

CNEN/SP

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**ESTUDO POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA  
ELETRÔNICA (RPE) EM GRÃOS E FARINÁCEOS  
IRRADIADOS COM  $^{60}\text{Co}$**

**MARTA MATTOS CATTANI**

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

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

**São Paulo  
1995**

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

**ESTUDO POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA  
ELETRÔNICA (RPE) EM GRÃOS E FARINÁCEOS  
IRRADIADOS COM  $^{60}\text{Co}$**

**MARTA MATTOS CATTANI**

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

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

São Paulo  
1995



*Drão,  
O amor da gente é como um grão,  
Não vai morrer, vai conservar.*

*Grão,  
O amor da gente é como um pão,  
Tem que crescer prá irradiar.*

*Quem poderá saber...*

Aos meus pais,  
*Mauro Sérgio e Maria Luiza,*  
pelo exemplo do trabalho e o  
incentivo pelo saber.  
Meu reconhecimento e gratidão.

## Agradecimentos

Agradeço:

À Prof<sup>a</sup>. *Nélida Lúcia del Mastro*, pela orientação, pelas sugestões, pelo incentivo e confiança.

Ao Prof. *Alexandre Malta Rossi* por ter participado ativamente do trabalho, pelos preciosos ensinamentos de RPE, pelas correções, sugestões e pelo entusiasmo contagiante.

Ao Prof. *Walter Sano*, principalmente, pelo carinho com que ouviu minhas questões e a rapidez com que as solucionou.

Ao Prof. *Amando Siuiti Ito* pelas sugestões e pela inesquecível acolhida.

Ao Prof. *Otaciro Rangel Nascimento* pelas medidas iniciais de RPE.

Aos membros do grupo de *Biofísica do Instituto de Física da USP* pelas importantes discussões e pelo grande apoio. Às amigas *Aninha, Márcia e Taninha* pelo estímulo constante e por terem dividido comigo momentos importantes.

Aos colegas do IPEN e ao *Whilk* pelos auxílios. Ao *João Carlos Botelho*, pela grande ajuda inicial. A toda minha família e a todos os meus amigos que me acompanham.

Ao *Paulo Cortizo*, por dar razões as minhas emoções, pelas discussões incansáveis, pelo precioso auxílio, pela paciência e pelo amor.

A minha mãe, *Maria Luiza*, que me apoiou com toda a sua força, pela vibração e carinho que me transmitiu, pela torcida e pela convivência.

A meu pai, *Mauro Sérgio Cattani*, que me iluminou e me mostrou este caminho. Pelo pensar e pelo não-pensar, por me inspirar, obrigada.

Ao *CNPq*, pelo apoio financeiro.

# ÍNDICE

*Páginas*

<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>iii</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>iv</b>
<b>RESUMO</b>	<b>vii</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>viii</b>
<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1 - Considerações sobre perdas de grãos pós-colheita	1
1.2 - A irradiação de alimentos: uma técnica para diminuir o desperdício e elevar a qualidade dos alimentos	3
1.3 - A irradiação de grãos	5
1.4 - Os efeitos da radiação ionizante nos grãos	7
1.4.1 - A constituição dos grãos	7
1.4.2 - O amido	11
1.4.3 - Radicais formados pela radiação nos grãos	13
1.5 - Controle de alimentos irradiados	16
1.6 - Objetivo	18
<b>CAPÍTULO 2 - ESPECTROSCOPIA POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA</b>	<b>19</b>
2.1 - Princípios da técnica	19
2.2 - O espectrômetro de RPE	23
2.3 - Parâmetros espectroscópicos	25
2.4 - Princípios de dosimetria por RPE	27
<b>CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</b>	<b>29</b>
3.1 - Materiais	29
3.2 - Irradiação das amostras	31
3.3 - Medidas de RPE	31
3.4 - Análise estatística	32
<b>CAPÍTULO 4 - O ESPECTRO DE RPE DE GRÃOS E PRODUTOS DERIVADOS IRRADIADOS</b>	<b>33</b>
4.1 - Introdução	33
4.2 - Espectros de RPE de grãos e farinhas irradiadas	35
4.3 - O espectro de RPE do farelo de trigo irradiado	39
4.4 - Comparação entre o espectro de RPE da farinha de trigo e do amido irradiado	41
4.5 - Comportamento das linhas de RPE do espectro da farinha de trigo irradiada com a variação da temperatura	43

4.6 - Comportamento das linhas de RPE do espectro da farinha de trigo irradiada com a variação do teor de umidade	45
4.7 - Comportamento das linhas de RPE do espectro da farinha de trigo irradiada com a variação da dose de radiação	46
4.8 - Espectros em banda-Q de farinhas irradiadas	47
4.9 - Comportamento das linhas de RPE em função da potência de microondas	49
4.10 - Espectros em segunda derivada da farinha de trigo e do amido irradiado	50
4.11 - Simulação computacional do espectro da farinha de trigo irradiada	51
<b>CAPÍTULO 5 - APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA POR RPE EM GRÃOS E PRODUTOS DERIVADOS</b>	<b>56</b>
5.1 - Curvas de intensidade do sinal de RPE em função da dose de radiação	56
5.1.1 - Influência do teor de umidade das amostras na produção dos sinais de RPE	64
5.2 - Estabilidade das espécies paramagnéticas criadas pela radiação	
5.2.1 - O decaimento do sinal de RPE com o tempo de estocagem	66
5.2.2 - Influência da umidade e da temperatura no decaimento do sinal de RPE e a reprodutibilidade do sinal em farinhas	74
5.2.3 - Influência da dose de radiação no decaimento do sinal de RPE	79
5.2.4 - Influência da taxa de dose no sinal de RPE da farinha irradiada	81
5.3 - Espectros e curvas de decaimento de produtos que contêm amido	82
<b>CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES</b>	<b>84</b>
<b>CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>86</b>

**LISTA DE TABELAS***páginas*

<b>Tabela 1</b> - Alimentos autorizados para serem irradiados no Brasil.....	6
<b>Tabela 2</b> - Radiossensibilidade à radiação gama de insetos que infestam produtos estocados.....	8
<b>Tabela 3</b> - Composição média do grão de trigo e de suas partes (%).....	9
<b>Tabela 4</b> - Composição percentual média da farinha de trigo segundo o grau de extração.....	10
<b>Tabela 5</b> - Conteúdo de umidade e fibra em grãos, farinhas e produtos derivados.....	11
<b>Tabela 6</b> - Conteúdo percentual médio de amido de alguns produtos.....	12
<b>Tabela 7</b> - Principais produtos radiolíticos do amido de milho irradiado....	15
<b>Tabela 8</b> - Propriedades das farinhas e grãos de trigo.....	30
<b>Tabela 9</b> - Componentes do espectro simulado de radicais do amido.....	34
<b>Tabela 10</b> - Componentes do espectro simulado da farinha de trigo.....	51
<b>Tabela 11</b> - Intensidade do sinal de RPE em amostras de farinhas, grãos, farelo e amido (0,1 e 10kGy).....	63
<b>Tabela 12</b> - Intensidade do sinal de RPE da farinha de trigo FT1, irradiada com doses entre 0,2 e 10kGy, para diferentes teores de umidade.	64
<b>Tabela 13</b> - Intensidade do sinal de RPE em função do tempo de estocagem de farinhas, grãos, farelo e amido, irradiados com 10kGy.....	69
<b>Tabela 14</b> - Intensidade do sinal de RPE da farinha de trigo FT1, irradiada com 10kGy, em função do tempo de estocagem, para diferentes teores de umidade.....	75
<b>Tabela 15</b> - Intensidade do sinal de RPE da farinha de trigo FT2 irradiada com 1kGy, em função do tempo de estocagem, para diferentes teores de umidade.....	76
<b>Tabela 16</b> - Intensidade do sinal de RPE do grão de trigo GT1, irradiado com 10kGy, em função do tempo de estocagem, para diferentes temperaturas de estocagem.....	77
<b>Tabela 17</b> - Intensidade do sinal de RPE da farinha de trigo FT1, em função do tempo de estocagem e da dose de radiação.....	79

<b>Figura 1</b> - Diagrama de um grão de cereal.....	9
<b>Figura 2</b> - Unidade de glicose que compõe as cadeias de amido.....	12
<b>Figura 3</b> - Desdobramento Zeeman para $L=0$ e $S=1/2$ .....	20
<b>Figura 4</b> - Desdobramento hiperfino para $S=I=1/2$ .....	22
<b>Figura 5</b> - Componentes básicos de um espectrômetro de RPE.....	23
<b>Figura 6</b> - Processo de obtenção do espectro derivado da curva de absorção.....	24
<b>Figura 7</b> - Linhas de RPE: (a) curva de absorção, (b) primeira derivada e (c) segunda derivada.....	25
<b>Figura 8</b> - Curva de variação do sinal de RPE com a dose de radiação....	28
<b>Figura 9</b> - Determinação da dose absorvida (DA) pelo método das doses aditivas.....	28
<b>Figura 10</b> - Espectro de RPE (banda-X) do amido de trigo irradiado com 10kGy.....	33
<b>Figura 11</b> - Estrutura proposta para o radical responsável pelo dubleto ..	35
<b>Figura 12</b> - Espectros de RPE da farinha de trigo, sob diversas orientações do tubo da amostra dentro da cavidade ressonante.....	36
<b>Figura 13</b> - Espectros de RPE (banda-X), de diversas farinhas (10kGy).....	37
<b>Figura 14</b> - Espectros de RPE (banda-X), de grãos de trigo e de cevada (10kGy).....	38
<b>Figura 15</b> - Espectro de RPE "final", comum a todos os grãos e farinhas irradiadas, comparado ao espectro inicial da farinha de trigo .....	39
<b>Figura 16</b> - Espectros de RPE do farelo de trigo não irradiado (0kGy) e irradiado (10kGy).....	40
<b>Figura 17</b> - Comparação entre o espectro do grão de trigo irradiado com o espectro do amido e do farelo somados (10kGy).....	41
<b>Figura 18</b> - Comparação entre os espectros de RPE (banda-X) da farinha de trigo e do amido de trigo (10kGy).....	42
<b>Figura 19</b> - Espectros de RPE da farinha de trigo irradiada (a) à temperatura ambiente, (b) após aquecimento a 60°C por 2 horas e (c) por 4 horas .....	43
<b>Figura 20</b> - Singleto obtido da subtração dos espectros de RPE da farinha de trigo aquecida (60°C) por 4 e 2 horas.....	44

<b>Figura 21</b> - Dubleto hiperfino obtido da subtração do espectro da farinha de trigo aquecida por 4 horas (60°C), pelo do singlete.....	44
<b>Figura 22</b> - Espectros de RPE da farinha de trigo irradiada (40kGy), para diferentes teores de umidade.....	45
<b>Figura 23</b> - Espectros de RPE da farinha de trigo, irradiada com doses entre 0 e 70kGy.....	46
<b>Figura 24</b> - Espectros de RPE da farinha de trigo, obtidos em banda-Q e banda-X.....	47
<b>Figura 25</b> - Espectros de RPE de três de tipos de amostras irradiadas (40kGy), obtidos em banda-Q.....	48
<b>Figura 26</b> - Espectros de RPE da farinha de trigo irradiada (40kGy), obtidos em banda-Q, com potências diferentes.....	49
<b>Figura 27</b> - Espectro de RPE do amido irradiado, obtido em segunda derivada (banda-X).....	50
<b>Figura 28</b> - Espectro de RPE do amido irradiado, obtido em primeira derivada (banda-Q), segundo o modelo de Henderson e Rudin.....	52
<b>Figura 29</b> - Espectro simulado e experimental (banda-X) da farinha de trigo .....	53
<b>Figura 30</b> - Espectros simulado e experimental (banda-Q) da farinha de trigo.....	54
<b>Figura 31</b> - Espectros em segunda derivada (simulado e experimental) do amido e da farinha de trigo.....	55
<b>Figura 32</b> - Sinal AA' escolhido para a análise dos espectros de RPE de grãos, farinhas, farelo e amido.....	56
<b>Figura 33</b> - Intensidade pico-a-pico e área do sinal de RPE em função da dose de radiação.....	57
<b>Figura 34</b> - Crescimento do sinal de RPE com a dose de radiação para as farinhas de trigo FT1, FT2 e FT3.....	58
<b>Figura 35</b> - Crescimento do sinal de RPE em função da dose de radiação, para o farelo de trigo FRT1.....	59
<b>Figura 36</b> - Crescimento do sinal de RPE em função da dose de radiação, para o grão de trigo GT1.....	60
<b>Figura 37</b> - Taxa de crescimento do sinal de RPE com a dose de radiação, para o grão e a farinha de trigo.....	60
<b>Figura 38</b> - Crescimento do sinal de RPE com a dose de radiação, até 1kGy, para o grão de trigo e a farinha de mandioca.....	61

<b>Figura 39</b> - Crescimento do sinal de RPE com a dose de radiação, até 1kGy, para as farinhas de trigo FT1, FT2 e FT3.....	62
<b>Figura 40</b> - Influência da umidade na intensidade do sinal de RPE das farinhas de trigo FT1, FT2 e FT3 (10kGy).....	65
<b>Figura 41</b> - Decaimento do sinal de RPE com o tempo de estocagem para as farinhas de trigo FT1, FT2 e FT3 (1kGy).....	67
<b>Figura 42</b> - Decaimento do sinal de RPE com o tempo de estocagem para o grão de trigo (1kGy).....	68
<b>Figura 43</b> - Decaimento do sinal de RPE com o tempo de estocagem para o amido e o farelo de trigo (10kGy).....	70
<b>Figura 44</b> - Decaimento do sinal de RPE com o tempo de estocagem para as farinhas de centeio e de soja (10kGy).....	71
<b>Figura 45</b> - Decaimento do sinal de RPE com o tempo de estocagem para as farinhas de milho e de mandioca (10kGy).....	72
<b>Figura 46</b> - Decaimento do sinal de RPE com o tempo de estocagem para a farinha e o grão de trigo (10kGy).....	73
<b>Figura 47</b> - Influência do teor de umidade no decaimento do sinal de RPE da farinha de trigo FT1 (1kGy).....	74
<b>Figura 48</b> - Decaimento do sinal de RPE das farinhas de trigo FT1, FT2 e FT3 liofilizadas (1kGy).....	75
<b>Figura 49</b> - Decaimento do sinal de RPE do grão de trigo GT1, para diferentes temperaturas de estocagem (10kGy).....	76
<b>Figura 50</b> - Reprodutibilidade do sinal de RPE das farinhas de trigo FT1, FT2 e FT3, irradiadas com doses de 1 e 7kGy.....	78
<b>Figura 51</b> - Taxa de decaimento do sinal de RPE em função do tempo de estocagem da farinha de trigo FT1, (0,2, 0,5 e 1kGy).....	80
<b>Figura 52</b> -Taxa de decaimento do sinal de RPE em função do tempo de estocagem da farinha de trigo FT1, (1, 7 e 10kGy).....	80
<b>Figura 53</b> - Intensidade do sinal de RPE, para as farinhas de trigo FT1, FT2 e FT3 (10kGy), para diferentes tempos de exposição.....	81
<b>Figura 54</b> - Espectros de RPE (banda-X), de produtos alimentares que contêm amido (1kGy).....	82
<b>Figura 55</b> - Decaimento do sinal de RPE com o tempo de estocagem do macarrão e do purê de batata desidratado (1kGy).....	83

# ESTUDO POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE) EM GRÃOS E FARINÁCEOS IRRADIADOS COM $^{60}\text{Co}$

Marta Mattos Cattani

## RESUMO

A ressonância paramagnética eletrônica (RPE) vem sendo apontada como uma das técnicas mais promissoras para determinar se um dado alimento foi ou não irradiado. Neste trabalho, investiga-se o espectro de RPE de radicais paramagnéticos, criados pela radiação gama de uma fonte de  $^{60}\text{Co}$ , em grãos e farinhas. Amostras de grãos (trigo e cevada), farinhas (trigo, mandioca, centeio, soja e milho), farelo e amido foram irradiadas com doses entre 0,2 e 70kGy. Foi mostrado que todas as variedades de grãos e de farinhas apresentam espectros semelhantes de RPE, variando somente na intensidade dos seus sinais de radicais livres. Medidas em frequências de 9,5 e 34,5GHz mostraram que o espectro é constituído, provavelmente, pela superposição de linhas de 4 espécies paramagnéticas, com fatores-g próximos ao do elétron livre (2 tripletos, 1 dubleto e 1 singlete). As interações hiperfinas e larguras de linha correspondentes foram estimadas através de uma simulação computacional do espectro. Foi verificado que as intensidades dos sinais de RPE crescem com o aumento da dose de irradiação, para todas as amostras. Até o limite de doses aceito comercialmente (1kGy), o crescimento do sinal de RPE apresentou um comportamento linear com a dose. A estabilidade dos sinais variou significativamente com as condições de estocagem e teor de umidade das amostras. Para amostras irradiadas com 1kGy, estocadas à temperatura ambiente e com teor de umidade de 14%, foi possível detectar um sinal de RPE devido à irradiação, por no máximo 5 dias. Quando as mesmas amostras foram estocadas em temperaturas baixas (0°C) ou liofilizadas (teor de umidade próximo de 0%), o sinal de RPE pôde ser detectado por um período de 6 meses. O mesmo espectro de RPE, encontrado nos grãos e farinhas irradiados, foi obtido em diversos produtos alimentares irradiados que contêm amido. Foi verificado que é possível identificar por um longo tempo alimentos irradiados que contêm amido e que são comercializados desidratados ou congelados.

# STUDY BY ELECTRON SPIN RESONANCE (ESR) OF $^{60}\text{Co}$ -IRRADIATED GRAINS AND FARINACEOUS DERIVATIVES

Marta Mattos Cattani

## ABSTRACT

The electron spin resonance (ESR) spectroscopy is being pointed out as one of the most promising techniques for the determination of irradiated foods. In this work, the ESR spectrum of paramagnetic radicals produced by gamma irradiation from a  $^{60}\text{Co}$  source in grains and flour derivatives was investigated. Samples of grains (wheat and barley), flours (wheat, manioc, rye, soy bean and maize), bran and starch have been irradiated with doses between 0.2 and 70kGy. It was shown that all varieties of grains and flours presented similar ESR spectra with variation in the free radicals signal intensity. Measurements at 9.5 and 34.5GHz shown that spectra were composed probably by the superposition of four paramagnetic species with g-factors closed to that of the free electron (2 triplets, 1 doublet and 1 singlet). Hyperfine interactions and the correspondingly line widths were estimated through an spectrum computer simulation. It was established that ESR signal intensities increased with the irradiation dose for all samples. Up to the commercial admissible dose limit, 1kGy, the increase of ESR signal shown a linear behavior with the dose. The signal stability varied significantly with storage conditions and sample humidity. For 1kGy-irradiated samples stored at room temperature and 14% humidity, the ESR radiation signals were possible to be detected up to 5 days after irradiation. When the same samples were stored at low temperatures (0°C) or freeze-dried (almost 0% humidity) the ESR signals were detected until 6 months after irradiation. Similar ESR spectrum found for grains and flours was obtained for diverse starchy food products. It was verified that it is possible to identify for a long time irradiated starchy foods when they are commercialized dehydrated or frozen.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 - Considerações sobre perdas de grãos pós-colheita

A base da alimentação humana é constituída pelos nutrientes fornecidos pelos grãos de cereais e leguminosas. Estudos sobre o crescimento da população mundial indicam que, a cada ano, é maior a necessidade de grãos alimentícios. Estima-se que nos próximos 100 anos a produção agrícola precisará crescer 3% ao ano para alimentar uma população que dobra a cada geração<sup>(1)</sup>.

Por outro lado, avalia-se que cerca de um terço do que é produzido no setor agrícola, das nações subdesenvolvidas e em desenvolvimento, se perde antes de chegar ao consumidor. Uma estimativa realizada pela Coordenadoria de Abastecimento da Secretaria da Agricultura de São Paulo avalia que "dos 73,6 milhões de toneladas de cereais e oleaginosas que o país está colhendo, 58,2 milhões de toneladas devem chegar ao mercado"<sup>(2)</sup>.

As principais causas dessas perdas são a escassez e o uso inadequado de equipamentos de colheita, a estrutura de armazenagem arcaica, a precariedade do sistema viário, a secagem mal processada, o manuseio e a utilização de embalagens inadequadas. Existem dois tipos de perdas que ocorrem com grãos mal armazenados: a *perda física*, quando o produto sofre uma queda de peso ou "quebra", devida ao ataque de insetos, e a *perda da qualidade*, que ocorre quando as qualidades essenciais do produto são alteradas, principalmente pela ação de fungos, que causam fermentações, modificações organolépticas (alterações do gosto e cheiro natural do produto) e alteração do valor nutritivo dos grãos e derivados<sup>(3,5)</sup>.

A grande maioria dos insetos que atacam os grãos armazenados e farinhas pertencem à ordem *Coleóptera* (pequenos besouros ou carunchos) e à ordem *Lepidóptera* (micromariposas ou traças). Os principais fatores que influenciam as infestações de insetos nos grãos e derivados armazenados são: temperatura, teor de umidade e grau de impurezas<sup>(3,6,7)</sup>. Estudos da FAO (Organização das Nações Unidas para a Agricultura e a Alimentação) indicam que do total de perdas, 50% são atribuídas aos insetos sendo que, a quantidade de grãos destruídos por carunchos e traças em 29 países na década de 50, durante um ano, seria suficiente para alimentar mais de cem milhões de pessoas<sup>(4)</sup>.

A proliferação de fungos nos grãos e farinhas está intimamente ligada ao seu teor de umidade e ao equilíbrio entre este valor e a umidade relativa do ar, presente nos armazéns. Algumas das espécies de fungos que proliferam com maior frequência pertencem aos gêneros *Aspergillus* e *Penicillium*.

Na maioria das vezes, a infestação se dá após a colheita do cereal. Mas é freqüente a presença de traças e carunchos já nos campos, num determinado período que antecede a colheita, em consequência da capacidade de vôo desses insetos.

O combate às pragas é feito com inseticidas na forma de pulverização e nebulização. A operação é denominada expurgo e consiste em encerrar os produtos em ambiente hermético onde é introduzido o inseticida no estado gasoso, chamado fumigante. Os principais fumigantes são o brometo de metila, o óxido de etileno e a fosfina, sendo o primeiro o mais empregado em todo o mundo.

O uso do óxido de etileno em alimentos foi banido, em 1991, na Comunidade Européia. A fosfina é inflamável e altamente tóxica para os mamíferos. Os fumigantes podem deixar nos produtos expurgados, após a ventilação, resíduos tóxicos. Pesquisas realizadas nos Estados Unidos, evidenciaram que mais de três aplicações de brometo de metila podem acarretar resíduos de brometo inorgânico nos grãos, em níveis superiores ao limite máximo admitido pela legislação norte-americana, que é de 50 partes por milhão (50 gramas de brometo inorgânico por tonelada de produto). O pão produzido com farinha expurgada com doses altas de brometo de metila pode apresentar aroma estranho e sabor desagradável<sup>(3)</sup>. O aparecimento de resistência aos fumigantes pelos insetos também constitui um assunto de certa importância. Por esse motivo, o brometo de metila será banido, para aplicação em alimentos em escala mundial, a partir do ano 2000.

Uma pesquisa realizada pela Secretaria Municipal do Abastecimento de São Paulo (Semab), em 1993, detectou que 99,64% das amostras de farinha de trigo analisadas estavam contaminadas com fragmentos de insetos. Em 1994, a Secretaria de Vigilância Sanitária publicou no Diário Oficial uma portaria que estabeleceu o limite máximo de 75 fragmentos de insetos em 50 gramas de alimentos. Para o Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), a presença de fragmentos não significa necessariamente uma contaminação: "É impossível, dentro da tecnologia atual, ter a matéria-prima totalmente isenta do ataque de insetos". De acordo com o presidente da Associação Brasileira da Indústria do

Trigo (Abitrigo), Antenor Barros Leal, "se eliminar para zero a quantidade de fragmentos de insetos, aí sim a população vai ser envenenada por inseticida"<sup>(65,66)</sup>.

