composition, manufacture, and use.* 2. ed. Westport, Connecticut., Avi Publishing Co., 1968.
- 5 - FREDERIC, R. Jr. *The book of spices.* Wynnewood, Pensylvania, Livingston Co., 1969.
- 6 - HEWAMANNA, R. & BOTEJUR, L. W. Microbiological and chemical studies on irradiated black pepper. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 36 (12): 989-90, 1985.
- 7 - BOJTI, Z. Technical and marketing problems of irradiated spices and other food ingredients. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Factors affecting practical application of food irradiation.* Vienna, 1990. p. 69-76. (IAEA-TECDOC-544).
- 8 - URBAIN, M. W. *Food irradiation.* London, Academic, 1986.
- 9 - KAIRIYAMA, E.; NARVAIZ, P.; LESCANO, G.; KAUPERT, N. Irradiación de especias producidas en la Argentina. *Aliment. Latinoam.*, 173: 33-48, 1988.
- 10 - BACHMAN, S. & GIESZCZYNSKA, J. Studies on some microbiological and chemical aspects of irradiated spices. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Aspects of the introduction of food irradiation in developing countries: proceedings of a panel on ... held in Bombay, 18-22 november, 1972.* Vienna, 1973.

- 11 - NARVAIZ, P.; LESCANO, G.; KAIRIYAMA, E.; KAUPERT, N. Decontamination of spices by irradiation. *J. Food Safety*, 10: 49-61, 1989.
- 12 - FARKAS, J. & BECZNER, J. Feasibility of irradiation of spices with special reference to paprika. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radiation preservation of food: proceedings of a symposium on ... held in Bombay, 13 - 17 november, 1972.* p. 389 -402.
- 13 - EISS, M. J. Current problems and future outlook for trade in irradiated spices. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Trade promotion of irradiated food.* Vienna, 1986. p. 109-17. (IAEA-TECDOC-391).
- 14 - FARKAS, J. & ANDRÁSSY, É. Comparative analysis of spices decontaminated by ethylene oxide or gamma radiation. *Acta Aliment.*, 17(1):77-94, 1988.
- 15 - LOAHARANN, P. Food irradiation: Facts or fiction?. *Int. At. Energy Agency Bulletin.*, 32(2):44-8, 1990.
- 16 - ROBINSON, R. F.; OVERBECK, R.C.; PORTER, F.E. X-ray sterilization of spices. *Coffee Tea Ind.*, 77:61, 1956.
- 17 - PROCTOR, B. E.; GOLDBLITH, S. A.; FRAM, H. Effect of supervoltage cathode rays on bacterial flora of spices and other dry food materials. *Food Res.* 15:490-93, 1950.
- 18 - FARKAS, J. & ANDRÁSSY, É. Increased sensitivity of surviving bacterial spores in irradiated spices. In: DRING, G. J.; ELLAR, D. J.; GOULD, G. W. *Fundamental and applied aspects of bacterial spores.* London, Academic Press, 1985. p. 397-407.
- 19 - FARKAS, J. *Irradiation of dry food ingredients.* Florida, CRC Press, 1988.
- 20 - BAHARI, I.; ISHAK, S.; AYUB, M. K. The effect of gamma radiat storage time on the volatile constituents, piperine, piperettine and sensory quality of pepper. *Sains Nucl.*, 1(3):1, 1988.
- 21 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Irradiation of spices, herbs and, other vegetable seasonings.* A compilation of technical data for its authorization and control. Vienna, february, 1992. (IAEA-TECDOC-639).
- 22 - FARKAS, J. Radiation treatment of spices. *Prehrambeno-tchnol. Biotchnol.*, 30(4):159-63, 1992.
- 23 - EISS, M. I. Irradiation of spices and herbs. *Food Technol. Aust* 70, 1984.

