



CNEN/SP

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

# **AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE IDENTIFICAÇÃO DE ESPECIARIAS E VEGETAIS DESIDRATADOS SUBMETIDOS À RADIAÇÃO GAMA**

**DULCILA MARIA LESSA BERNARDES**

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

Orientador:  
Dra. Nélida Lúcia Del Mastro

**São Paulo  
1996**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**Autarquia associada à Universidade de São Paulo**

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE IDENTIFICAÇÃO DE ESPECIARIAS E  
VEGETAIS DESIDRATADOS SUBMETIDOS A IRRADIAÇÃO**

**DULCILA MARIA LESSA BERNARDES**

**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para a obtenção do grau  
de Doutor em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear**

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

**São Paulo  
1996**



À minha filha *JULIANA*  
dedico este trabalho

## AGRADECIMENTOS

Agradeço

Especialmente à *Dra. Nélide Lucia Del Mastro*, pela orientação, confiança, pelo apoio e incentivo e pela amizade sempre demonstrada.

À *Dra. Letícia L. Campos*, por propiciar a utilização do Leitor Termoluminescente.

À *Marta Mattos Cattani*, pelas medidas de RPE e pela paciência com que ouviu minhas dúvidas e ajudou a solucioná-las.

Aos engenheiros *Carlos Gaia* e *Elizabeth Somessari* pelas irradiações e ao *Cláudio Botelho*, pela elaboração dos esquemas.

Às amigas *Olívia*, *Sandra* e *Anna Lúcia*, pelo constante estímulo e por terem dividido comigo momentos importantes.

Ao *João Cesar*, pela compreensão, amor e carinho dedicados à mim nos momentos em que o trabalho e o estudo nos privaram da alegria do convívio.

À *Lúcia* e ao *Nelson* pelo auxílio na elaboração de gráficos e tabelas.

À todos os *amigos do TE* que direta ou indiretamente auxiliaram na execução deste trabalho.

À *CAPES*, pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

Página

### 1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Preservação de Alimentos por Irradiação	01
1.2 - Especiarias e Vegetais Desidratados	07
1.3 - Processamento de especiarias por Irradiação	10
1.3.1 - Contaminação Microbiológica	10
1.3.2 - Descontaminação Microbiológica	15
1.3.3 - A Qualidade Sensorial e as Modificações Químicas das Especiarias Irradiadas	17
1.4 - Controle de Alimentos irradiados	20
1.5 - Objetivo	24

### 2 - MÉTODOS DE DETECÇÃO DE ESPECIARIAS E VEGETAIS DESIDRATADOS IRRADIADOS

2.1 - Viscosimetria	25
2.1.1 - Conceitos Básicos	25
2.1.2 - Sistema de Medida da Viscosidade	28
2.1.3 - Viscosimetria em Alimentos	29
2.2 - Termoluminescência (TL)	30
2.2.1 - O fenômeno termoluminescente	30
2.2.2 - O leitor termoluminescente	32
2.2.3 - Aplicações da termoluminescência	33
2.3 - Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	
2.3.1 - Princípios da dosimetria por RPE	35
2.3.2 - O espectrômetro de RPE	37
2.3.3 - Parâmetros espectroscópicos	39

### **3 - MATERIAIS E MÉTODOS**

3.1 - Obtenção das amostras	41
3.2 - Irradiação das amostras	42
3.3 - Medida da viscosidade	42
3.4 - Determinação da termoluminescência	43
3.5 - Medidas de RPE	44

### **4 - MEDIDA DA VISCOSIDADE DAS AMOSTRAS DE ESPECIARIAS E VEGETAIS DESIDRATADOS**

4.1 - Viscosimetria	46
4.2 - Variação da viscosidade das suspensões em função da dose de radiação	49
4.3 - Viscosidade das suspensões de especiarias em função do tempo de estocagem	55

### **5 - TERMOLUMINESCÊNCIA DAS AMOSTRAS DE ESPECIARIAS E VEGETAIS DESIDRATADOS**

5.1 - Influência da dose de radiação na intensidade do sinal termoluminescente	60
5.2 - Decaimento do sinal termoluminescente	62

### **6 - APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA POR RPE EM ESPECIARIAS E VEGETAIS DESIDRATADOS**

6.1 - Curvas de intensidade do sinal de RPE em função da dose de radiação	68
6.2 - O decaimento do sinal de RPE com o tempo de estocagem	73

<b>7 - CONCLUSÕES</b>	<b>78</b>
<b>8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>80</b>

# IDENTIFICAÇÃO DE ESPECIARIAS E VEGETAIS DESIDRATADOS SUBMETIDOS À PROCESSAMENTO POR IRRADIAÇÃO

**Dulcila Maria Lessa Bernardes**

## RESUMO

Neste trabalho investiga-se a possibilidade de determinar mediante a combinação de métodos analíticos se especiarias e vegetais desidratados foram ou não irradiados. Os métodos utilizados foram: viscosimetria, termoluminescência (TL) e ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

A viscosimetria foi aplicada em suspensões de especiarias e vegetais desidratados irradiados gelificadas pelo calor. Observou-se que ocorre uma diminuição da viscosidade das amostras com o aumento da dose de radiação. Foi observado a dependência da temperatura de gelificação com a viscosidade. Ao estudar a variação da capacidade de gelificação das amostras em relação ao período de estocagem (30 e 60 dias), observou-se que não ocorre variação significativa da viscosidade.

A termoluminescência (TL) se baseia na transferência de elétrons a um estado excitado pela radiação ionizante com emissão de luz quando aquecidos. Os sinais termoluminescentes das especiarias são explicados pela presença de minerais aderidos à superfície das amostras. Observou-se um aumento do sinal termoluminescente com o aumento da dose de radiação. No estudo do decaimento do sinal com o tempo de estocagem (30 e 60 dias), ocorreu um enfraquecimento do sinal em função do tempo.

Os radicais livres produzidos pela irradiação de especiarias foram analisados através da ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Foi verificado que com o aumento da dose de radiação ocorre um aumento da intensidade do sinal de RPE. Em relação ao período de estocagem (30 dias) observou-se uma diminuição do sinal.

Com os resultados encontrados podemos concluir que tanto a viscosimetria, a termoluminescência e a ressonância paramagnética eletrônica são métodos analíticos sensíveis de detecção de especiarias e vegetais desidratados, especialmente quando utilizados conjuntamente.

# **IDENTIFICATION OF DEHYDRATED SPICES AND HERBS SUBJECTED TO THE IRRADIATION PROCESS**

**Dulcila Maria Lessa Bernardes**

## **ABSTRACT**

This research shows the possibility of determining through a combination of analytical methods whether dehydrated spices and herbs were irradiated. The methods used were the following: viscosimetry, thermoluminescence (TL) and electron paramagnetic resonance (EPR).

Viscosimetry was applied in suspensions of dehydrated and irradiated spices and herbs which had been gellified by heat. It was observed that the viscosity of the samples decreases when the radiation dose increases. It was also observed that the temperature of the gelification is linked to the viscosity. The variation of the capability of gelification of the samples in relation to the storage time (30 and 60 days) does not have any consequence on the viscosity.

Thermoluminescence is based on the transference of electrons to an excited state by ionizing radiation with emission of light when the electrons thermally stimulated. The thermoluminescent signals of the spices can be explained by the presence of mineral grains adhering to the surface of the samples. The thermoluminescent signal increased in intensity with the amplification of the radiation dose. The study of the signal in relation to the storage time (30 and 60 days) showed that it weakened and decreased.

Free radicals produced by irradiation of spices were analyzed by the electron spin resonance method (ESR). It was checked that increasing the

radiation dose meant an intensification of the ESR signal. Within a 30 day storage time, a fading of the signal was observed.

The results of this study lead us to the following conclusion: viscosimetry, thermoluminescence and electron spin resonance are methods of analysis which are proper to detect whether dehydrated spices and herbs were irradiated, especially when these different methods were used in combination.

radiation dose meant an intensification of the ESR signal. Within a 30 day storage time, a fading of the signal was observed.

The results of this study lead us to the following conclusion: viscosimetry, thermoluminescence and electron spin resonance are methods of analysis which are proper to detect whether dehydrated spices and herbs were irradiated, especially when these different methods were used in combination.

## INTRODUÇÃO

### 1.1 - Preservação de Alimentos por Irradiação

Uma parte considerável da produção mundial de alimentos é desperdiçada por problemas de armazenamento, conservação e transporte. Ao desperdício, somam-se os custos sociais e econômicos das doenças causadas pela contaminação de alimentos por bactérias, parasitas, vírus e toxinas. As poucas estatísticas existentes sobre o número desses casos são alarmantes. Estudos realizados nos EUA indicam a ocorrência de 12 milhões de casos/ano de doenças, sendo 6 milhões causadas por bactérias pertencentes aos gêneros *Salmonella*, *Campylobacters*, *Staphylococcus* e *Listeria* presentes em carnes, leite, ovos e frutos-do-mar. Doenças produzidas pelo parasita *Taenia saginata*, adquirido na ingestão de carne bovina mal cozida, atingem 2.75% da população da África, 0.33% da América do Sul, 2.15% da Europa e 0.46% da Ásia (ROSSI & JESUS, 1994).

Num dos relatórios do Comitê Conjunto de Peritos da FAO/WHO (Organização das Nações Unidas para a Agricultura e a Alimentação/Organização Mundial da Saúde) ficou estabelecido que “a proliferação de doenças provocadas por alimentos contaminados é talvez o problema de saúde mais difundido no mundo contemporâneo e uma importante causa de produtividade econômica baixa. Além disso, um grande número de alimentos tais como carne bovina e de peixe, frutos do mar, pernas de rã e especiarias são frequentemente rejeitados por países importadores, sob a alegação de qualidade higiênica deficiente, incluindo contaminação com microorganismos patogênicos. A magnitude da perda econômica decorrente de doenças transmitidas por alimentos contaminados com organismos patogênicos e sua rejeição, pode ser grande e muito embaraçosa para o comércio internacional” (IAEA-TECDOC-391,1986).

Neste quadro de crise torna-se indispensável a conservação e desinfestação dos alimentos. O tratamento com radiações ionizantes surge como uma

opção eficaz para ser usada de forma independente ou combinada às técnicas já existentes, tais como pasteurização, refrigeração, congelamento, conservação química, enlatamento, salinização e desidratação (ROSSI & JESUS, 1994). A exposição do alimento à radiação, dependendo do produto e da dose empregada, inibe o brotamento, retarda o amadurecimento e destrói ou reduz, para níveis aceitáveis, bactérias, parasitas, fungos, vírus e insetos que deterioram o produto e podem provocar doenças. O processo é rápido e seguro. Se utilizado dentro dos limites permitidos pela legislação não aumenta a temperatura, não deixa resíduos tóxicos, não altera significativamente o aspecto, o sabor e as qualidades nutritivas dos alimentos, deixando-os o mais perto possível do seu estado natural (IAEA-TECDOC-114, 1982; VIEIRA, 1988; EVANGELISTA, 1992). Os custos também são comparáveis aos processos tradicionais de tratamento.

Em doses e condições adequadas de radiação, quase todos os alimentos podem ser irradiados, desde grãos até aqueles com alto teor protéico tais como derivados do leite e carnes, frutas e verduras frescas. Após a irradiação, os alimentos dispõem maiores cuidados, sendo suficiente estocá-los bem para evitar uma reinfestação.

Na Tabela 1 estão especificados alguns produtos alimentícios e as doses necessárias aos propósitos aplicáveis ao processamento por radiação.

Baseada em estudos publicados sobre efeitos das radiações ionizantes em alimentos, a Comissão de Especialistas em Irradiação de Alimentos da FAO/IAEA/WHO (IAEA - Agência Internacional de Energia Atômica) definiu os tipos de radiações e energias a serem utilizadas no tratamento de alimentos: raios gama dos radionuclídeos  $^{60}\text{Co}$  ou  $^{137}\text{Cs}$  com energias médias de 1,25 MeV e 0,66 MeV, respectivamente raios-X com energia máxima de 5 MeV e feixes de elétrons com energia máxima de 10 MeV. Estes valores de energias estão muito abaixo daqueles capazes de induzir radioatividade mensurável em qualquer material incluindo alimentos (IAEA-TECDOC-114, 1982; IAEA-TECDOC-178, 1977; IAEA-TECDOC-659, 1981). A escolha dessas fontes se deve ao fato delas produzirem o efeitos desejáveis, não induzirem radioatividade nos alimentos ou

materiais de embalagem e estarem disponíveis em quantidades e em custos que permitem o uso comercial do processo.

**Tabela 1** - Aplicação da radiação ionizante no processamento de alimentos (IAEA-TECDOC-587, 1991).

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

Para cada tipo de alimento e de tratamento é definida uma dose média ou máxima apropriada de radiação (EVANGELISTA, 1992). Radiações  $\gamma$  e X de grande penetrabilidade, são utilizadas na irradiação de produtos de grande espessura. Os elétrons que possuem pequena penetração (apenas alguns milímetros) são usados para a irradiação superficial de alimentos ou para produtos a granel, em camadas de fina espessura. Irradiadores com fontes de  $^{60}\text{Co}$  são os mais utilizados, atualmente, para o processamento de alimentos (IAEA-TECDOC-178, 1977; IAEA-TECDOC-114, 1982).

Há mais de duas décadas, o processamento com radiação ionizante tem sido reconhecido como um método exequível para a preservação de alimentos. Este tratamento é empregado para aumentar a vida de prateleira, a qualidade higiênica e destruir contaminantes. É também utilizada em tratamento quarentenário.

No Brasil, os estudos sobre irradiação como tratamento para desinfecção e descontaminação de grãos e frutas datam de algumas décadas. Entretanto, pesquisas sobre detecção de alimentos irradiados não foram até agora abordadas, mesmo que estudos sobre efeitos biológicos das radiações em certos produtos comestíveis tenham sido já documentados de maneira geral (WIENDL, 1975).

A aplicação da radiação ionizante em produtos alimentícios nas doses recomendadas resulta em pequenas modificações químicas, frequentemente imperceptíveis por métodos químicos convencionais. A natureza dos compostos induzidos pela radiação depende da composição química do alimento, como quantidade de proteína, lipídios, carboidratos, conteúdo de água e também das condições de irradiação, como dose, temperatura, ausência ou presença de oxigênio.

Os processos de radiação comumente empregados podem ser classificados em (IAEA-TECDOC-114, 1982; IAEA-TECDOC-104, 1970; IAEA-TECDOC-178, 1977):

- Radapertização - consiste na aplicação aos alimentos de doses de radiação suficientes para reduzir o número ou a atividade dos organismos viáveis a uma média tal que, ao acaso, possam ser detectados poucos microorganismos nos alimentos tratados por qualquer dos métodos geralmente admitidos. Sempre que não houver contaminação posterior ao tratamento, não deve ser perceptível, com os métodos atualmente aplicáveis, decomposição nem toxicidade microbiana alguma, independentemente do tempo e das condições de armazenamento. O intervalo de dose utilizado é de aproximadamente 10 a 50 kGy; são doses utilizadas, por exemplo, em dietas para animais de laboratório "germ free", para a nutrição de doentes em tratamento imunossupressor e mantidos em ambiente estéreis e para uso em viagens espaciais.

- Radicidação - 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 bacteriológico de identificação e que pode ser aplicado contra parasitas. O intervalo de dose empregado é de 0.1 a 10 kGy; os alimentos irradiados são fundamentalmente especiarias, alimentos desidratados ou liofilizados. Quanto menor o conteúdo hídrico do alimento, maior sua tolerância à radiação.

- Radurização - aplicação ao alimento de uma dose de radiação ionizante em que se diminui a carga de microorganismos, para aumentar a sua conservabilidade evitando a decomposição. Este processo é utilizado em um grande número de frutas, verduras frescas, pescado, carnes, frangos e camarões. O intervalo de dose utilizado encontra-se aproximadamente entre 0.4 a 10 kGy.

A interação primária da radiação ionizante com os constituintes moleculares do alimento leva à formação de radicais livres, que sendo muito reativos conduzem a diversas reações com os componentes do alimento. Entretanto, a formação desses radicais não se dá somente pela radiação, sendo formados também pelo tratamento pelo calor, fotólise, catálise enzimática (TAUB, 1984), trituração (REDMAN *et al.*, 1966), ultrassom (HEUSINGER, 1977) e durante a estocagem do produtos alimentícios pela interação com o oxigênio e peróxidos (SCHAICH, 1988). Com o conhecimento disso, não é surpreendente que décadas de pesquisas

revelaram somente que a maioria das reações ocorridas na irradiação levam a espécies químicas que já estavam presente no alimento antes da irradiação ou possam ter sido formadas também por outros métodos de processamento (LEISTER & BOGL, 1988).

Considerando-se a quantidade de energia absorvida pelo alimento irradiado, ela é menor que a absorvida quando do aquecimento do alimento. Assim, as modificações químicas causadas pela radiação são muito menores que as causadas pelo aquecimento. Enquanto componentes individuais do alimento tais como aminoácidos, vitaminas e açúcares são afetados significativamente em soluções aquosas diluídas, eles são muito menos susceptíveis a modificações quando irradiados na complexa matriz do alimento (BASSON *et al.*, 1983; DEN DRIJVER *et al.*, 1986).

Em 1980, o Comitê de Especialistas em Salubridade de Alimentos Irradiados da FAO, AIEA e WHO concluiu após demorados estudos que “a irradiação de produtos alimentícios com uma dose média de 10 kGy não apresenta risco toxicológico e não induz problemas nutricionais ou microbiológicos para seus consumidores”. Em consequência, a Comissão do Codex Alimentarius adotou esse limite no standard geral para alimentos. Essa decisão estimulou a utilização das radiações ionizantes para desinfestação e conservação de alimentos. Nos EUA a dose máxima permitida para especiarias e vegetais desidratados é de 30 kGy; no Brasil a dose é de 10 kGy.

Atualmente, cerca de 40 países permitem o uso desta técnica em pelo menos algum tipo de alimento, dentre especiarias, vegetais desidratados, grãos, farináceos, frutas, verduras, legumes, carnes, frutos do mar, peixes, aves e patas de rã. Cerca de 25 países utilizam o processo para fins comerciais, dentre os quais: Japão, Estados Unidos, França, Canadá, Noruega, China, Índia, Coréia, Tailândia, Hungria, Chile, Finlândia, Israel, Holanda e Bélgica. (KISS & FARKAS, 1981; FARKAS, 1988).

No Brasil, as normas gerais sobre irradiação de alimentos foram estabelecidas pelo decreto-lei nº 72.718 de 29 de agosto de 1973, publicado no

D.O.U. em 30/08/1973. A Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Alimentos (DINAL), em conjunto com a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) e com o Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde (INCQS) estabeleceram a tabela de alimentos cuja irradiação é autorizada, em 8 de março de 1985 e complementada em 1989 pela DINAL, através da portaria nº 9. A irradiação de especiarias (pimenta e orégano), ainda que em pequena escala (Tabela 2), já é realizada comercialmente no Brasil (GOING & FARRAR IV, 1994).

A irradiação de alimentos, como tratamento quarentenário vem sendo aplicada em alguns países em substituição à fumigação. Isto se deve ao fato de que fumigantes como o óxido de etileno ou brometo de metila terem sido proibidos em muitos países importadores, em virtude de suas características nocivas, como fitotoxicidade, toxidade ao homem ou ao meio ambiente. Com essa proibição foi necessário recorrer a sistemas de tratamento alternativos que sejam efetivos contra a infestação por insetos, mas sem efeitos desfavoráveis sobre a qualidade do produto e que não deixem resíduos. Neste sentido, atualmente, o processamento por radiação ionizante se perfila como o método por excelência aplicável aos alimentos, dentro das normas de controle e das doses médias recomendadas.

## ***1.2 - Especiarias e Vegetais Desidratados***

O sabor é um importante aspecto em produtos destinados ao consumo humano. É de grande relevância a aceitabilidade desses produtos, excitando o apetite, ou estimulando a atividade do trato digestivo. Os mais importantes agentes que dão sabor aos alimentos são as especiarias e vegetais desidratados.

As especiarias consistem de partes de certas plantas (raízes, rizoma, bulbos, cascas, folhas, talos, flores, frutos e sementes) obtidas, geralmente, de plantas de países tropicais. Os vegetais desidratados são usualmente partes da folha de plantas de climas temperados.

**Tabela 2** - Alimentos autorizados para serem irradiados no Brasil (1989).

Produto	Objetivo da Irradiação	Dose Máxima permitida (kGy)	Ano de aprovação
Arroz	Desinfestação	1	1985
Batata	Inibição do brotamento	0,15	1985
Cebola	Inibição do brotamento	0,15	1985
Feijão	Desinfestação	1	1985
Milho	Desinfestação	0,5	1985
Trigo	Desinfestação	1	1985
Farinha de trigo	Desinfestação	1	1985
Especiarias (13 produtos diferentes)	Desinfestação	10	1985
	Descontaminação		
Mamão	Desinfestação	1	1985
	Controle de maturação		
Morango	Extensão de vida de prateleira	3	1985
Peixes e produtos derivados (filés, salgados, defumados, secos, desidratados)	Extensão de vida de prateleira	2,2	1985
	Descontaminação		
	Desinfestação		
Aves	Extensão de vida de prateleira	7	1985
	Desinfestação		
Abacate	Desinfestação	1	1989
Abacaxi	Controle de	1	1989
Banana	maturação	1	1989
Caqui	Extensão de vida	1	1989
Goiaba	de prateleira	1	1989
Laranja	Redução da carga	1	1989
Limão	microbiana em	1	1989
Manga	combinação com	1	1989
Melão	o calor	1	1989
Tomate		1	1989

Especiarias e vegetais desidratados têm um valor nutricional indireto, aumentando a palatabilidade das dietas. Por outro lado, elas têm ação preservativa pois destroem bactérias ou previnem seu crescimento sendo bactericidas ou bacteriostáticos.

Em muitos países em desenvolvimento as especiarias e os vegetais desidratados são de grande importância econômica pois sua exportação contribui para o aumento de divisas desses países. Os maiores importadores são os países desenvolvidos que possuem uma eficiente indústria de alimentos. São utilizadas em todas as categorias de indústrias de gêneros alimentícios - carne, peixe, produtos vegetais, produtos de padaria e de conveniência. Dentre esses, a indústria de carnes é a que mais utiliza as especiarias e este setor influencia o tamanho do mercado de especiarias.