### *1.2 - A irradiação de alimentos: uma técnica para diminuir o desperdício e elevar a qualidade dos alimentos.*

Num dos relatórios do Comitê Conjunto de Peritos da FAO/WHO (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 freqüentemente rejeitados por países importadores, sob alegação de qualidade higiênica deficiente, incluindo contaminação com microorganismos patogênicos. A magnitude da perda econômica, devida a doenças transmitidas por alimentos contaminados com organismos patogênicos e sua rejeição, pode ser grande e muito embaraçosa para o comércio internacional"<sup>(8)</sup>.

Uma das mais recentes soluções para este problema é o tratamento com radiações ionizantes. 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<sup>(9,10,11,12,13,14)</sup>. Os custos também são comparáveis aos processos tradicionais de tratamento<sup>(10,14)</sup>.

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 embalá-los para evitar uma reinfestação.

O tratamento com radiações ionizantes pode ser usado de forma independente ou combinada às técnicas já existentes, tais como secagem, fermentação, tratamento químico, tratamento pelo calor, conservação a baixas temperaturas ou em atmosferas modificadas<sup>(12)</sup>. Uma grande vantagem do processo

de irradiação é que ele permite a diminuição do uso de produtos químicos, usados como conservantes e antibióticos, em alimentos. Existem pelo menos 35 mil marcas de pesticidas comercializados sob 15 mil formas diferentes, que levam para a indústria química mais de 20 bilhões de dólares/ano. Essas substâncias provocam anualmente 500 mil intoxicações e matam cerca de 15 mil pessoas nos países do terceiro mundo, além de provocar crises alérgicas, destruir a camada de ozônio e possuir, em alguns casos, propriedades cancerígenas<sup>(12)</sup>.

Baseada em estudos de especialistas 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 radiação e energias a serem utilizadas no tratamento de alimentos: raios gama dos radionuclídeos  $^{60}\text{Co}$  ou  $^{137}\text{Cs}$  com energias médias de 1,25MeV e 0,66MeV, respectivamente; raios-X com energia máxima de 5MeV e feixe de elétrons com energia máxima de 10MeV. Estes valores de energias estão muito abaixo daquelas capazes de induzir radioatividade mensurável em qualquer material, incluindo os alimentos<sup>(13,14,16,17)</sup>.

Para cada tipo de alimento, e de tratamento, é definida uma dose média ou máxima, apropriada de radiação<sup>(11)</sup>. Os fótons, de grande penetrabilidade, são utilizados 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, de fina espessura. Irradiadores com fontes de  $^{60}\text{Co}$  são os mais utilizados, atualmente, para o processamento de alimentos<sup>(13,16,18)</sup>.

Em 1980, um Comitê de Especialistas em Salubridade de Alimentos Irradiados da FAO, IAEA, e WHO, após 20 anos de pesquisas, concluiu que os alimentos irradiados com doses de até 10kGy não apresentam nenhum efeito toxicológico, nutricional ou microbiológico para seus consumidores<sup>(12,14,16,19)</sup>. Como consequência, a Comissão do Codex Alimentarius adotou esse limite no Standard Geral para alimentos. Esta decisão estimulou o uso das radiações ionizantes para desinfestação e conservação de alimentos.

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 atualmente o processo para fins comerciais, dentre os quais: Japão, Estados Unidos, França, Canadá, Noruega, China, Índia, Coreia, Tailândia, Hungria, Chile, Finlândia, Israel, Holanda e Bélgica<sup>(17,19)</sup>.

No Brasil, a lei que permite a utilização da radiação ionizante em alimentos para o mercado interno, foi regulamentada em 1985 e complementada em 1989 por uma portaria da DINAL (Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Alimentos) do Ministério da Saúde. A irradiação de especiarias (pimenta e orégano), ainda que em pequena escala, já é realizada comercialmente no Brasil<sup>(10,12,25)</sup> (Tabela 1).

Cabe observar que a legislação internacional afirma que a irradiação deve ser usada em alimentos de boa qualidade, visando reduzir a deterioração posterior dos produtos e controlar a infestação e a contaminação por microorganismos mas, nem a irradiação, nem outros métodos, podem tornar um alimento deteriorado apto para o consumo.

### 1.3 - A irradiação de grãos

O principal interesse na irradiação de grãos e derivados é o de controlar a infestação. Insetos ou fragmentos de insetos presentes em alimentos comprometem a qualidade, constituindo um fator de rejeição pelos consumidores. A própria atividade metabólica dos insetos auxilia na formação de substratos adequados à contaminação com microorganismos, o que acarreta mais perdas e redução no valor nutritivo dos alimentos. O termo usado para designar a irradiação de alimentos para controlar insetos é *desinfestação por irradiação*<sup>(9,11,15)</sup>.

Para que a desinfestação por irradiação possa provocar completa letalidade dos insetos, num período de 24 horas, como é possível através do uso de pesticidas tradicionais, doses de 3 a 5kGy seriam necessárias. Entretanto, este nível de dose produz alterações na cor, aroma e sabor e provoca modificações nos seus nutrientes. Farinha de trigo, por exemplo, quando utilizada para a fabricação de pão, deve possuir certas características reológicas mínimas para permitir o crescimento da massa, as quais dependem da presença de certos componentes específicos do amido e das proteínas. Altas doses podem afetar essas propriedades funcionais e não devem, portanto, ser usadas em alguns grãos e seus derivados<sup>(9,22,23)</sup>. Além da farinha, outras partes isoladas dos grãos, como farelo e gérmen, também têm sido irradiadas para uso comercial<sup>(21)</sup>.

O maior problema na desinfestação de commodities (como trigo ou milho) é o grande número de espécies de insetos que podem estar presentes. Assim, no tratamento por irradiação, deve-se escolher a dose mais baixa possível, por motivos econômicos e para não alterar a qualidade dos produtos. Ao mesmo tempo a dose deve ser tal que esterilize ou destrua a espécie mais resistente.

**Tabela 1<sup>(24)</sup>**  
Alimentos autorizados para serem irradiados no Brasil (1989)

PRODUTO	Objetivo da irradiação	Dose máx. 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)	Descontaminação/ Desinfestação	10	1985
Mamão	Desinfestação Controle de maturação	1	1985
Morango	Extensão da vida de prateleira	3	1985
Peixes e produtos derivados (filés, salgados, defumados, secos, desidratados)	Extensão da vida de prateleira Descontaminação Desinfestação	2,2	1985
Aves	Extensão da vida de prateleira/ Desinfestação	7	1985
Abacate		1	1989
Abacaxi	Desinfestação	1	1989
Banana	Controle de maturação	1	1989
Caqui	Extensão da vida de prateleira	1	1989
Goiaba	Redução da carga microbiana em combinação com o calor	1	1989
Laranja		1	1989
Limão		1	1989
Manga		1	1989
Melão		1	1989
Tomate		1	1989

Foi estabelecido que, para desinfestar grãos e derivados sem causar efeitos indesejáveis aos alimentos, uma dose de radiação entre 0,2 a 1,0kGy deve ser utilizada, dependendo da contaminação inicial, composição química e umidade, espécie, sexo e estágio de vida do inseto, temperatura, tipo de radiação e, mesmo, taxa de dose. O emprego dessas doses não necessariamente causa a morte imediata de todos os insetos mas é suficiente para esterilizar os sobreviventes e causar a completa letalidade destes em poucos dias ou semanas.<sup>(11,15)</sup>.

A radiosensibilidade de 30 espécies de insetos que infestam produtos estocados foi testada no Laboratório do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, Califórnia, usando técnicas e critérios semelhantes de avaliação. Um resumo dos resultados é apresentado na Tabela 2. Os testes foram executados de maneira sistemática para que a comparação da sensibilidade entre as espécies fosse válida.

#### 1.4 - *Os efeitos da radiação ionizante nos grãos*

##### 1.4.1 - *A constituição dos grãos*

De acordo com a sua composição química, os grãos podem ser divididos em 3 grupos: 1) ricos em amido; 2) ricos em proteínas; 3) ricos em lipídeos. Os cereais fazem parte do primeiro grupo e possuem em média de 70 a 80% de carboidratos e um conteúdo de proteína de 10 a 15%, aproximadamente<sup>(6,7,20,25)</sup>. Neste trabalho, é dado destaque ao estudo dos efeitos da radiação gama no trigo porque ele constitui um dos grãos mais importantes da dieta alimentar brasileira.

O trigo, ou *Triticum sativum*, é uma planta da família das gramíneas pertencentes ao grupo dos chamados cereais. A planta pode chegar a 1,5 m de altura e sua cultura exige solos com boas condições físicas e de fertilidade. A colheita deve ser processada quando os grãos apresentarem teor de umidade próximo a 13%.

Os grãos de trigo têm forma oval, de 3 a 6 mm de comprimento; numa das extremidades arredondadas, encontra-se o gérmen e na outra cabelos finos. Sua estrutura é formada pelo pericarpo ou casca (capa protetora), endosperma (amido e proteínas) e pelo gérmen (Figura 1). Na composição das diferentes partes, entram água, matéria protéica, matéria graxa, celulose e sais minerais. Apesar de existirem numerosas variedades de trigo, sua composição pouco varia (Tabela 3)<sup>(7,25,26)</sup>.

**Tabela 2** <sup>(15)</sup>  
Radiossensibilidade à radiação gama de insetos que infestam produtos estocados

Espécies	Dose limite (kGy) que permite a reprodução			Dose esterilizante (kGy)		
	Macho	Fêmea	Ambos	Macho	Fêmea	Ambos
	<i>Acarina</i>					
<i>Acarus siro</i> L.	0,5	0,25	0,25			0,45
	<i>Coleoptera</i>					
<i>Attagenus megatoma</i> (F.)	0,13	0,13		0,17	0,17	
<i>Callosobruchus maculatus</i> (F.)	0,05	0,05		0,07	0,07	
<i>Cathartus quadricollis</i> (G.)	0,2	0,1		0,3	0,2	
<i>Gibbium psylloides</i> (Czenpinski)	0,2	0,2		0,3	0,3	
<i>Gnathocerus maxillosus</i> (F.)	0,1	0,1		0,2	0,2	
<i>Lasioderma serricorne</i> (F.)	0,17	0,13		0,25	0,17	0,25
<i>Latheticus oryzae</i> Watherhouse	0,1	0,05		0,2	0,1	
<i>Oryzaephilus mercator</i> (Fauvel)			0,1			0,2
<i>O. surinamensis</i> (L.)	0,1	0,1		0,2	0,2	
<i>Palorus subdepressus</i> (Wollaston)	0,3	0,3		0,4	0,4	
<i>Rhyzopertha dominica</i> (F.)			0,13			0,17
<i>Sitophagus hololeptoides</i> (LaPorte)	0,05	0,05		0,1	0,1	
<i>Sitophilus granarius</i> (L.)	0,05	0,05		0,1	0,1	
<i>S. oryzae</i> (L.)	<0,13	<0,13		0,13	0,13	
<i>S. zeamais</i> Motschulsky	0,05	0,05		0,1	0,1	
<i>Tenebrio molitor</i> (L.)	0,1	<0,05		0,15	0,05	
<i>T. obscurus</i> (F.)	0,05	0,05		0,1	0,1	
<i>Tenebroides mauritanicus</i> (L.)	0,05	<0,05		0,15	0,05	
<i>Tribolium castaneum</i> (Herbst)	0,1	0,1		0,2	0,2	
<i>T. confusum</i> Jacquelin du Val			0,13			0,17
<i>T. destructor</i> Uyttenboogaart	0,05	0,05		0,1	0,1	
<i>T. madens</i> (Charpentier)	0,2	0,05		0,3	0,1	
<i>Trogoderma glabrum</i> (Herbst)	0,17	0,13		0,25	<0,13	
<i>T. inclusum</i> (LeConte)	0,2	0,1		0,3	0,2	
<i>T. variabile</i> (Ballion)	0,2	0,05		0,3	0,1	
	<i>Lepidoptera</i>					
<i>Ephestia cautella</i> (Walker)	0,5	0,2		1	0,3	
<i>Plodia interpunctella</i> (Hübner)	1	1		>1	>1	
<i>Sitotroga cerealella</i> (Olivier)	1	1		>1	>1	

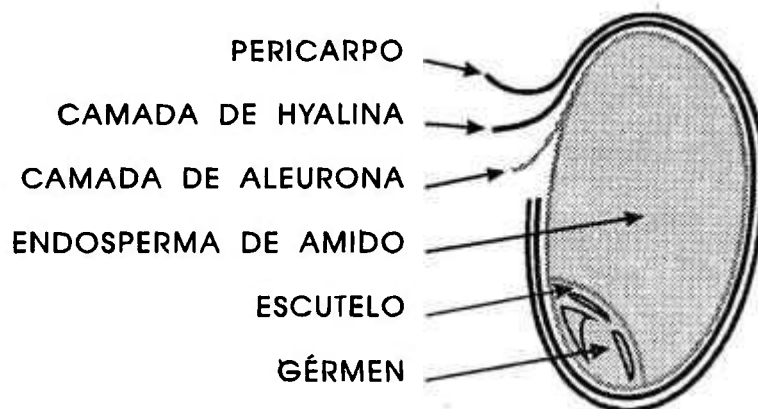


Figura 1 - Diagrama de um grão de cereal.

**Tabela 3<sup>(7)</sup>**  
Composição média do grão de trigo e de suas partes (%)

componente	grão inteiro	farelo	gérmen	endosperma
umidade	13 a 15	12,5	12,5	13
amido	63 a 71	4,4	31	74
proteína	8 a 15	16,5	36	10,5
fibra	2 a 2,5	18	1,8	0,7
lipídios	1,5 a 2	3,5	13	0,8
cinzas	1,5 a 2	6	5,5	0,7

O farelo é composto pelas diversas camadas do pericarpo incluindo a camada de aleurona, rica em minerais e constituída basicamente de celulose (fibra)<sup>(20)</sup>.

O processamento do trigo começa pela limpeza, lavagem e descanso por 72 horas. Depois vem a moagem e o peneiramento para a retirada da camada de aleurona, a fim de tornar a farinha mais pura. No Brasil, são produzidos cinco tipos de farinhas de trigo: integral, branca de baixa extração, branca suave ou especial, comum ou pigmentada e semolina ou sêmola. Na prática, os moinhos

fabricam apenas a especial e a comum, tendo em vista o baixo consumo dos outros tipos.

A farinha integral é o resultado da trituração do grão inteiro, com todos os seus componentes. De alto valor nutritivo, ela oxida-se rapidamente e não atende às necessidades tecnológicas da panificação industrial, resultando em pães pobres em volume e textura. A farinha branca suave ou especial, resultante da extração de 60 a 75%, é indicada para a confecção de bolos e pães. Em sua composição média pode haver até 0,5% de cinzas. A farinha comum ou pigmentada, resultante da extração de até 80%, apresenta um teor de cinzas superior a 0,5% (Tabela 4). Por fim, a semolina ou sêmola, farinha resultante da moagem da parte intermediária do grão, que, por sua riqueza em glúten (formado com as proteínas do trigo), é utilizada para a fabricação de macarrão e massas<sup>(25)</sup>.

**Tabela 4<sup>(7)</sup>**

Composição percentual média da farinha de trigo (12% de umidade) segundo o grau de extração (%)

extração	amido	proteína	fibras	lipídios	cinzas
69	79	10,74	0,20	1,22	0,51
82	69	11,55	0,51	1,73	0,92

O conteúdo de umidade e de fibras presentes nas amostras de grãos, de farinhas e de produtos derivados são mostrados na Tabela 5. São indicados os valores médios destes conteúdos para alguns grãos de cereais e de leguminosas (soja), para farinhas (inclusive a de mandioca, que é um tubérculo e importante fonte de amido) e para produtos que contêm amido (incluindo os de batata, que também é um tubérculo).

**Tabela 5<sup>(7)</sup>**  
 Conteúdo de umidade e fibra em grãos, farinhas e produtos derivados.

Produto	Umidade (%)	Fibra (%)
Grão de cevada	12,8	5,6
Grão de trigo ( <i>Durum</i> )	13,5	2,4
Farinha de trigo	12,0	0,5*
Farinha de trigo integral	11,0	2,4
Farinha de centeio	11,4	1,8
Farinha de milho	12,5	0,9
Farinha de mandioca	13,0	1,9
Farinha de soja	10,6	2,8
Macarrão	12,0	---
Amido de milho	12,0	traços
Amido de batata	17,0	---
Farelo de trigo	12,5	18

\* para a farinha com 82% de extração

#### 1.4.2 - O amido

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

O amido é constituído de duas substâncias, amilose e amilopectina, em proporções que variam entre as diferentes espécies vegetais e de acordo com o grau de maturação das plantas. A amilose forma a parte interna do grão de amido e consiste em 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 (Figura 2)<sup>(6,20,25,27)</sup>.

O conteúdo de amido varia de um produto para outro (Tabela 6), com a forma de cultivo e as condições de crescimento e grau de maturação das sementes<sup>(25)</sup>.

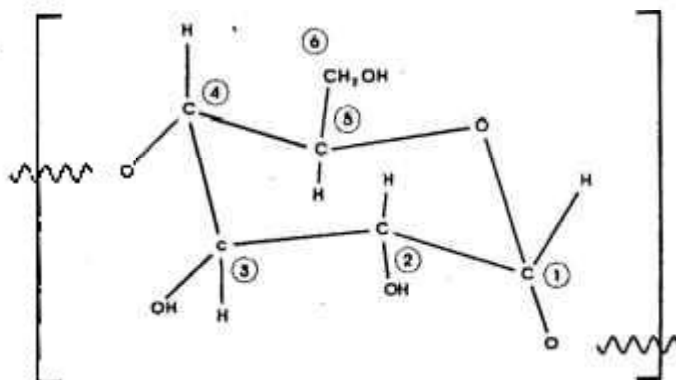


Figura 2 - Unidade repetitiva de glicose que compõe as cadeias de amido.

**Tabela 6<sup>(7)</sup>**

Conteúdo percentual médio de amido de alguns produtos.

Produto	amido (% de matéria seca)
Grão de trigo	63-71
Grão de cevada	56-66
Farinha de milho	81-84
Farinha de soja	10-15
Farinha de trigo	69-79
Farinha de centeio	81-85

O amido, no estado natural, pregelatinizado ou modificado, é utilizado como constituinte de base para um grande número de preparações alimentares

industriais, tanto isoladamente como em mistura com outros ingredientes. Ele entra na composição das farinhas instantâneas para crianças, das farinhas dietéticas, dos alimentos para o gado, das massas para tortas congeladas, das sopas em pacotes, etc. Nos biscoitos, o amido é usado para "suavizar" as farinhas muito ricas em glúten; nos bombons é o ingrediente de base; nos medicamentos é um excipiente ou um agente de aglomeração; nas salsichas é usado como liga ou espessante; na indústria de conservas é utilizado na preparação de sopas líquidas ou concentradas, dos molhos e dos pratos cozidos em latas e também em alimentos infantis<sup>(28)</sup>.

#### 1.4.3 - Radicais formados pela radiação nos grãos

A interação primária da radiação com os constituintes moleculares do alimento dá origem a radicais livres, moléculas excitadas e libera elétrons e íons. Os radicais livres são particularmente reativos. Seu elétron desemparelhado pode ser transferido para outra molécula, formando um novo radical. As ligações do radical livre podem ser também quebradas causando a sua decomposição. Dois radicais livres podem se combinar formando um novo composto. A adição de um radical livre a uma molécula neutra pode originar um radical maior, que, por sua vez, pode se combinar posteriormente <sup>(9,29)</sup>.

Na literatura, são encontrados diversos trabalhos que investigam os mecanismos da radiólise nos principais componentes dos alimentos. Estudos baseados em técnicas analíticas permitem deduzir a natureza, estrutura e composição química dos produtos radiolíticos formados. As relações entre os produtos radiolíticos e a natureza do alimento, a taxa de dose de radiação e o efeito das condições de processamento, também têm sido bastante estudadas <sup>(13,59,61)</sup>.

Josephson et al.<sup>(30)</sup> indicaram que as reações químicas que ocorrem nos alimentos são as mesmas que ocorrem nos seus constituintes, quando irradiados isoladamente. Entretanto, a quantidade de danos é menor quando os constituintes se encontram formando parte do alimento. Exemplo disto é verificado quando irradia-se soluções aquosas diluídas de aminoácidos, enzimas, açúcares e vitaminas. Neste meio, estes constituintes são menos resistentes do que quando irradiados na complexa matriz do alimento.

As alterações causadas pela radiação nos carboidratos de alto peso molecular tal como o amido, principal componente dos grãos e farinhas, têm sido

investigadas<sup>(31,32,33)</sup>. Um dos mais importantes efeitos causados em carboidratos é a quebra da cadeia glicosídica. Em amidos, pectinas e celulose essa quebra resulta na formação de unidades menores de carboidratos. Como consequência, alguns alimentos, especialmente frutas, amolecem ou perdem a textura com doses relativamente baixas (3kGy). Nos grãos, doses entre 0,2 e 1kGy, não alteram seus caracteres organoléticos e reológicos, podendo mesmo favorecer suas qualidades de panificação<sup>(28,34,35)</sup>.

Nos amidos, a ruptura da cadeia glicosídica (depolimerização) 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.<sup>(32)</sup> esclareceram parte da natureza dos produtos envolvidos na irradiação do amido. Esses autores identificaram alguns dos 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 (Tabela 7)<sup>(32,33)</sup>.

Ehrenberg et al.<sup>(36)</sup> e Pixton<sup>(63)</sup> ressaltaram o importante papel da umidade das amostras durante a irradiação. Seus resultados indicam que a degradação do amido decresce com o aumento do conteúdo de água. Tal fato é atribuído a um possível efeito de proteção exercido pela água, nos locais onde a radiação atua diretamente. A presença de O<sub>2</sub> pode favorecer, dentre outras coisas, a formação de processos oxidativos indesejáveis ao alimento. Por outro lado, o O<sub>2</sub> parece também ter um papel de proteção durante a irradiação do amido<sup>(30)</sup>.

A natureza exata dos radicais livres formados pela irradiação de materiais biológicos complexos, como é o caso dos grãos, é difícil de ser precisada. Os radicais livres estáveis produzidos estão aprisionados e presumivelmente ocorrem em regiões bem ordenadas do material.

**Tabela 7 (32)**

Principais produtos radiolíticos do amido de milho irradiado na presença de ar, com teor de umidade de 12-13%

Produtos radiolíticos	Concentração em $\mu\text{g/g.kGy}$
Ácido fórmico	10
Peróxido de Hidrogênio	6,6 (de 1 a 4kGy)
Acetaldeído	4
Formaldeído	2
Ácido glucônico	1,4
Maltose	1
Glicolaldeído	0,9
Acetona	0,2
Malonaldeído	0,2
Ácido acético	0,2

Embora grãos irradiados já tenham sido estudados por RPE, não existe, até o momento, uma interpretação definitiva sobre as espécies paramagnéticas (radicais formados por irradiação) que compõem o espectro.

Alguns estudos vem sendo realizados em amidos isolados, extraídos de vários produtos alimentícios, tais como milho, trigo, mandioca, batata, etc.. Todos os resultados indicam que os espectros obtidos consistem em uma seqüência e sobreposição de vários radicais livres. Raffi et al.<sup>(37)</sup> concluíram que amidos de diferentes origens originam sempre as mesmas espécies de radicais, variando somente em suas intensidades. Henderson et al.<sup>(38)</sup> propõem que a origem destes radicais seja nas moléculas de glicose, formadoras do amido.

Alguns trabalhos investigaram a estabilidade e a concentração de radicais livres produzidos pela irradiação nos grãos e em seus componentes<sup>(39,40,60)</sup>. Raffi et al.<sup>(40)</sup> realizaram um estudo cinético detalhado em diferentes amidos, com diferentes teores de umidade e condições de estocagem.