- 24 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Regulation in the field of food irradiation*. Vienna, february, 1991. (IAEA-TECDOC-585).
- 25 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Analytical detection methods for irradiation treatment of foods*. Jachranka, Poland, 25-29 June, 1990.
- 26 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Analytical detection methods for irradiated foods. A review of the current literature*. Vienna, march, 1991. (IAEA-TECDOC-587).
- 27 - ELINCÉE, H. & EHLERMANN, D. A. E. Recent advances in the identification of irradiated food. *Radiat. Phys. Chem.*, 34(6):877-90, 1989.
- 28 - SWALLOW, A. J. Need and role of identification of irradiated food. *Radiat. Phys. Chem.*, 35(1-3): 311-16, 1990.
- 29 - ENGEL, R. E. & DERR, D. D. Regulatory control of food irradiation processes. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Safety factors influencing the acceptance of food irradiation technology*. Vienna, 1989. p. 77-94. (IAEA-TECDOC-490).
- 30 - DODD, N. J. F.; SWALLOW, A. J.; LEY, F. J. Use of ESR to identify irradiated food. *Radiat. Phys. Chem.*, 26(4):451-53, 1985.
- 31 - AUTIO, T. & PINNIOJA, S. Identification of irradiated thermoluminescence of mineral contamination. *Z Lebensm Unters Forch* 191:177-80, 1990.
- 32 - DIEHL, J. F. *Safety of irradiated foods*. New York, Marcel Dekker, 1990.
- 33 - BOGL, K. W. Identification of irradiated foods. Methods, developments and concepts. *Int. J. Appl. Radiat. Isotop.*, 40(10-12):1203-10, 1989.
- 34 - HEIDE, L. ; GUGGENBERGER, R. ; BOGL, K. W. Identification of irradiated spices with luminescence measurements: A european intercomparison. *Radiat. Phys. Chem.*, 34(6):903-13, 1989.
- 35 - HEIDE, L. & BOGL, K.W. Detection methods for irradiated food-luminescence and viscosity measurements. *Int. J. Radiat. Biol.*, 57(1):201-9, 1990.
- 36 - KENT, M. Physical methods for detection of irradiated foods: Introduction INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Potential new methods of detection of irradiated food*. Luxembourg, 1991. p. 119 - 20. (EUR 13331).

- 37 - BERNARDES, D. M. L. & MASTRO, N. E. D. Identificação por termoluminescência de especiarias preservadas por radiação. *I Encontro regional sudeste de ciência e tecnologia de alimentos*. Juiz de Fora-MG, 15-19 novembro, 1993. p.112.
- 38 - TAUHATA, L. & ALMEIDA, E. S. *Radiações nucleares: Usos e cuidados*. Rio de Janeiro, CNEN, 1984.
- 39 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Training manual on food irradiation technology and techniques*. 2. ed. Vienna, 1982. (Technical Reports Series nº 114).
- 40 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Microbiological specifications and testing methods for irradiated food. Vienna, 1970. (Technical Reports Series nº 104).
- 41 - FARKAS, J. Microbiological safety of irradiated foods. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Safety factors influencing the acceptance of food irradiation technology*. p. 53-75. Vienna, 1989. (IAEA-TECDOC-490)
- 42 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Irradiation as a quarantine treatment of fresh fruits and vegetables: A report the task force convened by ... held in Bethesda, 7-11 january, 1991*.
- 43 - BOEGL, W. Irradiation as a method for increasing safe food supplies and reducing food losses. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Practical application of food irradiation in asia and pacific*. Vienna, march, 1988. p. 35-64. (IAEA-TECDOC-452).
- 44 - LEONARDI, M. Introduction on microbiological and biological methods and their possible combination with other analytical techniques for the detection of irradiated food. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Potential new methods of detection of irradiated food*. Luxembourg, 1991. p. 65-73. (EUR 13331).
- 45 - JOSIMOVIC, L. & CUDINA, J. Spectrophotometric qualysis of irradiated spices. *Appl. Radiat. Isot.*, 38(4):269-74, 1987.
- 46 - RAFFI, J.; EVANS, J. C.; AGNEL, J. P.; ROWLANDS, C. C.; LESGARDS, G. ESR Analysis of irradiated frogs legs and fishes. *Appl. Radiat. Isot.*, 40(10-12):1215-18, 1989.
- 47 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Manual of food irradiation dosimetry. Vienna, 1977. (Technical Reports Series n.178).