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

**Frutos e sementes:** anís, alcaravia, cardamomo, cominho, coentro, erva-doce, pimentão, mostarda, noz-moscada;

**Flores e partes florais:** açafrão, cravo;

**Folhas e cimo:** manjeriço, estragão, louro, manjerona, alecrim, sálvia, alho-poró, tomilho;

**Casca:** canela;

**Rizomas e raízes:** gengibre, cúrcuma;

**Bulbo:** alho, cebola;

**Diversas partes da planta:** aipo, salsa.

Os princípios aromáticos característicos que tornam valiosas as especiarias estão contidos em pequenas proporções. Os seus princípios ativos podem ser isolados na forma de óleos essenciais e voláteis, oleoresinas e extratos. Embora ocorra um aumento na utilização de extratos de especiarias, geralmente não mais que 5 a 10% de especiarias são processadas. Para o setor de alimentos de conveniência os extratos oferecem vantagens sobre as especiarias em pó tais como melhor consistência, isenção de enzimas e microorganismos, dispersão uniforme no

produto e fácil manuseio e estocagem. A desvantagem é que geralmente os extratos não possuem o mesmo sabor que o da especiaria inteira ou em pó e sendo voláteis, a perda do sabor durante algum processo de cozimento é maior que na especiaria natural. Em alguns países (Itália e Hungria), as indústrias de carnes empacotadas preferem as especiarias inteiras.

De um modo geral as especiarias e vegetais desidratados apresentam diversas ações farmacológicas podendo ser utilizados como sedativos, diuréticos e carminativos, mas a sua principal função é a de saborizar e aromatizar os alimentos despertando e estimulando o apetite (FREDERIC, 1969; GERHARDT, 1975).

### **1.3 - Processamento de Especiarias por Irradiação**

#### **1.3.1 - Contaminação Microbiológica**

Os países produtores e aqueles que utilizam especiarias nas indústrias alimentícias usam-nas como ingredientes de vários alimentos manufaturados. As especiarias e os vegetais desidratados 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 leveduras e fungos, que degradam a sua qualidade higiênica e a dos produtos onde são introduzidos. A maior parte da microflora consiste de bactérias aeróbicas formadoras de esporos. Os esporos dessas bactérias frequentemente são responsáveis pela formação de mais de 50% da contagem total de células viáveis. A proporção de esporos anaeróbicos formados é relativamente pequena. Aeróbicos e anaeróbicos termofílicos são encontrados ocasionalmente.

A contagem de bactérias de algumas especiarias pode exceder  $10^7$  por grama. A contagem de fungos pode atingir  $10^5$  -  $10^6$  colônias formadas por grama e eles não estão relacionados à contagem total de bactérias viáveis. Os principais gêneros de fungos contaminantes são *Aspergillus* e *Penicillium* (ITO *et al.*, 1985).

Sobre as bactérias potencialmente patogênicas há ocorrência frequente de *Bacillus cereus* em especiarias. Em casos extremos, a contagem de *Bacillus cereus* é de  $10^5$ /grama. Uma incidência relativamente alta de *Clostridium perfringens* é também encontrada em algumas especiarias e vegetais desidratados (DE BOER & BOOT, 1983). Alguns esporos desses microorganismos podem sobreviver a temperaturas de cozimento e crescem nos alimentos em temperaturas de 20 a 50°C. Especiarias que contêm esses esporos devem ser consideradas como potencialmente danosas à saúde.

Embora as especiarias possam não ser um substrato adequado para o crescimento ou sobrevivência de *Salmonella*, a contaminação ocasional por esses microorganismos foi encontrada em amostras de especiarias e de ervas medicinais e em alguns chás (NIEMAND, 1985). A presença de *Salmonella* é de especial interesse porque especiarias e ervas são muitas vezes usadas em alimentos que são consumidos crus, ou são adicionadas aos alimentos após aquecimento, enquanto que as ervas medicinais são frequentemente consumidas após maceração ou infusão, sem aquecimento.

Muitos chás têm também revelado níveis significantes de contaminação microbiológica (SAINT-LÈBE *et al.*, 1985). KATUSIN-RAZEM *et al.* (1983), em um estudo encontraram uma contagem entre  $10^7$  e  $10^8$  microorganismos/grama em cerca de 10% das amostras de camomila analisadas. Entre os microorganismos encontrados incluem-se *Clostridium*, *Proteus sp*, *Escherichia coli*, *Enterobacter* e *Staphylococcus*.

Geralmente pimenta preta, curcuma, páprica, pimenta malagueta, pimenta da Jamaica e tomilho são especiarias altamente contaminadas, enquanto que, cássia, alho, mostarda e noz-moscada tendem a ter uma população bacteriana menor (tabela 3).

**Tabela 3** - Contaminação por fungos e bactérias de alguns condimentos (IAEA-TECDOC-639, 1992; FARKAS, 1992).

PRODUTO	INCIDÊNCIA					
	contagem/g em placa (aeróbicos)			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
Manjeriçã	86	38	0	6	0	0
Majerona	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	91	25	2
Pimenta preta	97	92	42	30	25	23
Tomilho	85	53	0	87	6	0

Extratos de especiarias são praticamente livres de microorganismos e são mais convenientes para o uso (ANON, 1982), mas são menos utilizados que as especiarias naturais, visto que a qualidade do sabor e o poder de temperar desses extratos geralmente são inferiores àqueles das especiarias inteiras ou em pó.

O método mais utilizado de descontaminação de ingredientes secos foi, até recentemente, a fumigação com óxido de etileno. Embora o óxido de etileno seja um agente relativamente eficiente, a fumigação é um processo dependente do tempo, isto é, o nível residual de óxido de etileno absorvido pode ser bastante alto após o tratamento, e diminuir continuamente durante a estocagem subsequente do produto fumigado pela ocorrência de novas reações química ou simplesmente pela perda do gás.

Durante a fumigação com óxido de etileno podem ser formadas outras substâncias tais como etilenoglicol, etileno clorohidrina (ECH) e o etileno bromohidrina (EBH). Tais substâncias são mutagênicas e suspeitas de causar efeitos tóxicos retardados ou crônicos. Assim, a fumigação com óxido de etileno representa um dano à saúde dos trabalhadores nas áreas de fumigação e a presença de resíduos nas mercadorias tratadas aumentam o risco toxicológico. Por isso, mais restrições regulamentares estão sendo introduzidas (OSHA, 1984). Na Tabela 4 pode ser observado que a irradiação é mais eficiente que o tratamento com óxido de etileno (EISS, 1984).

Um grupo de peritos em óxido de etileno (WHO, 1985) concluiu que “o óxido de etileno deve ser considerado como carcinogênico humano e seu nível no meio ambiente deve ser mantido tão baixo quanto possível”. A utilização do óxido de etileno para fumigação de alimentos e ingredientes alimentícios foi banida na Suíça (GRUNEWALD, 1984), no Japão (KAWABATA, 1982), na Bélgica, na Dinamarca e nos Países Baixos (LOAHARANU, 1990). Na Comunidade Européia o óxido de etileno foi proibido após 1990 (EC, 1989).

**Tabela 4** - Efeito do óxido de etileno e da irradiação na contagem total de bactérias em algumas especiarias (EISS, 1984).

Especiaria	Não tratada	Óxido de Etileno	Irradiada	
			Contagem	Dose (kGy)
Pimenta preta	$4,0 \times 10^6$	$1,5 \times 10^3$	0	16
Páprica	$9,9 \times 10^6$	0	0	10
Orégano	$3,3 \times 10^4$	0	0	6
Pimenta da Jamaica	$1,7 \times 10^6$	42	0	10
Aipo	$3,7 \times 10^5$	8	0	10
Alho	$4,6 \times 10^4$	$1,4 \times 10^4$	0	8

Em virtude da volatilização e sensibilidade ao calor dos componentes do sabor e do aroma das especiarias e vegetais desidratados, a esterilização pelo calor não pode ser utilizada (MAARSE & NIJSSEN, 1980). Apesar de vários métodos de tratamento pelo calor terem sido desenvolvidos recentemente para solucionar este problema, sua utilização é limitada a sementes inteiras, grãos secos, raízes e rizomas; em vegetais em folhas e produtos em pó, esses métodos não podem ser utilizados.

O problema da contaminação microbiológica é de particular interesse nos casos de alimentos que não são tratados efetivamente pelo calor antes de seu consumo, assim como vários molhos, produtos defumados, sopas em pó e ervas para infusão.

O controle da contaminação microbiológica de produtos alimentícios envolve uma seleção de todos os ingredientes que devem estar livres de microorganismos significantes. O trabalho envolve um exame microbiológico de rotina

desses ingredientes particularmente em virtude da distribuição heterogênea dos microorganismos. Além disso, alguns ingredientes podem conter esporos de bactérias, apesar de todos os esforços para melhorar as condições de produção. Todos esses problemas acontecem na tentativa de reduzir a contagem de células viáveis desses ingrediente e eliminar microrganismos potencialmente patogênicos por um tratamento apropriado de descontaminação, embora a deterioração e riscos à saúde apresentados por uma especiaria em particular deve ser sempre avaliado no contexto de seu uso. Em muitos casos, não é necessário conseguir a esterilização total, somente uma redução da contagem de células viáveis é suficiente.

### ***1.3.2 - Descontaminação Microbiológica das Especiarias Processadas com Radiação***

Nos últimos 45 anos, as pesquisas em uma grande variedade de ingredientes secos e vegetais desidratados têm provado que o tratamento com radiações ionizantes (elétrons, raios gama e raios X) é um processo viável na destruição de organismos contaminantes e a irradiação oferece um método alternativo na descontaminação de especiarias.

Alimentos e ingredientes alimentícios de todos os tipos que serão processados devem ser manuseados higienicamente. Entretanto, a irradiação de especiarias, condimentos e vegetais desidratados deve ser utilizada somente como uma proteção adicional quando boas práticas de produção são usadas. A respeito das exigências microbiológicas específicas para especiarias que serão processadas, incluindo por irradiação, um encontro do ICGFI (Grupo Consultivo Internacional em Irradiação de Alimentos) concluiu que algumas diretrizes podem ser utilizadas para orientar processadores e autoridades de controle de alimentos no que diz respeito à probabilidade de problemas na fabricação e boas práticas de manuseio. De acordo com o relatório deste encontro (WHO, 1989), a maioria das especiarias não tratadas, colhidas e manuseadas sob condições higiênicas e testadas por métodos de amostragem apropriados devem conter não mais que  $10^4$  coliformes fecais/grama e não mais que  $10^5$  fungos/grama.

Dependendo do número e do tipo de microorganismos e da composição química do produto, uma dose de radiação acima de 20 kGy pode ser necessária para obter “esterilidade” comercial, isto é, uma contagem total de células viáveis menor que  $10^5$ /grama. Em especiarias e ervas naturais, entretanto, dose de 3 a 10 kGy pode reduzir essa contagem a um nível satisfatório, sem afetar suas qualidades.

O número de esporos de bactérias, normalmente diminui no mínimo duas vezes como resultado da irradiação com 5 kGy. Não há muita diferença na resistência à radiação de esporos aeróbicos que ocorrem com frequência em especiarias. Ao mesmo tempo, é de conhecimento que sua resistência ao calor ou a agentes químicos diferem grandemente e são muito influenciados pelo ambiente. Isso reflete os diferentes modos de ação de vários agentes esporicidas.

*Clostridium*, usualmente presente em baixo número ( $<10^3$ /g) pode ser eliminado por 4 kGy. Bactérias termofílicas formadoras de esporos que são de grande importância na indústria de conservas, podem ser praticamente eliminadas com a mesma dose de radiação que aquela necessária para reduzir a contagem total de aeróbicos viáveis. Bactérias da família Enterobacteriaceae são relativamente sensíveis à radiação quando presentes em ingredientes secos, e em muitos casos uma dose de aproximadamente 5 kGy é suficiente para a sua eliminação.

Uma dose de 4-5 kGy pode eliminar fungos com tanta eficiência quanto no tratamento com óxido de etileno. A eficiência germicida da irradiação é muito menos dependente das condições de umidade que o tratamento com óxido de etileno (FARKAS, *et al.*, 1973; FARKAS & ANDRÁSSY, 1973).

Nenhuma contaminação após a irradiação de microorganismos sobreviventes foi notada durante a estocagem das amostras de especiarias irradiadas, ao contrário, até uma nova diminuição foi encontrada em alguns casos.

Isso se deve ao fato de que a microflora sobrevivente das especiarias tratadas com a dose de radiação de “pasteurização” tem baixa resistência ao calor e ao sal e é mais exigente no controle do pH, umidade e temperatura de crescimento do que as

especiarias não irradiadas, reduzindo sua capacidade de sobrevivência e crescimento em produtos alimentícios processados (KISS & FARKAS, 1981; FARKAS & ANDRÁSSY, 1985).

Na Tabela 5 são mostrados dados microbiológicos de algumas especiarias antes e depois da irradiação com uma dose de 6,5 ou 10 kGy, segundo EISS, 1983.

### ***1.3.3 - A Qualidade Sensorial e as Modificações Químicas das Especiarias Irradiadas***

Nenhuma modificação substancial foi encontrada no conteúdo de óleos voláteis e na quantidade de outros constituintes químicos na maioria das especiarias, quando tratadas com doses de 10 a 15 kGy. Alguns autores (FARKAS & ANDRÁSSY, 1985; FARKAS, 1988) encontraram menos danos ao conteúdo de óleos voláteis de pimenta da Jamaica e pimenta preta tratadas com radiação gama do que nas mesmas especiarias tratadas com óxido de etileno. Em amostras de aipo, orégano e alho o conteúdo de óleos não voláteis aumenta e a cor da páprica é mais afetada pelo óxido de etileno do que pela radiação gama.

Alguns autores têm realizado estudos detalhados por cromatografia em fase gasosa da composição quantitativa e qualitativa dos óleos voláteis de numerosas especiarias irradiadas. Eles mostraram que a composição em óleos voláteis não se modifica, encontrando, entretanto, apenas pequenas modificações quantitativas em alguns casos (BACHMAN, *et al.*, 1978). Assim, dos vários estudos de constituintes químicos de especiarias pode ser concluído que produtos secos são menos afetados quimicamente pela radiação do que aqueles com alto teor de umidade. As propriedades antioxidantes das especiarias não são alteradas pela descontaminação pela irradiação (ITO, *et al.*, 1985).

**Tabela 5** - Efeito da irradiação na contagem de microorganismos de especiarias (EISS, 1983).

Especiarias e nível de irradiação (kGy)	Número de microorganismos		
	Bactérias	Leveduras	Fungos
<b>Pimenta da Jamaica</b>			
0	2,28x10 <sup>6</sup>	<10	0
10	<10	<10	0
<b>Orégano grego</b>			
0	1,21x10 <sup>6</sup>	4x10 <sup>4</sup>	9x10 <sup>3</sup>
10	<10	<10	<10
<b>Pimenta preta</b>			
0	3,2x10 <sup>7</sup>	0	0
10	60	0	0
<b>Alho em pó</b>			
0	4,14x10 <sup>5</sup>	<10	7,8x10 <sup>3</sup>
10	700	<10	<10
<b>Manjeriço egípcio</b>			
0	3x10 <sup>6</sup>	>3x10 <sup>4</sup>	>1,1x10 <sup>4</sup>
10	1x10 <sup>3</sup>	<10	0
<b>Tomilho</b>			
0	1,5x10 <sup>5</sup>	0	300
10	40	0	<10
<b>Orégano mexicano</b>			
0	1,5x10 <sup>6</sup>	3x10 <sup>4</sup>	5x10 <sup>3</sup>
10	30	<10	10
<b>Páprica espanhola</b>			
0	2,2x10 <sup>6</sup>	0	0
6,5	260	0	0
<b>Aipo</b>			
0	4,4x10 <sup>5</sup>	1,5x10 <sup>3</sup>	200
10	<10	<10	<10
<b>Pimenta vermelha</b>			
0	1,31x10 <sup>5</sup>	<10	0
6,5	<10	<10	0

O nível de dose que provoca diferença no sabor entre as amostras irradiadas e não irradiadas foi estabelecido para uma variedade de condimentos (tabela 6). Foi demonstrado para um grande número de especiarias que modificações apreciáveis no sabor só ocorrem com doses de radiação acima de 10 kGy. Assim, doses de radiação de 3 a 10 kGy, suficientes para a “pasteurização”, não influenciam as propriedades sensoriais das especiarias (FARKAS, 1988; FARKAS, 1992; EISS, 1984). Observa-se também que, após a aplicação de doses de radapertização, o sabor de algumas especiarias não sofre mudança (EISS, 1986).

**Tabela 6** - Limiar de dose de radiação que provoca mudanças sensoriais em alguns condimentos (FARKAS, 1988).

PRODUTO	LIMIAR DE DOSE (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

Deve ser observado que, mesmo nos casos em que métodos sensíveis de avaliação sensorial detectam diferenças estatisticamente válidas entre especiarias irradiadas e não irradiadas, o poder de condimentar não é modificado, não influenciando a aplicabilidade das especiarias irradiadas em alimentos industrializados (FARKAS, 1988).

Embora as doses “esterilizantes” de 15 a 20 kGy possam modificar ligeiramente ou visivelmente o sabor de algumas especiarias, doses de 3 a 10 kGy são suficientes para descontaminar sem influenciar as propriedades sensoriais da maioria das especiarias e vegetais desidratados. Estudos comparativos do sabor com amostras de especiarias selecionadas e vegetais secos (pimenta preta, páprica, cebola e alho em pó) mostraram menos modificações no sabor das amostras descontaminadas pela irradiação do que as fumigadas.

Chás e plantas medicinais secas têm comportamento similar à descontaminação pela radiação como as especiarias e vegetais desidratados (SAINT-LÉBE *et al.*, 1985; FARKAS, 1988;).

#### **1.4 - Controle de Alimentos Irradiados**

Muitos dos processos que são aplicados aos alimentos têm origem num passado distante. Com algumas exceções, esses processos foram utilizados por longos períodos com pequeno ou nenhum conhecimento sobre os danos causados à saúde dos consumidores. Hoje, entretanto, em face a de extensivos conhecimentos científicos, um novo processo utilizado em alimentos é avaliado pela sua segurança aos consumidores, antes de ser utilizado. O interesse no desenvolvimento de alimentos irradiados, em virtude de tais circunstâncias, levaram a inúmeros estudos.

A irradiação de alimentos, assim como qualquer outra técnica de uso comercial, deve ser acompanhada por um rigoroso controle de qualidade dos produtos e do processo de irradiação. O objetivo principal do controle é assegurar que a dose absorvida pelo alimento não ultrapasse os limites estabelecidos por lei.

Uma parte importante dessa atividade é de responsabilidade das autoridades governamentais, que estabelecem a segurança e controlam aspectos importantes da utilização de alimentos irradiados. Virtualmente, todos os governos têm imposto regulamentos para controlar alimentos irradiados. Um fato geral tem sido banir alimentos irradiados exceto quando compreendidos dentro de regulamentações específicas que autorizem a produção, importação e venda de acordo com limitações designadas. A emissão de tais regulamentações seguem procedimentos estabelecidos por estatutos.

Embora a salubridade do alimento irradiado não seja uma questão desconhecida, no registro do desenvolvimento de alimentos irradiados há exemplos de consumidores ou grupos de consumidores que se opõem aos alimentos irradiados, assim como há registros de aceitação de alimentos irradiados. Está claro que muitos fatores estão envolvidos na determinação da atitude dos consumidores sobre o uso da radiação no tratamento de alimentos. Talvez o aspecto prejudicial seja o medo do consumidor à radiação e o seu desconhecimento do processo. A Conferência Internacional em Genebra, em 1988, reconheceu que a confiança dos consumidores pode ser reforçada se existirem evidências claras que o processo de irradiação de alimentos está sendo efetivamente controlado pelas indústrias responsáveis e por um processo regulatório governamental (IAEA-TECDOC-659, 1981; IAEA-TECDOC-587, 1991).

Está claro que a aceitação dos alimentos irradiados requer um conjunto de ações que convença aos consumidores da segurança desses alimentos. Isso pode ser um aspecto importante na comercialização desses alimentos. O Código Geral para Alimentos Irradiados recomenda que os alimentos irradiados embalados ou não, antes de sua comercialização, 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 (SWALLOW, 1990; IAEA-TECDOC-639, 1992).

Em alimentos tratados por outros processos físicos de preservação tais como aquecimento, refrigeração ou congelamento não são exigidos rótulos que

identifiquem o processamento. Uma das recomendações internacionais sugeridas pela FAO, IAEA e pela Comissão do Codex Alimentarius é que as embalagens dos alimentos irradiados para a comercialização indiquem, num rótulo próximo ao nome do alimento, o tipo de tratamento a que foi submetido (“Alimento tratado por processo de irradiação”), o irradiador, a data da irradiação, a dose, assim como outros detalhes do tratamento (IAEA-TECDOC-391, 1986). Quando um produto irradiado é utilizado como componente de outro alimento, isto deve ser declarado na lista de ingredientes (IAEA-TECDOC-639, 1992). O rótulo não deve apenas identificar o alimento como irradiado, mas servir para informar ao comprador qual o propósito e benefício do tratamento (DIEHL, 1990).

A existência de diferentes necessidades e padrões nos diferentes países, constitui uma barreira ao mercado internacional havendo a necessidade de um consenso global em aspectos importantes de controle de alimentos irradiados. O controle administrativo deve ser suplementado por métodos que sejam capazes de detectar o tratamento pela radiação nos alimentos.

Em 1988, numa Conferência Internacional em Genebra, da FAO/IAEA/WHO/ITC-UNCTAD/GATT chegou-se à conclusão que “é bem conhecido que as modificações associadas com a irradiação de alimentos são difíceis de detectar. Entretanto, é reconhecido que os métodos de detecção, se disponíveis, podem aumentar os procedimentos de regulamentação e auxiliar na garantia aos consumidores de que processadores e distribuidores estão atendendo às normas de controle de seus governos. As pesquisas em métodos de detecção devem ser consideradas” (ANOM., 1989).

Métodos de detecção de alimentos irradiados são necessários para determinar se um alimento rotulado como irradiado foi de fato tratado dessa maneira e para estabelecer se um alimento não rotulado foi irradiado, e a dose utilizada.