## 1.5 - Controle de alimentos irradiados

Os compostos moleculares e radicais livres induzidos pela irradiação dependem da composição química dos alimentos - quantidade de proteínas, lipídios, carboidratos, e, especialmente, do conteúdo de água - e das condições da irradiação tais como dose, temperatura e ausência ou presença de oxigênio.

Estudos revelam que a formação de tais compostos não é exclusiva do processo de irradiação; muitas vezes, as mesmas substâncias são encontradas, ainda que em diferentes quantidades, nos alimentos tratados por outros métodos de conservação ou até em alimentos não tratados<sup>(19,30)</sup>.

A irradiação de alimentos, assim como qualquer outra técnica de uso comercial, deve estar 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.

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<sup>(17,19)</sup>. Uma das recomendações internacionais sugeridas pela FAO, IAEA e pela Comissão do *Codex Alimentarium* 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, o lote, a dose assim como outros detalhes do tratamento<sup>(8)</sup>. Apesar destas recomendações, alimentos irradiados sem nenhum rótulo indicativo têm aparecido no mercado.

Vários tipos de dosímetros são usados para monitorar o processo de irradiação e estimar as doses equivalentes absorvidas pelos alimentos durante sua irradiação. Para garantir que a dose determinada pelo dosímetro seja a mesma que a do alimento, os dosímetros devem possuir estabilidade com a temperatura e com agentes químicos reativos; devem passar pelo mesmo trajeto da irradiação e ter a mesma densidade do alimento. Estes e vários outros fatores, se não considerados, podem acarretar imprecisões e erros sistemáticos nas medidas de dose durante o processo de irradiação <sup>(9,41)</sup>.

Nos últimos anos, muitos esforços têm sido direcionados para o desenvolvimento de métodos analíticos, qualitativos e quantitativos, capazes de

identificar o alimento irradiado, após o processo de irradiação. Os testes quantitativos podem ser definidos como sendo aqueles em que a modificação na concentração de um ou mais constituintes do alimento é monitorada. Estes métodos devem ter alta sensibilidade para detectar pequenas concentrações de compostos radio-induzidos. Os testes qualitativos envolvem a detecção de espécies químicas novas produzidas unicamente pela irradiação. Um teste qualitativo também pode auxiliar na investigação de espécies tóxicas formadas<sup>(41)</sup>.

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, de viscosidade e do ácido desoxirribonucléico (ADN)<sup>(16,19,29,42,43,64)</sup>. Por enquanto, nenhum método foi aceito, a nível internacional, como sendo aplicável para todos os tipos de alimentos irradiados. A maioria destas técnicas são capazes de identificar alimentos irradiados, mas poucas conseguem estimar a dose de radiação absorvida. Quando o resultado de um teste isolado não é conclusivo, o cruzamento de vários testes pode trazer resultados mais significativos <sup>(19)</sup>.

A espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é uma das técnicas que apresenta maior potencial na identificação e na dosimetria de alimentos irradiados, sendo já empregada em países da comunidade européia para o controle dosimétrico de carnes com osso, especiarias e produtos desidratados irradiados industrialmente. Ela é capaz de detectar radicais livres existentes nos alimentos, inclusive os induzidos pela interação da radiação com a matéria. Tais radicais podem permanecer por um longo tempo (alguns meses ou anos) aprisionados na estrutura dos alimentos, constituindo bons marcadores de dose de radiação. Para grãos e farinhas, os resultados, até o momento, não têm sido conclusivos.

## 1.6 - *Objetivo*

O objetivo deste trabalho é avaliar o potencial de aplicação da RPE na identificação e na dosimetria de grãos e farinhas irradiados comercialmente. Para isto, estuda-se o espectro de RPE de diversos grãos, farinhas e derivados irradiados, identificando-se as espécies criadas pela radiação.

Estuda-se o espectro das amostras irradiadas com diferentes doses e condições de estocagem (temperatura e teor de umidade), bem como a estabilidade dos radicais criados pela radiação.

Nos Capítulos 2 e 3, são abordados os conceitos básicos de ressonância paramagnética eletrônica e descritos os procedimentos e técnicas experimentais, respectivamente. No Capítulo 4 é feita a discussão sobre a interpretação do espectro de RPE de grãos.

No Capítulo 5, são apresentados os resultados da aplicação da espectroscopia de RPE nos diversos grãos, farinhas e derivados.

No Capítulo 6, são apresentadas as conclusões do trabalho.

## CAPÍTULO 2

### ESPECTROSCOPIA POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

#### 2.1 - Princípios da técnica

A cada espécie paramagnética pode ser associado um momento de dipolo magnético total  $\mu$  expresso em termos dos seus momentos angulares orbital (L) e de spin (S). Para  $L = 0$ ,  $\mu$  pode ser representado por:

$$\mu = -g\beta S$$

onde  $g$  (chamado fator- $g$ ) é a constante giromagnética de spin;  $\beta$  é o magnéton de Bohr ( $=eh/4\pi mc$ ) e  $S$  é o spin do elétron<sup>(44,45)</sup>.

Na presença de um campo magnético  $H$  a interação desse elétron com o campo magnético será dado pela Hamiltoniana:

$$H = -\mu \cdot H \text{ ou}$$

$$H = g\beta S \cdot H$$

Essa Hamiltoniana descreve a interação Zeeman do elétron com o campo externo e sua solução fornece as possíveis energias para o sistema. Para o caso de um campo magnético  $H_0$  aplicado na direção  $Z$ , tem-se:

$$H = g\beta H_0 \cdot S_z$$

$$E(m_s) = g\beta H_0 \cdot m_s$$

onde  $m_s$  são as possíveis projeções do spin ao longo do eixo de quantização  $Z$ . No caso de um elétron, as possíveis projeções são  $m_s = \pm 1/2$  e as respectivas energias dadas por:

$$E(+1/2) = + 1/2 g\beta H_0$$

$$E(-1/2) = - 1/2 g\beta H_0$$

O fenômeno da ressonância magnética consiste em produzir transições entre os dois estados de spin através da absorção de energia de microondas incidentes na amostra<sup>(44,46,47)</sup>. Na condição de ressonância, a energia da radiação incidente deverá coincidir com a diferença de energia  $\Delta E$  entre os dois níveis de energia, ou seja,

$$\Delta E = g\beta H_0 \text{ ou } h\nu = g\beta H_0$$

A Figura 3 ilustra o desdobramento dos estados Zeeman, em uma amostra paramagnética, para  $S=1/2$  e  $L=0$ , produzido pela aplicação de um campo magnético externo variável. Espectrômetros de RPE operam geralmente em frequências de 9,5GHz (banda-X) e 35GHz (banda-Q), detectando transições para elétrons livres em campos magnéticos de 3400 e de 12000 Gauss, respectivamente<sup>(44,45)</sup>.

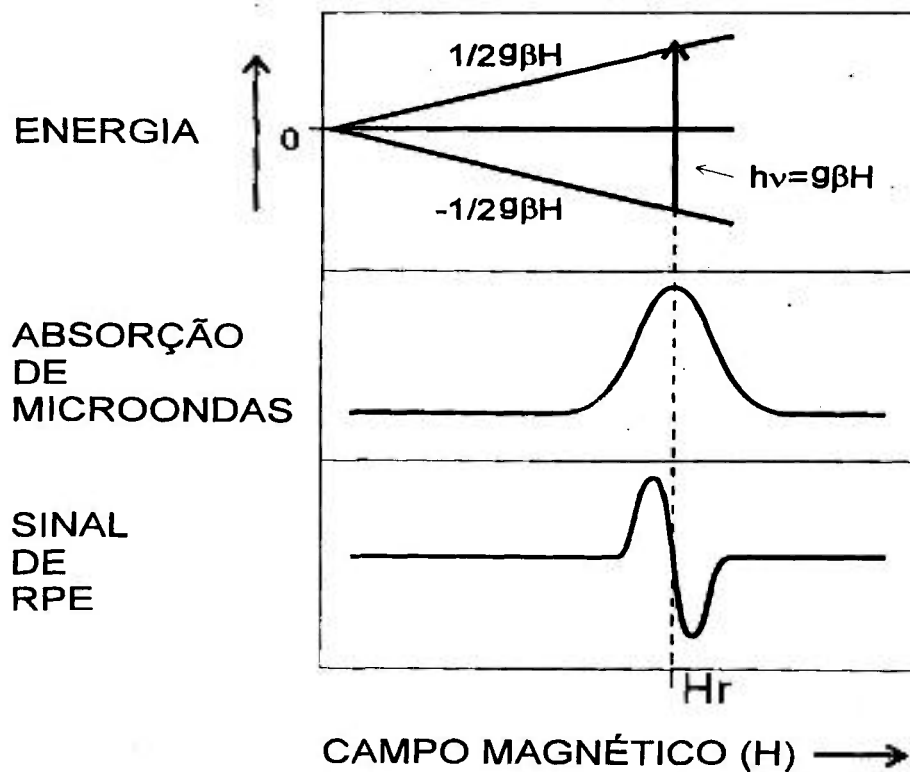


Figura 3 - Desdobramento Zeeman para  $L=0$  e  $S=1/2$ , ilustrando a transição de ressonância magnética na frequência  $\nu$  e campo  $H_0$ .

Quando o elétron desemparelhado interage com o campo externo e com núcleos de átomos vizinhos, que possuem momentos magnéticos  $I$  diferentes de 0, a Hamiltoniana do sistema pode ser escrita como:

$$H = gS\beta H + SA I$$

onde  $I$  é o spin do núcleo e  $A$  é o tensor de interação hiperfina (representa a separação entre os níveis de energia).

Os níveis de energia para os novos estados podem ser expressos por  $E(m_s, m_I) = 1/2g\beta H_0 - m_s m_I A$  (Figura 4), onde  $m_s$  e  $m_I$  são os números quânticos de spin eletrônico e nuclear:

$$E(1/2, 1/2) = 1/2g\beta H_0 + 1/4hA_0$$

$$E(1/2, -1/2) = 1/2g\beta H_0 - 1/4hA_0$$

$$E(-1/2, 1/2) = -1/2g\beta H_0 - 1/4hA_0$$

$$E(-1/2, -1/2) = -1/2g\beta H_0 + 1/4hA_0$$

Devido às regras de seleção  $\Delta m_s = \pm 1$  e  $\Delta m_I = 0$ , duas transições são permitidas:

$$\Delta E_1 = E(1/2, 1/2) - E(-1/2, 1/2) = g\beta H_0 + 1/2hA_0$$

$$\Delta E_2 = E(1/2, -1/2) - E(-1/2, -1/2) = g\beta H_0 - 1/2hA_0$$

Como ambas as transições ocorrem para a mesma frequência da microonda de excitação  $h\nu$ , e para diferentes valores de  $H_0$ , são válidas as expressões:

$$\Delta E_1 = \Delta E_2 = h\nu$$

$$\Delta E_1 = g\beta H_1 + 1/2hA_0 = \Delta E_2 = g\beta H_2 - 1/2hA_0$$

Fazendo a diferença  $A_h = H_2 - H_1$  obtém-se a separação entre os dois sinais de ressonância observados no espectro:

$$A_h = hA_0/g\beta$$

$A_h$  é a chamada constante de desdobramento hiperfino<sup>(44,45)</sup>.

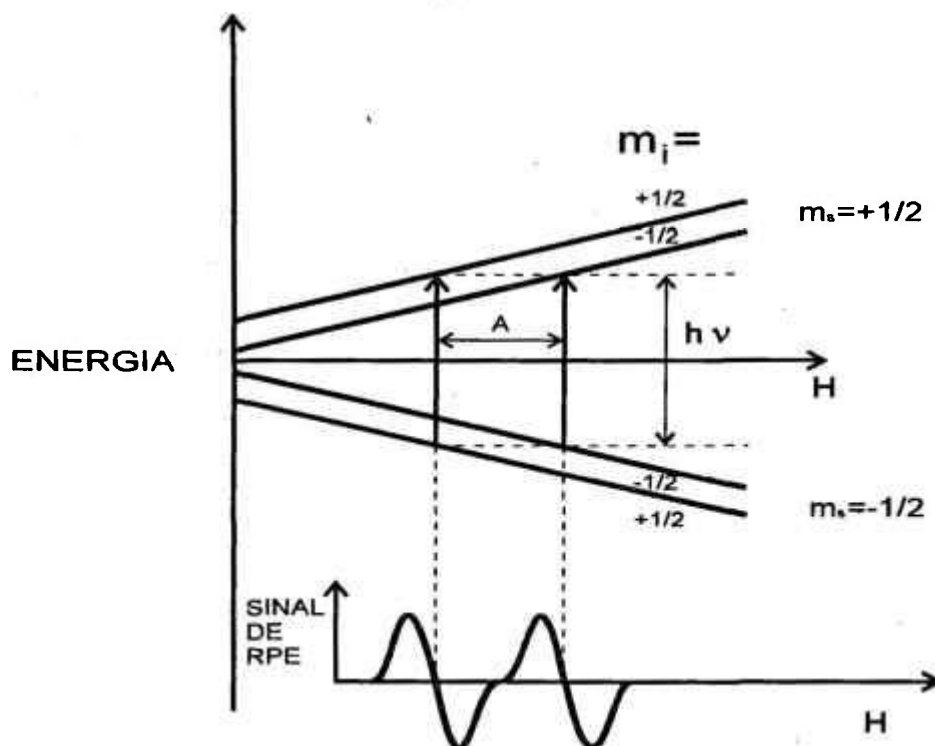


Figura 4 - Desdobramento hiperfino para  $S=I=1/2$ , ilustrando a transição de ressonância magnética com acoplamento hiperfino.

Pode-se verificar que a separação das linhas devido à estrutura hiperfina não depende do campo magnético nem da frequência da microonda.

A existência de outras interações, como a interação spin-órbita e com os campos produzidos pelos ligantes, modifica a Hamiltoniana de spin fazendo com que  $g$  e  $A$  sejam, não mais constantes, mas tensores com componentes principais ( $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$ ,  $g_{zz}$ ) e ( $A_{xx}$ ,  $A_{yy}$ ,  $A_{zz}$ ). O espectro de RPE se torna também mais complexo.

## 2.2 - O espectrômetro de RPE

Um espectrômetro de RPE consta de várias unidades que realizam funções específicas. A Figura 5 apresenta um diagrama simplificado do equipamento<sup>(47)</sup>.

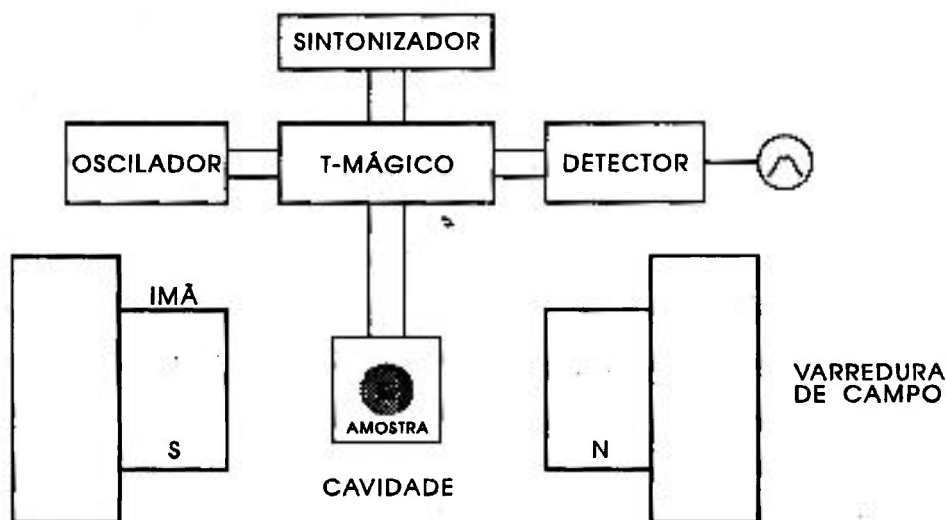


Figura 5 - Componentes básicos de um espectrômetro de RPE.

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 frequências relativamente estreita, por exemplo, entre 8 e 10GHz; 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 a outro o parafuso de sintonização. Um outro braço adicional, perpendicular ao plano dos outros três, termina em um cristal detector. Quando a amostra dentro da cavidade entra em ressonância, há um aumento da absorção neste 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 em 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 100kHz 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 100kHz 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, como pode ser visto na Figura 6, 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 sensibilidade. No caso contrário, uma modulação excessiva distorce a curva. Uma modulação de 10 a 20 % da largura da curva é em geral apropriada<sup>(47)</sup>.

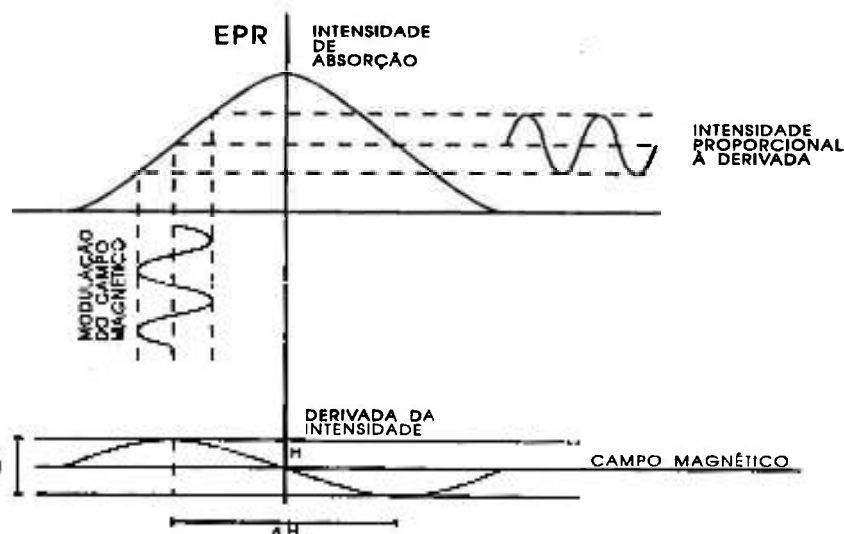


Figura 6 - Processo de obtenção do espectro derivado da curva de absorção.

Além disso, quando aparece uma curva de absorção devida à 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 35GHz) ou aumentando a ordem da sua derivada (Figura 7)<sup>(47)</sup>.

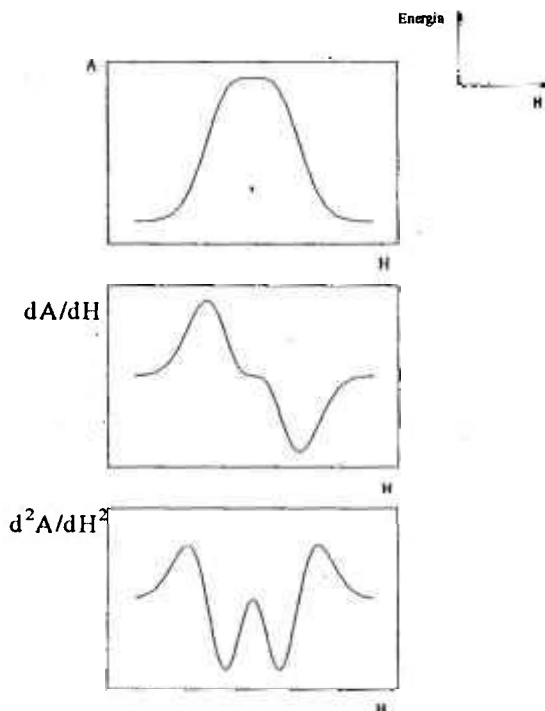


Figura 7 - Linhas de RPE: (a) curva de absorção, (b) primeira derivada e (c) segunda derivada.

### 2.3 - Parâmetros espectroscópicos

Além da estrutura de multipletos citada anteriormente, existem outros 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  $g = h\nu/\beta H_0$ , 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<sup>(45,47)</sup>.

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 da 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<sup>(46,47)</sup>.

#### 2.4- Princípios de 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 criados por irradiação<sup>(42,45,48)</sup>.

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

Através do espectro de RPE pode-se determinar o número de radicais existentes em uma amostra, o que torna possível utilizar esta técnica para a dosimetria e para a datação geológica e arqueológica<sup>(49,50)</sup>.

A ressonância paramagnética eletrônica se apresenta também como um 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<sup>(53)</sup> e para detectar novas espécies moleculares produzidas nos alimentos irradiados. A técnica de RPE possui várias vantagens, como o uso de pequenas quantidades de amostras (20-100mg), análises rápidas (alguns segundos) e medidas não destrutivas<sup>(22,23,43,47,52)</sup>.

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 8).

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

É possível se determinar a dose absorvida em um alimento que foi irradiado industrialmente através do método das doses aditivas<sup>(52,53)</sup>, exemplificado na Figura 9. 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 experimental do crescimento do sinal de RPE com a dose de laboratório. Extrapola-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. Isto é possível quando o sinal de RPE, produzido pela dose de radiação, está ainda presente na amostra.

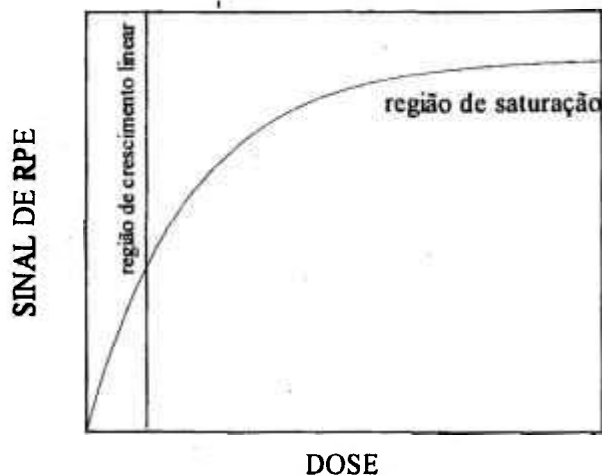


Figura 8 - Curva de variação do sinal de RPE com a dose de radiação.

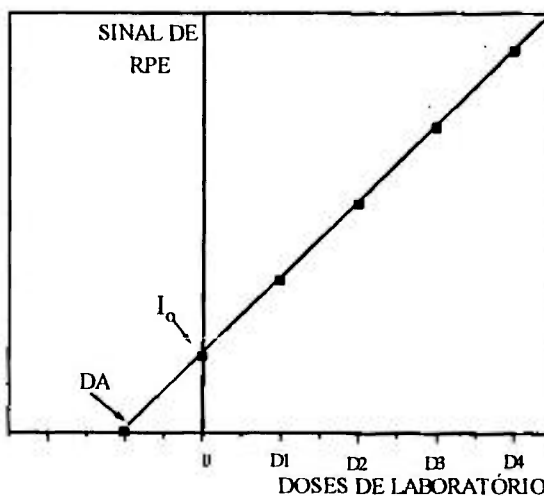


Figura 9 - Determinação da dose absorvida (DA) pelo método das doses aditivas. D1, D2, D3 e D4 são doses de laboratório.

## CAPÍTULO 3

### PROCEDIMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 - *Materiais*

Os grãos, farinhas, farelos e produtos derivados estudados neste trabalho foram adquiridos em estabelecimentos comerciais e no Laboratório de Controle de Qualidade do Moinho Santista. As amostras foram mantidas em condições de temperatura, teor de umidade e limites de validade estabelecidos comercialmente. Selecionou-se para o trabalho os seguintes constituintes:

-*farinhas*: de trigo (branca e integral), de mandioca, de centeio, de soja e de milho.

-*grãos*: de trigo e de cevada.

-*componentes isolados*: farelo de trigo (fino e grosso), amido de milho e amido de trigo.

-*produtos alimentícios*: macarrão, fécula de batata, flocos de milho pré-cozido, pão torrado, purê de batata desidratado e sopa creme de legumes.

Algumas amostras de grãos de trigo e de farinhas de trigo foram obtidas no Laboratório de Controle de Qualidade do Moinho Santista, sem qualquer espécie de pré-tratamento tais como fumigação e irradiação. Dados sobre umidade, teor de fibras, viscosidade, estabilidade, mescla de grãos das farinhas e safra, foram também fornecidos pelo mesmo Laboratório<sup>(54)</sup>.