- 48 - McLAUGHLIN, W. L. Radiation dosimetry for quality control of food preservation and disinfestation. *Radiat. Phys. Chem.*, 22(1-2):21-9, 1983.
- 49 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Wholesomeness of irradiated foods*. Vienna, 1981. (Technical Reports Series n. 659).
- 50 - BECKER, R. L. Absence of induced radioactivity in foods. In: ELIAS, P. S. & COHEN, A. J., eds. *Radiation chemistry of major food components*. Amsterdam, Elsevier, 1977. p. 285.
- 51 - DAVID, K. Prospects for food irradiation. *Chem. Ind.*, 5:128-30, 1990.
- 52 - BACHMAN, S.; WITKOWSKI, S.; ZEGOTA, A. Some chemical change in irradiated spice (caraway and cardamon). In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Food preservation by irradiation: proceedings of an international symposium on ... held in Wageningen, 21-25 november, 1977*. Vienna, 1978. p. 435-57.
- 53 - PRUTHI, J. S. *Spices and condiments: chemistry, microbiology, technology*. New York, Academic, 1980.
- 54 - MOHR, E. & WICHMANN, G. Viskositätsemiedrigung als indiz für eine cobaltbestrahlung von gewürzen. *Gordian* 85:96, 1985.
- 55 - FARKAS, J.; KONCZ, A.; SHARIF, M. M. Identification of irradiated dry ingredients on the basis of starch damage. *Radiat. Phys. Chem.*, 35 (1-3): 324-28, 1990a.
- 56 - WINTON, A. L. & WINTON, K. B.; *Structure and composition of food. Sugar, sirup, honey, tea, coffee, cocoa, spices, extracts, yeast, baking powder*. v.4. New York, John Willey & Sons, 1939.
- 57 - FARKAS, J. Tratamiento de las especias por irradiacion. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *La irradiacion de alimentos en latinoamerica*. Vienna, 1985. p. 123-43. (IAEA-TECDOC-331).
- 58 - FABRI, I.; NAGEL, V.; TABAJDI-PINTIR, V.; ZALAVARI, Zs.; SZABAD, J. ; DEAK, T. Qualitative and quantitative analysis of aerobic spore - forming bacteria in Hungarian paprika. In: DRING, G. J.; ELLAR, D. J.; GOULD, G. W., eds. *Fundamental and applied aspects of bacterial spores*. London, Academic Press, 1985. p. 445-62.

- 59 - SJOBERG, A-M. & MANNINEN, M. Spices, irradiation and detection methods  
INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Potential new methods of detection of irradiated food*. Luxembourg, 1991. p.74 - 85. (EUR 13331).
- 60 - KATUSIN-RAZEM, B.; DURIC-BEZMALINOVIC, S.; RAZEM, D.; MATIC, S.; MIHOKOVIC, V.; DUNAJ, A. Microbiological status of dry soup greens and vegetable seasonings. Decontamination of dehydrated leek by irradiation. *Prehrambeno-tchnol. Biotchnol.*, 30(4):165-70, 1992.
- 61 - MUHAMAD, L. J. ; ITO, H. ; WATANABE, H. ; TAMURA, N. Distribution of microorganisms in spices and their decontamination by gamma-irradiation. *Agric. Biol. Chem.*, 50(2):347-55, 1986.
- 62 - WETZEL, K. ; HUEBNER, G. ; BAER, M. Irradiation of onions, spices and enzyme solutions in the German Democratic Republic. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Food irradiation processing: proceedings of an international symposium on ... held in Washington, 4-8 march, 1985*. Vienna, 1985. p.35-45.
- 63 - MAHA, M. Technology transfer for irradiation of spices and fishery products in Indonesia. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Asian regional co-operative project on food irradiation. Technology transfer: proceedings of the final research on ... held in Bangkok, Thailand, 31 october - 4 november, 1988*. Vienna, 1992. p. 121-32.
- 64 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Trade promotion of irradiate food*. Vienna, october, 1986. (IAEA-TECDOC-391).
- 65 - EMPRESA BRASILEIRA DE RADIAÇÕES S/A. *Irradiação de alimentos, regulamentada a lei no Brasil*. São Paulo, Embrarad, 1985. Ano v. n<sup>o</sup> 8.
- 66 - LOAHARANU, P. Review, technology transfer under the asian regional co-operative project on food irradiation. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Asian regional co-operative project on food irradiation. Technology transfer: proceedings of the final research on ... held in Bangkok, Thailand, 31 october - 4 november, 1988*. Vienna, 1992. p.1-10.
- 67 - BOURNE, M. C. & RAO, M. A. Viscosity measurements of foods. In: FUNG, D. Y. C. & MATTHEWS, R. F. *Instrumental methods for quality assurance in foods*. New York, 1986.
- 68 - BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES. *More solution to sticky problems*. Stoughton, Massachusetts.