Muitos métodos têm sido testados para a dosimetria e identificação de alimentos irradiados entre os quais a luminescência, a cromatografia gasosa, a ressonância paramagnética eletrônica (RPE), e outros baseados em alterações microbiológicas, na viscosidade e no ácido desoxirribonucléico. Por enquanto,

nenhum método foi aceito a nível internacional como sendo aplicável para todos os tipos de alimentos irradiados. A maioria dessas técnicas são capazes de identificar alimentos irradiados, mas poucas conseguem estimar a dose de radiação absorvida. Quando o resultado de um teste não é conclusivo, o cruzamento de vários métodos pode trazer resultados mais significativos (IAEA-TECDOC-587, 1991).

É por esta razão que inúmeros esforços estão sendo direcionados para o desenvolvimento de métodos para a identificação de alimentos irradiados nos países desenvolvidos. Os vários testes que estão sendo aplicados são qualitativos e/ou quantitativos. Um teste quantitativo pode ser definido como sendo aquele em que a modificação na concentração de um determinado constituinte do alimento é monitorado e só é aplicável se a diferença entre as amostras irradiadas e não irradiadas é estatisticamente significativa. Entretanto, por causa da grande variação na composição química dos alimentos, os testes qualitativos, que são aqueles que envolvem a detecção de espécies químicas novas produzidas somente pela irradiação, são mais vantajosos (GROOTVELD *et al.*, 1990).

Idealmente, os parâmetros medidos nos métodos de detecção aplicados aos alimentos irradiados devem estar ausentes naqueles não irradiados e outros métodos de processamento ou estocagem não devem induzir modificações comparáveis às causadas pela irradiação. De preferência, as medidas devem ser independentes da taxa de dose, temperatura durante o tratamento ou estocagem e presença ou não de oxigênio durante a irradiação.

## **1.5 - Objetivo**

O presente trabalho teve por objetivo avaliar mediante a combinação de métodos analíticos sensíveis se especiarias e vegetais desidratados de importância comercial em nosso meio, foram irradiados.

Para atingir esse objetivo, as fases do trabalho incluíram:

- Aplicação de técnicas de viscosimetria em suspensões de especiarias e vegetais desidratados irradiados gelificadas pelo calor.

- Estudo da influência da temperatura na gelificação das suspensões de especiarias e vegetais desidratados, assim como a variação na capacidade de gelificação ou intumescimento das amostras em relação ao período de estocagem.

- Padronização e medida da intensidade dos sinais termoluminescentes das amostras de especiarias e vegetais desidratados.

- Estudo do decaimento da intensidade de luz durante o período de estocagem.

- Avaliação do potencial de aplicação de ressonância paramagnética eletrônica na identificação e na dosimetria de especiarias e vegetais desidratados irradiados.

- Estudo do espectro de diversas amostras irradiadas em diferentes doses bem com a estabilidade dos radicais criados pela radiação durante o período de estocagem.

# **MÉTODOS DE DETECÇÃO DE ESPECIARIAS E VEGETAIS DESIDRATADOS IRRADIADOS**

## **2.1 - Viscosimetria**

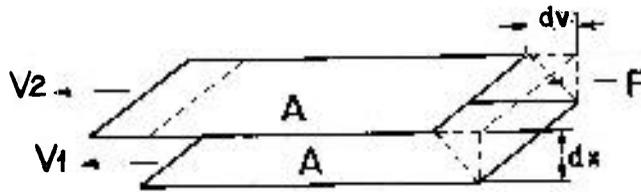
### **2.1.1 - Conceitos Básicos**

A viscosidade é a medida da fricção interna de um fluido, ou a sua tendência em resistir ao fluxo-escoamento (BOURNE & RAO, 1986). 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 força de cisalhamento. O cisalhamento ocorre sempre que o fluido está fisicamente em movimento.

Isaac Newton definiu viscosidade considerando o modelo representado na figura 1 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. 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 taxa de cisalhamento ( $\gamma$ ). Sua unidade de medida é a "recíproca do segundo" ( $s^{-1}$ ).



**Figura 1** - 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 força de cisalhamento ( $\sigma$ ). Sua unidade de medida é "dina por centímetro quadrado ( $\text{dyn}\cdot\text{cm}^2$ ).

Usando os parâmetros anteriormente definidos, pode-se de forma simplificada expressar a viscosidade de um fluido pela equação:

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

A unidade fundamental de medida da viscosidade é o poise (P) e corresponde à viscosidade de um fluido em que o seu grau de velocidade, sob uma tensão tangencial de um dina por centímetro quadrado é igual a um centímetro por segundo por centímetro de afastamento perpendicular ao plano de deslizamento e equivale a  $10^{-3} \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ . 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 fluídos podem ser caracterizadas através do seu comportamento viscosimétrico. Existem duas categorias de fluídos, Newtonianos e não-Newtonianos.

**Newtonianos** - são caracterizados pela viscosidade que é independente da taxa de cisalhamento em que é medida. Se a viscosidade é medida em diferentes velocidades e as velocidades resultantes são equivalentes, o material é newtoniano num determinado intervalo de taxa de cisalhamento.

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

. Pseudoplásticos - com o aumento da taxa de cisalhamento, a viscosidade do fluído decresce.

. Dilatantes - a viscosidade do fluído 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 força de cisalhamento inicial.

Para os fluídos newtonianos e não-newtonianos, pseudoplásticos e dilatantes o seu comportamento viscosimétrico pode ser descrito pela equação:

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

Onde:

$\sigma$  - força de cisalhamento ( $\text{dyn/cm}^2$ )

$\gamma$  - taxa de cisalhamento ( $\text{s}^{-1}$ )

**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 da força 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 força de cisalhamento específica.

### **2.1.2 - 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 de deformação. Muitos viscosímetros têm incorporados sensores de temperatura e determinam automaticamente a viscosidade a partir da taxa de deformação e da força gerada (HOWARD, 1991).

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 à velocidade de rotação do spindle, tamanho e forma geométrica (BOURNE & RAO, 1986; JACKMAN, 1991).

### **2.1.3 - Viscosimetria em Alimentos**

A medida da viscosidade é extensivamente utilizada na indústria alimentícia. Ela permite aos técnicos controlar a qualidade de materiais crus, para avaliar o efeito que as modificações nas condições de formulação e processamento tenham no produto durante seu desenvolvimento, e para analisar o produto final. A viscosimetria ajuda a reduzir o custo dos ingredientes e garante lote a lote a consistência do produto.

A manutenção da consistência de gêneros alimentícios é um dos maiores desafios da indústria hoje. Visto que os materiais crus podem variar tremendamente de estação para estação, é comum essas diferenças influenciarem a viscosidade do produto.

A viscosidade de um gênero alimentício depende principalmente da sua composição, da quantidade de amido, pectina e celulose - principais constituintes das especiarias e vegetais desidratados; da área de penetração do solvente na célula; da permeabilidade da membrana celular que podem sofrer alterações após a sua irradiação (IAEA-TECDOC-587, 1991; NURNBERGER *et al.*, 1991). De um modo geral, por ação da radiação a solubilidade do amido em água aumenta e a capacidade de intumescimento e viscosidade de pectinas, celulose e amido decrescem; várias moléculas são transformadas e podem contribuir para uma modificação de viscosidade das suspensões (HEIDE & BOGL, 1990).

Alguns estudos sobre as alterações nas propriedades de gelatinização das pectinas após a sua irradiação foram realizados. Essas modificações foram encontradas a 20 Gy, enquanto que, para a celulose, este efeito foi observado em 1000 Gy (NURNBERGER *et al.*, 1991).

Em 1987 e 1988, FARKAS *et al.* estudaram as modificações 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.

## **2 - Termoluminescência**

### **2.2.1 - O fenômeno da termoluminescência**

A termoluminescência (TL) é baseada no fato de que elétrons sendo transferidos a um estado excitado pela radiação ionizante retornem com emissão de luz quando estimulados termicamente. Esses discretos níveis de energia que aprisionam os elétrons durante o processo de irradiação causam a termoluminescência em virtude de uma pequena porção da energia armazenada em baixas temperaturas ser emitida na forma de luz quando aquecida.

O fenômeno da termoluminescência é explicado qualitativamente com o auxílio do modelo das bandas em sólidos (figura 2), no que diz respeito aos níveis eletrônicos de energia (NAMBI, 1977).

Na rede de um cristal inorgânico, um elétron fica submetido a um potencial periódico que de acordo com a mecânica quântica leva ao conceito de bandas de energia permitida e proibida (ASHCROFT & MERMIN, 1976). A banda permitida se divide em banda de valência (BV), repleta de elétrons e em banda de condução (BC), vazia, separadas por um intervalo de energia chamado banda proibida. A presença de impurezas cria defeitos na rede do cristal, aparecendo como níveis metaestáveis discretos de energia na banda proibida. Esses níveis são denominados armadilhas (STOEBE & WATANABE, 1975).

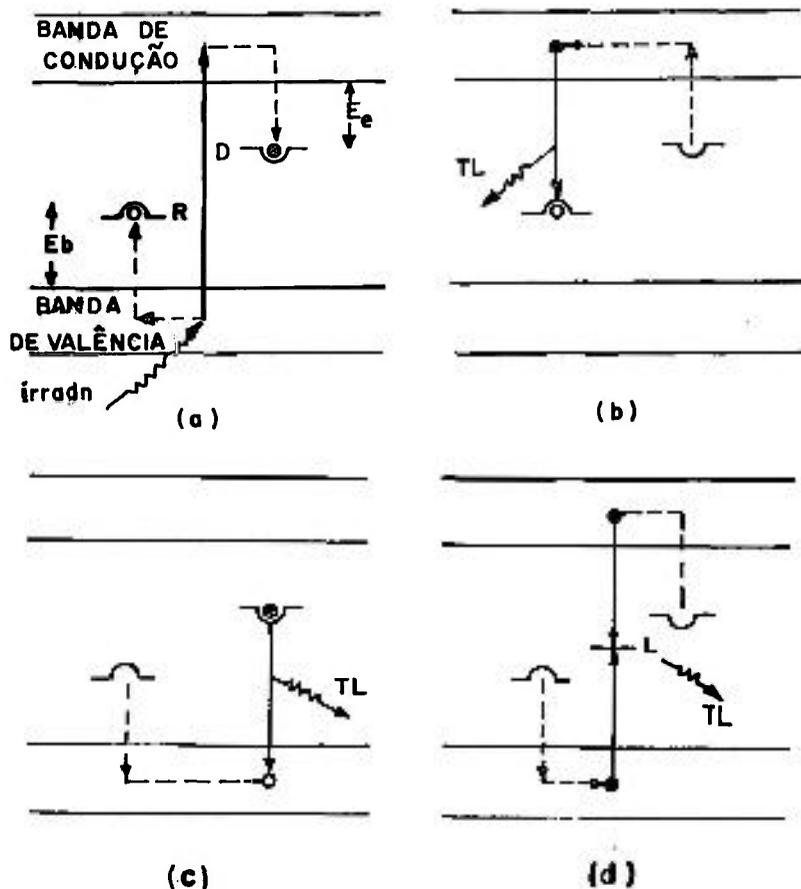
A interação da radiação ionizante com o sólido resulta numa transferência de energia aos elétrons da banda de valência para a banda de condução, deixando lacunas (buracos) na banda de valência. Esse processo requer

aproximadamente 10 eV de energia, em um cristal iônico típico, e é realizado pelos elétrons secundários que são produzidos no ambiente do fotoelétron primário. Um bom número desses elétrons “liberados” retornam imediatamente ao estado natural acompanhado ou não por emissão de luz. Entretanto, uma fração desses elétrons pode ser recapturada por armadilhas tanto no doador (D) como no receptor (R).

A profundidade (E) das armadilhas chama-se energia de ativação. Quanto menor o valor de E, menor será a meia-vida dos elétrons nas armadilhas correspondentes.

O doador/receptor são estados metaestáveis associados a defeitos no cristal (incluindo impurezas). Quando o cristal é aquecido o elétron ou o buraco - quem for capturado com menor energia - será termicamente ejetado da armadilha e o pico de temperatura da curva TL correspondente será medido em  $E_{\text{elétron}}$  ou  $E_{\text{buraco}}$ , respectivamente. A carga liberada pode se recombinar emitindo TL como demonstrados em (b) e (c) da figura 2.

Se os elétrons são recapturados ou recombinados na valência do receptor, a curva TL representará a energia de ativação térmica do elétron capturado caracterizando o centro da valência e vice-versa. Em muitos fósforos é possível que os elétrons e os buracos sejam recapturados simultaneamente e se recombinem inteiramente em um novo sítio (d), chamado centro luminescente ou centro de recombinação. A curva TL, neste caso, representará uma efetiva energia de ativação térmica necessária ao elétron ou ao buraco para superar a barreira entre a armadilha e o centro de recombinação.



**Figura 2** - Representação do fenômeno da termoluminescência (TL) segundo o modelo de bandas de energia em sólidos.

### 2.2.2 - O Leitor Termoluminescente

Os componentes essenciais de um leitor TL são um sistema de aquecimento para o aumento da temperatura do material termoluminescente de maneira controlada; um mecanismo para detectar a luz produzida e convertê-la em sinal elétrico; algum modo de medir este sinal; e, finalmente um registrador desse sinal.

O aquecimento da amostra é realizado por uma corrente elétrica que é passada através da placa de metal onde a amostra é colocada. A temperatura é

monitorada por um termopar, uma junção soldada no fundo da placa de aquecimento. O sinal do termopar pode ser regenerado a um controlador de temperatura o qual assegure que a temperatura aumente de maneira desejada. O aquecimento pode ser feito no ar, mas alguns cristais são aquecidos na presença de  $N_2$ , para eliminar fontes de luminescência ilegítimas.

A detecção de luz é realizada por um tubo fotomultiplicador. As lentes são utilizadas para focalizar a luz emitida no fotocatodo. Para melhorar a sensibilidade do sistema é importante tentar igualar a resposta do fotocatodo ao comprimento de onda da emissão TL.

Quando não há luz incidente no fotocatodo, uma pequena corrente é produzida por causa da emissão termoiônica. Para trabalhos sensíveis pode ser necessário reduzir isto pelo resfriamento do tubo fotomultiplicador.

Para verificar as modificações na sensibilidade do leitor TL, muitos aparelhos incorporam uma fonte de luz de referência e o sinal produzido por essa fonte é medido em intervalos frequentes.

### **2.2.3 - Aplicações da termoluminescência**

A termoluminescência é um dos fenômenos físicos mais aplicados atualmente. A TL é um importante método na datação de materiais antigos feitos pelo homem tais como artefatos de argila, cerâmica e terracota. Os artefatos de argila contêm cristais de quartzo de vários tamanhos na sua matriz com algumas inclusões ricas em U e Th tal como cristais de zircônia. Quando estes são aquecidos durante a sua fabricação a energia estocada nos cristais de quartzo pela absorção da radiação de partículas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  é liberada gradualmente. É assumido que está se trabalhando com fragmentos enterrados em alguns sítios arqueológicos. A radiação cósmica também tem uma pequena contribuição.

A aplicação da TL no estudo de sistemas biológicos e bioquímicos tem sido muito favorecida nos últimos tempos. É utilizada no estudo do ácido

aminobenzóico, uréia, ácidos nucleicos, proteínas, folhas de plantas, algas e bactérias; a transferência inter e intramolecular do dano da radiação em ácidos nucleicos, proteínas e seus constituintes pode estar associadas à TL (TATAKE, 1975).

Na geologia, a TL é utilizada na identificação de minerais, classificação de depósitos de minerais, determinação da idade e estimativa de traços radioativos em rochas (McDOUGALL, 1968).

O método termoluminescente pode ser empregado no controle de qualidade de muitos vidros, cerâmicas e produtos semicondutores; recentemente, foram demonstradas modificações na curva TL de fibras têxteis o qual ;podem estar associadas com diferentes estruturas e/ou traços de impurezas químicas (MAXIA & RUCCI, 1971).

A maiorias dos progressos no entendimento e aplicações da TL tem sua origem nos esforços feitos na utilização desse fenômeno no campo da Dosimetria da Radiação e na pesquisa de “fósforos” dosimétricos mais sensíveis. O objetivo básico da Dosimetria Termoluminescente (DTL) é que a TL liberada é diretamente proporcional à dose de radiação recebida pelo fósforo e, conseqüentemente, estabelece um meio de estimar doses desconhecidas de radiação. Além disso, a TL pode produzir uma medida passiva perfeita, isto é, níveis integrados de irradiação por um período da ordem de alguns anos.

A termoluminescência é muito utilizada na monitoração de doses recebidas por trabalhadores e isso é realizado semanalmente, mensalmente ou anualmente, dependendo da situação.

A termoluminescência foi introduzida por HEIDE & BOGL (1984) na identificação de alimentos irradiados. A utilização da TL é limitada a especiarias e vegetais desidratados. Foi verificado que o efeito da TL usualmente aumenta com o aumento da dose de radiação. A ausência ou presença de oxigênio durante a irradiação não influencia a resposta TL, nem a fumigação com óxido de etileno (DELINCÉE, 1989).

Os minerais termoluminescentes mais comuns em produtos agrícolas e na poeira transportada pelo vento são o feldespato, o quartzo e pedra calcária. O sinal do feldespato e da pedra calcária é tão forte que mascara a TL de outros minerais presentes em menor quantidade.

## **2.3 - Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)**

### **2.3.1 - Princípios da dosimetria por RPE**

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é uma técnica que detecta transições envolvendo elétrons desemparelhados. Por esta razão pode-se estudar, através dela, substâncias paramagnéticas tais como, moléculas e compostos de metais que apresentam um número ímpar de elétrons e radicais livres produzidos pela irradiação (SEVILLA, 1981; IKEYA, 1988).

A maioria dos radicais livres produzidos pela radiação em substância orgânicas possui um tempo de vida muito curto (picosegundos). Alguns deles, entretanto, são estáveis por algumas horas, meses ou até anos. Estas espécies mais estáveis podem ser encontradas em substância biológicas que possuem baixo conteúdo de água, como é o caso das especiarias e dos vegetais desidratados, o que as torna adequadas para serem estudadas pela espectroscopia de RPE.

Através da aplicação da RPE pode-se determinar o número de radicais livres existentes em uma amostra, o que torna possível utilizar esta técnica para a dosimetria e para a datação geológica e arqueológica (MASCARENHAS *et al.*, 1982; HILLMAN *et al.*, 1985).

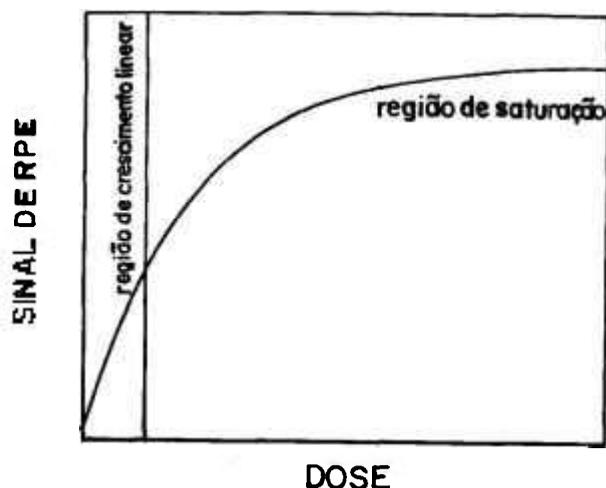
A ressonância paramagnética eletrônica se apresenta também como uma das técnicas espectroscópicas mais adequadas para identificar a natureza e a estrutura de radicais livres. Por esta razão, ela é útil para avaliar a qualidade dos alimentos não irradiados (SCHRAMM, 1994) e para detectar radicais produzidos nos alimentos irradiados. A técnica de RPE possui várias vantagens, como a utilização de

pequenas quantidades de amostras (20 a 100 mg), análises rápidas (alguns segundos) e medidas não destrutivas (TAUB, 1984; BOGL, 1989; DOOD, 1989).

Para que uma espécie paramagnética possa ser utilizada como indicadora de dose de radiação é necessário que:

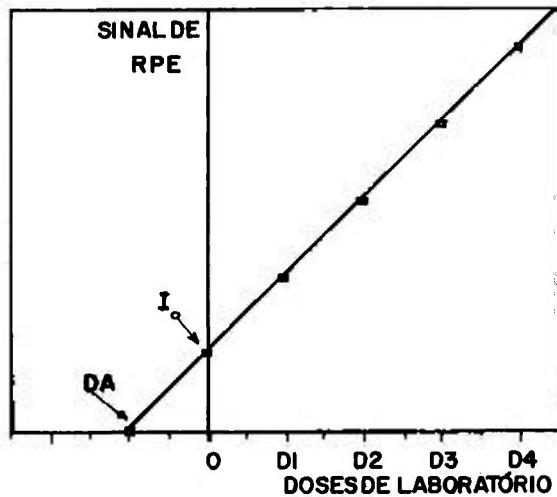
1 - seja produzida pela radiação e que sua produção não sature no intervalo de dose de interesse para a dosimetria do alimento (figura 3);

2 - possua um tempo de vida maior que o tempo máximo de estocagem comercial do alimento.



**Figura 3** - Curva de variação do sinal de RPE com a dose de radiação.

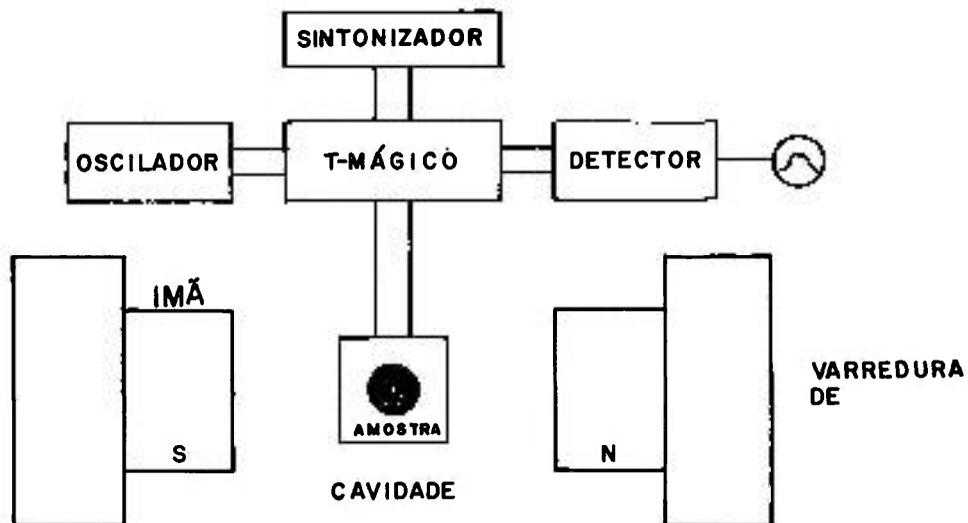
É possível se determinar a dose absorvida em um alimento que foi irradiado industrialmente através do método das doses aditivas (IKEYA, 1993), exemplificado na figura 4. Mede-se o sinal de RPE da amostra; irradia-se a amostra no laboratório com doses conhecidas e mede-se, após cada irradiação, a intensidade do sinal de RPE. Constrói-se a curva até o eixo das doses. O valor do segmento DA dará a medida da dose absorvida pela amostra. A instabilidade do sinal de RPE pode impossibilitar a dosimetria (determinação da DA). Nestes casos, pode-se ainda identificar um alimento irradiado.