As diferenças entre a farinha de trigo especial (FT1) e a farinha de trigo comum (FT2), assim como as características do grão de trigo nacional (GT1) e canadense (GT2), são mostradas na Tabela 8. A composição esperada para as demais farinhas e derivados são mostradas nas Tabelas 5 e 6.

**Tabela 8<sup>(54)</sup>**

Propriedades das farinhas e grãos de trigo.

Propriedade	FT1	FT2	GT1	GT2	Faixa de aceitabilidade comercial
Umidade (%)	14,4	14,5	11,9	12,9	13-17
Viscosidade (seg. )	355	358	364	339	250-400
Teor de fibras (%)	0,2	0,5	----	----	(-1)-5
Proteína	10,92	12,5	----	----	----
Estabilidade (min.)	12,0	13,0	----	----	5-15

As modificações do espectro de RPE com a temperatura de estocagem foram avaliadas utilizando-se amostras de farinha de trigo comum e especial e de grãos de trigo nacional congeladas (-20°C e 0°C) ou mantidas a 40°C, após a irradiação.

A influência da umidade foi avaliada em amostras de farinha de trigo com diferentes conteúdos de água, próximos de 0%, 12% e 30%. Amostras secas (0%) foram obtidas através de um liofilizador Edwards, da Supervisão de Radioensaio do IPEN. As amostras são inicialmente congeladas a uma temperatura de (-40°C) por 12 horas e depois submetidas a vácuo de  $6 \times 10^{-2}$  Torr a (-30°C). As amostras úmidas (40%) foram obtidas num ambiente com alto índice de umidade relativa, por 72 horas, até atingirem peso constante<sup>(41)</sup>.

Para calcular o teor de umidade das amostras, foi utilizado o método de secagem em estufa até peso constante; a temperatura da estufa foi mantida em torno de 100°C e o teor de umidade calculado segundo a relação:

$$\text{Teor de umidade (\%)} = 100(P-p)/p$$

P = peso da amostra antes da secagem

p = peso da amostra após a secagem

### 3.2 - Irradiação das amostras

As amostras foram submetidas à irradiação gama do  $^{60}\text{Co}$  de uma unidade Gammacell 220 da Atomic Energy of Canada Ltd -AECL-, instalada na Coordenadoria de Aplicações na Engenharia e na Indústria do IPEN, com taxa de dose média de 651,8Gy/h. As irradiações foram realizadas à temperatura ambiente, sob condições aeróbicas e com as amostras depositadas em tubos de vidro selados. O intervalo de doses utilizado foi de 0,2 a 70kGy (calibração pelo método Fricke). Amostras de controle, não irradiadas, foram mantidas nas mesmas condições das irradiadas.

A influência da taxa de dose de radiação nos sinais de RPE foi estudada com amostras de farinha de trigo irradiadas numa fonte de  $^{60}\text{Co}$ , tipo panorâmica, produzida por Yoshizawa Kiko Ltda, com atividade inicial de 5000Ci (em 1991), também instalada no IPEN. As amostras de farinha foram colocadas em placas de Petri de espessura máxima de 4mm às distâncias de 5, 10, 25 e 35cm da fonte, taxas de dose de 1,737, 1,067, 0,434 e 0,263kGy/h, respectivamente. A dose aplicada em cada irradiação foi de 10kGy.

### 3.3 - Medidas de RPE

Os espectros de RPE foram obtidos em um espectrômetro marca JEOL, modelo JES-PE-3X (9,5GHz), do Laboratório de Ressonância Magnética do Instituto de Física da Universidade de São Paulo equipado com uma cavidade cilíndrica operando no modo TE<sub>011</sub>. Uma amostra de  $\text{Mn}^{2+}$  é colocada no interior da cavidade o que permite a leitura simultânea do sinal da amostra e do padrão de  $\text{Mn}^{2+}$ . Este procedimento de calibração possibilita uma comparação entre espectros obtidos com diferentes ganhos de sinal, diferentes condições ambientais e diferentes ajustes de sintonia.

As intensidades do sinal de RPE apresentadas nas figuras e tabelas deste trabalho correspondem à razão entre a intensidade do sinal medido e a intensidade da 3ª linha do  $\text{Mn}^{2+}$ , multiplicada pela massa da amostra. Os fatores-g foram obtidos a partir dos fatores-g da 3ª linha e 4ª linha do  $\text{Mn}^{2+}$ .

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

e

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

Os espectros de RPE foram obtidos à temperatura ambiente nas seguintes condições: campo magnético central 3330G; varredura de campo 100G; velocidade de varredura 2min./360mm; constante de tempo 0,03s; amplitude de modulação 2G e frequência de modulação 100kHz, potência de microondas de 10mW (a saturação dos sinais ocorreram em 30mW).

Para as medidas, foram utilizados tubos de quartzo de 3mm de diâmetro contendo 2cm de amostra que corresponde às seguintes quantidades:

amido e farinhas:  $(0,13 \pm 0,02)$ g

grãos:  $(0,16 \pm 0,02)$ g

farelo de trigo:  $(0,05 \pm 0,02)$ g

Medidas em banda-Q, em diferentes temperaturas e em diversas condições do equipamento foram realizadas no espectrômetro Bruker, modelo Esp300E, do Laboratório de Ressonância do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

### 3.4 - *Análise estatística*

Para avaliar a reprodutibilidade das medidas foi realizado o seguinte procedimento:

1) 3 alíquotas de amostras de um mesmo tipo, foram irradiadas com a mesma dose.

2) o tempo transcorrido entre a irradiação e a medida de RPE foi o mesmo para as 3 amostras, estando estas nas mesmas condições ambientais.

3) a posição das amostras na cavidade foi fixada para assegurar a reprodutibilidade das medidas.

4) para cada alíquota de amostra foram realizadas 6 leituras de RPE seqüenciais. O desvio na medida das intensidades dos sinais foi estimado em cerca de 8% do valor medido para a farinha de trigo, farelo, grão de trigo e amido de trigo.

5) para as 3 alíquotas, foram calculados desvios relativos no valor médio (vide Capítulo 5), que ficaram abaixo de 20%. Não foi realizado um tratamento estatístico mais detalhado, pois desvios dessa ordem não interferiram nas conclusões obtidas neste trabalho.

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

## CAPÍTULO 4

### O ESPECTRO DE RPE DE GRÃOS E PRODUTOS DERIVADOS IRRADIADOS

#### 4.1- Introdução

Amidos de diversas farinhas irradiados foram estudados Raffi et al.<sup>(59)</sup> e Henderson e Rudin<sup>(38)</sup>. O espectro observado por estes autores é similar ao mostrado na Figura 10, obtido neste trabalho.

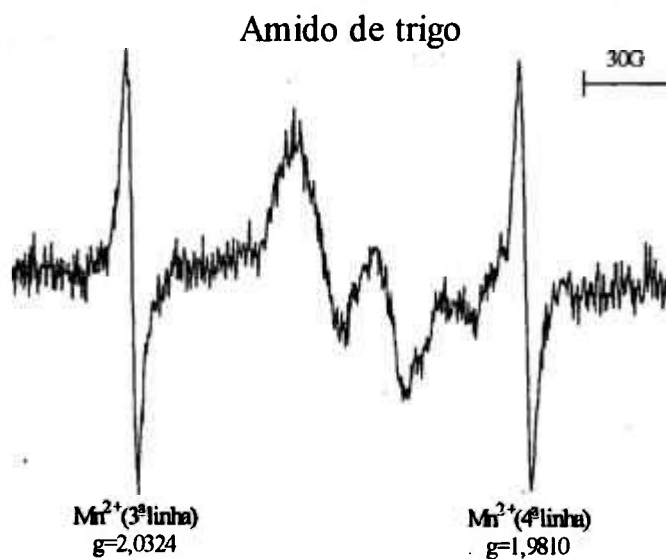


Figura 10 - Espectro de RPE (banda-X) do amido de trigo irradiado com 10kGy, teor de umidade 10%, obtido à temperatura ambiente.

Raffi et al.<sup>(40)</sup>, sugerem que o espectro de RPE do amido está associado a dois grupos de radicais com estruturas químicas distintas, com diferentes fatores-g, larguras pico-a-pico e leis cinéticas de evolução. Segundo estes autores, o primeiro sinal poderia ser constituído por um dubleto intenso com largura pico-a-pico em

torno de 25,7G e fator-g de 2,0048, e o segundo sinal estaria associado a um singlete com largura de linha de 8,67G e fator-g de 2,0052. O espectro desta segunda espécie se torna mais evidente após vários dias da irradiação, com o desaparecimento do dubleto. Nenhuma conclusão definitiva sobre as espécies que compõem o espectro do amido é tirada pelos autores.

Henderson e Rudin<sup>(38)</sup>, simularam o espectro do amido de trigo e sugeriram que este seria constituído pela superposição de linhas associadas a um tripleto intenso, um dubleto intenso, um dubleto fraco, e um pequeno sinal associado a um tripleto. Os parâmetros principais obtidos para esta simulação são mostrados na Tabela 9. É importante ressaltar que a interpretação de Henderson e Rudin não se fundamenta em um estudo detalhado sobre o espectro de RPE do amido. Por esta razão, estes autores afirmam, inclusive, que outras interpretações poderiam também simular o espectro.

**Tabela 9<sup>(38)</sup>**

Componente	$\Delta H$ (G)		Interação hiperfina (G)	Offset (G)	Área relativa	
	2,9%umidade	11,2%umidade			2,9%umidade	11,2%umidade
	<b>A Dubleto</b>	6,9			8,3	15,0
<b>B Tripleto</b>	6,9	8,5	13,0	0,0	3,9	3,7
<b>C Dubleto</b>	6,9	8,5	26,0	0,0	0,4	4,2
<b>D Tripleto</b>	6,9	6,9	22,0	0,0	1,0	1,0

Para Henderson e Rudin<sup>(38)</sup> e para Çakir et al.<sup>(55,56)</sup>, os radicais criados pela radiação no amido seriam provenientes das moléculas de glicose que compõem o amido. Segundo Henderson e Rudin<sup>(38)</sup>, o tripleto mais intenso seria resultado da abstração do átomo de H do carbono 2, 3 ou 4 e subsequente interação beta com os dois prótons adjacentes. O dubleto mais intenso seria originado pela abstração do átomo de H do carbono 1, que resultaria numa interação beta com o átomo de H do carbono 2 adjacente (Figura 11). Outras possíveis fontes de dubletos incluiriam radicais de carbono 5 produzidos pela clivagem da ligação C5-C6 e C1 a C4 a partir da clivagem de ligações C-O. Esses dubletos seriam produzidos por interações alfa com hidrogênios.

Os autores citados não analisaram os espectros das farinhas e grãos, nem compararam esses espectros com o do amido.

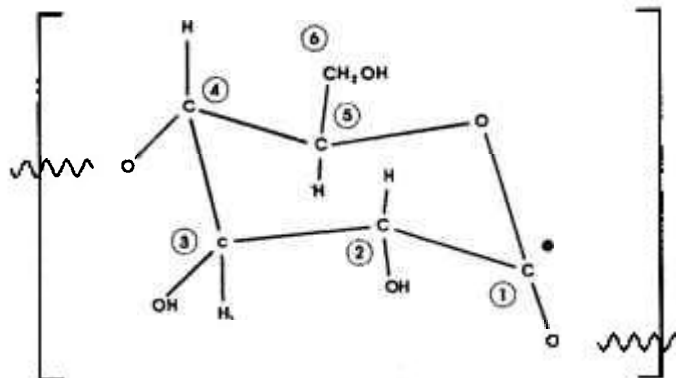


Figura 11 - Estrutura proposta para o radical responsável pelo dubleto (D).

Neste capítulo, procura-se identificar as espécie paramagnéticas que compõem os espectros de grãos, farinhas e de produtos derivados irradiados, em amostras de diferentes variedades e procedências. Para isto, compara-se os espectros obtidos:

- 1) em diferentes temperaturas e umidade.
- 2) em banda-X e banda-Q, e em segunda derivada.
- 3) com diferentes doses de radiação.
- 4) após diferentes tempos de estocagem.
- 5) em diversas potências de microondas.
- 6) com o do amido e do farelo.

#### 4.2 - Espectros de RPE de grãos e farinhas irradiadas

Os espectros de grãos e farinhas, estocadas à temperatura ambiente, com teores de umidade em torno de 12 a 13%, irradiados com 10kGy, são mostrados nas Figuras 13 e 14.

Espectros complexos, produzidos pela radiação, são observados em quase todas as amostras, na região entre  $g=2,0324$  e  $g=1,9810$ . Como pode ser visto, os espectros de RPE de farinhas e grãos irradiados, obtidos 1h após a irradiação (10kGy), apresentam diferenças.

Os espectros dos grãos de trigo e cevada e os de farinha de trigo e milho são semelhantes e constituídos por vários sinais superpostos. As farinhas de mandioca

e centeio apresentam o mesmo espectro, mas diferente dos anteriores. O espectro da farinha de soja apresenta somente uma linha simétrica em  $g=2,0048$ .

Não se observa, para nenhuma das amostras, uma dependência do espectro com a orientação da amostra na cavidade (Figura 12).

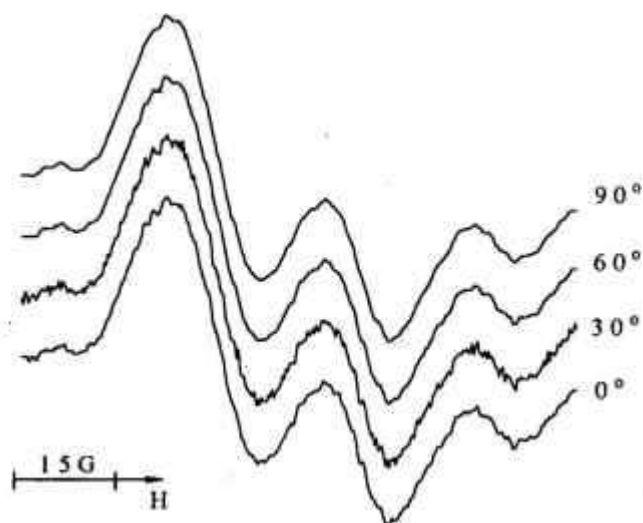


Figura 12 - Espectros de RPE da farinha de trigo (14% de umidade), obtidos 1h após a irradiação (10kGy) em banda-X, sob diversas orientações do tubo da amostra dentro da cavidade ressonante.

Os espectros das amostras irradiadas e estocadas por 30 dias são constituídos por apenas uma linha pouco intensa em  $g=2,0048$  e com largura pico-a-pico de 8,5G (Figura 15). Este resultado foi também obtido por Raffi et al.<sup>(40)</sup> em amostras de amido irradiado.

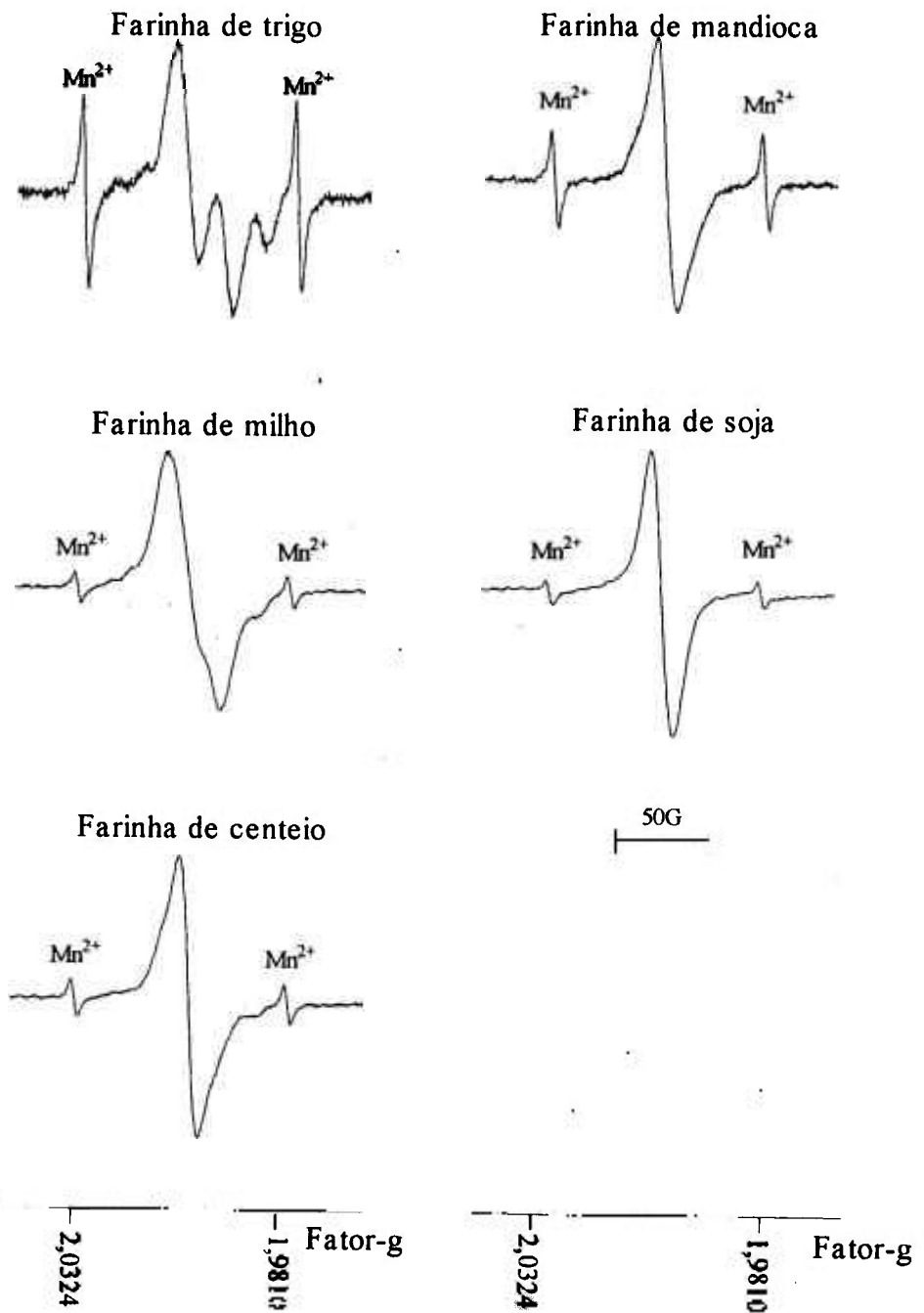
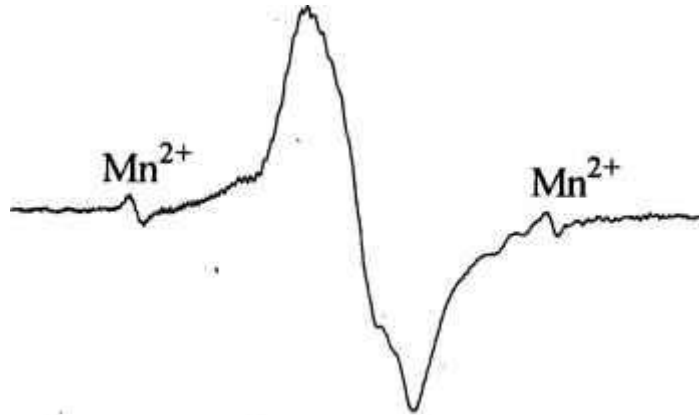


Figura 13 - Espectros de RPE (banda-X), obtidos 1h após a irradiação (10kGy), de diversas farinhas. Amostras estocadas à temperatura ambiente e com teores de umidade próximos de 14%.

## Grão de cevada



## Grão de trigo

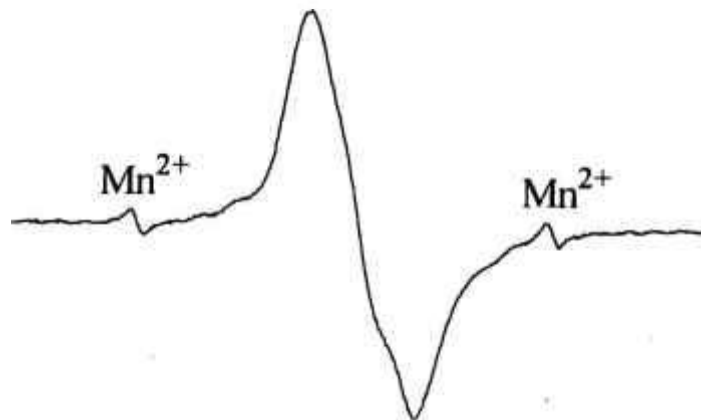


Figura 14 - Espectros de RPE (banda-X), obtidos 1h após a irradiação (10kGy), de grãos de trigo e de cevada estocados à temperatura ambiente e com teores de umidade próximos de 13%.

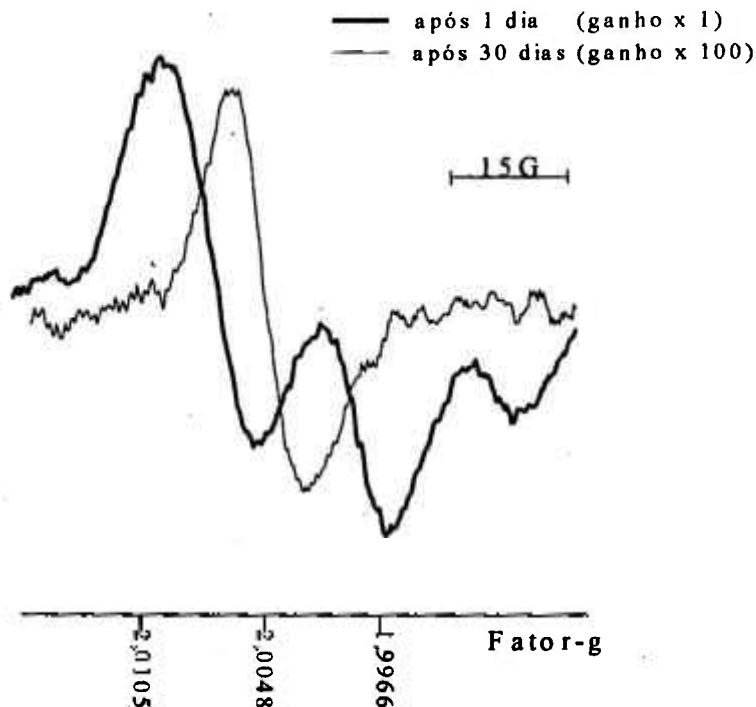


Figura 15 - Espectro de RPE "final", comum a todos os grãos e farinhas irradiadas (—), comparado ao espectro inicial da farinha de trigo (—), irradiada à temperatura ambiente e teor de umidade de 14%.

#### 4.3 - O espectro do farelo de trigo irradiado.

Os espectros de RPE do farelo de trigo não irradiado e irradiado com 10kGy são mostrados na Figura 16. Em ambas as amostras o espectro é constituído por uma linha simétrica em  $g=2,0048$ . Os demais sinais, observados nas farinhas de trigo, não são encontrados no espectro do farelo irradiado.

Como o farelo é constituído essencialmente de celulose, o sinal isotrópico observado em  $g= 2,0048$  se origina, provavelmente, deste composto, presente na casca de todos os grãos<sup>(57,62)</sup>.