- 69 - HOWARD, D. W. A look at viscosity. *Food Technology*, 45(7):82-4, 1991.
- 70 - JACKMAN, M. In-line viscometers help achieve perfect products. *Food Technology*, 45(7): 90-2, 1991.
- 71 - NURNBERGER, E. ; HEIDE, L. ; BOGL, K. W. Viscosity measurements - A comprehensive overview on the method and its applicability for the identification of irradiated foodstuffs. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Potential new methods of detection of irradiated food*. Luxembourg, 1991. p. 121-43. (EUR13331).
- 72 - BOBBIO, P. A. & BOBBIO, F. O. *Química do processamento de alimentos*. São Paulo, Varela, 1992. p. 71.
- 73 - BILIADERIS, C. G. Structures and phase transitions of starch in food systems. *Food Technology*: 98-145, 1992.
- 74 - KAKINI, J. L.; LAI, L. S.; CHEDID, L. L. Effect of starch structure on starch rheological properties. *Food Technology*: 112-23, 1992.
- 75 - WANISKA, R. D. & GOMEZ, M. H. Dispersion behavior of starch. *Food Technology*: 112-13, 1992.
- 76 - BOBBIO, F. O. & BOBBIO, P.A. *Introdução à química de alimentos*. 2.ed São Paulo, Varela, 1989.
- 77 - DESROSIER, N. W. & ROSENSTOCK, H. M. *Radiation technology in food, agriculture and biology*. Westport, Connecticut, Publishing Co., 1960.
- 78 - HEIDE, L.; NURNBERGER, E.; BOGL, K. W. Investigations on the detection of irradiated food by measuring the viscosity of suspended spices and dried vegetables. *Radiat. Phys. Chem.*, 36(5):613-19, 1990.
- 79 - FARKAS, J.; SHARIF, M.M.; KONCZ, A. Detection of some irradiated spices on the bases of radiation induced damage of starch. *Radiat. Phys. Chem.*, 36(5):621-27, 1990.
- 80 - FARKAS, J.; SHARIF, M. M.; KONCZ, A. Further experiments on the detection of irradiation of dry food ingredients based on starch degradation. *Radiat. Phys. Chem.*, 34:1027, 1989.
- 81 - NURNBERGER, E. ; HEIDE, L. ; BOGL, K. W. *Viskositätsmessung als methode zur identifizierung von bestrahlten lebensmitteln*. Berlin, 1990. (Soz Ep-Hefte 2).

- 82 - SHARIF, M. M. & FARKAS, J. Analytical studies into radiation-induced starch damage in black and white peppers. *Radiat. Phys. Chem.*, in press.
- 83 - SCHREIBER, G. A.; LEFFKE, A.; MAGER, M.; HELLE, N.; BOGL, K. W. Viscosity of alkaline suspensions of ground black and white pepper samples: An indication or an identification of high dose radiation treatment? *Radiat. Phys. Chem.*, in press.

## ANEXO

A seguir são apresentados os resultados obtidos da viscosidade em função dos parâmetros analisados do comportamento viscosimétrico das suspensões de especiarias que foram representados graficamente (Vide Figuras).

1. Variação da viscosidade das amostras de especiarias não irradiadas e irradiadas quando gelificadas a temperaturas diferentes. (Figuras 10, 11 e 12)

Tipo de Especiaria	Dose (kGy)	Viscosidade (cp)		
		20°C	75°C	90°C
Pimenta Branca	0	112,6 ± 1,6	159,5 ± 5,8	-
	10	12,9 ± 0,3	14,4 ± 0,5	-
Pimenta Preta	0	102,1 ± 18,6	-	1268,3 ± 165,7
	10	17,3 ± 3,2	-	126,0 ± 9,7
Alho em Pó	0	528,5 ± 23,6	2736,1 ± 114,2	-
	10	13,5 ± 0,6	10,9 ± 0,2	-

2 - Variação da viscosidade das amostras de especiarias não irradiadas em função do volume de NaOH (33%) adicionado as suspensões (Figura13).