**Figura 4** - Determinação da dose absorvida (DA) pelo método das doses aditivas. D1, D2, D3 e D4 são doses de laboratório.

### 2.3.2 - O espectrômetro de RPE

Um espectrômetro de RPE consta de várias unidades que realizam funções específicas. A figura 5 representa um diagrama simplificado do equipamento.



**Figura 5** - Componentes básicos de um espectrômetro de RPE.

O campo magnético é produzido por eletroímãs capazes de gerar um campo, suficientemente homogêneo sobre toda a amostra, que pode variar entre zero e alguns milhares de gauss, dependendo da aplicação.

As microondas são produzidas numa válvula osciladora denominada Klystron, cuja frequência de oscilação está limitada pelas suas dimensões geométricas. Um Klystron típico pode oscilar dentro de uma banda de frequência relativamente estreita, por exemplo, entre 8 e 10 Ghz; assim, a obtenção de um espectro deve ser feita a uma frequência fixa variando-se o campo magnético.

As microondas geradas são transmitidas através de um guia de ondas especial denominado T-mágico, que divide a energia em dois braços: um alimenta a cavidade e o outro o parafuso de sintonização. Um outro braço adicional, perpendicular ao plano dos outros, termina em um cristal detector. Quando a amostra dentro da cavidade entra em ressonância, há um aumento da absorção nesse braço e o equilíbrio se destrói, acarretando um envio de potência ao cristal detector.

Em um espectrômetro típico, o T-mágico está conectado ao Klystron através de um isolador e um atenuador. O isolador é um dispositivo que impede que as ondas refletidas voltem a entrar no Klystron, o que produziria instabilidade na oscilação. O atenuador consiste de uma peça de material dielétrico de superfície condutora capaz de absorver uma fração variável da potência gerada pelo Klystron.

A cavidade ressonante pode ser retangular ou cilíndrica e sua eficácia é medida por seu valor  $Q$ , definido como  $(2\pi) \times (\text{energia máxima armazenada na cavidade} / \text{energia dissipada por ciclo})$ . A amostra é introduzida de tal forma que sua posição coincida com o máximo campo magnético da onda estacionária.

Depois que o sinal de ressonância é detectado, o cristal demodula a energia de microondas resultando num sinal de voltagem de 100 kHz que depois é amplificado. Para controlar o ruído do sinal, sem comprometer a sua amplificação, bobinas adicionais são utilizadas para modular o campo magnético com uma frequência de 100 kHz e com baixa amplitude. A comparação do sinal detectado e

amplificado com a modulação do campo permite que o circuito reconheça o sinal da derivada da curva de absorção. O sinal resultante é um sinal DC que se aproxima da derivada real da curva de absorção ao diminuir a amplitude da modulação, e que é enviado a um registrador ou a um computador. Na realidade, a curva é sempre aproximada, pois a modulação não pode ser muito pequena sem que se perca a sensibilidade. No caso contrário, uma modulação excessiva destrói a curva. Uma modulação de 10 a 20% da largura da curva é em geral apropriada.

Além disso, quando aparece uma curva de absorção devido a sobreposição de duas ou mais ressonâncias próximas e que são independentes, é possível aumentar a resolução do sinal aplicando campos magnéticos mais altos (banda-Q, com frequência de 35 Ghz) ou aumentando a ordem da sua derivada.

### **2.3.3 - Parâmetros espectroscópicos**

Existem importantes parâmetros que podem caracterizar um sinal de RPE e que são utilizados neste trabalho:

1 - Intensidade (I) - é obtida a partir da área integrada sob o sinal de absorção, que é proporcional à concentração de spins desemparelhados que dão origem ao espectro, ou pela medida pico-a-pico das linhas derivadas (quando a largura de linha, definida abaixo, permanece constante). A determinação da intensidade é bastante utilizada na comparação de diferentes linhas num espectro ou em decaimentos de sinal. Vários fatores podem alterar essa medida de intensidade, entre eles está a saturação do sinal (isto é, a população dos níveis de energia se igualam durante a medida).

2 - Fator-g (g) - é utilizado para caracterizar a posição de uma ressonância, sendo bastante útil na identificação de sinais desconhecidos. É obtido a partir da expressão  $g = hv/\beta H_0$ , com  $H_0$  tomado no ponto onde a derivada se anula. O fator-g para um elétron livre (e também para aqueles encontrados em vários radicais livres) vale 2,0023. Para outras espécies paramagnéticas este fator pode assumir valores de 1 a 6; em alguns metais de transição, valores de fator-g próximos a 10 têm

sido observados. Em alguns casos, o fator-g pode ser anisotrópico, isto é, seu valor varia de acordo com a orientação da molécula no campo magnético aplicado.

3 - Largura de linha ( $\Delta H$ ) e forma de linha - é normalmente expressa como a metade da largura a meia altura de uma linha de absorção ou como a largura total entre os extremos da curva da primeira derivada (largura pico-a-pico). Duas são as razões fundamentais para que uma linha de absorção tenha largura finita e não apareça como uma função delta de altura infinita. Por um lado, a transição ocorre entre níveis de energia que não estão definidos com infinita precisão (princípio de incerteza de Heisenberg:  $\delta H = \delta E/g\beta$ ). Por outro lado, quando existe uma distribuição contínua de linhas individuais de ressonância, o que se observa é um envoltório destas. No primeiro caso se diz que o alargamento é homogêneo, e no segundo, inhomogêneo.

O primeiro processo determina uma forma de linha denominada Lorentziana:

$$f(\nu) = (\Delta H/\pi) [ 1/(\Delta H^2 + (\nu - \nu_0)^2) ]$$

O segundo processo produz linhas de forma Gaussiana:

$$f(\nu) = (1/\Delta H\sqrt{2\pi}) \exp [-(\nu - \nu_0)^2/2\Delta H^2]$$

Na prática, é comum observar linhas cuja forma é uma mistura dos dois tipos de alargamento em proporções variáveis. De maneira simplificada, a estes processos associam-se dois parâmetros de medida: o tempo de relaxação spin-rede ( $T_1$ ) e o tempo de relaxação spin-spin ( $T_2$ ). Uma largura de linha mais estreita (com maior resolução) pode ser obtida a baixas temperaturas, já que o tempo de relaxação  $T_1$  aumenta com a diminuição da temperatura (WERTZ & BOLTON, 1972).

## ***Materiais e Métodos***

### ***3.1 - Obtenção das Amostras***

As especiarias e os vegetais desidratados foram obtidos junto ao Serviço de Defesa Sanitária Vegetal do Ministério da Agricultura e Reforma Agrária, delegação do Estado de São Paulo.

Foram utilizadas amostras de pimenta branca, pimenta preta, canela, noz-moscada, alho em pó, cominho, orégano, aipo, páprica e coentro, conhecendo-se, em alguns casos, sua procedência (tabela 7).

**Tabela 7** - Origem das especiarias e vegetais desidratados utilizados em nosso trabalho.

<b>TIPO DE ESPECIARIA</b>	<b>ORIGEM</b>
<b>PIMENTA BRANCA</b>	<b>DESCONHECIDA</b>
<b>PIMENTA PRETA</b>	<b>ALEMANHA</b>
<b>CANELA</b>	<b>SINGAPURA</b>
<b>NOZ-MOSCADA</b>	<b>USA</b>
<b>ALHO EM PÓ</b>	<b>ALEMANHA</b>
<b>COMINHO</b>	<b>TURQUIA</b>
<b>ORÉGANO</b>	<b>DESCONHECIDA</b>
<b>AIPO</b>	<b>USA</b>
<b>PÁPRICA</b>	<b>DESCONHECIDA</b>
<b>COENTRO</b>	<b>DESCONHECIDA</b>

Antes de serem submetidas à irradiação, as amostras, quando necessário, foram moídas utilizando-se um moedor elétrico de café, tipo Moulinex. Em seguida, as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e armazenadas no refrigerador. As amostras utilizadas tinham tamanho de grãos iguais ou inferiores a 0,50 mm.

Para a aplicação dos diversos métodos analíticos, só foi possível utilizar os mesmos lotes de especiarias e vegetais desidratados no caso da viscosimetria e termoluminescência.

### **3.2 - Irradiação das Amostras**

As amostras de especiarias e vegetais desidratados foram submetidas à irradiação gama de  $^{60}\text{Co}$  (Gammacell 220, Atomic Energy of Canada, Ltda - AECL), nas doses de 0, 10, 20 e 30 kGy, a uma taxa de dose de 571,4 Gy/h, em tubos de vidro. Foi realizado previamente o mapeamento dosimétrico da fonte com dosímetros de Fricke, assim, só foi levado em consideração em cada irradiação, o decaimento radioativo do  $^{60}\text{Co}$ .

### **3.3 - Medida da Viscosidade**

Na preparação das suspensões, alíquotas das especiarias numa concentração entre 6,0 e 12,0 (g/100ml), submetidas ou não a irradiação foram pesadas em um becker de 50 ml, ao qual adicionou-se 25 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  e 1 ml de NaOH 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 RET- 210) por um período de 3 minutos na temperatura específica de gelificação de cada especiaria (tabela 7). As suspensões foram mantidas à temperatura ambiente por um período de 3 horas antes da realização das medidas de viscosidade. Para as amostras de 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 especiaria foram preparadas, de onde retirou-se 8 ml de cada suspensão para a realização de 3 medidas de viscosidade.

A medida da viscosidade das suspensões foi realizada numa força de cisalhamento igual a 15 dinas/cm<sup>2</sup> em um viscosímetro rotacional Brookfield de leitura digital, modelo DV-III programável utilizando-se o spindle SC4-18 à 20°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, força 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 centipoise (cP) e pode ser realizada em menos de 30 segundos.

Foi realizado também um estudo da influência da temperatura na gelificação das suspensões de pimenta branca e de pimenta preta. A viscosidade das amostras foi comparada, quando gelificadas à temperatura ambiente, à 75°C e à 90°C.

A variação da capacidade de gelificação ou intumescimento das amostras de especiarias em relação ao período de estocagem foi também estudada. A viscosimetria foi realizada logo após a irradiação (0 dia), 30 e 60 dias após a primeira leitura.

### ***3.4 - Determinação da Termoluminescência***

A termoluminescência foi realizada pelo aquecimento linear das amostras de 50 a 180°C em 25 minutos. Para a medida da emissão de luz foi utilizado um leitor termoluminescente Harshaw, modelo 2000A, do Laboratório de Calibração e Dosimetria do Serviço de Proteção Radiológica do IPEN.

A câmara de medida foi resfriada com nitrogênio e antes de cada medida, a constância da corrente escura foi testada. Para evitar a evaporação dos componentes durante o aquecimento, as amostras foram previamente colocadas em estufa à 90°C durante 4 horas. Após o ciclo de aquecimento ter sido iniciado, a intensidade de luz (nC) foi medida automaticamente por um detector sensível numa faixa selecionada de temperatura (50 - 180°C).

Foram realizadas 5 leituras de cada amostra. Foi estudado também o decaimento da intensidade de luz (nC) durante um período de estocagem de 30 e 60 dias.

### **3.5 - Medidas de RPE**

Os espectros de RPE foram obtidos em um espectrômetro marca JEOL, modelo JES-PE-3X (9,5 Ghz), do Laboratório de Ressonância Magnética do Instituto de Física da USP equipado com uma cavidade cilíndrica operando no modo TE011. Uma amostra de  $Mn^{+2}$  é colocada no interior da cavidade o que permite a leitura simultânea do sinal da amostra e do padrão do  $Mn^{+2}$ . Esse procedimento de calibração possibilita uma comparação entre espectros obtidos com diferentes ganhos de sinal, diferentes condições ambientais e diferentes ajustes de sintonia.

Os espectros de RPE foram obtidos à temperatura ambiente nas seguintes condições: campo magnético central 3330G; velocidade de varredura 2 min./ 360 mm; constante de tempo 0,03s; amplitude de modulação 5G e potência de microondas 1 mW. Para as medidas foram utilizados tubos de quartzo de 3 mm de diâmetro contendo 2,5 cm de amostra. As medidas foram realizadas 1 dia após a irradiação. Foram realizadas 3 leituras de cada amostras. Foram realizados testes de decaimento do sinal de RPE com o tempo de estocagem de 30 dias.

As intensidade do sinal de RPE apresentadas nas figuras deste trabalho, correspondem à razão entre a intensidade do sinal medido e a intensidade da 3ª linha do  $Mn^{2+}$ .

Os fatores-g foram obtidos à partir dos fatores-g da 3ª e 4ª linha do  $Mn^{2+}$ .

$$g_{Mn^{2+}} (3^a \text{ linha}) = 2,0324$$

e

$$g_{Mn^{2+}} (4^a \text{ linha}) = 1,9810$$

Para o ajuste dos pontos experimentais foi adotado o método dos mínimos quadrados.

### ***Medida da Viscosidade das Amostras de Especiarias***

#### ***4.1 - Viscosimetria***

A viscosimetria de especiarias e vegetais desidratados pode ser influenciada principalmente pelo valor do pH, pela temperatura e concentração da suspensão, pelo tempo de intumescimento e pelo tamanho dos grãos.

Visto que a faixa de medida do viscosímetro é restrita, a concentração da suspensão de especiaria foi escolhida de tal modo que o valor da viscosidade obtida estivesse na região mensurável do viscosímetro sendo adequada ao tamanho do spindle e à velocidade de rotação.

Para muitas especiarias, o tempo de intumescimento de 3-4 horas tem conferido ótimos resultados na viscosimetria. Especialmente quando aquecidas, as amostras necessitam desse período para resfriar.

A quantidade de NaOH adicionada à suspensão de especiarias é também um fator que modifica a viscosidade, devido ao intumescimento do amido. Há um aumento da viscosidade com o aumento de NaOH adicionado. O hidróxido de sódio é acrescentado para aumentar o poder de hidratação das especiarias, provavelmente induzindo modificações 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 produzindo um aumento na viscosidade das suspensões (WHISTLER & DANIEL, 1985).

Para cada tipo de amido temos um intervalo de temperatura de gelificação característica correspondendo ao ponto de máxima viscosidade. Esse intervalo de temperatura é medido a partir do início do desaparecimento das zonas cristalinas do grão até seu fim, visível em microscópio de luz polarizada. A temperatura de gelificação também influencia a medida de viscosidade como pode ser observado na tabela 8 no

qual foi comparada a viscosidade de amostras de pimenta branca e pimenta preta. Os testes foram realizados à temperatura ambiente, à 75°C e à 90°C. O fator de diferenciação, ou seja, a relação entre os valores obtidos para a amostra não irradiada e irradiada com 10 kGy foi de 8,8 para 12,8 no caso da pimenta branca e de 6,3 para 15,2 na pimenta preta.

Isso foi realizado para que se encontrasse uma viscosidade ótima, isto é, as condições foram testadas de tal modo que fosse obtida uma diferença máxima entre os valores da viscosidade das amostras não irradiadas e das irradiadas.

**Tabela 8** - Variação da viscosidade das amostras de pimenta preta e de pimenta branca quando gelificadas em diferentes temperaturas.

Tipo de Especiaria	Dose (kGy)	Viscosidade (cP)		
		T. amb.	75°C	90°C
Pimenta preta	0	98,9+/-12,1	-	966,6+/-8,5
	10	15,7+/-2,3	-	63,6+/-4,9
Pimenta Branca	0	93,5+/-2,6	154,5+/-9,8	-
	10	10,6+/-0,7	12,0+/-1,9	-

Analisando os resultados podemos observar 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 desse modo a viscosidade das suspensões. Em relação às amostras irradiadas observa-se pelos baixos valores de viscosidade que o poder de intumescimento é reduzido com o efeito da radiação, que diminui a capacidade de gelificação com o aumento de temperatura.

SHARIF & FARKAS (1992) analisando amostras de pimenta preta e pimenta branca também encontraram uma dependência da temperatura na gelificação dessas amostras, em virtude do aumento de temperatura alterar o amido, e, conseqüentemente, a capacidade de gelificação das suspensões.

Ao estudar o efeito da temperatura em amostras de pimentas, HAYASHI *et al.* (1995) também descobriram que a viscosidade é influenciada pela temperatura de gelificação das amostras.

As propriedades reológicas naturais de algumas especiarias variam em relação à origem das amostras, visto que o grau de maturação da planta e a origem podem afetar o conteúdo de amido, celulose, pectina e outras macromoléculas constituintes.

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 amostra, em relação às aquelas não irradiadas. Em nossos experimentos a temperatura de gelificação para as especiarias testadas variou e a viscosimetria das amostras de alho em pó foi realizada sem aquecimento (tabela9).

**Tabela 9** - Condições padrões estabelecidas para a preparação das suspensões de especiarias.

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

## 4.2 - Variação da viscosidade das suspensões em função da dose de radiação aplicada à especiarias e vegetais desidratados

A medida da viscosidade de especiarias e vegetais desidratados vem sendo considerada como um método potencial de detecção (MOHR & WICHMANN, 1985; FARKAS *et al.*, 1987) visto que a radiação ionizante altera as propriedades reológicas dos macronutrientes do alimento, especialmente do amido. Isto resulta em um aumento da solubilidade do amido e diminuição da viscosidade de pectinas, celulose e do amido.

O amido  $(C_6H_{10}O_5)_n$  é a mais importante reserva de carboidrato de algumas especiarias. Ele se deposita em células do endosperma, em forma de grãos de amido. Um grão de amido consiste primariamente de amido (96,1 - 97,6 %), uma pequena quantidade de mineral (0,2 - 0,7 %) e lipídios (até 0,6 %). A forma e o tamanho dos grãos de amido são característicos de cada planta.

O amido é constituído por 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 de amilopectina também variam de acordo com o grau de maturação das plantas. Essas proporções influenciam a viscosidade e o poder de gelificação do amido (BOBBIO & BOBBIO, 1992; BILIADERIS, 1992; KANINI *et al.*, 1992).

A amilose forma a parte interna do grão de amido e consiste de cadeias longas e não-ramificadas de unidades de D-glicose unidas por ligações  $\alpha$  (1-4). A amilopectina se encontra na parte externa do grão de amido possuindo uma estrutura bastante ramificada; as ligações glicosídicas unindo os sucessivos resíduos de glicose da cadeia de amilopectina são do tipo  $\alpha$  (1-4), entretanto, nos pontos de ramificação da amilopectina essas ligações são do tipo  $\alpha$  (1-6). Quando o amido está completamente hidrolisado transforma-se em glicose (BOBBIO & BOBBIO, 1989).

As moléculas de amilose e de amilopectina estão agrupadas formando grânulos cuja forma, tamanho e zonas cristalinas (visíveis à luz polarizada) são suficientemente diferenciadas, para permitir a identificação de sua origem. Existem no grânulo zonas de maior resistência à penetração de água e a hidrólise indicando regiões em que há maior número de ligações entre as moléculas.

Grãos de amido natural são insolúveis em água fria, mas eles podem intumescer lentamente e tornarem-se parcialmente hidratados. Quando os grãos suspensos em água sofrem um aumento de temperatura, eles tornam-se mais hidratados, com isso o volume dos grânulos aumenta. Durante esse processo, parte da amilose de menor peso molecular, poderá ter passado à solução. Chega-se então a um sistema em que não há mais água livre, pois toda ela estará ligada às cadeias de amilose e amilopectina, ou presa nos espaços entre os grãos formando uma solução de amilose. A viscosidade do sistema aumenta até o máximo e a transparência também. Esta sequência de eventos é conhecida como gelatinização do amido; a temperatura ou intervalo de temperatura é chamada temperatura de gelificação. Se o aquecimento for prolongado à uma temperatura acima de 100°C, a viscosidade pode diminuir pela destruição dos grânulos, ou seja, as estruturas naturais desaparecem e sobram somente as moléculas livres hidratadas. Ao abaixarmos a temperatura do sistema gradualmente, a viscosidade aumenta ao máximo após várias horas, e o gel será mais ou menos duro conforme a proporção e o tipo de amido.

A irradiação do amido (alto peso molecular) pode causar alterações que estão relacionadas com a despolimerização induzida pela irradiação ou fragmentação da cadeia resultando em moléculas de baixo peso molecular (HEWAMANNA & BOTEJU, 1985).

Aparentemente, a viscosimetria das suspensões tratadas pelo calor dão resultados promissores com especiarias que formam suspensões altamente viscosas. Em geral, nas amostras tratadas com radiação ocorre a degradação do amido e provavelmente de outras moléculas acarretando uma drástica redução da viscosidade.

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 (WHISTLER & DANIEL, 1985).

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 radiossensível do que a celulose e o amido. Em

suspensões aquosas, mesmo em baixas concentrações, as pectinas formam soluções altamente viscosas (WHISTLER & DANIEL, 1985).

Em nosso trabalho foram estabelecidos os valores da viscosidade à 25°C, em função da dose de radiação para as seguintes especiarias: pimenta branca (figura 6), pimenta preta (figura 7), canela (figura 8), noz-moscada (figura 9) e alho em pó (figura 10). Observa-se, em geral, uma drástica redução da viscosidade aparente das amostras irradiadas, possivelmente em virtude da perda da capacidade de gelificação ou intumescimento das suspensões como consequência da degradação do amido e/ou radiodespolimerização de outras macromoléculas. Isto, provavelmente, se deve ao fato dessas especiarias testadas possuírem uma alta concentração de amido (tabela 10).

MOHR e WICHMANN (1985) demonstraram que uma significativa redução da capacidade de formação de gel após a irradiação pode ser observada em algumas especiarias através da viscosimetria. Isto se deve ao fato de ocorrerem quebras de macromoléculas tais com amido, pectina e celulose.