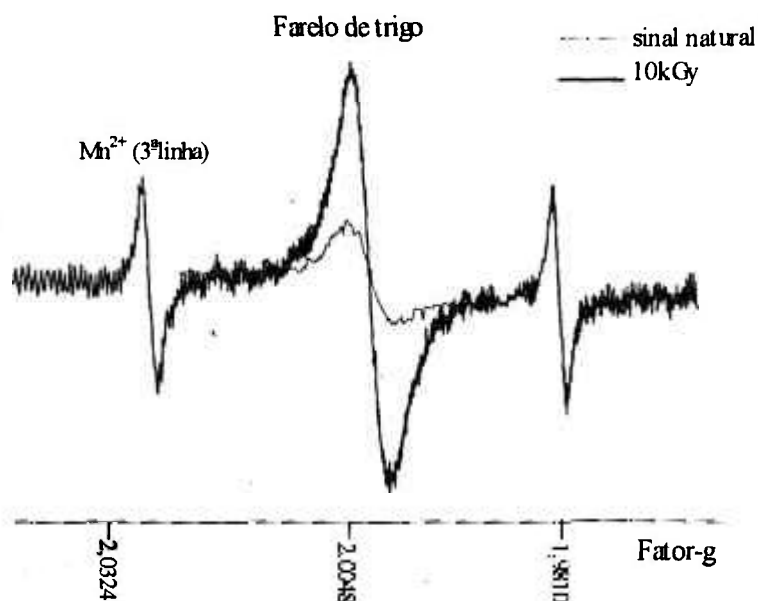


Figura 16 - Espectros de RPE do farelo de trigo não irradiado (0kGy) e irradiado (10kGy), obtido 1h após a irradiação, à temperatura ambiente.

A presença do farelo nos grãos e farinhas, em proporções variadas, pode explicar as diferenças entre os espectros das diversas farinhas e grãos (Figuras 13 e 14). As farinhas de soja, mandioca e centeio apresentam espectros diferentes que as de trigo e milho porque a contribuição do sinal do farelo nas primeiras é mais acentuada. Esta hipótese é comprovada pela Tabela 5 que mostra os teores de fibra (celulose) presente nas diferentes farinhas.

O espectro da farinha de soja (Figura 13) é o que apresenta uma maior contribuição do sinal do farelo de todas as farinhas. De fato, pela Tabela 5, verifica-se que esta farinha é a que possui maior quantidade de casca em sua composição, além de possuir menor quantidade de amido (Tabela 6).

Na Figura 17, mostra-se que o espectro do grão de trigo pode ser decomposto na soma dos espectros do farelo de trigo e da farinha de trigo.



Figura 17 - Comparação entre o espectro do grão de trigo irradiado (10kGy) com o do amido e o do farelo somados, irradiados com 10kGy. Para a soma, foram utilizados os espectros do farelo e do amido numa proporção de 3:1, respectivamente.

Verifica-se que o sinal da celulose em  $g=2,0048$  é observado no espectro da farinha comum não irradiada, mas não está presente no espectro da farinha especial não irradiada. Este fato pode ser atribuído a maior presença de farelo nas farinhas comuns (Tabela 8).

#### 4.4 - Comparação entre o espectro de RPE da farinha de trigo e do amido irradiado.

O espectro da farinha de trigo especial, que possui a menor contribuição da linha em  $g=2,0048$  da celulose dentre todas as farinhas (0,2% de celulose), é comparado nesta parte do trabalho com o espectro do amido de trigo (Figura 18). Pode-se observar que os espectros são compostos pelas mesmas linhas mas com intensidades diferentes. Assim, os sinais presentes nos espectros das farinhas, na ausência da celulose, se originam dos danos de radiação produzidos nas moléculas de amido.

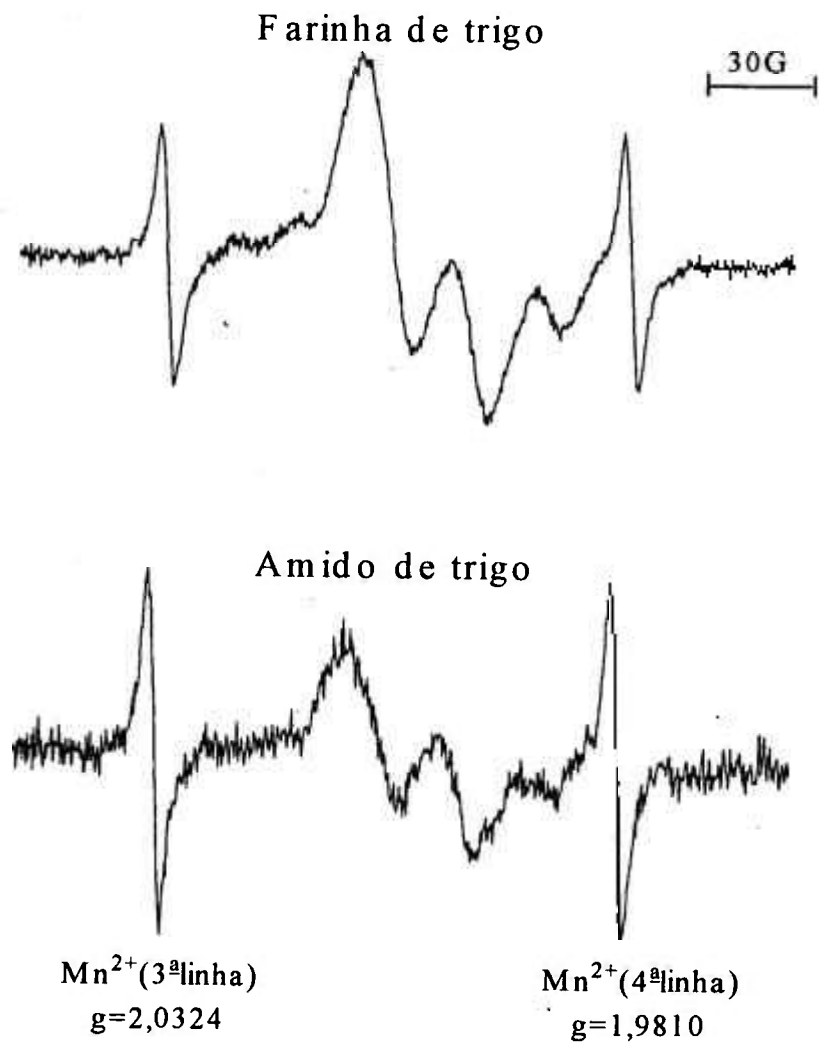


Figura 18 - Comparação entre os espectros de RPE (banda-X) da farinha de trigo e do amido de trigo, irradiadas com 10kGy, obtidos à temperatura ambiente.

#### 4.5 - Comportamento das linhas de RPE do espectro da farinha de trigo irradiada com a variação da temperatura

Espectros de farinha de trigo (40kGy) foram submetidos a aquecimentos de 60°C por um período de 2 e 4 horas (Figura 19). Observa-se que o espectro associado ao amido diminui de intensidade e se modifica com o aumento do tempo de aquecimento da amostra. Entre  $g=2,0048$  e  $g=2,0105$ , ao invés de uma única linha, como é verificado no espectro da amostra não aquecida, observam-se duas linhas. Isto indica que o espectro da farinha e do amido são constituídos por mais de uma espécie paramagnética.

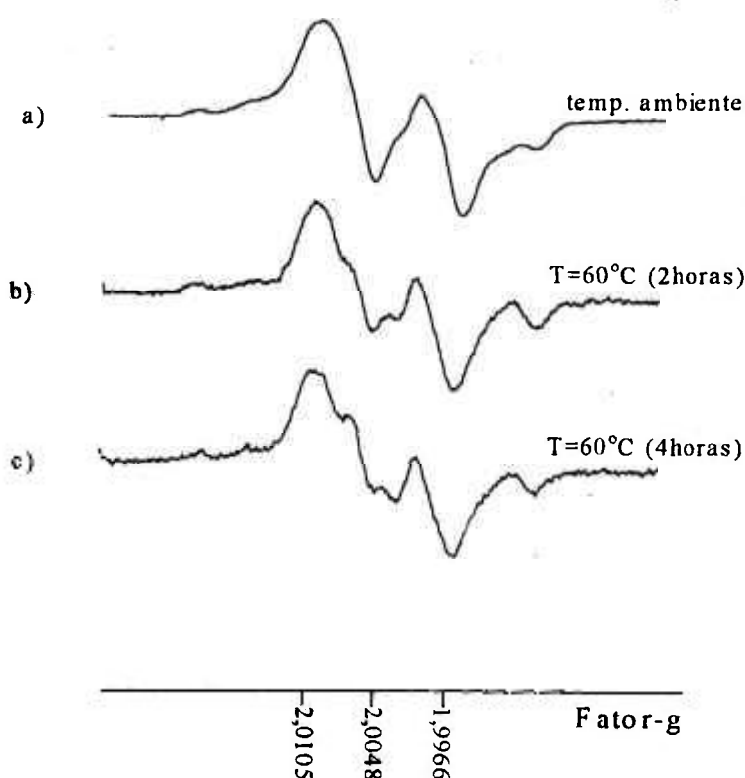


Figura 19 - Espectros de RPE da farinha de trigo irradiada com 40kGy, em banda-X (9,45GHz; pot. 1mW; mod. 1G), (a) à temperatura ambiente, (b) após aquecimento a 60°C por 2 horas e (c) por 4 horas.

Subtraindo-se os espectros da amostra aquecida por 4 horas da amostra aquecida por 2 horas obtém-se o sinal em  $g=2,0048$  (Figura 20), indicando que esta espécie está presente no espectro da farinha.

A subtração do espectro da amostra aquecida por 4 horas do obtido na Figura 20, indica a presença de um dubleto, separado por  $17,5G$  e com largura de linha de  $7,4G$ , no espectro da farinha de trigo ( Figura 21).

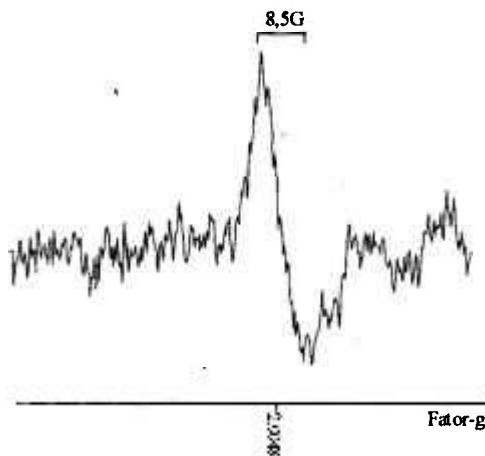


Figura 20 - Identificação do singlete através da subtração dos espectros de RPE (banda-X) da amostra de farinha de trigo aquecida ( $60^{\circ}C$ ) por 4 e 2 horas, indicados na Figura 19.

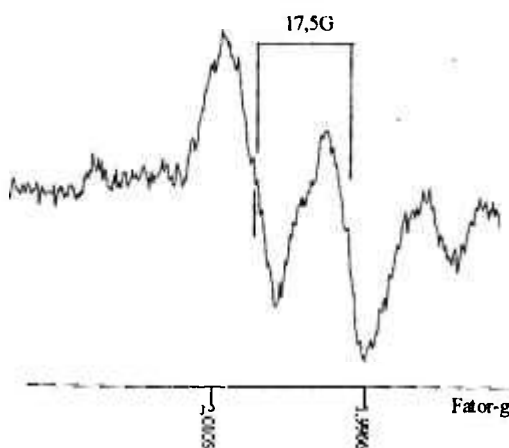


Figura 21 - Dubleto hiperfino, observado através da subtração do espectro da amostra de farinha de trigo aquecida por 4 horas a uma temperatura de  $60^{\circ}C$ , (Figura 19), pelo do singlete, mostrado na Figura 20.

#### 4.6 - Comportamento das linhas de RPE do espectro da farinha de trigo irradiada com a variação do teor de umidade

Espectros de amostras de farinha de trigo com teores de umidade próximos de 0% (liofilizada), 14% (natural) e 30% (umedecida) e irradiadas com 10 kGy são mostrados na Figura 22.

Observa-se uma grande variação no espectro com a umidade da amostra, associada à diferentes taxas de formação da espécie em  $g=2,0048$ , que depende do teor de umidade da amostra. A espécie em  $g=2,0048$  é intensa na amostra liofilizada indicando que a formação do radical, associado a esta espécie, é fortemente inibida pela presença da água.

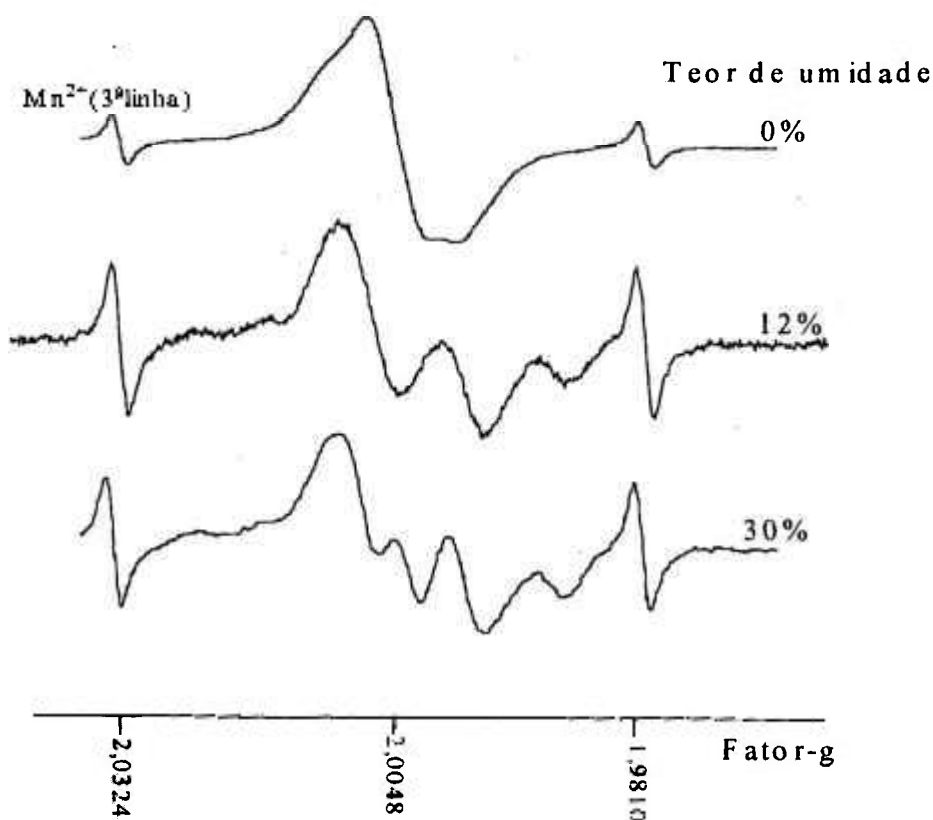


Figura 22 - Espectros de RPE da farinha de trigo irradiada (40kGy), obtidos 1h após a irradiação, à temperatura ambiente, para diferentes teores de umidade.

#### 4.7 - Comportamento das linhas de RPE do espectro da farinha de trigo irradiada com a variação da dose de radiação

A Figura 23 mostra os espectros de RPE obtidos com amostras de uma mesma farinha de trigo comum irradiada com doses de 0, 1, 10 e 70kGy. Observa-se que, para baixas doses (1kGy), predomina a formação da espécie em  $g=2,0048$  presente no espectro das amostras não irradiadas. O sinal desta espécie satura em doses de 15kGy. Os sinais do amido continuam a aumentar com a irradiação saturando em doses de 70kGy, como será mostrado com detalhe no Capítulo 5.

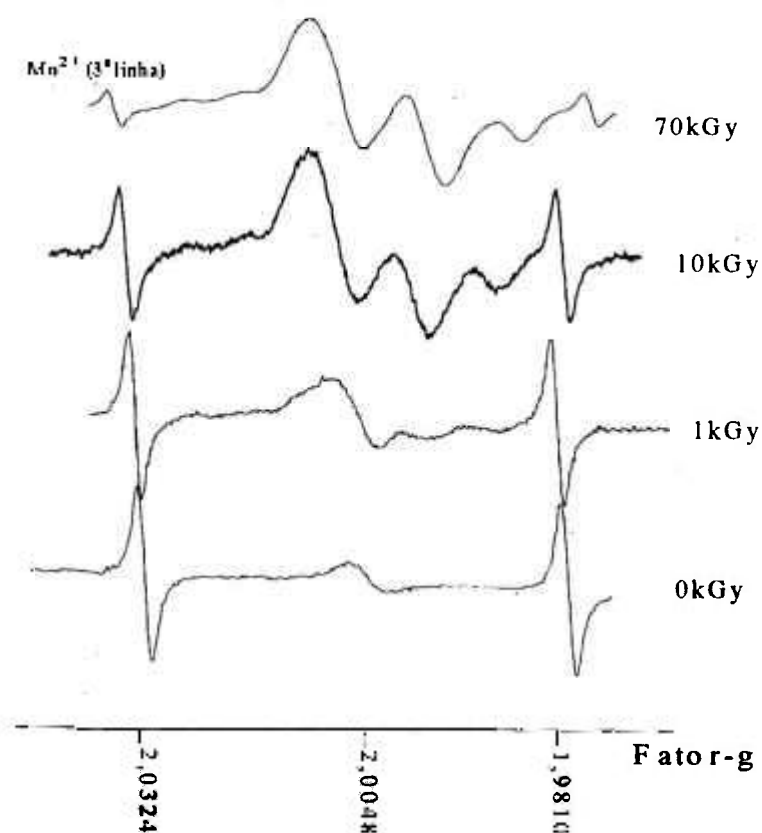


Figura 23 - Espectros de RPE da farinha de trigo (14%), irradiada com doses entre 0 e 70kGy, obtidos à temperatura ambiente, 1h após a irradiação.

#### 4.8 - Espectros em banda-Q de farinhas irradiadas

Amostras de farinha de trigo foram estudadas em banda-Q (frequência de microondas de 35GHz). Na Figura 24, são mostrados os espectros da mesma amostra obtidos em banda-Q e em banda-X. Pode-se observar variações nas posições das linhas nos dois espectros, sugerindo que este é constituído por mais de uma espécie paramagnética.

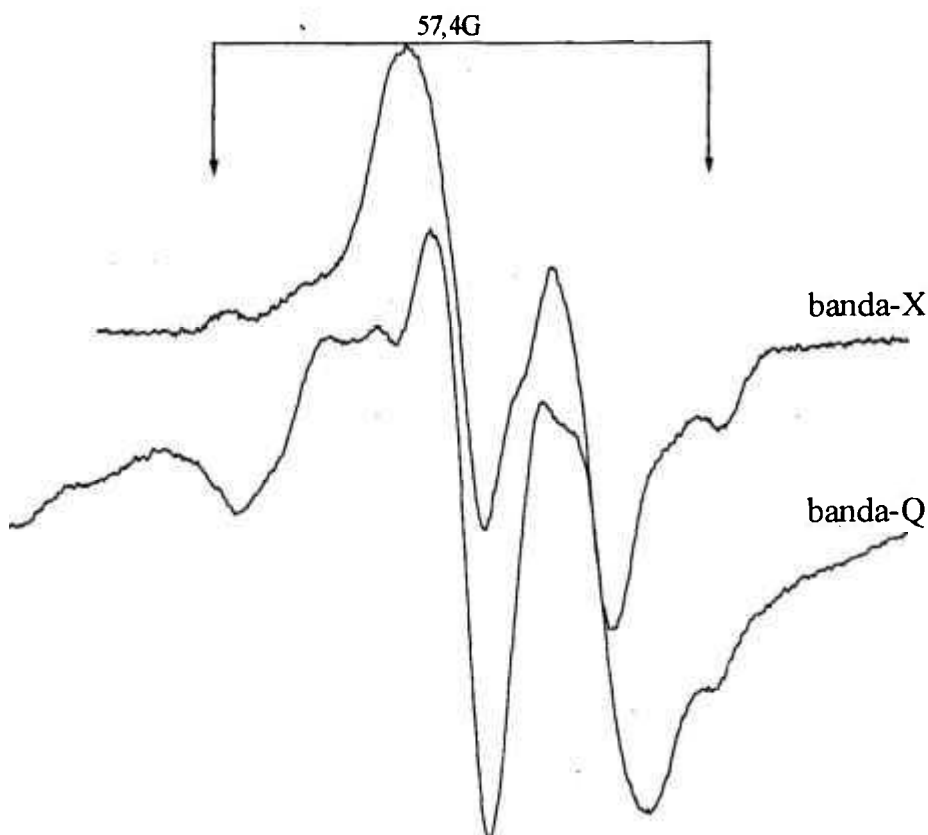


Figura 24 - Espectros de RPE da farinha de trigo (teor de umidade 14%), obtidos em banda-Q e banda-X, à temperatura ambiente (pot. 2mW; mod. 3,18G).

Verifica-se que as linhas espaçadas por 57,4 Gauss, em banda X, são também observadas com o mesmo espaçamento em banda-Q. Isto indica que estas linhas pertencem à mesma espécie paramagnética.

Na Figura 25 são mostrados os espectros da farinha de trigo seca (0%), da farinha de milho e do amido de trigo, obtidos em banda-Q. Observa-se que os espectros são semelhantes nesta banda, o que indica que estes são constituídos pelas mesmas espécies.

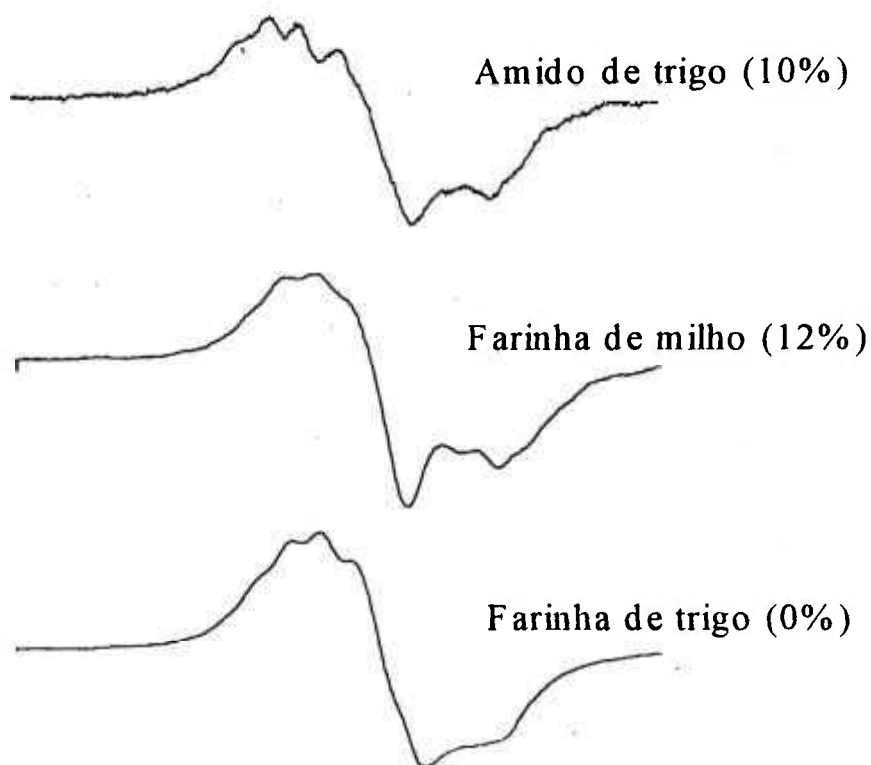


Figura 25 - Espectros de RPE de três tipos de amostras irradiadas (40kGy), obtidos em banda-Q, à temperatura ambiente (pot. 9,67mW e mod. 3,18G).

#### 4.9 - Comportamento das linhas de RPE em função da potência de microondas

A Figura 26 mostra os espectros de RPE em banda-Q, obtidos com amostras de uma mesma farinha de trigo comum, irradiadas com 40kGy, com diferentes potências de microondas. Observa-se que a relação entre as intensidades das linhas que compõem o espectro varia com a potência de microondas, o que indica que o espectro é composto por mais de uma espécie paramagnética.