Tipo de Especiaria	Viscosidade (cp)		
	0,2 ml	0,6 ml	1,0 ml
Alho em Pó	3,5 ± 0,1	17,7 ± 0,1	352,3 ± 6,3
Canela	98,5 ± 10,0	211,5 ± 4,5	364,4 ± 34,5

3 - Variação da viscosidade das amostras de especiarias não irradiadas em relação ao tempo de intumescimento dos grãos (Figura 14).

Tipo de Especiaria	Viscosidade (cp)				
	2 h	4 h	6 h	8 h	22 h
Cardamomo	1919,7 ± 16,2	2046,9 ± 20,8	2028,6 ± 100,9	1502,7 ± 38,8	1060,1 ± 40,2
Noz-Moscada	5555,2 ± 659,2	5162,1 ± 997,5	4755,6 ± 232,6	3298,6 ± 322,9	1329,4 ± 107,9
Alho em Pó	1064,6 ± 117,3	671,7 ± 16,8	603,5 ± 119,9	702,9 ± 56,4	1613,5 ± 24,8

4 - Valores da viscosidade de amostras de especiarias não irradiadas e irradiadas em função da dose de radiação empregada no processamento. (Figuras 15, 16, 17, 18, 19, 20 e 21)

Tipo de Especiaria	Viscosidade (cp)							
	0 kGy	2 kGy	4 kGy	6 kGy	8 kGy	10 kGy	20 kGy	30 kGy
Pimenta Branca (lote 2)	159,5 ± 5,8	88,3 ± 2,0	50,7 ± 1,7	28,8 ± 2,2	18,1 ± 0,3	14,4 ± 0,5	6,2 ± 0,4	4,5 ± 0,1
Pimenta Preta	1268,3 ± 165,7	922,5 ± 70,2	455,9 ± 43,9	285,8 ± 32,9	232,3 ± 20,0	126,0 ± 9,7	13,2 ± 1,2	10,4 ± 1,6
Canela (lote 1)	666,8 ± 10,0	78,6 ± 1,2	24,8 ± 3,9	15,9 ± 1,1	12,5 ± 2,4	11,5 ± 1,0	5,4 ± 0,4	4,0 ± 0,1
Noz -Moscada (lote 1)	1991,4 ± 158,8	202,9 ± 9,7	103,2 ± 8,6	61,0 ± 3,0	50,3 ± 2,0	17,1 ± 0,3	7,7 ± 0,3	6,6 ± 0,1
Alho em Pó	528,5 ± 23,6	89,6 ± 2,2	29,7 ± 0,9	26,3 ± 0,5	19,4 ± 0,3	13,5 ± 0,6	7,0 ± 0,3	6,1 ± 0,1
Cardamomo	1448,5 ± 56,6	-	-	-	-	15,8 ± 0,1	9,1 ± 0,3	5,4 ± 0,3
Mostarda	67,8 ± 9,2	-	-	-	-	131,5 ± 1,3	206,4 ± 12,2	111,3 ± 2,7

5 - Viscosidade das amostras de especiarias de diferentes origens não irradiadas e irradiadas em suspensão (Figuras 22, 23, 24 e 25).

Tipo de Especiaria	Origem das Especiarias	Viscosidade (cp)			
		0 kGy	10 kGy	20 kGy	30 kGy
Pimenta Branca	Desconhecida	3297,2 ± 81,5	-	-	-
	Alemanha	159,5 ± 5,8	-	-	-
Canela	Cingapura	666,8 ± 10,0	-	-	-
	Desconhecida	32,6 ± 3,0	-	-	-
Noz - Moscada	Alemanha	1991,4 ± 158,8	-	-	-
	Estados Unidos	65,3 ± 3,1	-	-	-
Mostarda	Desconhecida	67,8 ± 9,8	131,5 ± 1,3	206,4 ± 12,2	111,3 ± 2,7
	Estados Unidos	4,1 ± 0,1	3,7 ± 0,1	3,7 ± 0,1	3,9 ± 0,1