Polissacarídeos e seu dano/degradação influenciam grandemente a textura e as propriedades reológicas de tecidos vegetais não tratados e aquecidos e isto está tão bem estabelecido que amidos, pectinas e outros hidrocolóides são muito vulneráveis ao dano pela radiação porque modificações em sua estrutura podem alterar drasticamente sua funcionalidade. A radiodespolimerização do amido tem sido muito estudada (RAFFI et al., 1980, 1981; ROUSHDI et al., 1983). De acordo com RAFFI et al. (1981) a radiodespolimerização de vários amidos é independente do alimento do qual ele se originou. Enquanto a degradação do amido por ataque enzimático é um fenômeno superficial dos grânulos do amido com modificações muito pequenas do tamanho molecular (LEACH & SCHOCH, 1961) a radiodespolimerização reduz efetivamente o tamanho da molécula de amido por quebras ao acaso das ligações internas, com uma diminuição da viscosidade com o aumento da dose de radiação.

FARKAS et al. (1990) observaram em experimentos de medida da viscosidade aparente de suspensões tratadas pelo calor, uma drástica redução da viscosidade em pimenta preta e pimenta branca irradiadas, em virtude da radiodespolimerização de seu conteúdo de amido.

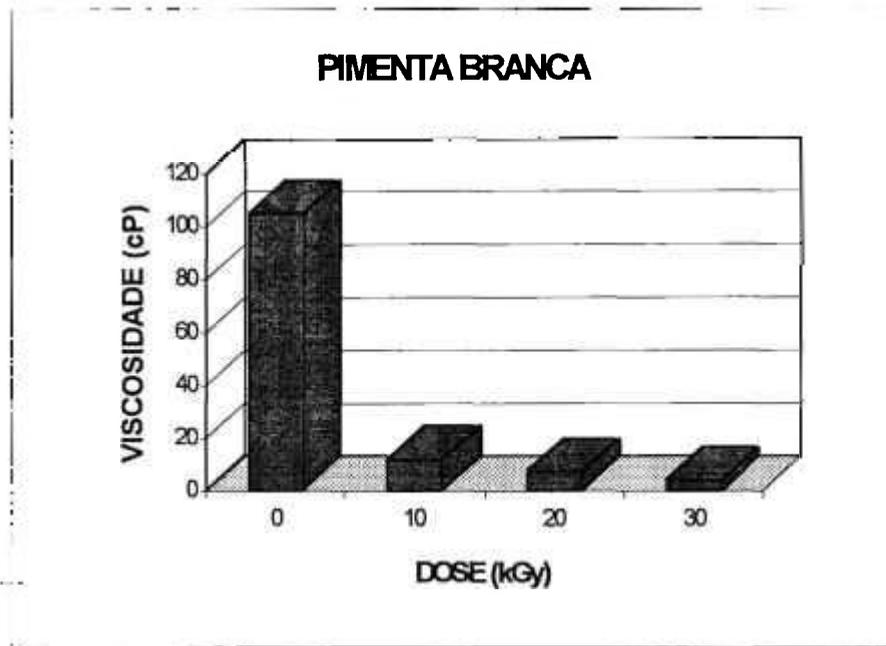
**Tabela 10** - Composição química (%) aproximada (peso seco) de algumas especiarias (WINTON et al., 1939).

Constituinte	Pimenta	Pimenta	Canela	Noz	Cominho	Orégano
	Branca	Preta		Moscada		
Proteína	11,0	12,7	3,7	6,7	17,9	14,3
Óleo fixo	7,2	7,7	1,8	36,7	12,9	5,6
Óleo volátil	0,6	1,1	1,6	3,0	2,2	1,6
Fibra	0,6	11,0	30,4	2,5	6,5	22,1
Cinza	1,0	3,5	4,4	2,3	7,8	9,7
Amido	64,9	42,8	19,8	25,6	6,0	-
Açúcar	-	-	-	-	3,8	-
Piperina	6,5	6,3	-	-	-	-
Outros	8,2	14,9	38,3	23,2	42,9	46,4

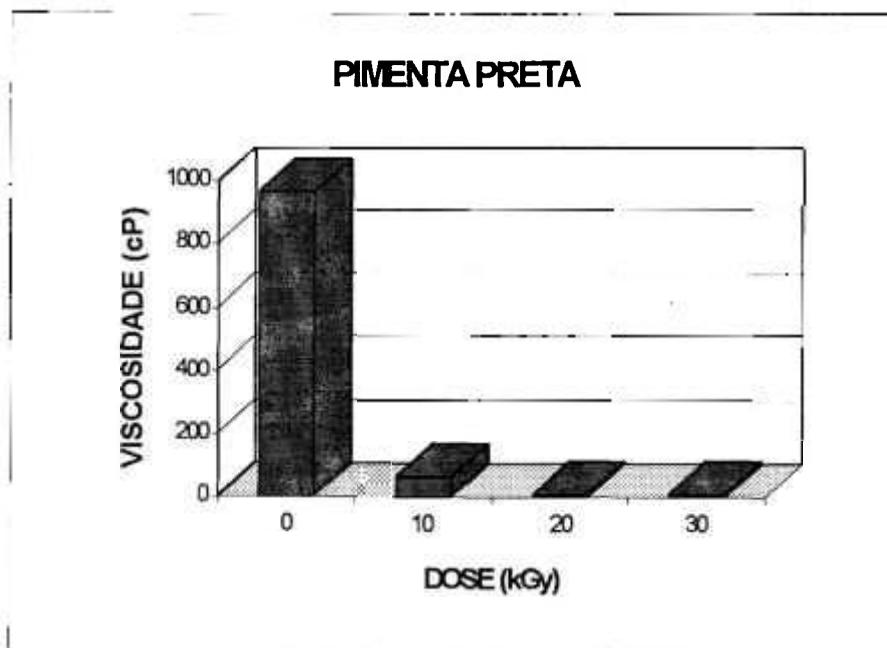
Nas amostras de cominho (tabela 11) o aumento da viscosidade das amostras irradiadas é moderado, possivelmente em virtude da baixa concentração de amido presente. Nas amostras de orégano, páprica e aipo o método viscosimétrico não é aplicável pois tanto as amostras irradiadas quanto as não irradiadas apresentaram valores de viscosidade muito baixos impedindo a identificação do processamento por irradiação.

**Tabela 11** - Viscosidade aparente das amostras de cominho irradiadas nas doses de 0, 10, 20 e 30 kGy num "shear rate" de 15 dinas/cm<sup>2</sup>.

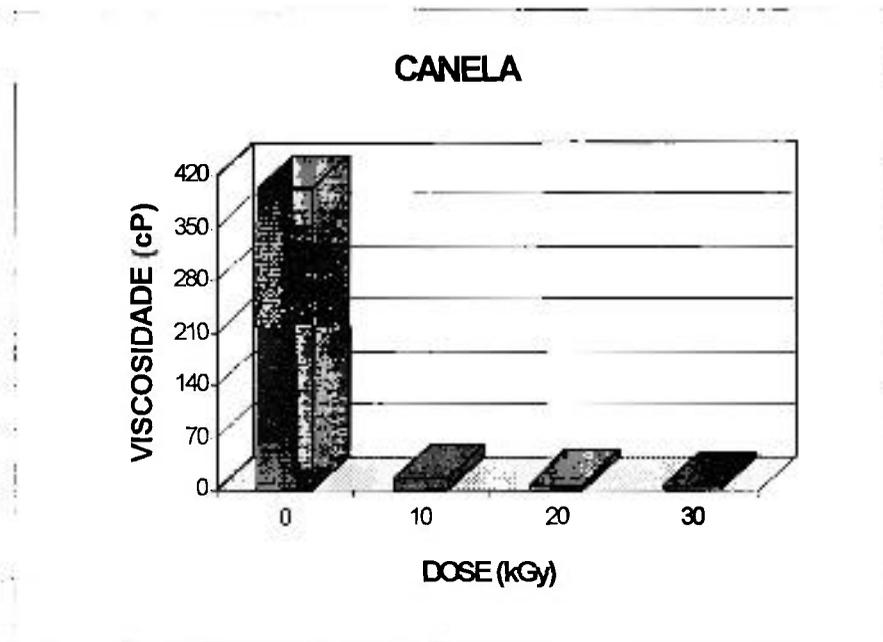
DOSE (kGy)	VISCOSIDADE (cP)
0	108,5 +/- 1,8
10	164,8 +/- 5,4
20	151,4 +/- 2,0
30	149,7 +/- 0,7



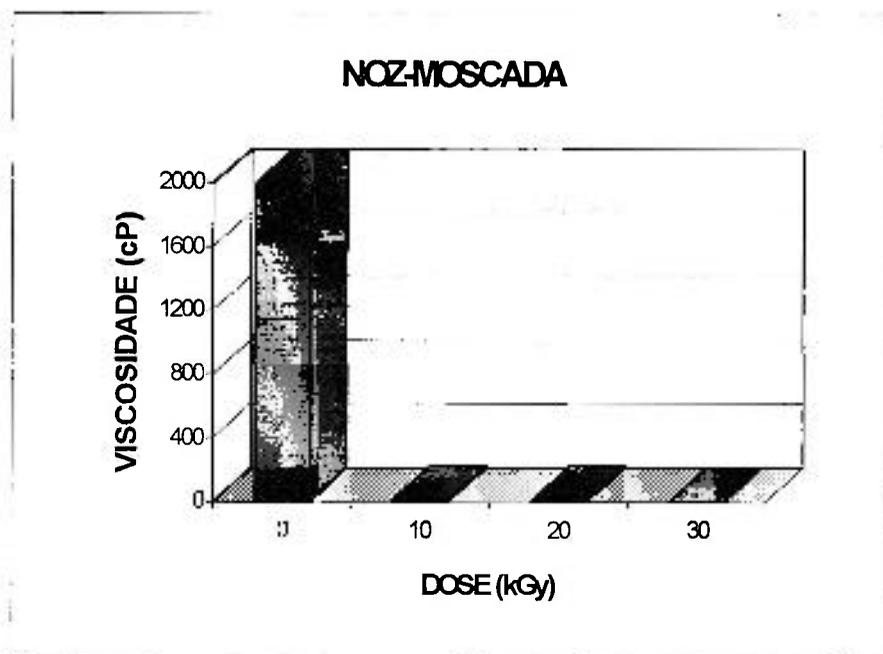
**Figura 6** - Viscosidade aparente das suspensões de pimenta branca submetidas à radiação gama de  $^{60}\text{Co}$  gelificadas pelo calor.



**Figura 7** - Viscosidade aparente das suspensões de pimenta preta submetidas à radiação gama de  $^{60}\text{Co}$  gelificadas pelo calor.



**Figura 8** - Viscosidade aparente das suspensões de canela submetidas à radiação de  $^{60}\text{Co}$  gelificadas pelo calor.



**Figura 9** - Viscosidade aparente das suspensões de noz-moscada submetidas à radiação de  $^{60}\text{Co}$  gelificadas pelo calor.

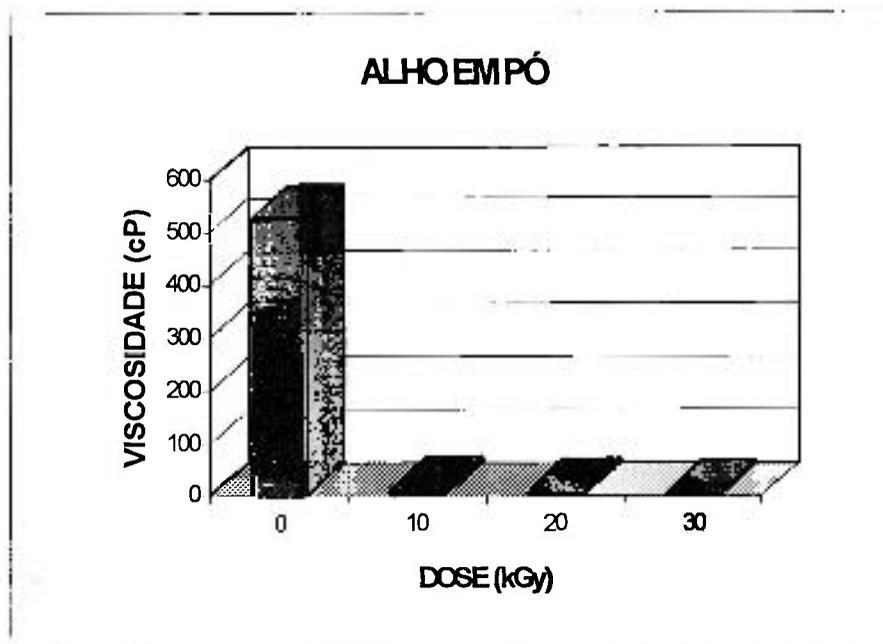


Figura 10 - Viscosidade aparente das suspensões de alho em pó submetidas à radiação de  $^{60}\text{Co}$ .

A viscosidade de especiarias pode ser influenciada principalmente pelo valor do pH, temperatura de gelificação e concentração da suspensão, o tempo de intumescimento e pelo tamanho dos grãos das especiarias testadas. Assim, esses parâmetros requerem considerações cuidadosas na preparação das suspensões de especiarias (HEIDE *et al.*, 1987).

#### 4.3 - Viscosidade das suspensões de especiarias em função do tempo de estocagem

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

A viscosidade foi medida logo após a irradiação e em intervalos de 30 e 60 dias para as amostras de pimenta branca (figura 11), pimenta preta (figura 12), canela (figura 13), noz-moscada (figura 14) e alho em pó (figura 15). Na estocagem as especiarias foram armazenadas em refrigerador, em sacos plásticos fechados.

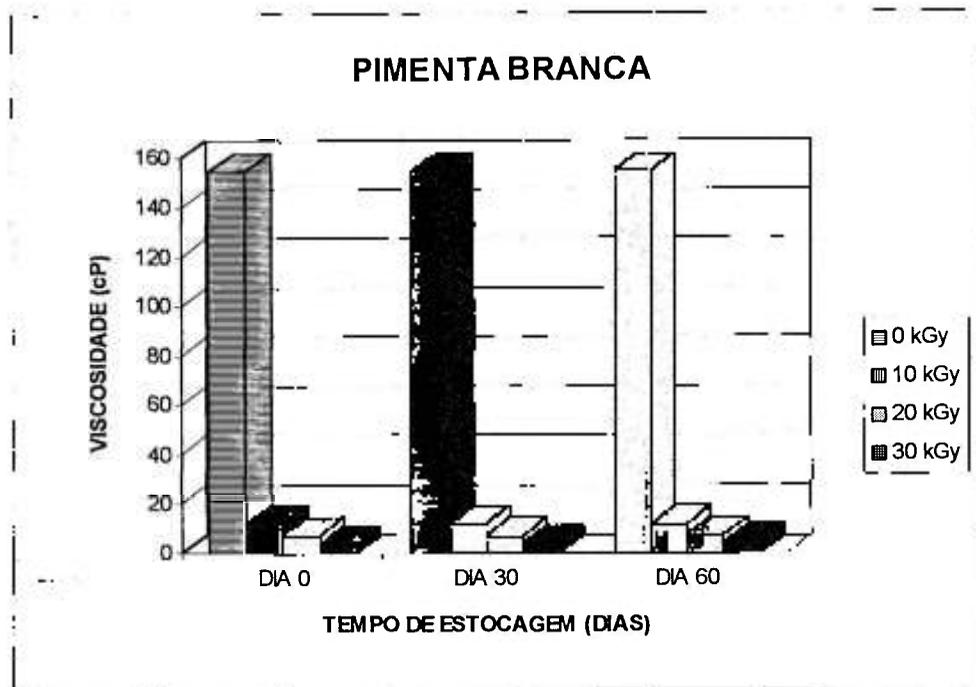
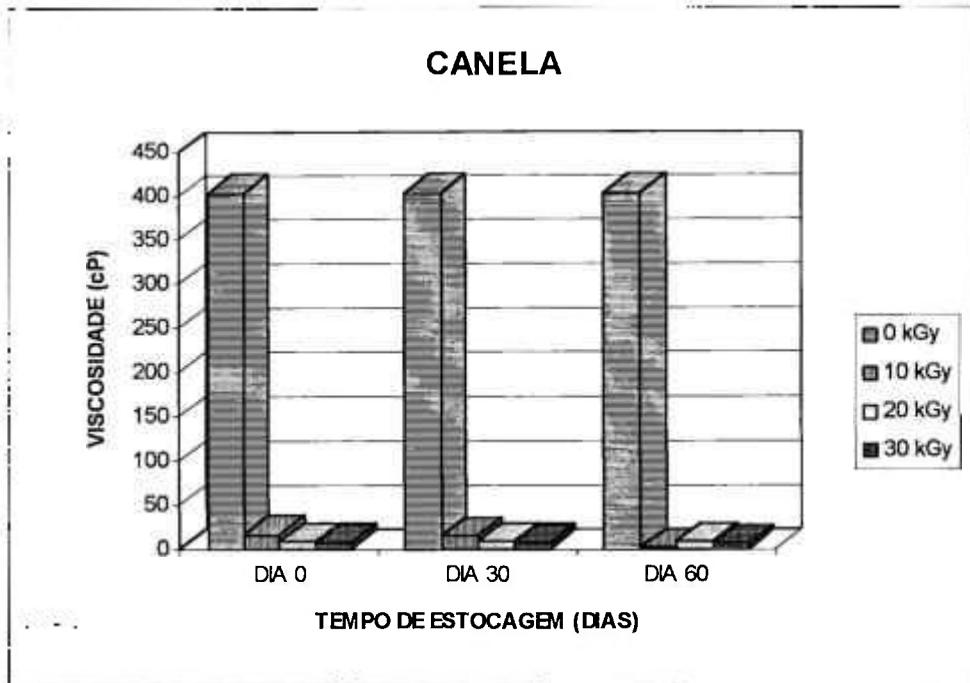


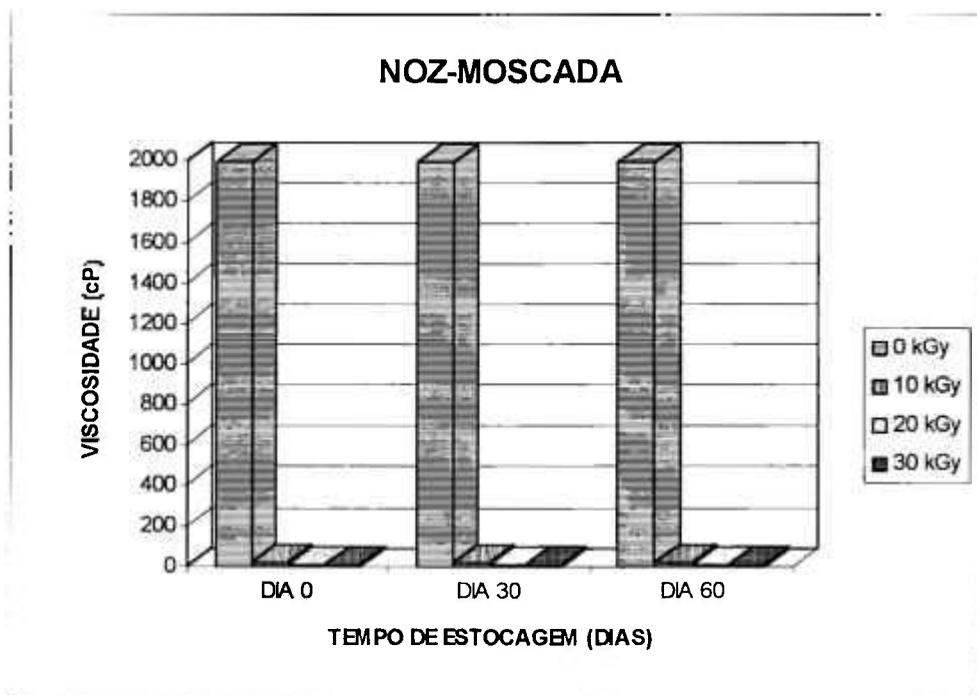
Figura 11 - Comportamento viscosimétrico das suspensões de pimenta branca irradiadas e não irradiadas em relação ao período de estocagem.



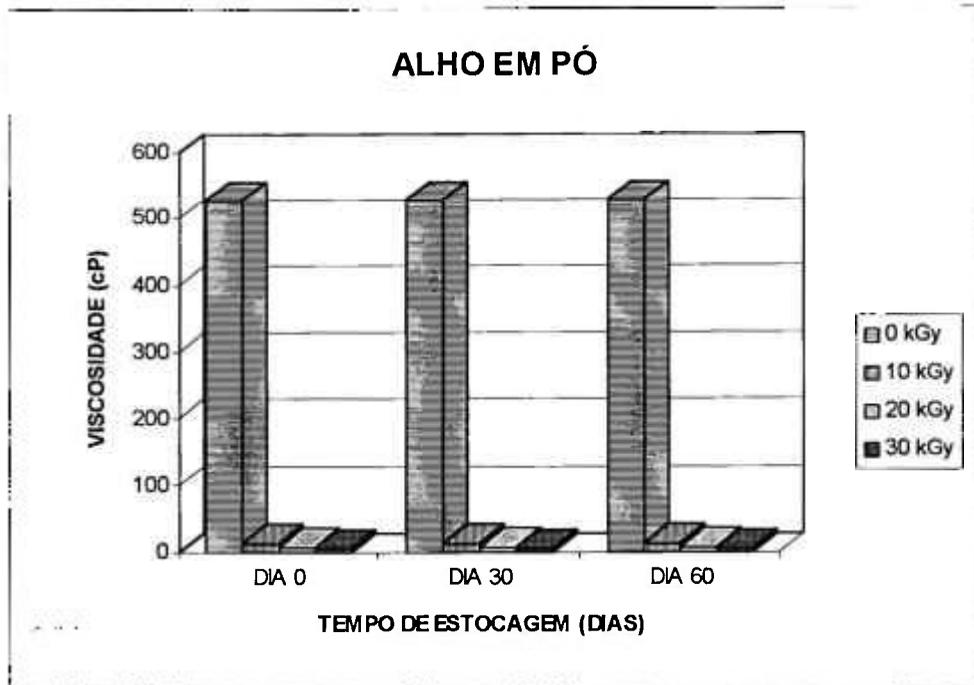
Figura 12 - Comportamento viscosimétrico das suspensões de pimenta preta irradiadas e não irradiadas em relação ao período de estocagem.