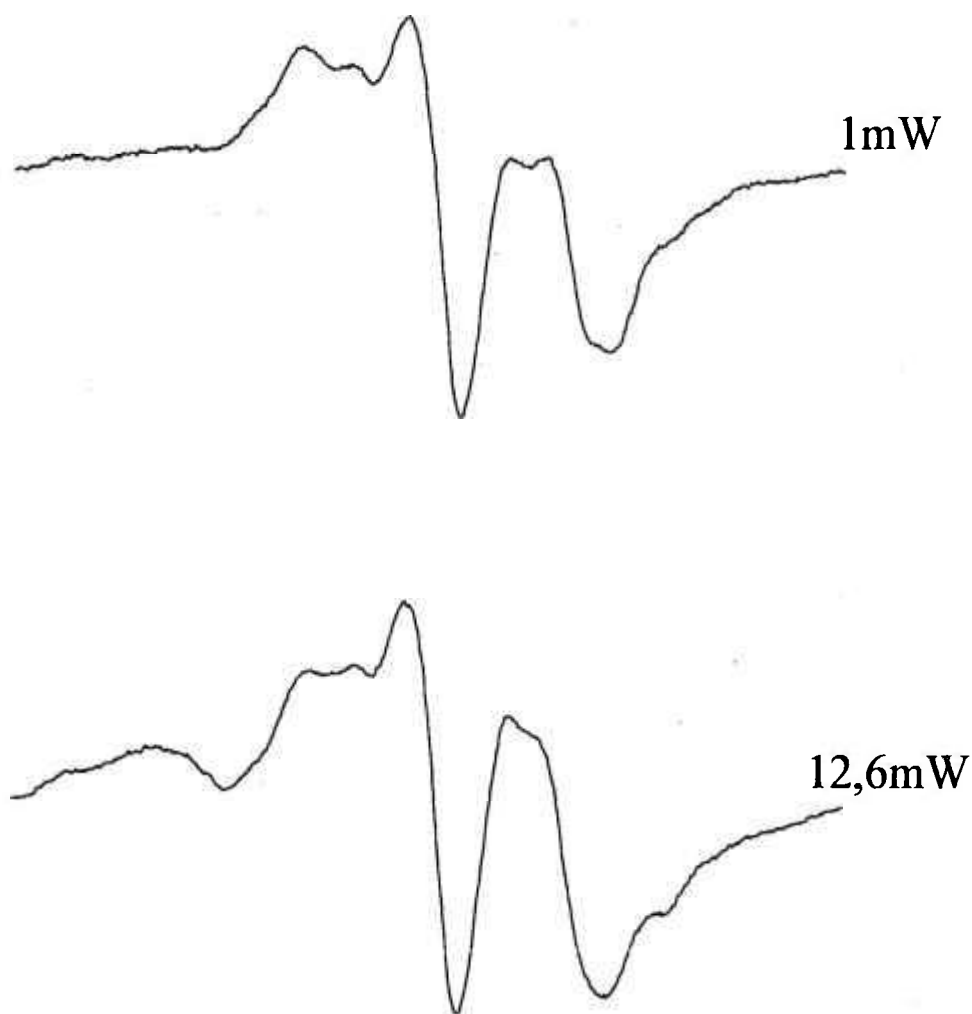


Figura 26 - Espectros de uma amostra de farinha de trigo irradiada (40kGy e mod. 3,18G), obtidos em banda-Q, à temperatura ambiente, com potências diferentes.

#### 4.10 - Espectros em segunda derivada da farinha de trigo e do amido irradiado

Os espectros da farinha de trigo e do amido irradiado, são melhor resolvidos quando obtidos em segunda derivada (Figura 27). Verifica-se que estas amostras apresentam espectros semelhantes, que são constituídos de pelo menos 8 linhas. Isto reforça a hipótese da existência de i) um singlete, conforme experiências do decaimento temporal do sinal (item 4.2), ii) de um dubleto hiperfino (17,5G), obtido da subtração dos espectros de amostras aquecidas (item 4.5) e iii) de um tripleto ou dubleto (57,4G de espaçamento entre as linhas externas), verificado da comparação entre espectros de banda-X e Q.

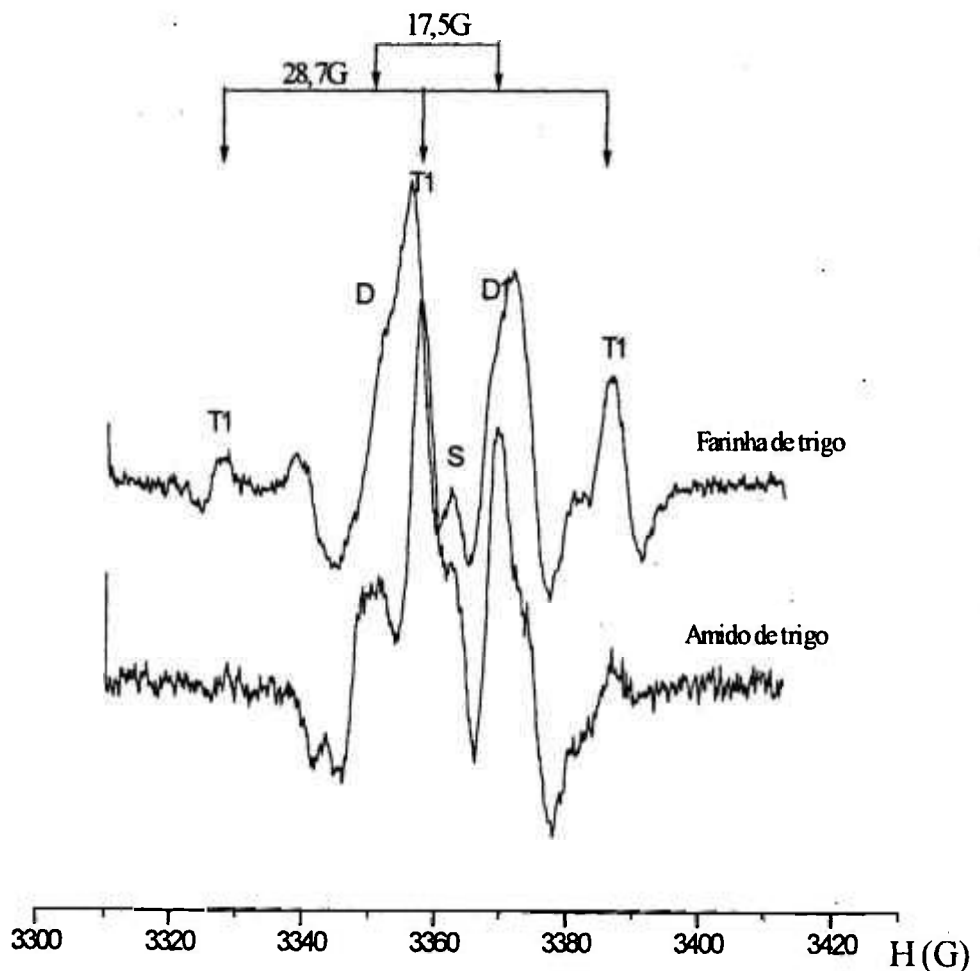


Figura 27 - Espectros de RPE do amido e da farinha de trigo irradiados, obtidos em segunda derivada (banda-X), indicando a posição das linhas das diversas espécies paramagnéticas e as respectivas interações hiperfinas que compõem o espectro.

#### 4.11 - Simulação computacional do espectro da farinha de trigo irradiada

O espectro de RPE da farinha de trigo irradiada foi simulado tendo como ponto de partida o modelo de Henderson e Rudin e os resultados experimentais deste trabalho, que indicam que o espectro deve ser constituído por mais de uma espécie paramagnética: um singlete, um dubleto e um dubleto ou tripleto.

Foram realizadas diversas simulações utilizando uma composição de funções gaussianas. Foi verificado que o modelo de Henderson e Rudin simula o espectro experimental de banda-X<sup>(38)</sup>. Entretanto, em banda-Q, este modelo não conseguiu reproduzir o espectro experimental, como é mostrado na Figura 28.

A simulação final dos espectros de banda-X e Q da farinha de trigo irradiada, foi feita através de uma composição de 9 funções gaussianas, provenientes de 4 espécies paramagnéticas, com suas respectivas estruturas hiperfinas. O espectro obtido desta simulação foi comparado com o espectro experimental, tanto integrado como em primeira derivada, nas bandas X e Q (Figuras 29 e 30) e em segunda derivada, na banda-X (Figura 31).

A Tabela 10 mostra a composição de espécies que melhor simula ao mesmo tempo os espectros experimentais de banda-X e banda-Q (curva de absorção e primeira derivada). Conforme esta simulação o espectro da farinha seria constituído por:

- 1 espécie sem interação hiperfina, singlete;
- 1 dubleto hiperfino devido à interação do elétron não emparelhado com um próton (spin nuclear  $I=1/2$ );
- 2 tripletos hiperfinos devido à interação do elétron com spin nuclear  $I=1$  (2 prótons equivalentes).

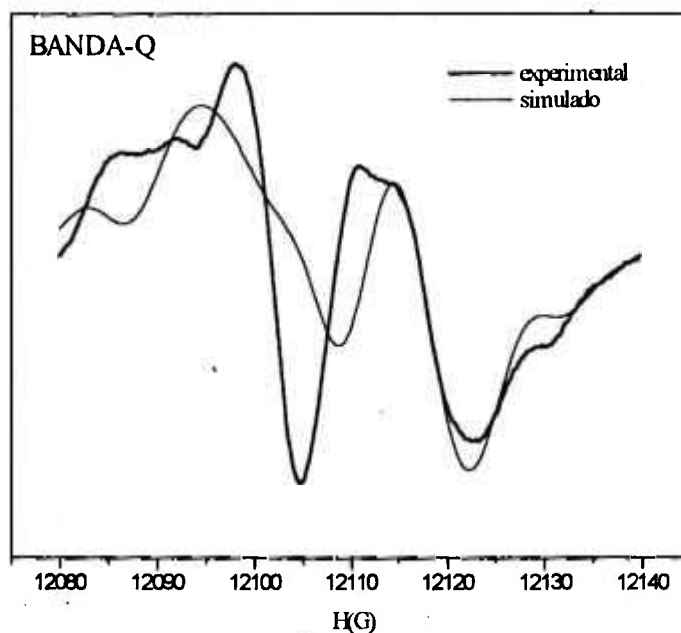


Figura 28 - Espectro de RPE (banda-Q), do amido de trigo irradiado, simulado segundo o modelo de Henderson e Rudin, comparado com o espectro de RPE experimental.

**Tabela 10**

Componentes do espectro simulado da farinha de trigo (teor de umidade 14%) irradiada com 10kGy, medido à temperatura ambiente, 1h após a irradiação.

Componente	Largura de linha $\Delta H$ (G)		Interação hiperfina (G)
	Banda-X	Banda-Q	
Singleto (S)	5,4	5,4	----
Dubleto (D)	8,3	8,3	17,5
Tripleto (T1)	6,9	6,9	28,7
Tripleto (T2)	6,9	6,9	18,9

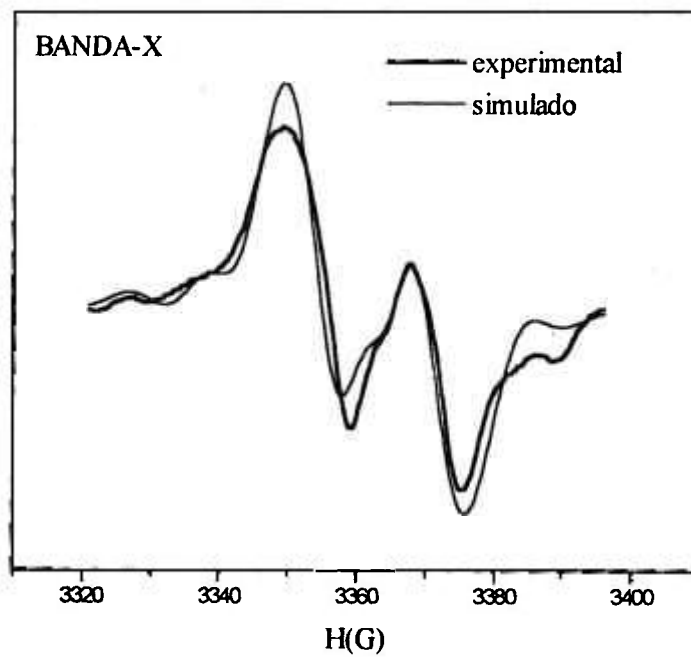
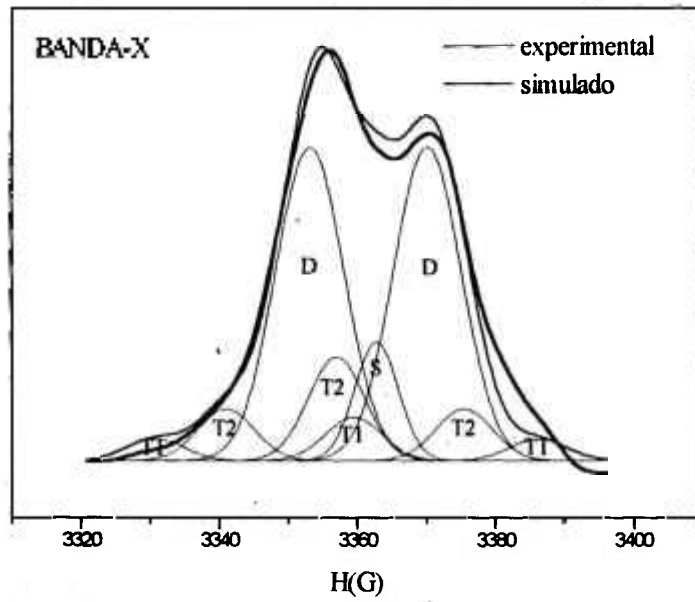


Figura 29 - Espectro simulado e experimental, obtidos em banda-X (9,44GHz, pot. 2mW, mod. 1G), à temperatura ambiente, 1h após a irradiação (10kGy), da farinha de trigo (teor de umidade 14%).

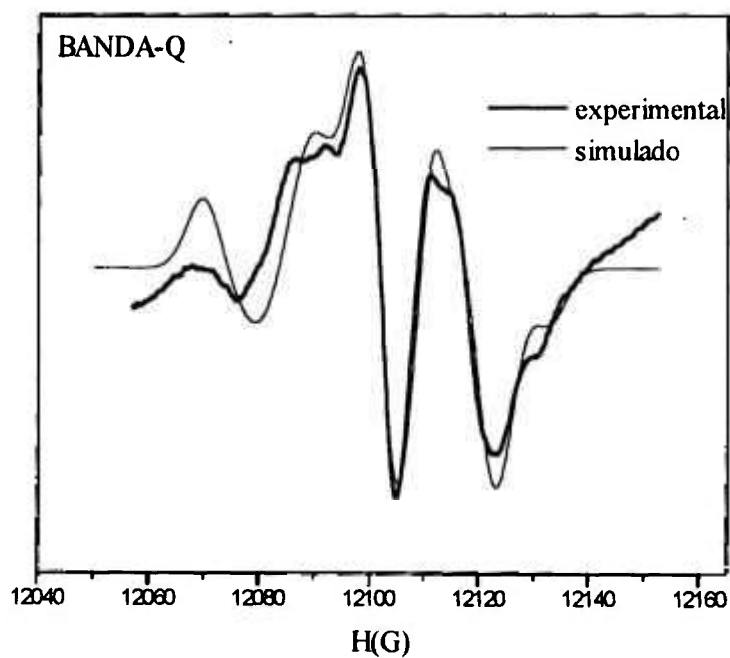
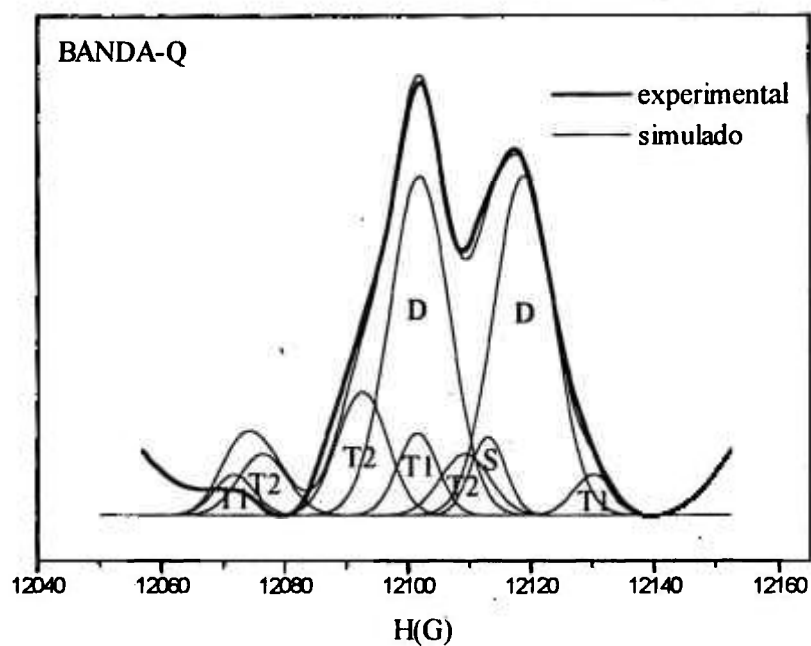


Figura 30 - Espectros simulado e experimental, obtidos em banda-Q (34,1GHz, pot. 1mW, mod. 3,18G), à temperatura ambiente, 1h após a irradiação (10kGy), da farinha de trigo (teor de umidade 14%).

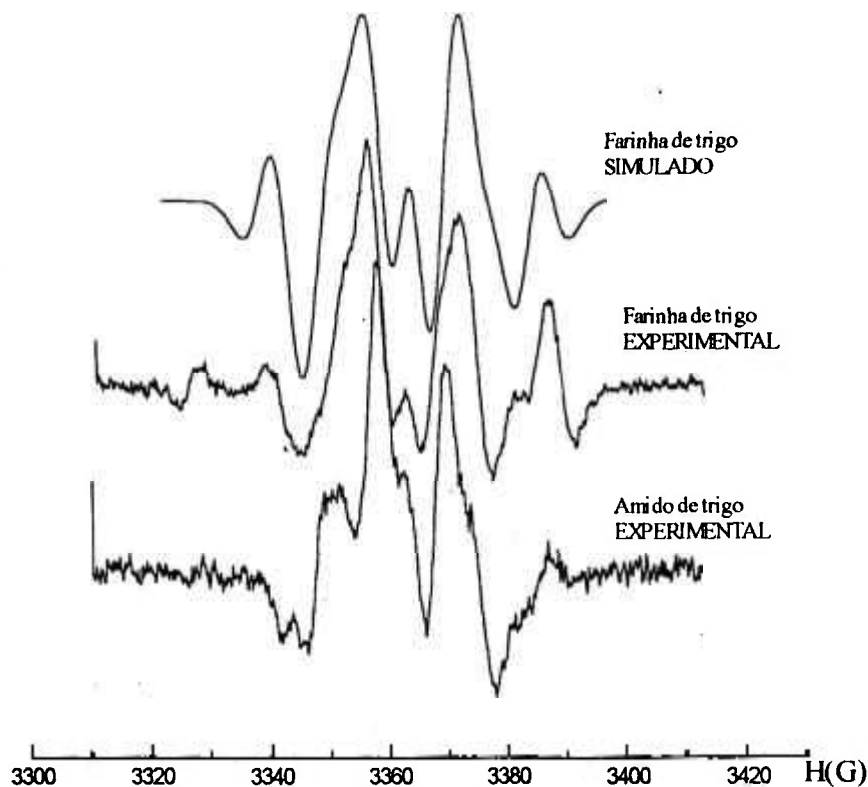


Figura 31 - Espectros em segunda derivada, obtidos em banda-X (10kGy), do amido de trigo (espectro experimental) e da farinha de trigo (espectros experimental e simulado).

Esta interpretação do espectro indica algumas diferenças em relação à feita por Henderson e Rudin<sup>(38)</sup>, tanto no número de espécies, quanto no valor das interações hiperfinas. Na interpretação deste trabalho não foi encontrada a espécie C (dubleto), descrita por Henderson e Rudin. Por outro lado, estes autores não levaram em conta a existência do singleto em  $g=2,0048$ , também sugerido por Raffi<sup>(40)</sup> et al..

As larguras de linha e as interações hiperfinas obtidas através da simulação (Tabela 10) são diferentes daquelas encontradas por Henderson e Rudin (Tabela 9). Todavia, esses autores mostram que, quando as amostras são irradiadas com teores de umidade distintos, seus espectros apesar de aparentemente diferentes, são compostos pelos mesmos componentes, variando nas suas intensidades relativas e larguras de linha. Este fato poderia justificar as diferenças nas larguras de linha encontradas entre a simulação deste trabalho e a feita por Henderson e Rudin.

## CAPÍTULO 5

### APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA POR RPE EM GRÃOS E PRODUTOS DERIVADOS IRRADIADOS

#### 5.1 - Curvas de intensidade do sinal de RPE em função da dose de radiação

Como foi mostrado no Capítulo 4, o espectro de RPE de grãos e de farinhas irradiadas, na região de 2,00, é constituído por uma sobreposição de linhas associadas a 4 espécies paramagnéticas (ver Tabela 10).

O estudo do comportamento do sinal com a dose de radiação foi realizado utilizando-se a intensidade do espectro integral e a intensidade pico-a-pico da linha AA' (Figura 32), que é constituída pela superposição das espécies S, D e T1 (Figura 29). A Figura 33 sugere que as curvas de intensidade do sinal de RPE em função da dose podem ser construídas a partir da intensidade pico-a-pico do sinal AA' ao invés da área total do espectro. Todas as medidas foram padronizadas conforme a definição realizada no Capítulo 3, item 3.3.



Figura 32 - Espectros de RPE das farinhas de trigo e de milho irradiadas (10kGy), representando o sinal AA' escolhido para a análise dos espectros de todos os grãos, farinhas, farelo e amido.

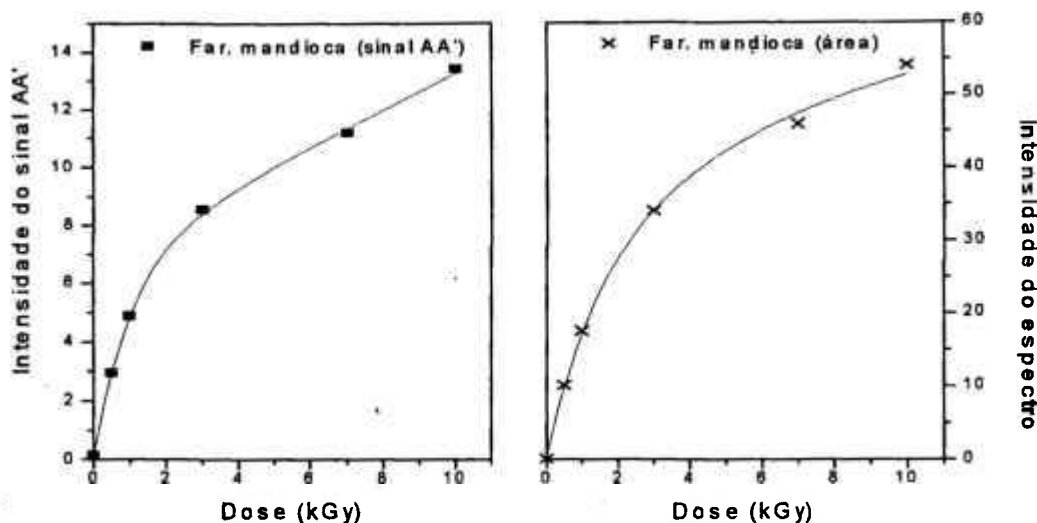


Figura 33 - Intensidade do sinal de RPE em função da dose de radiação, para a farinha de mandioca, construídas a partir da intensidade pico-a-pico do sinal AA' e da área total do espectro.

A Figura 34 é a representação gráfica da intensidade do sinal AA' em função da dose de radiação para 3 farinhas de trigo de diferentes procedências (FT1, FT2 e FT3), com teores de umidade em torno de 14%. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente, sob condições aeróbicas, 1h após a irradiação. Os pontos experimentais só puderam ser ajustados através de uma função composta pela soma de duas exponenciais, o que reforça a idéia de que o sinal AA' é constituído pela superposição de linhas de mais de uma espécie paramagnética.