6 - Viscosidade de amostras de especiarias não irradiadas e irradiadas em função do tempo de estocagem. (Figuras 26, 27, 28, 29, 30, 31).

a) Pimenta Branca (Lote 2)

Tempo (dias)	Viscosidade (cp)			
	0 kGy	10 kGy	20 kGy	30 kGy
0	159,5 ± 5,8	14,4 ± 0,5	6,2 ± 0,4	4,5 ± 0,1
20	138,9 ± 7,1	15,3 ± 0,6	6,1 ± 0,1	4,2 ± 0,1
40	150,0 ± 3,2	14,9 ± 0,7	6,1 ± 0,3	4,4 ± 0,1
60	146,9 ± 5,1	16,5 ± 0,5	6,2 ± 0,2	4,2 ± 0,1



b) Pimenta Preta

Tempo (dias)	Viscosidade (cp)			
	0 kGy	10 kGy	20 kGy	30 kGy
0	1268,3 ± 165,7	126,0 ± 9,7	13,2±1,2	10,4±1,6
20	774,2 ± 197,7	66,9± 3,9	20,1±1,9	9,8 ± 0,5
40	971,4± 41,2	98,7± 3,4	14,1± 0,5	10,2 ± 1,2
60	830,5± 40,4	140,4±10,4	16,7± 0,3	10,7± 0,4

c) Canela (Lote 1)

Tempo (dias)	Viscosidade (cp)			
	0 kGy	10 kGy	20 kGy	30 kGy
0	666,8 ± 10,0	11,5 ± 1,0	5,4 ± 0,4	4,0 ± 0,1
20	413,4 ± 61,4	8,8 ± 0,9	4,9 ± 0,2	3,9 ± 0,1
40	614,5 ± 223,8	8,7 ± 0,4	5,2 ± 0,1	3,9 ± 0,1
60	489,9 ± 20,9	9,8 ± 0,9	5,1 ± 0,2	3,8 ± 0,1

d) Noz-Moscada (Lote 1)

Tempo (dias)	Viscosidade (cp)			
	0 kGy	10 kGy	20 kGy	30 kGy
0	1991,4 ± 158,8	17,1 ± 0,3	7,7 ± 0,3	6,6 ± 0,1
30	1189,6 ± 139,4	57,0 ± 6,0	10,5 ± 0,8	10,5 ± 0,3
60	1459,6 ± 99,3	27,8 ± 1,4	11,6 ± 0,2	10,3 ± 0,1
90	1935,5 ± 237,9	17,3 ± 0,3	7,6 ± 0,1	10,4 ± 0,4

e) Alho em Pó

Tempo (dias)	Viscosidade( cp)			
	0 kGy	10 kGy	20 kGy	30 kGy
0	528,5 ± 23,6	13,5 ± 0,6	7,0 ± 0,3	6,1 ± 0,1
30	385,9 ± 15,9	12,3 ± 0,4	6,5 ± 0,2	6,2 ± 0,1
60	583,2 ± 50,3	12,8 ± 0,2	7,1 ± 0,1	6,4 ± 0,1
90	554,2 ± 32,1	12,9 ± 0,4	6,9 ± 0,3	6,3 ± 0,3

f) Cardamomo

Tempo (dias)	Viscosidade (cp)			
	0 kGy	10 kGy	20 kGy	30 kGy
0	1448,5 ± 56,6	15,8 ± 0,1	9,1 ± 0,3	5,4 ± 0,3
30	1729,3 ± 203,0	14,9 ± 0,3	9,0 ± 0,6	5,8 ± 0,2
60	1460,8 ± 32,7	15,0 ± 0,4	9,2 ± 0,3	4,8 ± 0,3

7 - Variação da viscosidade das amostras de alho em pó quando submetidas a diferentes tipos de feixes de radiação (Figuras 32).

Tipo de Radiação	Viscosidade (cp)			
	0 kGy	10 kGy	20 kGy	30 kGy
Gama do <sup>60</sup> Co	528,5 ± 23,6	13,5 ± 0,6	7,0 ± 0,3	6,1 ± 0,1
Feixe de Elétrons	601,4 ± 32,3	14,8 ± 0,7	7,2 ± 0,6	5,2 ± 0,6