**Figura 13** - Comportamento viscosimétrico das suspensões de canela irradiadas e não irradiadas em relação ao período de estocagem.



**Figura 14** - Comportamento viscosimétrico das suspensões de noz-moscada irradiadas e não irradiadas em relação ao período de estocagem.



**Figura 15** - Comportamento viscosimétrico das suspensões de alho em pó irradiadas e não irradiadas em relação ao período de estocagem.

Pelos resultados podemos observar que não ocorrem modificações significativas nas amostras irradiadas ou não em função do período de estocagem. O efeito das condições de umidade durante a irradiação e estocagem após a irradiação nas propriedades reológicas de pimenta preta foram testadas por FARKAS *et al.* (1990). Foi observado que com 25 e 50% de umidade relativa não há modificação significativa da viscosidade. Entretanto, uma diminuição da viscosidade foi observada nas amostras estocadas à 75% de umidade relativa.

HEIDE *et al.* (1988) relataram que após 8-10 meses de estocagem, a viscosidade de amostras gelatinizadas pelo calor de pimenta preta, gengibre e canela não se modificou.

Em um outro estudo, HEIDE *et al.* (1990) observaram que em canela, gengibre, mostarda, alho e cravo irradiados, a medida da viscosidade não se modifica com o tempo de estocagem. Neste trabalho, HEIDE & BOGL estabeleceram fatores de diferenciação entre amostras não irradiadas e irradiadas com 10 kGy para avaliação das técnicas de identificação do processamento de especiarias e vegetais desidratados.

Para as medidas viscosimétricas os fatores de diferenciação obtidos experimentalmente para as amostras testadas podem ser observados na tabela 11.

**Tabela 11** - Fatores de diferenciação entre amostras não irradiadas e irradiadas com 10 kGy obtidos experimentalmente, relacionados com os fatores estabelecidos por HEIDE & BOGL em 1990 (técnica muito boa: fator de diferenciação > 50; boa: entre 10 e 50; limitada: entre 2 e 10; ruim: < 2).

ESPECIARIA	FATOR DE DIFERENCIAÇÃO	TÉCNICA DE IDENTIFICAÇÃO
PIMENTA BRANCA	12,8	BOA
PIMENTA PRETA	15,2	BOA
CANELA	26,0	BOA
NOZ-MOSCADA	116,5	MUITO BOA
ALHO EM PÓ	39,2	BOA
COMINHO	0,7	RUIM

## **TERMOLUMINESCÊNCIA**

### **5.1 - Influência da dose de radiação na intensidade do sinal termoluminescente**

A termoluminescência (TL) é um importante método para a detecção do tratamento da irradiação em especiarias e em outros alimentos . Foi encontrado por SANDERSON *et al.* (1989) que o sinal TL em especiarias provem dos minerais aderidos à superfície da amostra e não do material orgânico da planta.

Especiarias, vegetais desidratados, morangos e batatas foram os primeiros alimentos no qual a TL foi aplicada (HEIDE & BOGL, 1990).

Na tabela 12 podemos observar um aumento do sinal termoluminescente com o aumento da dose de radiação. Pode-se também notar que a intensidade TL difere grandemente de especiaria para especiaria. Isto se deve ao fato das especiarias diferirem na composição do conteúdo de minerais aderidos à elas.

DELINCÉE (1989) observou que em especiarias irradiadas o sinal termoluminescente aumenta com o aumento da dose de radiação. Foi também observado que em experimentos com várias taxas de dose de  $^{60}\text{Co}$  e elétrons, valores similares são obtidos. A ausência ou presença de oxigênio durante a irradiação não influencia a resposta TL, nem a fumigação com óxido de etileno.

SHARIFZADEH & SOHRABPOUR (1993) encontraram um aumento do sinal TL em canela, pimenta preta e alho em pó irradiados.

**Tabela 12** - Intensidade do sinal termoluminescente (nC) das amostras de especiarias irradiadas nas doses de 0, 10, 20 e 30 kGy.

<b>TERMOLUMINESCÊNCIA (nC)</b>				
<b>ESPECIARIA</b>	<b>CONTROLE</b>	<b>10 kGy</b>	<b>20 kGy</b>	<b>30 kGy</b>
<b>AIPO</b>	<b>0,45+/-0,03</b>	<b>6,5+/-0,1</b>	<b>7,2+/-0,1</b>	<b>8,0+/-0,3</b>
<b>CANELA</b>	<b>0,07+/-0,01</b>	<b>3,7+/-0,5</b>	<b>4,5+/-0,2</b>	<b>5,9+/-0,1</b>
<b>COMINHO</b>	<b>0,35+/-0,04</b>	<b>12,1+/-2,7</b>	<b>13,5+/-1,5</b>	<b>15,7+/-1,0</b>
<b>ALHO</b>	<b>0,07+/-0,01</b>	<b>0,7+/-0,1</b>	<b>0,8+/-0,1</b>	<b>0,9+/-0,1</b>
<b>PÁPRICA</b>	<b>0,06+/-0,02</b>	<b>7,0+/-2,0</b>	<b>7,6+/-0,1</b>	<b>8,7+/-0,1</b>
<b>PIMENTA PRETA</b>	<b>0,07+/-0,01</b>	<b>1,8+/-0,5</b>	<b>2,5+/-0,3</b>	<b>3,9+/-0,1</b>
<b>PIMENTA BRANCA</b>	<b>0,25+/-0,01</b>	<b>1,5+/-0,1</b>	<b>2,1+/-0,2</b>	<b>3,2+/-0,1</b>
<b>COENTRO</b>	<b>0,45+/-0,03</b>	<b>6,5+/-0,3</b>	<b>7,0+/-0,3</b>	<b>7,9+/-0,1</b>

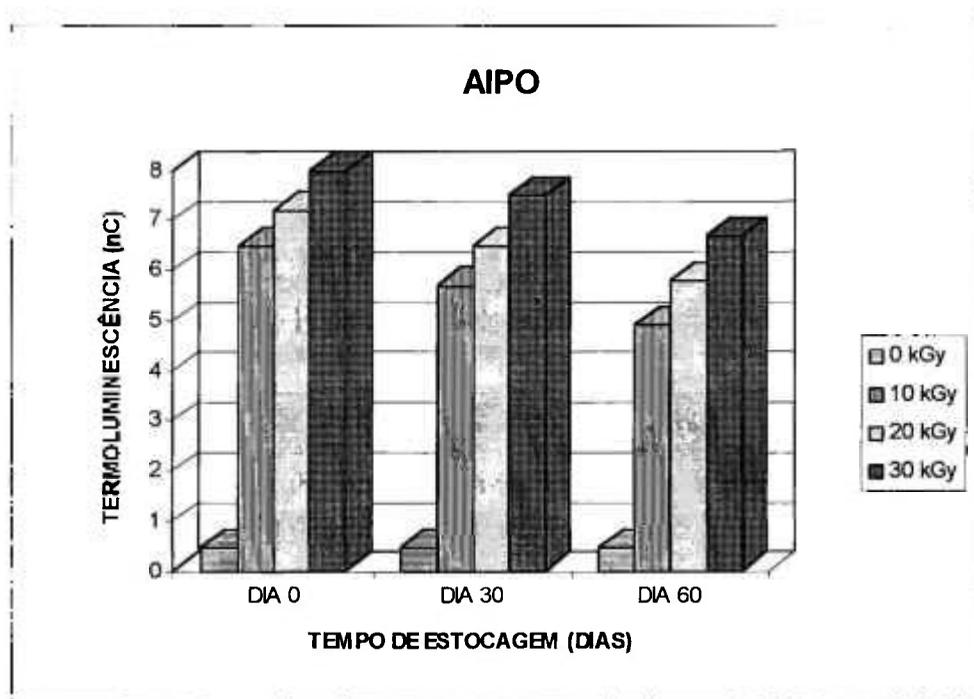
Minerais cristalinos são os mais adequados para a TL induzida pela irradiação. Os minerais mais comuns em especiarias e vegetais desidratados são os silicatos, quartzo e feldespato; carbonatos e cristais de sal também são encontrados. Partículas de argila também são comuns em especiarias, mas a TL é muito fraca e o enfraquecimento do sinal é tão rápido que estas partículas não são levadas em consideração (AUTIO & PINNIOJA, 1992).

A determinação da termoluminescência tem algumas vantagens: especificidade à radiação, alta sensibilidade e não necessita material de referência. O material irradiado é claramente diferenciado do não irradiado.

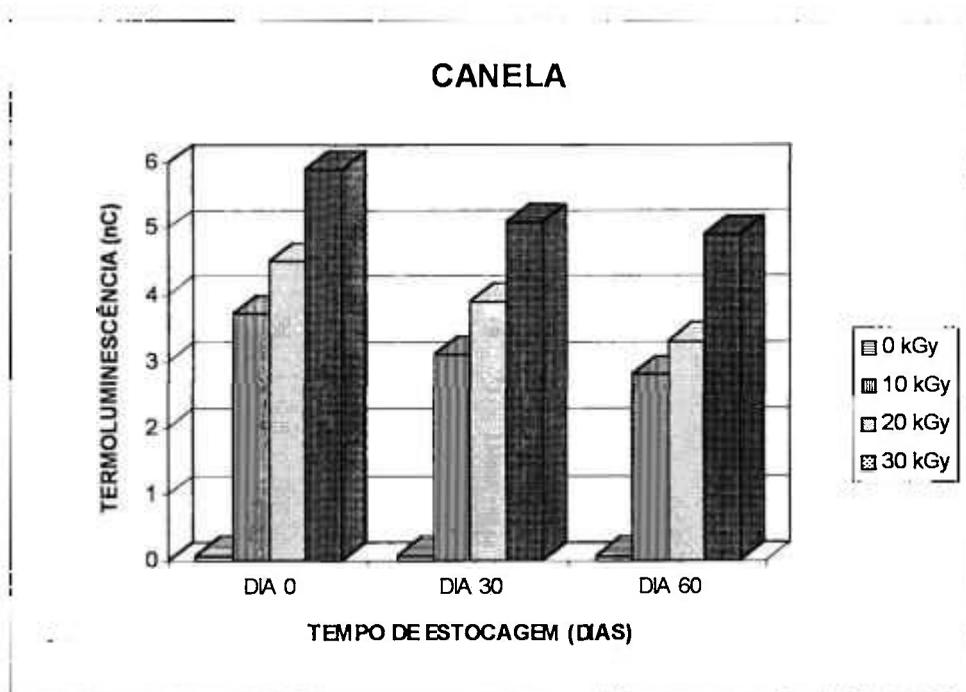
## 5.2 - Decaimento do sinal termoluminescente

Em nosso trabalho foi estudado o decaimento da intensidade termoluminescente em relação ao período de estocagem.

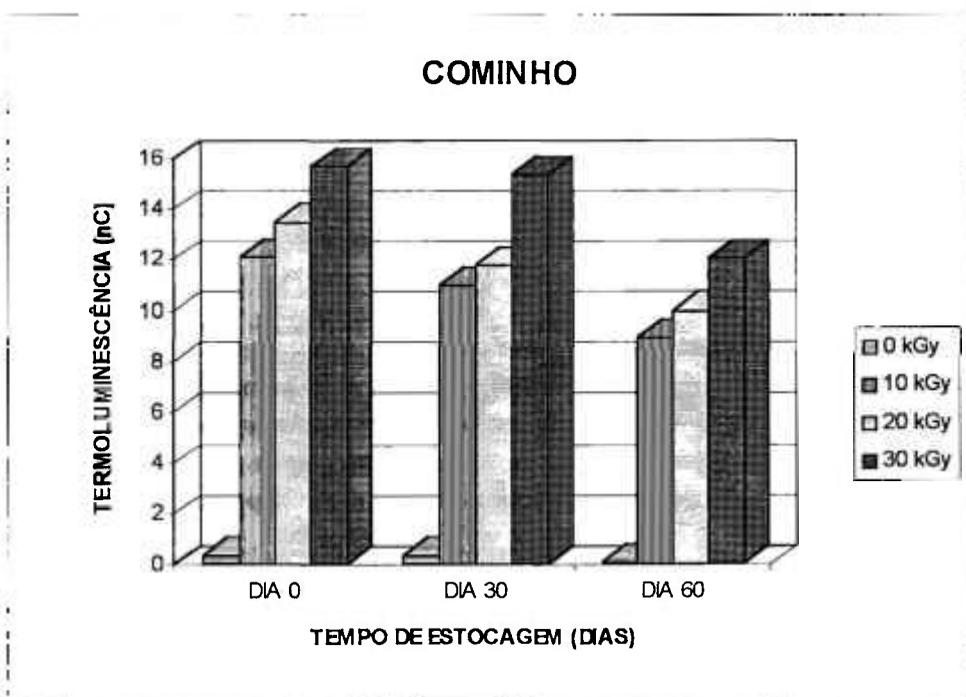
A termoluminescência foi medida logo após a irradiação e em intervalos de 30 e 60 dias para amostras de aipo (figura 16), canela (figura 17), cominho (figura 18), alho em pó (figura 19), páprica (figura 20), pimenta preta (figura 21), pimenta branca (figura 22) e coentro (figura 23).



**Figura 16** - Decaimento do sinal de termoluminescência com o tempo de estocagem para as amostras de aipo.

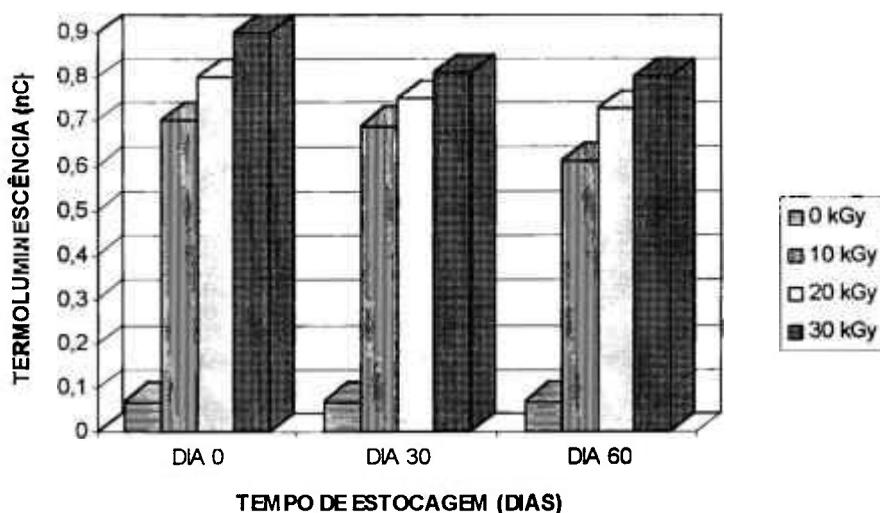


**Figura 17** - Decaimento do sinal de termoluminescência com o tempo de estocagem para as amostras de canela.



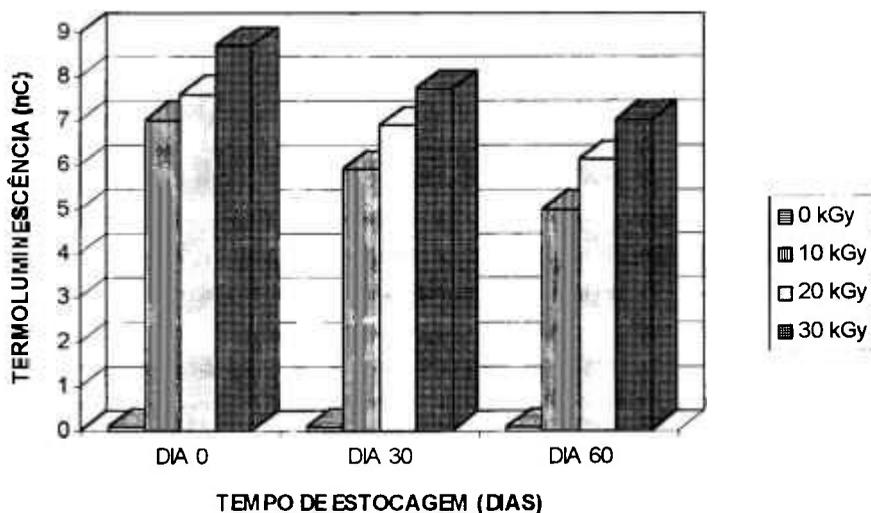
**Figura 18** - Decaimento do sinal de termoluminescência com o tempo de estocagem para as amostras de cominho.

### ALHO EM PÓ



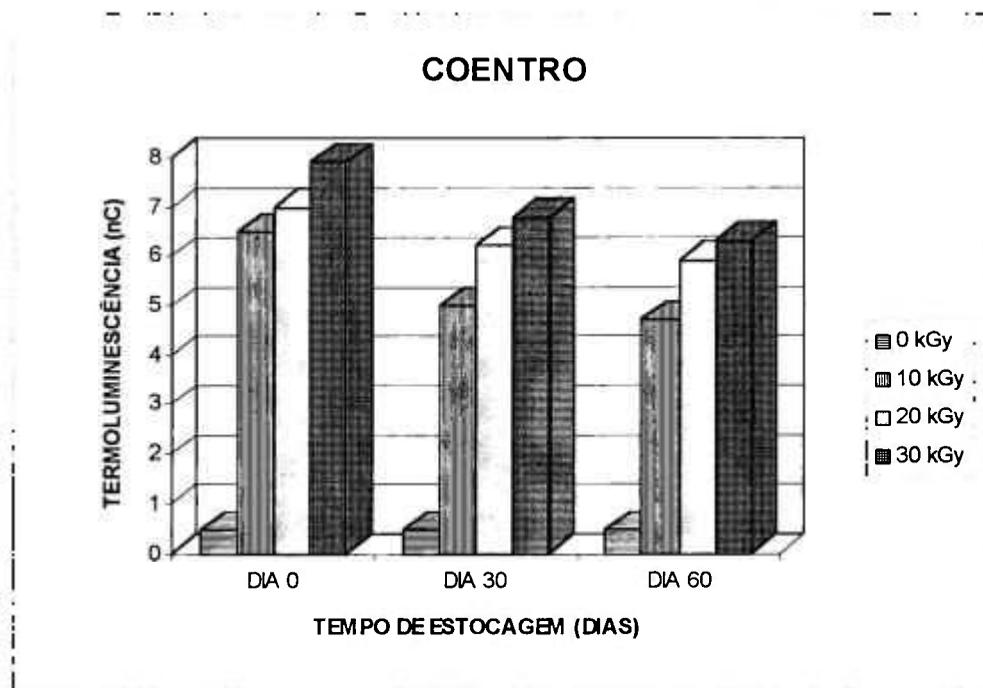
**Figura 18** - Decaimento do sinal de termoluminescência com o tempo de estocagem para as amostras de alho em pó.

### PÁPRICA



**Figura 19** - Decaimento do sinal de termoluminescência com o tempo de estocagem para as amostras de páprica.





**Figura 23** - Decaimento do sinal de termoluminescência com o tempo de estocagem para as amostras de coentro.

Pelos resultados encontrados podemos observar um enfraquecimento do sinal TL para as amostras de aipo (20%), canela (17%), cominho (24%), alho em pó (11%), páprica (20%), pimenta preta (28%), pimenta branca (30%), e coentro (22%), 60 dias após a irradiação.

SHARIFZADEH & SOHRABPOUR (1993) conseguiram detectar o sinal TL em canela após 8 meses da irradiação; em alho em pó após 9 meses e para pimenta preta após 4 meses.

A análise TL é considerada o melhor método para detectar especiarias que contenham minerais. Entretanto, é importante ter em mente que o sinal luminescente diminui durante a estocagem (SCHREIBER *et al.* 1993). O tempo de vida dos sinais foi estimado por ROSENTHAL (1993) em cerca de 5 anos.

A utilização dos minerais extraídos das especiarias e da re-irradiação das amostras proposta por SANDERSON *et al.* (1989) na medida da termoluminescência, tem se revelado como um método mais efetivo para a

identificação de alimentos secos irradiados durante longos períodos de estocagem. Para isso, precisa ser utilizado um equipamento apropriado.

Em relação aos fatores de diferenciação estabelecidos por HEIDE & BOGL (1990) para a avaliação das técnicas de identificação do processamento de especiarias e vegetais desidratados podemos observar na tabela 13 os fatores de diferenciação obtidos nas amostras testadas em nosso trabalho.

**Tabela 13** - Fatores de Diferenciação obtidos experimentalmente entre amostras não irradiadas e irradiadas com 10 kGy.

<b>ESPECIARIA</b>	<b>FATORES DE DIFERENCIAÇÃO</b>	<b>TÉCNICA DE IDENTIFICAÇÃO</b>
<b>AIPO</b>	<b>14,5</b>	<b>BOA</b>
<b>CANELA</b>	<b>52,9</b>	<b>MUITO BOA</b>
<b>COMINHO</b>	<b>34,6</b>	<b>BOA</b>
<b>ALHO EM PÓ</b>	<b>10,0</b>	<b>BOA</b>
<b>PÁPRICA</b>	<b>116,7</b>	<b>MUITO BOA</b>
<b>PIMENTA PRETA</b>	<b>25,8</b>	<b>BOA</b>
<b>PIMENTA BRANCA</b>	<b>6,0</b>	<b>LIMITADA</b>
<b>COENTRO</b>	<b>14,5</b>	<b>BOA</b>

### ***Aplicação da Espectroscopia por RPE em Especiarias e Vegetais Desidratados***

#### ***6.1 - Curvas de Intensidade do Sinal de RPE em Função da Dose de Radiação***

Neste trabalho foram obtidos espectros de RPE em banda-X, com baixa sensibilidade. Em virtude disso, as curvas de intensidade do sinal de RPE foram realizadas através do pico central. Entretanto, alguns autores já revelam que este pico, presente em amostras irradiadas e não irradiadas, apesar de aumentar com a dose de radiação (DOOD & SWALLOW, 1985), sua intensidade varia largamente com o conteúdo de umidade da amostra (RAFFI *et al.*, 1988). Sendo assim, uma análise mais detalhada dessas curvas só seria possível através da utilização de um espectrômetro em banda-X mais sensível, com a acumulação de espectros ou mesmo a realização de medidas em banda-Q (34,56 Hz) para a separação dos espectros.

Embora as especiarias já tenham sido estudadas por RPE, não existe, até o momento, uma interpretação definitiva sobre as espécies paramagnéticas que compõem o espectro. O que se observa é uma superposição de vários sinais isotrópicos como o do amido que está presente em algumas especiarias (tabela 9) e o da celulose presente em todos os vegetais.