Pode-se observar que o sinal AA' apresenta a mesma sensibilidade com a dose nas três amostras, saturando em doses superiores a 70kGy. Nas amostras de farelo de trigo (FRT1), o sinal AA' satura em doses superiores a 15kGy e as intensidades do sinal de RPE foram ajustadas por uma única exponencial, mostrada na Figura 35. Este comportamento indica que o farelo é constituído somente pela espécie isotrópica S, que possui uma curva de saturação com doses bem inferiores às das espécies D e T1.

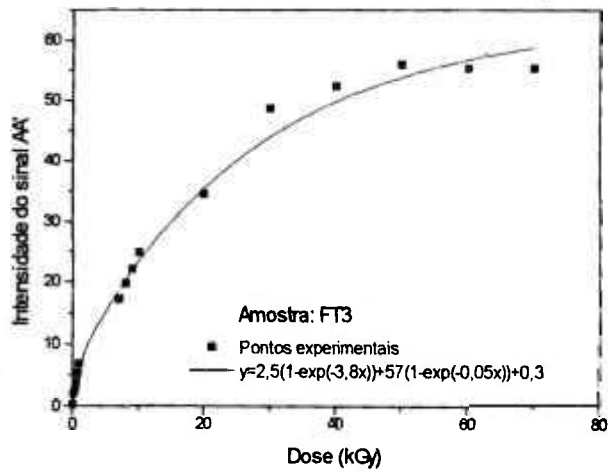
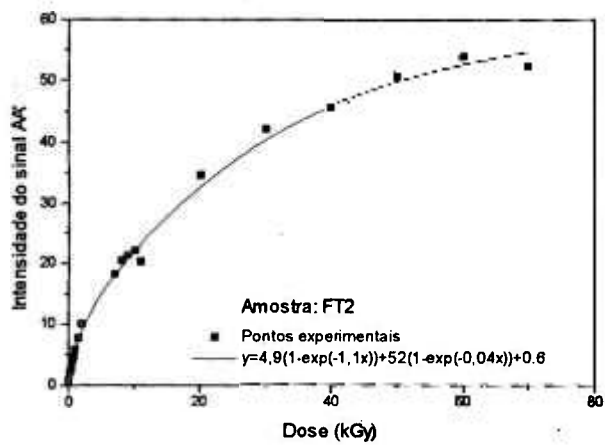
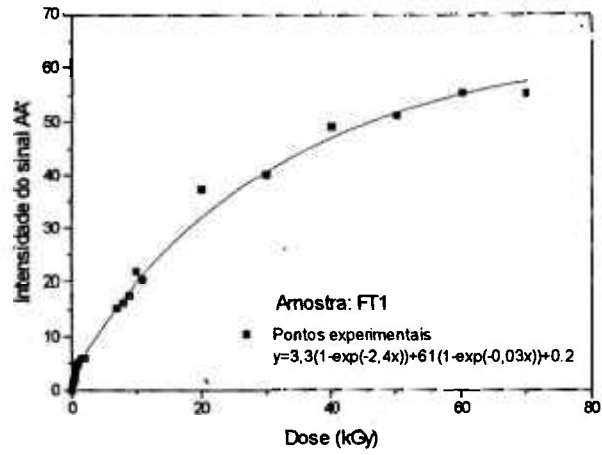


Figura 34 - Crescimento do sinal de RPE com a dose de radiação para três variedades de farinha de trigo, medido 1h após a irradiação, à temperatura ambiente.

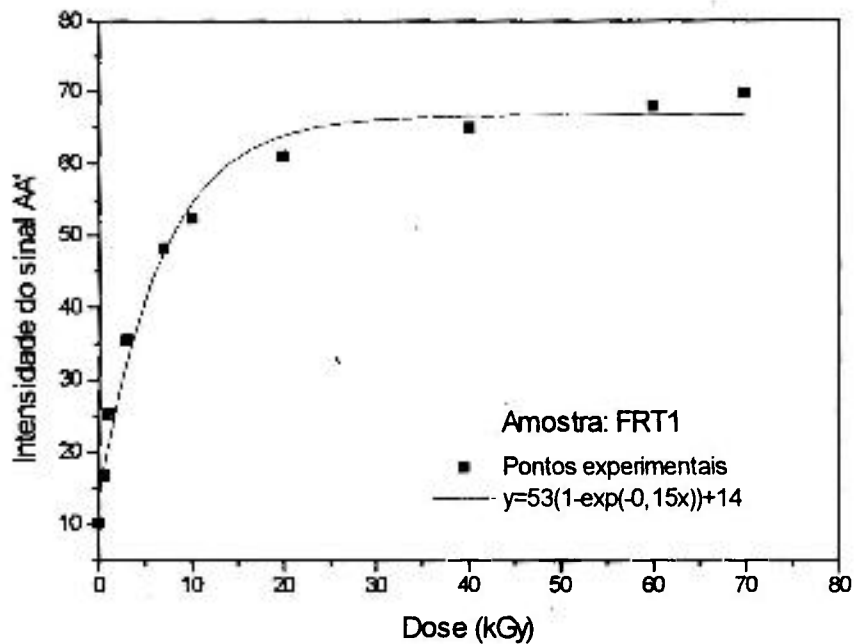


Figura 35 - Crescimento do sinal de RPE em função da dose de radiação, para o farelo de trigo FRT1, medido 1h após a irradiação, à temperatura ambiente.

As curvas do sinal AA' em amostras de grãos de trigo GT1 (Figura 36) apresentam saturação em doses inferiores a das amostras de farinha de trigo pura, como mostra a Figura 37. Esta variação na saturação de AA' pode ser explicada pela maior contribuição do sinal isotrópico, em  $g=2,0048$  na linha AA', em amostras de grãos do que nas de farinha. Este sinal apresenta, em doses mais baixas, uma taxa de crescimento mais alta que os sinais do amido, mas satura em doses menores (Figura 35).

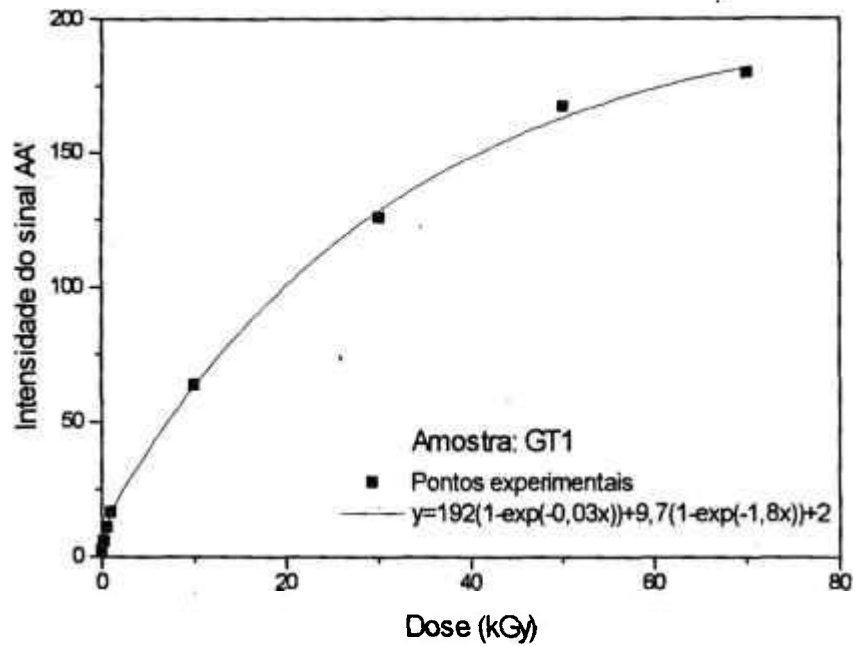


Figura 36 - Crescimento do sinal de RPE em função da dose de radiação, para o grão de trigo GT1, medido 1h após a irradiação, à temperatura ambiente.

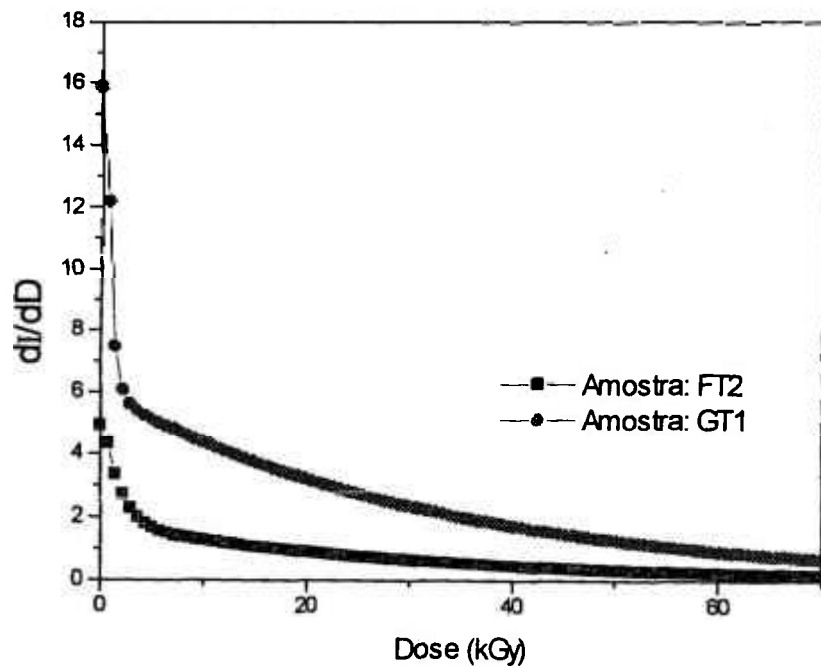


Figura 37 - Taxa de crescimento do sinal de RPE com a dose de radiação, para as amostras de grão de trigo e de farinha de trigo.

Até o limite de doses aceito comercialmente (1kGy), as curvas de crescimento do sinal AA' da farinha de mandioca (FM), do grão de trigo GT1 (Figura 38) e de 3 farinhas de trigo diferentes (Figura 39), foram ajustadas através de uma função linear. Estes resultados sugerem que o sinal pode ser utilizado na identificação de grãos e de farinhas irradiadas comercialmente, já que se mostra sensível nesta faixa de dose, saturando em doses bem mais altas.

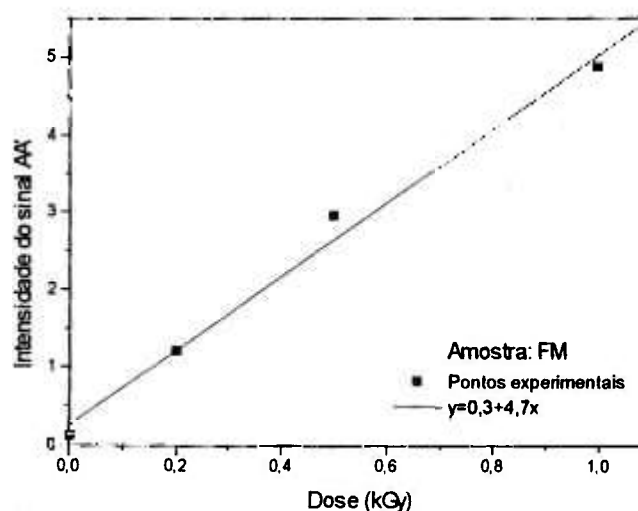
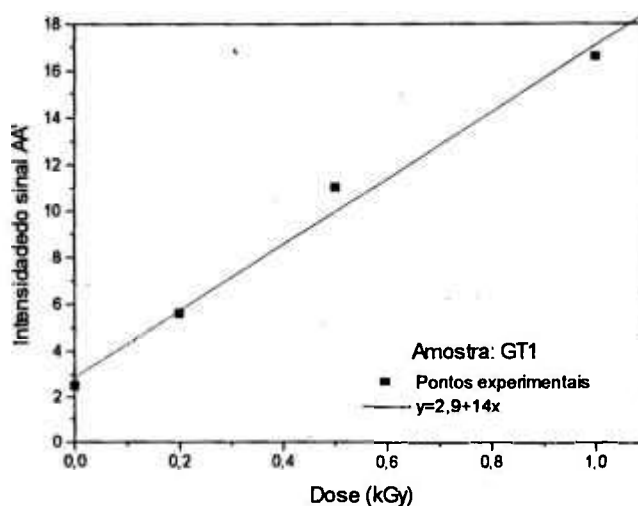


Figura 38 - Crescimento do sinal de RPE com a dose de radiação, até a faixa de 1kGy (limite de doses aceito comercialmente), para amostras de grão de trigo e de farinha de mandioca, medido 1h após a irradiação, à temperatura ambiente.

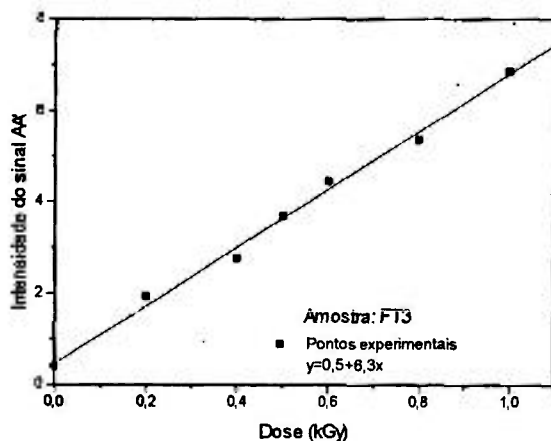
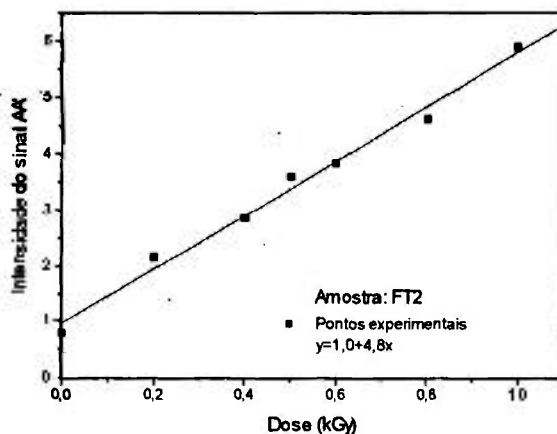
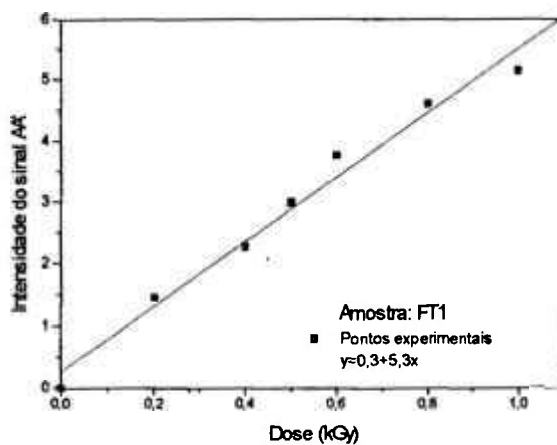


Figura 39 - Crescimento do sinal de RPE com a dose de radiação, até a faixa de 1kGy (limite de doses aceito comercialmente), para 3 variedades de farinha de trigo (teor de umidade 14%), medido 1h após a irradiação, à temperatura ambiente.

O crescimento do sinal AA' com a dose de radiação foi observado em diversas farinhas (mandioca, soja, centeio, milho, trigo e trigo integral), grãos (cevada e trigo), farelo e amido conforme mostrado na Tabela 11.

**Tabela 11**

Intensidade do sinal AA' de farinhas, grãos, farelo e amido, obtidos à temperatura ambiente, 1h após a irradiação, para as doses de 0, 1 e 10kGy.

Amostra / Símbolo	Intensidade do sinal AA'		
	0kGy (SN)	1kGy	10kGy
Farinha de trigo1 - FT1	zero*	5,1	21,8
Farinha de trigo2 - FT2	0,8	5,7	22,0
Farinha de trigo3 - FT3	0,4	6,9	25,0
Far, trigo integral - FTI	3,1	21,6	48,3
Far, de mandioca - FM	2,5	26,9	65,4
Farinha de milho - FMI	1,5	18,5	63,8
Farinha de soja - FS	3,1	54,0	123,0
Farinha de centeio - FC	4,5	26,4	71,2
Grão de trigo1 - GT1	2,5	17,5	88,2
Grão de trigo2 - GT2	3,8	19,2	90,1
Grão de cevada - GC	1,8	18,0	92,5
Farelo de trigo1 - FRT1	10,0	25,0	52,5
Farelo de trigo2 - FRT2	17,0	27,0	55,0
Amido de trigo - AMT	zero*	zero*	5,6

\*sinal pouco intenso

Observa-se que quase todas as amostras não irradiadas apresentam uma linha com o mesmo fator-g do sinal do farelo (Figura 35). Este sinal está ausente no amido e na farinha de trigo FT1 e pouco intenso nas amostras FT2 e FT3. No farelo, o sinal natural (SN) apresenta uma intensidade cerca de 40 vezes maior do que na farinha de trigo. Como foi discutido no Capítulo 4 (Figura 16), o sinal natural é devido, provavelmente, a centros paramagnéticos produzidos pela radiação na celulose (fibra) do farelo. Sua presença nas amostras de farinha pode ser atribuída à existência de traços de farelo, como mostra a Tabela 5. As diferentes intensidades do sinal natural seriam uma indicação das diferentes quantidades de farelo presentes nas diversas farinhas.

### 5.1.1 - Influência do teor de umidade das amostras na produção do sinal de RPE

Amostras de farinha de trigo FT1 com diferentes teores de umidade (0%, 14%, 30%) foram irradiadas com doses entre 0,2 e 10kGy e os espectros foram obtidos 1h após a irradiação (Tabela 12). Pode-se observar que a intensidade do sinal AA' apresenta uma forte dependência com o teor de umidade da amostra. A Figura 40 ilustra esta dependência para três farinhas de trigo FT1, FT2 e FT3 irradiadas com uma dose de 10kGy. Os resultados indicam que a água atua no sentido de eliminar os radicais instáveis criados pela radiação, diminuindo a quantidade de radicais livres remanescentes. A farinha liofilizada (0% de umidade) apresenta um sinal 80 vezes maior que o da farinha úmida (30%) devido, principalmente, ao aumento da intensidade do sinal isotrópico, como foi mostrado no Capítulo 4 (Figura 22).

**Tabela 12**

Intensidade do sinal de RPE em amostras de farinha de trigo FT1, irradiadas com doses entre 0,2 e 10kGy, segundo o teor de umidade. Todos os espectros foram obtidos à temperatura ambiente, 1h após a irradiação.

Dose (kGy)	Teor de umidade (%)		
	0	12	30
0,2	14,6	1,5	-----
0,5	30,3	3,0	-----
1	59,2	5,1	1,9
9	615,0	17,5	-----
10	715,0	21,8	9,0

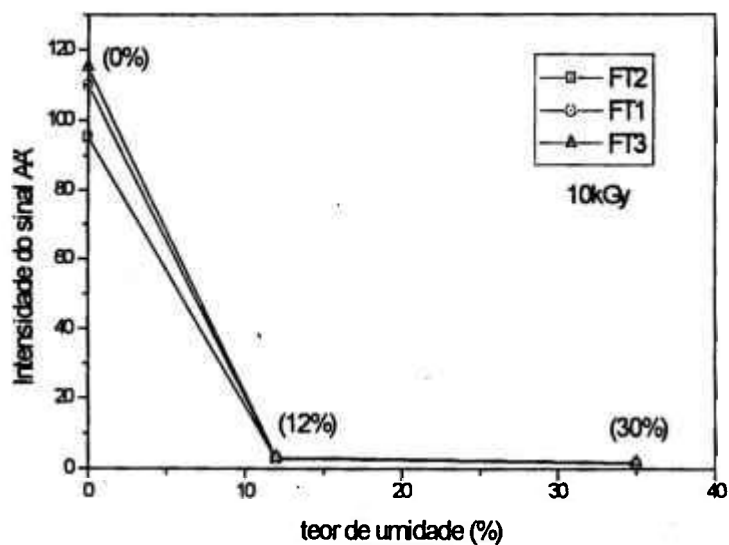


Figura 40 - Influência da umidade na intensidade do sinal de RPE das farinhas de trigo FT1, FT2 e FT3 (10kGy), obtido 1h após a irradiação, à temperatura ambiente.

## 5.2 - Estabilidade das espécies paramagnéticas criadas pela irradiação

Para que um sinal possa ser utilizado como marcador de dose ele deve possuir um tempo de vida comparável ao tempo de estocagem comercial da amostra (alguns meses ou anos). Além disso, o sinal marcador deve ser pouco sensível a variações das condições de estocagem como temperatura e teor de umidade da amostra.

São poucos os trabalhos que investigam o comportamento dos centros paramagnéticos criados pela irradiação em amostras de grãos e de produtos derivados<sup>(39,40,58,63)</sup>. Hayashi et al.<sup>(39)</sup>, estudaram o decaimento dos sinais na região de  $g=2,0048$  em amostras de farinha de trigo e arroz irradiadas, mantidas em ar e à temperatura ambiente. Segundo estes autores, para uma dose de 3kGy, o tempo de vida destes centros é sempre inferior a 4 dias.

Raffi et al.<sup>(40)</sup> mostraram que a cinética de decaimento do sinal de RPE de amidos irradiados é complexa e dependente do teor de umidade das amostras. Estes autores identificaram dois grupos de radicais com cinéticas de decaimento distintas. Para cada grupo, eles associaram 4 regiões com diferentes taxas de decaimento.

Nesta parte do trabalho investiga-se o decaimento do sinal de RPE em amostras de grãos, farinhas, farelo e amido irradiadas, sob diferentes condições de estocagem para diversas amostras. Este estudo tem como objetivo:

- 1) Determinar o tempo de vida do sinal AA' em diferentes grãos e farinhas irradiadas com várias doses comerciais e estocadas sob diversas temperaturas e teores de umidade.
- 2) Avaliar a possibilidade de utilizar centros paramagnéticos na dosimetria de grãos e farinhas irradiadas comercialmente.

### 5.2.1 - O decaimento do sinal de RPE com o tempo de estocagem

Os espectros da farinha de trigo FT1 irradiada com uma dose de 10kGy, obtidos 1h e 30 dias após a irradiação, foram mostrados no Capítulo 4, Figura 15.

As Figuras 41 e 42 mostram, respectivamente, as curvas de decaimento do sinal AA' de três variedades de farinha de trigo (FT1, FT2 e FT3) e de uma variedade de grão de trigo (GT1), irradiados com 1kGy e estocados à temperatura ambiente, sem controle de umidade. O sinal natural (SN) das amostras não

irradiadas também está indicado. Verifica-se que a intensidade do sinal AA' diminui com o tempo de estocagem até atingir o seu valor natural (amostra não irradiada), após 120 horas (farinha de trigo) e 150 horas (grão de trigo) de estocagem, independentemente do tipo de farinha e de grão.

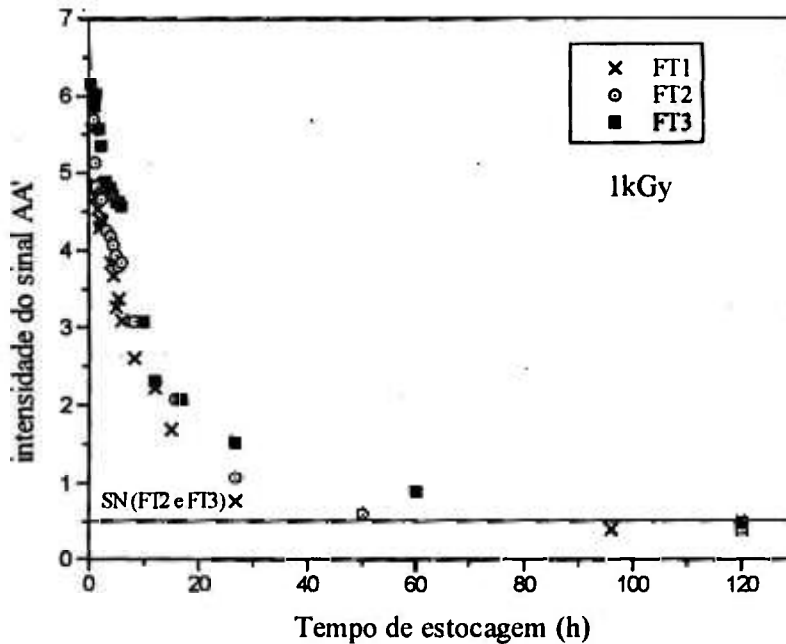


Figura 41 - Decaimento do sinal de RPE com o tempo de estocagem para 3 farinhas de trigo (teor de umidade 14%) irradiadas com uma dose de 1kGy, estocadas à temperatura ambiente.