Espectros complexos, produzidos pela radiação, são observados em todas as amostras, na região entre  $g = 2,0324$  e  $g = 1,9810$ .

A intensidade do sinal de RPE é aproximadamente proporcional à dose total de radiação, entre o sinal da amostra não irradiada e a dose de radiação. Os radicais livres em ingredientes secos não são "produtos radiolíticos únicos". Especiarias não irradiadas contêm espécies paramagnéticas estáveis o qual aparentemente se originam nos constituintes fenólicos do material vegetal. O

conteúdo de radicais livres antes da irradiação de vegetais varia substancialmente, devido presumivelmente às diferentes condições de processamento: trituração, exposição à luz solar e secagem pelo calor.

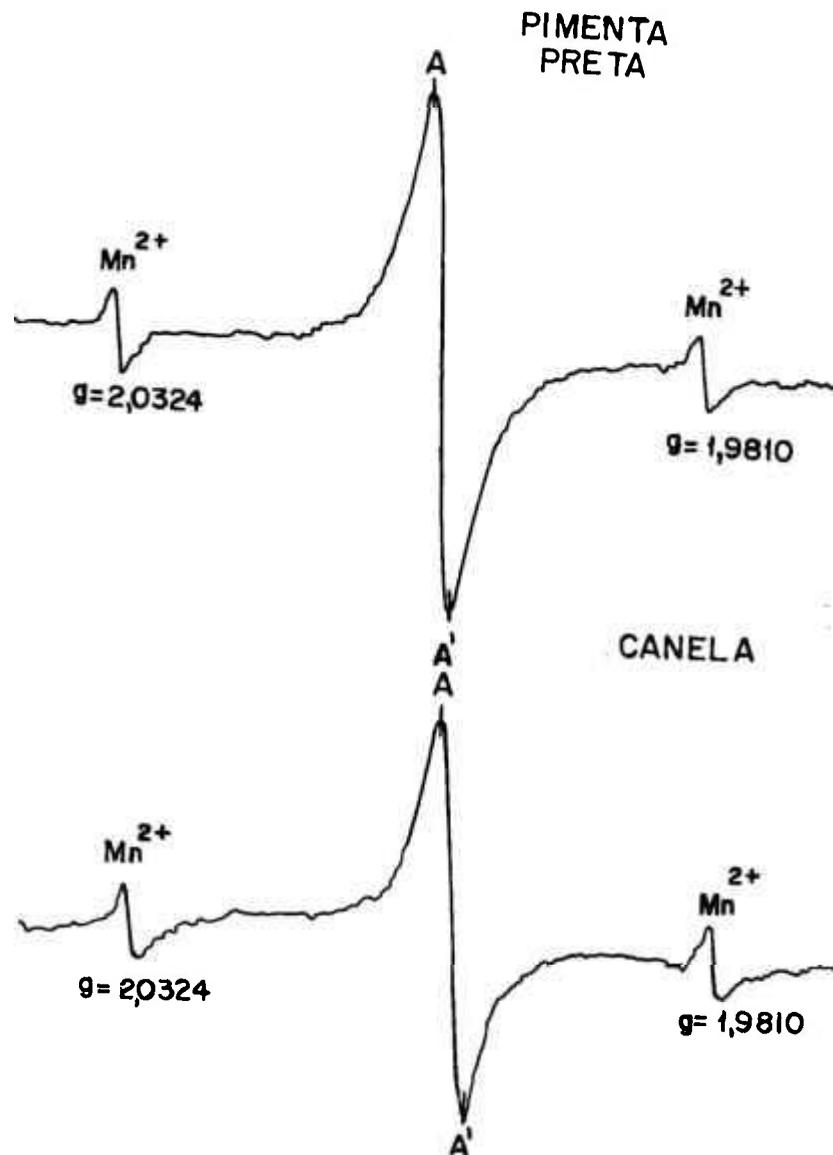
As alterações causadas pela radiação nos carboidratos de alto peso molecular, como amido e celulose, foram investigadas (RAFFI, 1980). Um dos efeitos mais importantes causados em carboidratos é a quebra da cadeia glicosídica. Em amidos, pectinas e celulose, essa quebra resulta na formação de unidades menores. Como consequência, alguns alimentos, especialmente frutas, amolecem ou perdem a textura a doses relativamente baixas (3kGy). Nas especiarias e vegetais desidratados, dose entre 3 e 10 kGy não influenciam suas propriedades sensoriais (FARKAS, 1988).

Nos amidos, a ruptura da cadeia glicosídica (depolymerização) leva à formação de dextrinas de vários comprimentos de cadeia polimérica e de outros produtos radiolíticos. Geralmente, todos os amidos mostram alterações semelhantes após a irradiação.

RAFFI *et al.* (1974) esclareceram parte da natureza dos produtos envolvidos na irradiação do amido. Esses autores identificaram alguns produtos da radiólise como sendo açúcares (glicose e maltose), ácidos (fórmico) e produtos carbonílicos (acetaldeído e formaldeído) que podem se apresentar ligados ou não a dextrinas.

Alguns estudos vêm sendo realizados em amidos isolados, extraídos de vários produtos alimentícios. Todos os resultados indicam que os espectros obtidos consistem de uma sequência e sobreposição de vários radicais livres. RAFFI *et al.* (1981) concluíram que amidos de diferentes origens originam sempre as mesmas espécies de radicais, variando somente em suas intensidades.

Em nosso trabalho, as curvas de intensidade do sinal de RPE em função da dose de radiação foram construídas à partir da intensidade pico-a-pico do sinal AA', como demonstrado na figura 24, que é diretamente proporcional ao número de radicais livres produzidos (MASCARENHAS *et al.*, 1982; HILLMAN *et al.*, 1985).

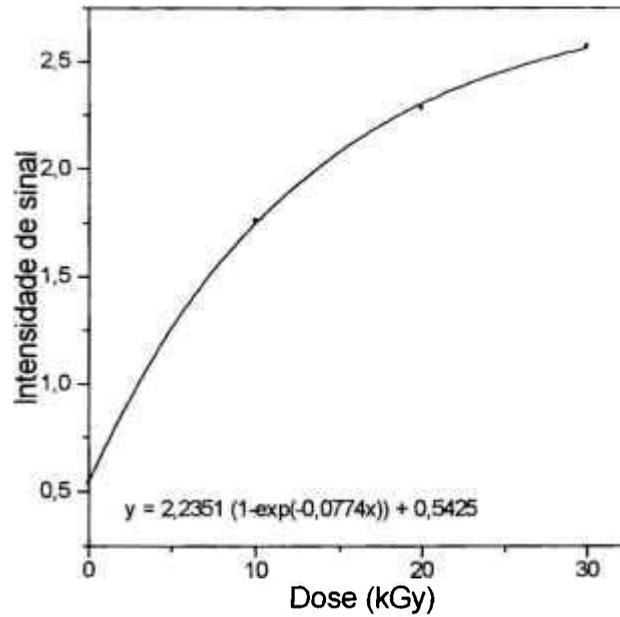


**Figura 24** - Espectros de RPE de pimenta preta e de canela irradiadas (10 kGy), representando o sinal AA' escolhido para a análise dos espectros de todas as especiarias.

A representação gráfica da intensidade do sinal AA' em função da dose de radiação para amostras de pimenta branca (figura 25), pimenta preta (figura 26), canela (figura 27), noz-moscada (figura 28) e alho em pó (figura 29) são apresentadas abaixo. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente, 1 dia após a irradiação. Os pontos experimentais foram ajustados por uma única exponencial.

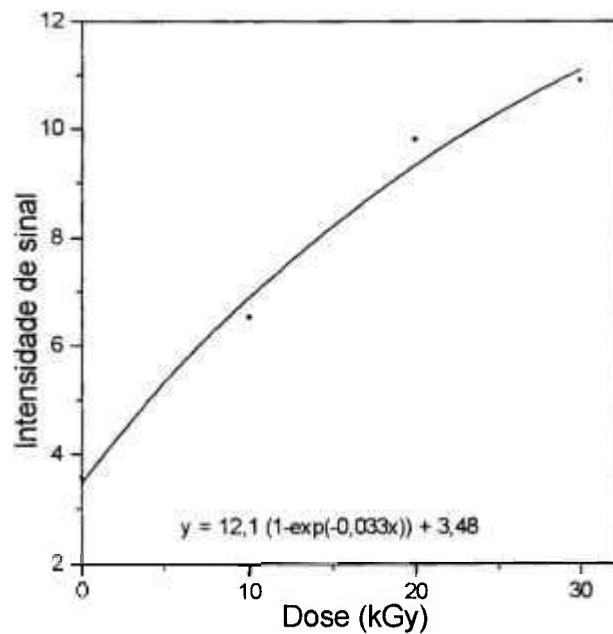
Pode-se observar que o sinal AA' apresenta a mesma sensibilidade com a dose em todas as amostras, saturando em doses superiores a 30 kGy.

## PIMENTA BRANCA



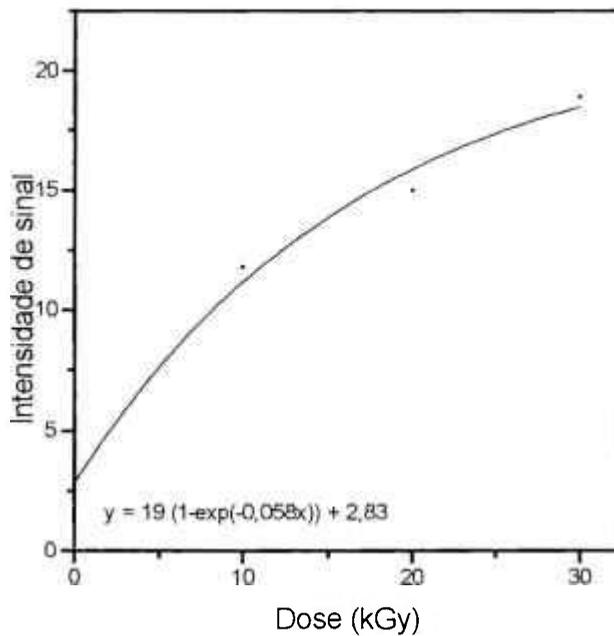
**Figura 24** - Crescimento do sinal de RPE em função da dose de radiação, para a pimenta branca, medido um dia após a irradiação.

## PIMENTA PRETA



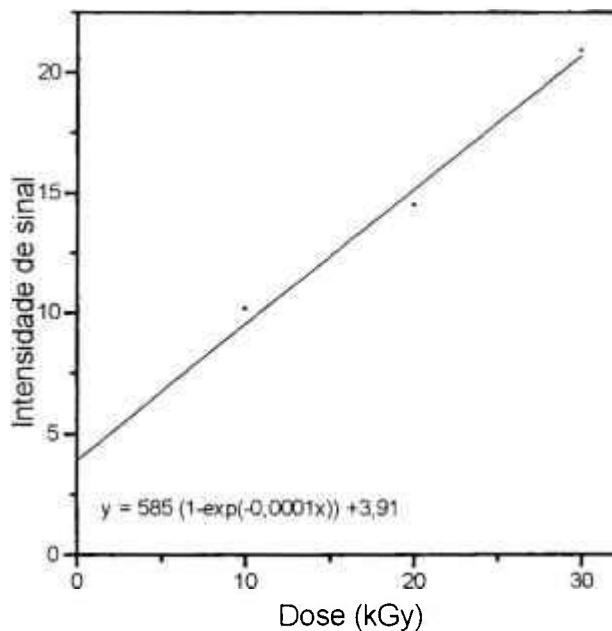
**Figura 25** - Crescimento do sinal de RPE em função da dose de radiação, para a pimenta preta, medido um dia após a irradiação.

## CANELA



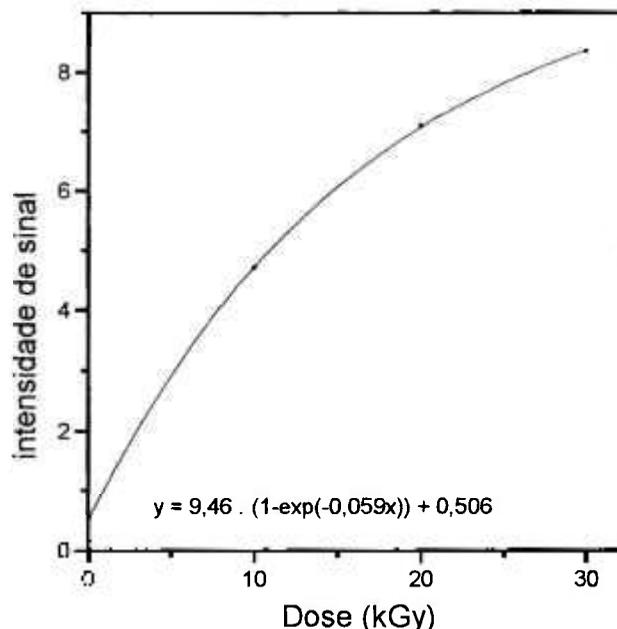
**Figura 26** - Crescimento do sinal de RPE em função da dose de radiação, para a canela, medido um dia após a irradiação.

## NOZ-MOSCADA



**Figura 27** - Crescimento do sinal de RPE em função da dose de radiação, para a noz-moscada, medido um dia após a irradiação.

## ALHO



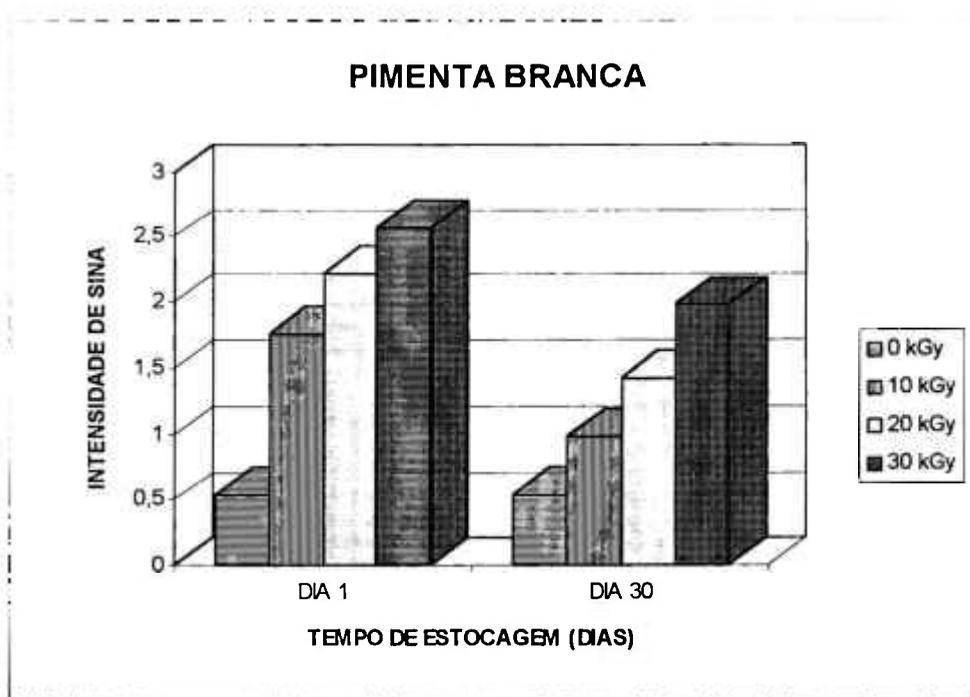
**Figura 28** - Crescimento do sinal de RPE em função da dose de radiação, para o alho em pó, medido um dia após a irradiação.

### **6.2 - O Decaimento do Sinal de RPE com o Tempo de Estocagem**

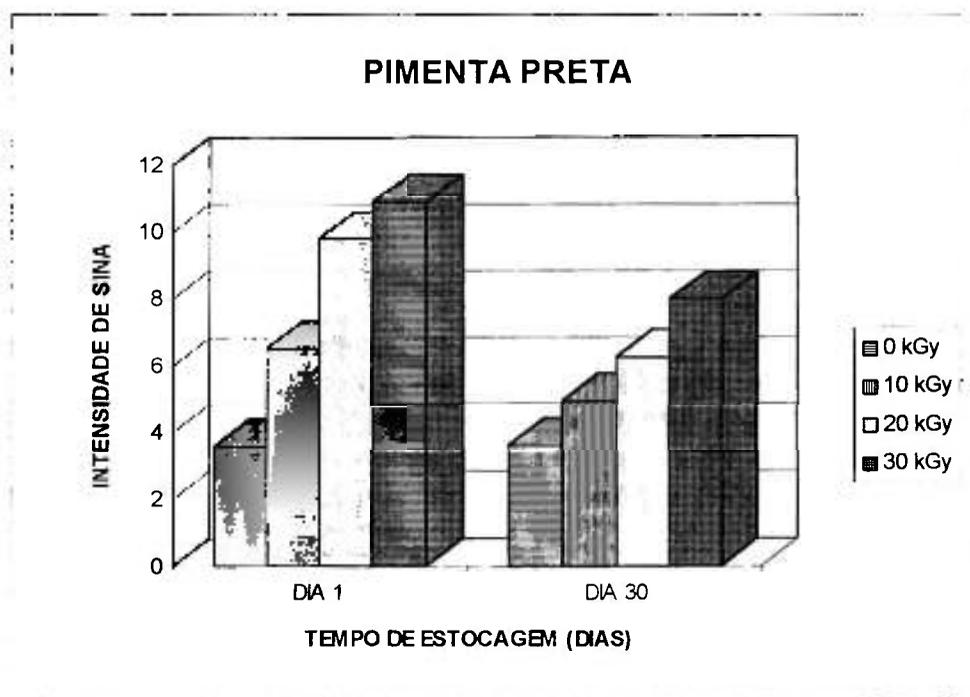
As figuras 29, 30, 31, 32 e 33 mostram, respectivamente, as curvas de decaimento do sinal AA' (1 dia e 30 dias) para as amostras de pimenta branca, pimenta preta, canela, noz-moscada e alho em pó, estocadas à temperatura ambiente, sem controle de umidade.

Pode-se verificar que a intensidade do sinal AA' diminui com o tempo de estocagem. Observamos uma redução de 23% nas amostras de pimenta branca, 27% nas de pimenta preta, 47% nas de canela, 19% nas de noz-moscada e 27% nas de alho em pó. Resultados semelhantes foram encontrados por POLÓNIA *et al.* (1995) em amostras de pimenta branca e de pimenta preta.

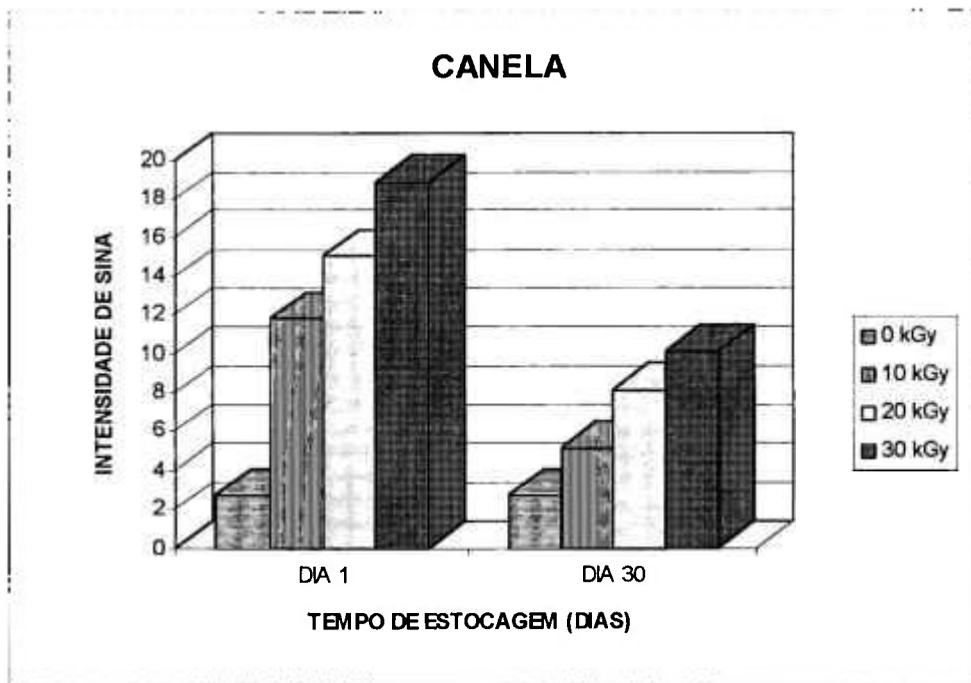
A exatidão desse método é afetada por uma perda gradual do sinal após a irradiação, com o tempo de estocagem (YANG *et al.*, 1987).



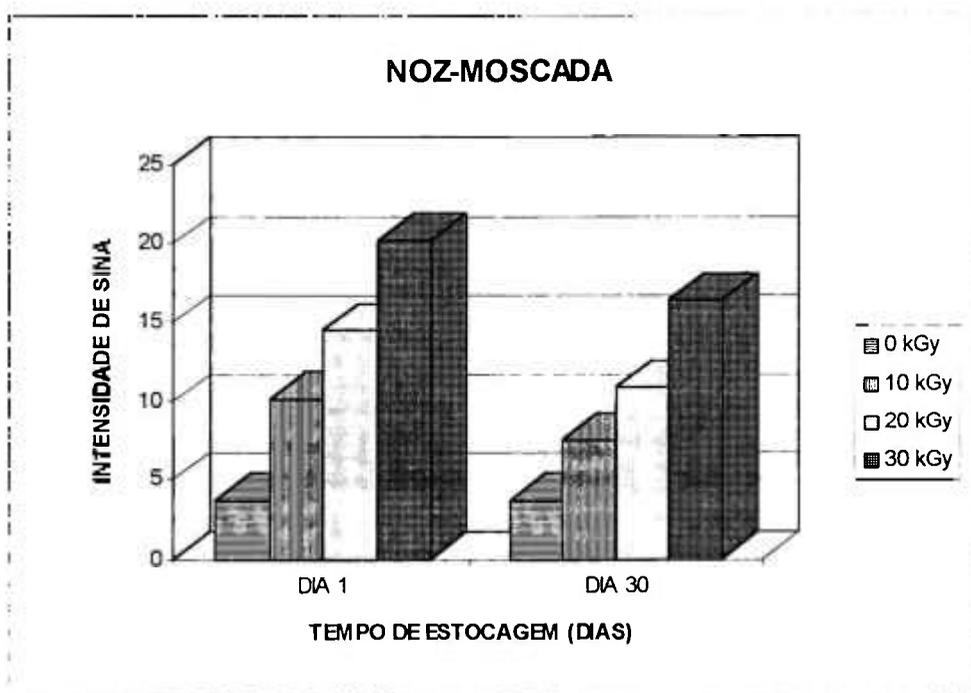
**Figura 29** - Decaimento do sinal de RPE com o tempo de estocagem para pimenta branca irradiada, estocada à temperatura ambiente.



**Figura 30** - Decaimento do sinal de RPE com o tempo de estocagem, para pimenta preta irradiada, estocada à temperatura ambiente.



**Figura 31** - Decaimento do sinal de RPE com o tempo de estocagem para a canela irradiada, estocada à temperatura ambiente.



**Figura 32** - Decaimento do sinal de RPE com o tempo de estocagem, para a noz-moscada, estocada à temperatura ambiente.



**Figura 33** - Decaimento do sinal de RPE com o tempo de estocagem, para o alho em pó, estocado à temperatura ambiente.

Pelos resultados podemos observar uma redução da intensidade de sinal de RPE com o tempo de estocagem para as amostras de pimenta branca (23%), pimenta preta (27%), canela (47%), noz-moscada (19%) e alho em pó (27%), 30 dias após a irradiação.

Os fatores de diferenciação entre as amostras não irradiadas e irradiadas com 10 kGy, estabelecidos por HEIDE & BOGL (1990), foram os encontrados na tabela 14. Trata-se, evidentemente, de fatores de diferenciação limitados. É provável a obtenção de maior resolução entre amostras não irradiadas e irradiadas se pudessem ter sido possível leituras em banda-Q, não disponível atualmente.

Há, entretanto, o risco de amostras utilizadas neste trabalho já terem sido irradiadas na origem.

**Tabela 14** - Fatores de Diferenciação obtidos experimentalmente entre amostras não irradiadas e irradiadas com 10 kGy.

<b>ESPECIARIA</b>	<b>FATORES DE DIFERENCIAÇÃO</b>	<b>TÉCNICA DE IDENTIFICAÇÃO</b>
<b>PIMENTA BRANCA</b>	<b>3,2</b>	<b>LIMITADA</b>
<b>PIMENTA PRETA</b>	<b>1,9</b>	<b>RUIM</b>
<b>CANELA</b>	<b>4,4</b>	<b>LIMITADA</b>
<b>NOZ-MOSCADA</b>	<b>2,8</b>	<b>LIMITADA</b>
<b>ALHO EM PÓ</b>	<b>9,3</b>	<b>LIMITADA</b>

### CONCLUSÕES

Neste trabalho foi verificado que é possível determinar se especiarias e vegetais desidratados foram irradiados com doses entre 10 e 30 kGy utilizando os métodos de viscosimetria, termoluminescência (TL) e ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Os fatores de diferenciação entre amostras não irradiadas e irradiadas, entretanto, variaram nos diversos métodos.

Nas amostras de especiarias e vegetais desidratados utilizadas neste trabalho, houve melhor resolução através da Termoluminescência, seguindo em importância a Viscosimetria e por último a Ressonância Paramagnética Eletrônica.

. Foi verificado que na viscosimetria de suspensões gelificadas pelo calor ocorre uma diminuição da viscosidade com o aumento da dose de radiação, quando os produtos contêm amido.

. Foi verificado que a temperatura de gelificação das amostras também influencia a medida da viscosidade. Em relação à estocagem, foi observado que não ocorrem variações significativas na medida de viscosidade das amostras irradiadas ou não em função do período de estocagem de 30 e 60 dias.

. Foi verificado um aumento do sinal termoluminescente com o aumento da dose de radiação e também que a intensidade TL difere de especiaria para especiaria provavelmente pela variação do conteúdo de minerais aderidos à ela.

. Pode ser observado um enfraquecimento do sinal termoluminescente em relação ao período de estocagem.

. Foi mostrado que a irradiação gama induz, em especiarias e vegetais desidratados, centros paramagnéticos que têm origem na celulose e no amido. Para todas as amostras foi obtido um aumento do sinal de RPE com o aumento da dose de radiação, ocorrendo uma saturação para doses próximas de 30 kGy.

. Foi verificado que o sinal de RPE ou seja o conteúdo de radicais livres produzidos pela radiação diminuem com o período de estocagem.

Em face à diversidade em relação à origem, isto é, às diferenças entre os lotes de diferentes produtores e à delicada composição química das especiarias e dos vegetais desidratados, é mister a comparação de resultados de diversos grupos de pesquisa.

À partir desses resultados, é possível concluir que esses métodos podem ser utilizados na identificação de especiarias e vegetais desidratados, porém, os resultados mostram que nem todos os métodos são aplicáveis a todas as amostras. Em alimentos secos como especiarias e vegetais desidratados, os métodos de detecção devem ser utilizados combinados para que a detecção do tratamento com radiação ionizante seja confiável, visto que para algumas especiarias alguns métodos não são aplicáveis.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANON., Annual Report 1981. p.31. Danish Meat Research Institute, Roskilde, Denmark, 1982.

ANON., Draft guide for the microbiological quality of spices and herbs used in processed meat and poultry products. Alinorm 89/16. Appendix III, 1989.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D., *Solid State Physics*, New York, Holt. Rinehart and Winston, 1976.

BACHMAN, S.; WITKOWSKI, S.; ZEGOTA, A., Some Chemical Changes in Irradiated Spices (Caraway and Cardamom). In: *Food Preservation by Irradiation*. Vol. 1, p.435, IAEA, Vienna, 1978.

BASSON, R. A.; BEYERS, M.; EHLERMANN, D. A. E.; VAN DER LINDE, H. J., Chemiclearance approach to evaluation safety of irradiated fruits. In: *Recent Advances in Food Irradiation* (eds. P. S. Elias and A. J. Cohen) pp. 59-77, 1983.

BILIADERIS, C. G., Structure and phase transitions of starch in food systems. *Food Technology*: 98-145, 1992.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A., *Introdução à química de alimentos*. 2.ed São Paulo, Varela, 1989.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O., *Química do processamento de alimentos*. São Paulo, Varela, 1992.

BOGL, K. W., Identification of Irradiated Foods - Methods, Development and Concepts. *Appl. Radiat. Isot.*, 40 (10-12): 1203-1210, 1989.

- BOURNE, M. C. ; RAO, M. A., Viscosity measurements of foods. In: *Instrumental methods for quality assurance in foods* (Fung, D. Y. C. & MATTHEWS, R. F. eds.). New York, 1986.
- DE BOER, E.; BOOT, E. M., Comparison of methods for isolation and confirmation of *Clostridium perfringens* from spices and herbs. *J. Food Prot.*, 46: 533, 1983.
- DELINCÉE, H. ; EHLERMANN, D. A., Recent advances in the identification of irradiated food. *Radiat. Phys. Chem.*, 34(6): 877-890, 1989.
- DEN DRIJVER, L.; HOLZAPFEL, C. W.; VAN DER LINDE, H. J., High-performance liquid chromatography determination of D-ara-bino-hexo-2-ulose (D-glucosone) in irradiated sugar solutions: Application the method to irradiated mango. *J. Agric. Food Chem.*, 34: 758-762, 1986.
- DIEHL, J. F., *Safety of Irradiated Foods*. Marcel Dekker, Inc., New York & Basel, 1990.
- DODD, N. J. F.; SWALLOW, A. J., Use of ESR to identify irradiated food. *Radiat. Phys. Chem.*, 26: 451-453, 1985.
- DOOD, N. J. F. et al. The ESR Detection of Irradiated Food. *Appl. Radiat. Isot.*, 40 (10-12): 1211-1214, 1989.
- EC, Directive 89/365. Ref. L159 of 10 June 1989. *J. of European Communities*, 1989.
- EISS, M. I., Irradiation of spices and herbs. *Food Technol. Aust.*, 36: 362, 1984
- EISS, M. I., Irradiation of spices and herbs. In: *Ionizing Energy Treatment of Foods*, Proceedings of National Symposium. Sydney, 1983.

EISS, M. J., Current problems and future outlook for trade in irradiated spices. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Trade promotion of irradiated food, p. 109-117. Vienna, 1986 (IAEA-TECDOC-391).

EVANGELISTA, J., Alimentos Irradiados. *Alimentos - um estudo abrangente*. Cap. 6, p. 135-169 (1.ed.). São Paulo, Atheneu, 1992.

FARKAS, J. ; ANDRÁSSY, E., Comparative analysis of spices decontaminated by ethylene oxide or gamma radiation. *Acta Aliment.*, 17 (1): 77-94, 1988.

FARKAS, J. ; KONCZ, A.; SHARIF, M. M., Identification of irradiated dry ingredients on the basis of starch damage. *Radiat. Phys. Chem.*, 35(1-3): 324-328, 1990.

FARKAS, J., *Irradiation of Dry Food Ingredients*. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1988.

FARKAS, J., Radiation treatment of spices. *Prehrambeno-technol. Biotechnol.*, 30 (4): 159-163, 1992.

FARKAS, J.; ANDRÁSSY, É., Comparative Investigation of some Effects of Gamma Radiation and Ethylene Oxide on Aerobic Bacterial Spores in Black Pepper. In: *Microbial Associations and Interactions in Food*. (eds. I. Kiss, T. Deák, K. Incze) pp.393, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1973.

FARKAS, J.; ANDRÁSSY, É., Increases Sensitivity of Surviving Bacterial Spores in Irradiated Spices. In: *Fundamental and Applied Aspects of Bacterial Spores* (eds. G. J. Dring, D. J. Ellar, G. W. Gould) pp. 397, Academic press, London, 1985.

FARKAS, J.; KONGCZ, A.; KRISZTIANOVA, M., Preliminary studies on the feasibility of an identification of some irradiated dry ingredients by viscosimetric measurements. *XVIIIth Ann. Meeting European Society of Nuclear Methods in Agriculture*, 30 Aug.-4 Sept. 1987, Stara Zagora, Bulgaria.

FREDERIC, R. Jr., *The book of spices*. Wynnewood, Pennsylvania, Livingston Co., 1969.

GERHARDT, U., *Espicias y condimentos*. Zaragoza, Acribia, 1975.

GOING, T.; FARRAR IV, H., Commercial Application of Food Irradiation in Brazil: An FAO/IAEA Mission Report, 1994.

GROOTVELD, M.; JAIN, R.; CLAXSON, A. W. D.; NAUGHTON, D.; BLAKE, D. R., The detection of irradiated foodstuffs. In: *Trends in Food Science & Technology*, p. 7-14, 1990.

GRUNEWALD, Th., Untersuchung zur Bestrahlung von Trockenprodukten. BFE-R-84-02. Berichte der Bundesforschungsanstalt für Ernährung, Karlsruhe, July 1984.

HAYASHI, T.; TODORIKI, S.; OKADOME, H.; KOHYAMA, K., Conditions of viscosity measurement for detecting irradiated peppers. *Radiat. Phys. Chem.*, 45(4): 665-669, 1995.

HEIDE, L.; BOGL, K. W., Detection methods for irradiated food-luminescence and viscosity measurements. *Int. J. Radiat. Biol.*, 57(1): 201-209, 1990.

HEIDE, L.; BOGL, W., Die Messung der Thermolumineszenz - ein neues Verfahren zur Identifizierung strahlenbehandelter Gewürze, Bundesgesundheitsamt, Neuherberg, Inst. für Strahlenhygiene, 1984.

HEIDE, L.; MOHR, E.; WICHMANN, G.; BOGL, K. W., Are viscosity measurements a suitable method for the identification of irradiated spices? In *Health Impact, Identification, and Dosimetry of Irradiated Foods*, p. 176. ISH-Heft 125, 1989.

HEUSINGER, H., A comparison of the degradation products formed in aerated aqueous alpha D-glucose solutions by ultrasound and gamma rays. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 185: 447-456, 1977.

HEWAMANNA, R. ; BOTEJU, L. W., Microbiological and chemical studies on irradiated black pepper. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 36(12): 989-990, 1985.

HILLMAN, G. C. et al. The use of electron spin resonance to determine the thermal histories of cereal grains. *J. Arch. Sci.*, 12: 49-58, 1985.

HOWARD, D. W., A look at viscosity. *Food Technology*, 45(7): 82-84, 1991.

IKEYA, M., Dating and radiation dosimetry with electron spin resonance. *Magnet. Res. Rev.*, 13:91-134, 1988.

IKEYA, M., ESR Dating and Dosimetry - Principles and Procedures. In: *New applications of electron spin resonance - Dating, Dosimetry and Microscopy*. Cap. 3, p. 67-104. Singapore, World Scientific, 1993.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Analytical detection methods for irradiated foods. A review of the current literature. Vienna, 1991 (IAEA-TECDOC-587).

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Irradiation of spices, herbs and other vegetable seasonings. A compilation of technical data for its authorization and control. Vienna, 1992 (IAEA-TECDOC-639).

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Manual fo food irradiation dosimetry. Vienna, (IAEA-TECDOC-178).

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Microbiological specifications and testing methods for irradiated food. Vienna, 1970 (IAEA-TECDOC-104).

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Trade promotion of irradiated food. Vienna, october, 1986 (IAEA-TECDOC-391).

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Training manual on food irradiation technology and techniques. 2 ed. Vienna, 1982 (IAEA-TECDOC-114).

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Wholesomeness of irradiated foods. 1.ed. Vienna, 1981. (IAEA-TECDOC-659).

ITO, H.; WATANABE, H.; BAGIAWATI, S.; MUHAMAD, L. J.; TAMURA, N., Distribution of microorganisms in spices and their descontamination by gamma irradiation. In: *Food Irradiation Processing*, p. 171. IAEA, Vienna, 1985.

JACKMAN, M., In-line viscometers help achieve perfect products. *Food Technology*, 45(7): 90-92, 1991.

KAKINI, J. L.; LAI, L. S.; CHEIDID, L. L., Effect of starch struture on starch reological properties. *Food Technology*: 112-123, 1992.

KATUSIN-RAZEM, B.; RAZEM, D.; DVORNIK, I.; MATIC, S., Radiation treatment of herb tea for reduction of microbial contamination (Flores chamomillae). *Radiat. Phys. Chem.*, 22: 707, 1983.

KAWABATA, T., FAO/IAEA Research Coordination Meeting on Asian Regional Cooperative Project Committee, Bangkok, November 22 to 26, 1982.

KISS, I.; FARKAS, J., Combined Effects of Gamma Irradiation and Heat Treatment on Microflora of Spices. In: *Combination Processes in Food Irradiation*. IAEA, p. 107, Vienna, 1981.

LEACH, H. W.; SCHOCH, T. J., Structure of starch granule. II. Actions of various amylases on granular starches. *Cereal Chem.*, 36: 34, 1961.

LEISTER, W.; BOGL, K. W., Veränderungen von lebensmitteln durch strahlenbehandlung im vergleich mit herkömmlichen behandlungsverfahren. *Bundesgesundhbl.*, 31: 290-303, 1988.

LOAHARANU, P., Role of irradiation to facilitate international trade in pepper. Paper presented at the *15th Peppertech and 2nd Pepperexim Meeting convened by the International Pepper Community (IPC)*, London, 21-25 May 1990.

MAARSE, H. ; NIJSSEN, L. M., Influence of heat sterilization on the organoleptic quality of spices. *Nahrung*, 24: 29, 1980.

MASCARENHAS, S. et al, Electron Spin Resonance dating of human bones from Brazilian shell-mounds (Sambaquis). *Am. J. Phys. Ant.*, 59: 413-417, 1982.

MAXIA, V.; RUCCI, A., On the thermoluminescence of textile fibres. *J. Lumin.*, 3: 438-446, 1971.

McDOUGALL, D. J., ed. *Thermoluminescence of geological materials*. New York, Academic Press, 1968.

MOHR, E. ; WICHMANN, G., Viskositätsmiedrigung als indiz für eine cobaltbestrahlung von gewürzen. *Gordian*, 85: 96, 1985.

NAMBI, K. S. V., *Thermoluminescence: Its Understanding and Applications*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1977.

NIEMAND, J. G., Food-borne pathogens: Is there a remedy? *Food Ind. S. Afr.*, March 1985.

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, p. 121-143 (EUR13331), Luxembourg, 1991.

OSHA, Occupational exposure to ethylene oxide. Occupational Safety and Health Administration. *Federal Register*, 49(122): 25734, 1984.

POLÓNIA, I.; ESTEVES, M. P.; ANDRADE, M. E.; EMPIS, J., Identification of irradiated peppers by electron spin resonance, thermoluminescence and viscosity. *Radiat. Phys. Chem.*, 46(4-6): 757-760, 1995.

RAFFI, J. J., Radiochimie et Radiodepolymerisation des Polysaccharides. In *Proceedings of the International Congress*, p. 35-41, Paris, 1980.

RAFFI, J. J.; AGNEL, J. P. L.; BUSCARLET, L. A.; MARTIN, C. C., Electron spin resonance identification of irradiated strawberries. *J. Chem. Soc.*, 1(84): 3359-3362, 1988.

RAFFI, J. J.; SAINT-LEBE, L., Radiolyse de L'amidon. s.1., 1974. (IAEA-SM-221/12), p.517-527.

RAFFI, J.; DAUBERTE, B.; d'URBAL, M.; POLLING, C.; SAINT-LEBE, L., Gamma radiolysis of starches derived from different foodstuffs. Part IV. Study of radiopolymerization. *Starke*, 33: 301, 1981.

RAFFI, J.; MICHEL, J. B.; SAINT-LEBE, L., Theoretical study of the radiopolymerization of starch. *Starke*, 32: 227, 1980.

REDMAN, D. G.; AXFORD, D. W. E.; ELTON, G. A. H.; BRIVATI, J. A., Mechanically produced radicals in flour. *Chemistry and Industry*: 1298-1299, 1966.

ROSENTHAL, I., Analytical methods for post-irradiation dosimetry of foods (Technical report). *Pure & Appl. Chem.*, 65(1): 165-172, 1993.

ROSSI A. M.; JESUS, E. F. O., A radiação que conserva. *Ciência Hoje*, 17(100): 24-29, 1994.

ROUSHDI, M.; HARRAS, A.; EL-MELIGI, A.; BASSIM, M., Effect of high doses of gamma rays on corn grains. Part II. Influence on some physical and chemical properties of starch and its fractions. *Starke*, 35: 15, 1983.

SAINT-LÈBE, L.; RAFFI, J.; HENON, Y., Le traitement ionisant des produits secs et deshydratés. Cas des plantes médicinales à infusion. In: *Food Irradiation Processing*, p. 9-16. IAEA, Vienna, 1985.

SANDERSON, D. C. W.; SLATER, C.; CAIRNS, K. J., Thermoluminescence of foods: origins, and implications for detecting irradiation. *Radiat. Phys. Chem.*, 34: 915-924, 1989.

SCHAICH, K. M., Free radical initiation in proteins and amino acids by ionizing and ultraviolet radiations and lipid oxidation. Part I-III. *Critical Reviews on Food Science and Nutrition*, 13: 89-129, 131-159, 189-244, 1988.

SCHRAMM, D. U. S., Defeito paramagnéticos produzidos pela irradiação  $\gamma$  e elétrons em aragonitas naturais: contribuição à dosimetria e à datação por ressonância paramagnética eletrônica (RPE). 146p. Dissertação (Mestrado) - Centro Brasileiro de Pesquisas Física, Rio de Janeiro, 1994.

SCHREIBER, G. A.; HELLE, N.; BOGL, K. W., Detection of irradiated food - methods and routine applications. *Int. J. Radiat. Biol.*, 63(1): 105-130, 1993.

SEVILLA, D. M., Electron Spin Resonance of Radiation Produced Free Radicals. *J. Chem. Educ.*, 52 (2): 106-110, 1981.

SHARIF, M. M.; FARKAS, J., Analytical studies into radiation-induced starch damage in black and white peppers. *8th International Meeting in Radiation Processing*. Beijing (China). pp. 13-18, 1992.

SHARIFZADEH, M.; SOHRABPOUR, M., Identification of irradiated spices by the use of thermoluminescence method (TL). *Radiat. Phys. Chem.*, 42(1-3): 401-405, 1993.

STOEBE, T. G.; WATANABE, S., Thermoluminescence and lattice defects in LiF. *Phys. Status Solidi, A*, 29: 11-29, 1975.

SWALLOW, A. J., Need and role of identification of irradiated food. *Radiat. Phys. Chem.*, 35: 311-316, 1990.

TATAKE, V. G., Thermoluminescence of biomolecules. In: BHABHA ATOMIC RESEARCH CENTRE, Bombay. *Proceedings of the national symposium on thermoluminescence and its applications...*, Kalpakkam, p. 262-278. February 12-15. 1975.

TAUB, I. A., Free radical reaction in food. *J. Chem. Educ.*, 61: 313-324, 1984.

VIEIRA, N. F., Encarando Preconceitos. *Alimentos e Tecnologia*, nº 20, ano 3, p. 32-34, 1988.

WANISKA, R. D.; GOMEZ, M. H., Dispersion behavior of starch. *Food Technology*: 112-113, 1992.

WERTZ, J. E.; BOLTON, J. R., Basic Instrumentation of Electron Spin Resonance. In: *Electron Spin Resonance - Elementary Theory and Practical Applications*. Cap.2, p. 21-36. New York, McGraw-Hill Company, 1972.

WHISTLER, R. L.; DANIEL, J. R., Carbohydrates. In: Food Chemistry (eds. Owen R. Fennema) pp. 70, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1985.

WHO, Report of an ICGFI Consultation on Microbiological Criteria for Foods to be Further Processed including Irradiation. WHO/EHE/FOS/89.5. Geneva, 1989.

WHO, *WHO Environmental Health Criteria*, n° 55, Ethylene Oxide, 1985.

WIENDL, F. M., Irradiation os stored grain insect in Brazil. *FAO/IAEA Advisory Group Meeting on Low Dose Irradiation of Agricultural Products*. Rio de Janeiro, 1975.

YANG, G. C.; MOSSOBA, M. M.; MERIN, U.; ROSENTHAL, I., An EPR study of free radicals generated by gamma-irradiation of dried spices and spray-dried fruit powders. *J. Food Quality*, 10: 287-294, 1987.