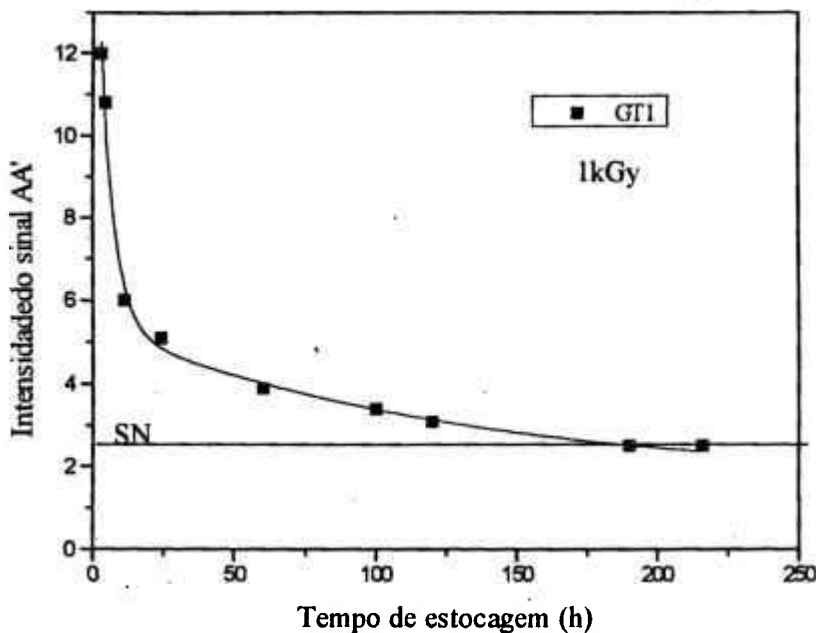


Figura 42 - Decaimento do sinal de RPE com o tempo de estocagem para o grão de trigo (teor de umidade 13%) irradiado com uma dose de 1kGy, estocado à temperatura ambiente.

A Tabela 13 e as Figuras 43-46 apresentam a variação da intensidade do sinal AA' com o tempo de estocagem de farinhas, grãos, farelo e amido, irradiados com 10kGy, e com teores de umidade entre 10 e 13% (Tabela 5).

O decaimento do sinal AA' com o tempo de estocagem foi ajustado por uma função cinética constituída pela soma de duas exponenciais. Estes ajustes reforçam a hipótese de que o sinal AA' é constituído por linhas de mais de uma espécie paramagnética. Nas farinhas e grãos, o tempo de vida do sinal AA' varia de 15 dias para a farinha de mandioca, de soja e para o amido, a 50 dias para o grão de cevada. Pode-se também verificar que o sinal isotrópico apresenta maior estabilidade nas farinhas que no farelo.

**Tabela 13**

Intensidade do sinal de RPE em função do tempo de estocagem para farinhas, grãos, farelo e amido, irradiados com 10kGy, estocados à temperatura ambiente (Símbolos: Tabela 11).

tempo de estocagem	Amostras								
	FT1	FM	FMI	FS	FC	GT1	GC	FRT1	AMT
1h	21,8	65,4	63,8	123,0	71,2	88,2	92,5	52,5	5,6
2h	18,4	----	----	----	----	73,2	84,0	43,5	----
3h	16,7	50,8	61,5	121,0	69,4	----	----	36,2	5,1
4h	16,0	46,1	----	----	----	42,7	47,3	32,5	----
6h	14,4	----	49,2	109,0	54,5	40,6	44,5	27,5	----
12h	13,1	37,8	38,3	78,5	43,6	----	----	18,8	----
1dia	7,9	33,0	21,4	61,3	29,4	29,4	33,4	11,2	1,6
2dias	5,3	----	----	----	12,7	24,1	28,0	10,5	----
5dias	4,3	9,5	10,5	5,9	11,3	7,6	9,9	SN	1,0
8dias	3,3	6,1	8,3	----	8,1	4,1	7,0	SN	0,5
15dias	2,6	4,9	6,3	4,1	----	----	----	SN	0,3
30dias	1,0	SN	2,0	SN	----	3,2	5,1	SN	SN
50dias	SN	SN	SN	SN	5,9	SN	2,0	SN	SN

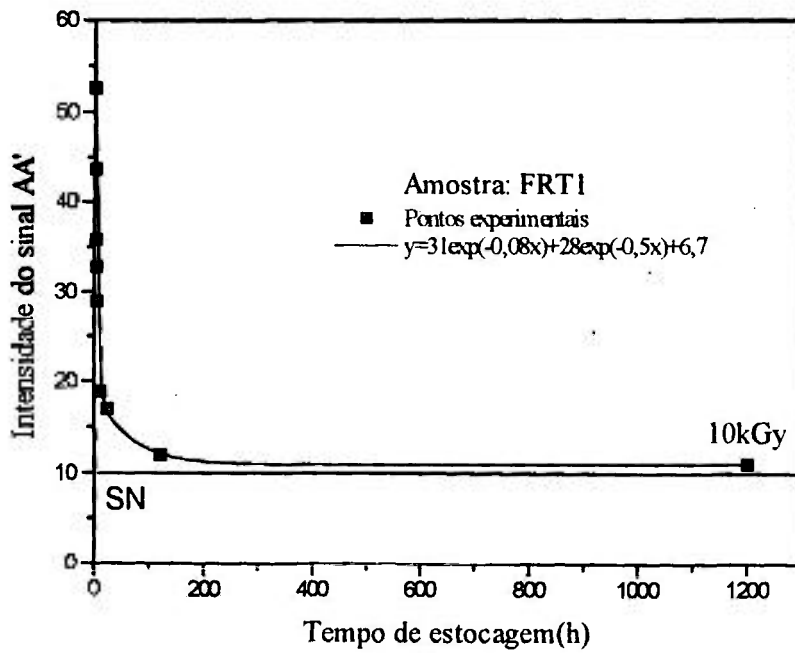
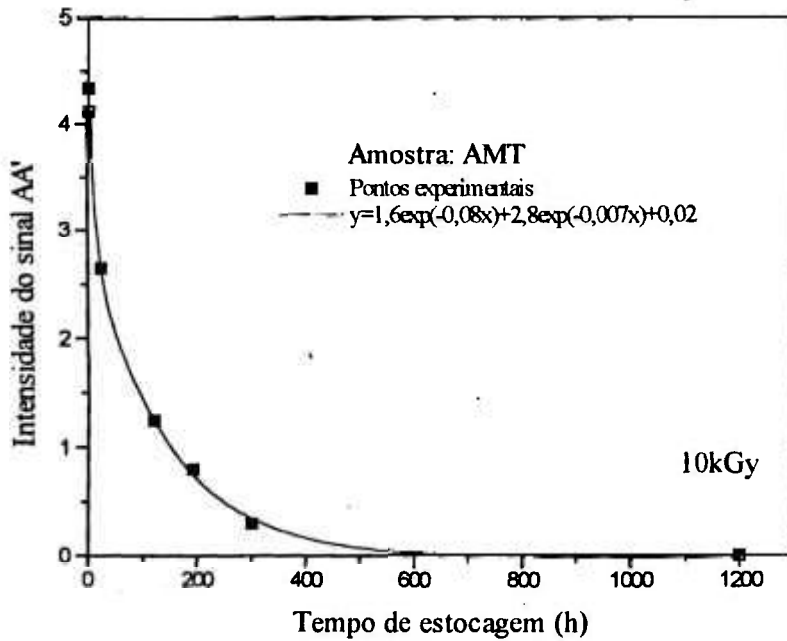


Figura 43 - Decaimento do sinal de RPE com o tempo de estocagem do amido e do farelo de trigo, irradiados com 10kGy, estocados à temperatura ambiente.

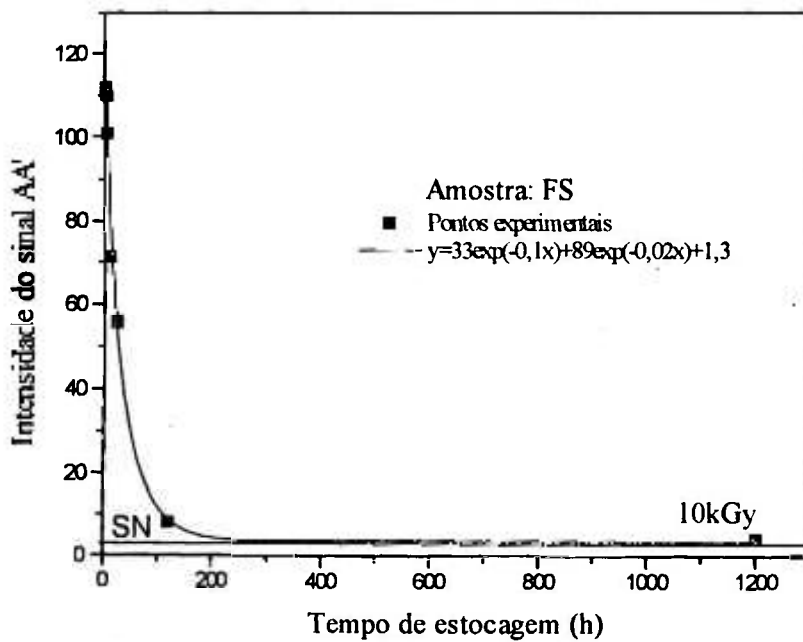
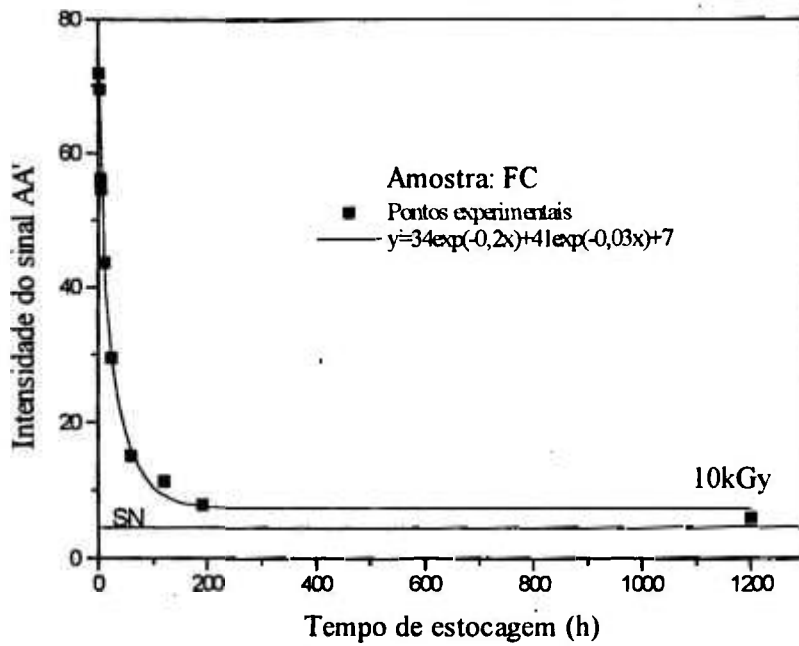


Figura 44 - Decaimento do sinal de RPE com o tempo de estocagem das farinhas de centeio e de soja, irradiadas com 10kGy, estocadas à temperatura ambiente.

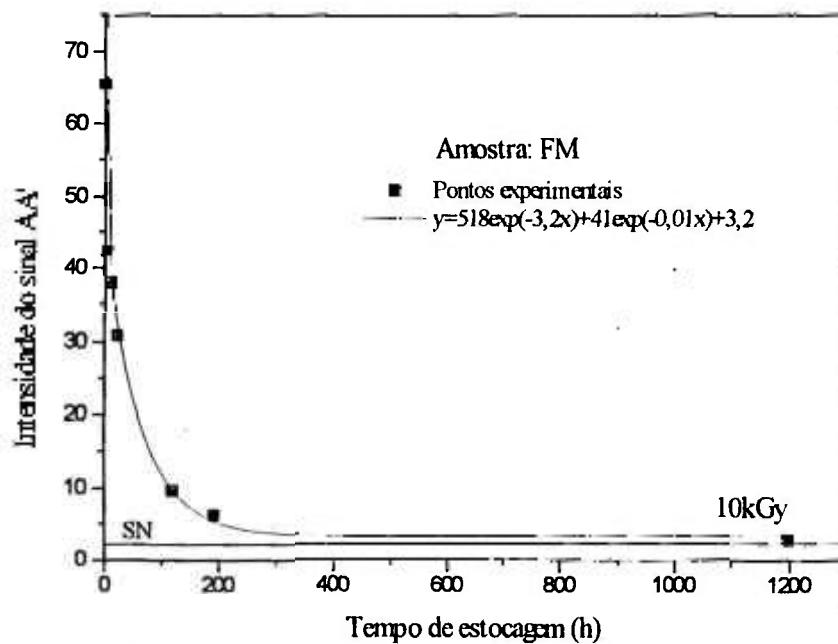
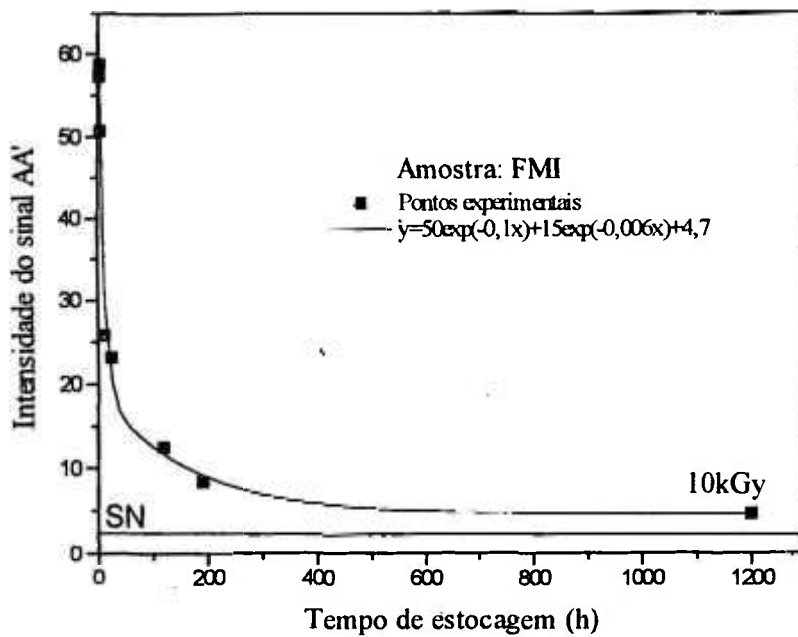


Figura 45 - Decaimento do sinal de RPE com o tempo de estocagem das farinhas de milho e de mandioca, irradiadas com 10kGy, estocadas à temperatura ambiente.

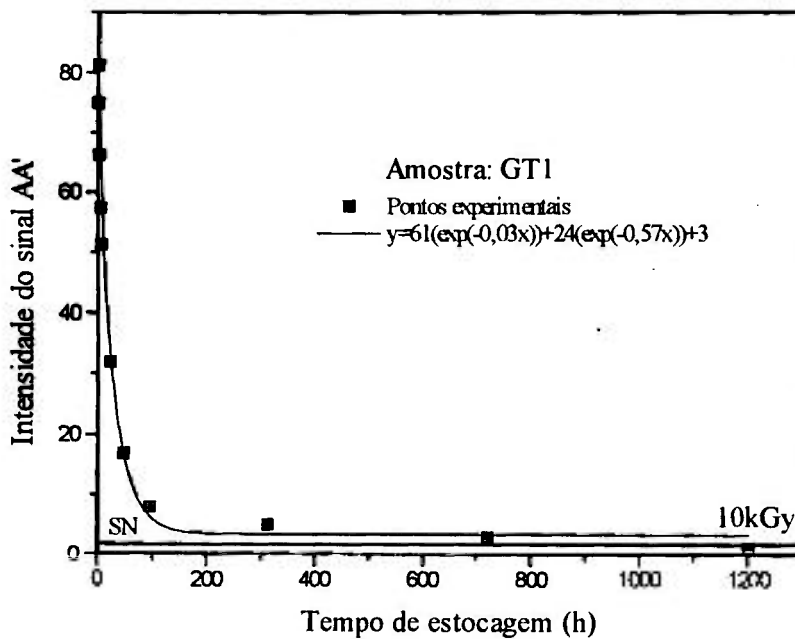
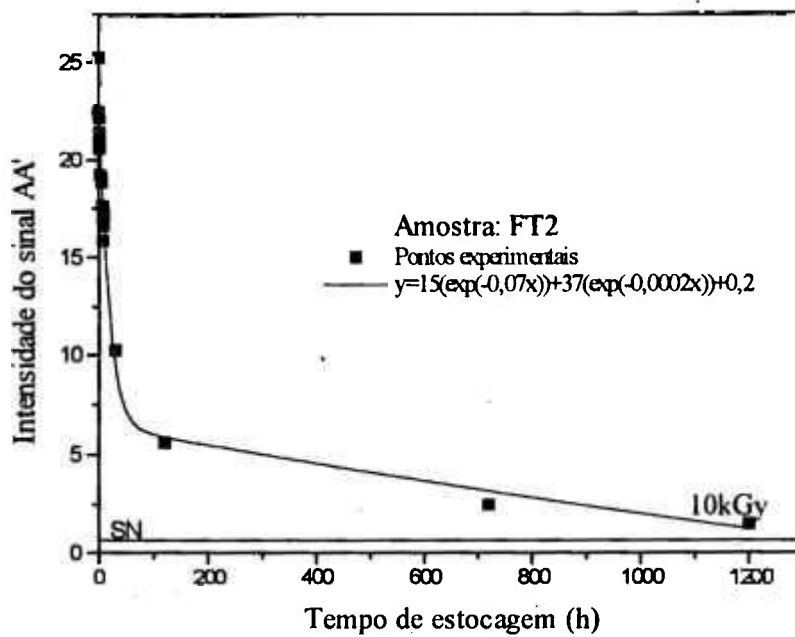


Figura 46 - Decaimento do sinal de RPE com o tempo de estocagem da farinha e do grão de trigo, irradiados com 10kGy, estocados à temperatura ambiente.

### 5.2.2 - Influência da umidade e da temperatura no decaimento do sinal de RPE e a reprodutibilidade do sinal em farinhas

As Tabelas 14 e 15 e a Figura 47 mostram o comportamento do sinal AA' com o tempo de estocagem para as farinhas de trigo, FT1 e FT2, com diferentes teores de umidade. Pode-se observar que o sinal AA' é fortemente influenciado pelo teor de umidade da farinha. A farinha FT1 (sem sinal natural de RPE), irradiada com 10kGy e com umidade de 14%, apresenta um sinal de irradiação após 30 dias de estocagem. A mesma farinha com umidade de 30% mantém o sinal por apenas 2 dias de estocagem. Nas farinhas liofilizadas (FTL1 e FTL2), o sinal de irradiação é observado por 10 meses de estocagem, para a dose de 10kGy, e por 3 meses, para 1kGy (Figura 48), para os dois tipos de farinha.

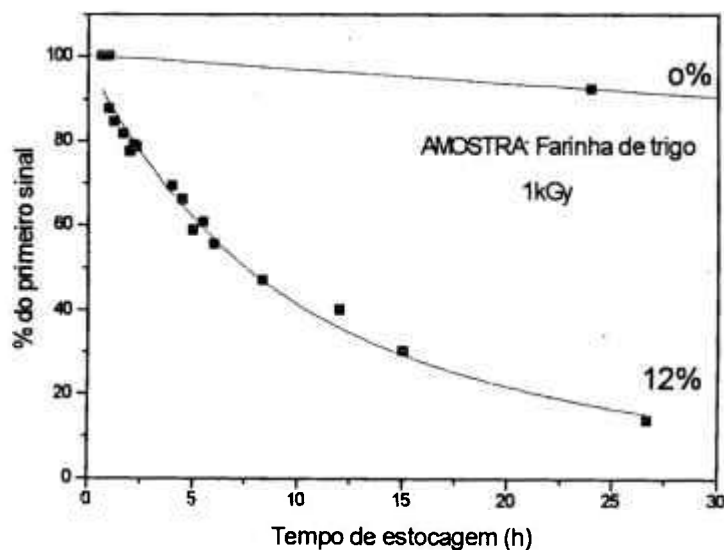


Figura 47 - Influência do teor de umidade no decaimento do sinal de RPE da farinha de trigo FT1, irradiada com 1kGy, estocada à temperatura ambiente.

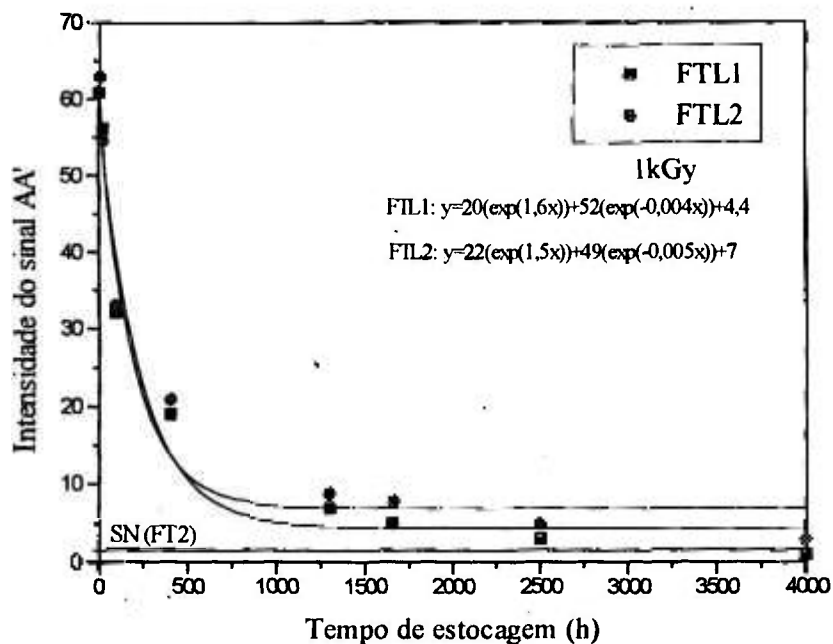


Figura 48 - Decaimento do sinal de RPE das farinhas de trigo liofilizadas (0%), irradiadas com 1kGy, estocadas à temperatura ambiente.

Tabela 14

Intensidade do sinal AA' da farinha de trigo FT1, irradiada com 10kGy, em função do tempo de estocagem, para diferentes teores de umidade

Tempo de estocagem	Umidade		
	0%	14%	30%
1h	715,0	21,8	9,0
1dia	680,0	7,2	3,0
2dias	603,0	5,2	1,2
30dias	157,7	1,0	SN
60dias	117,7	SN	SN
90dias	83,0	SN	SN
180dias	31,5	SN	SN
300dias	10,4	SN	SN

**Tabela 15**

Intensidade do sinal de RPE da farinha de trigo FT2 irradiada com 1kGy, em função do tempo de estocagem, para diferentes teores de umidade.

Tempo de estocagem	Umidade	
	0%	14%
1h	60,8	5,7
1dia	56,1	1,1
4dias	28,5	SN
30dias	10,0	SN
60dias	6,9	SN
90dias	4,5	SN
180dias	2,0	SN

A Figura 49 e a Tabela 16 mostram os resultados do estudo da influência da temperatura de estocagem no decaimento do sinal AA', no grão de trigo GT1, irradiado com 10kGy. Na amostra congelada (-20°C), o sinal apresenta estabilidade semelhante àquela encontrada nas amostras liofilizadas. A taxa de decaimento do sinal aumenta fortemente com o acréscimo da temperatura de estocagem.

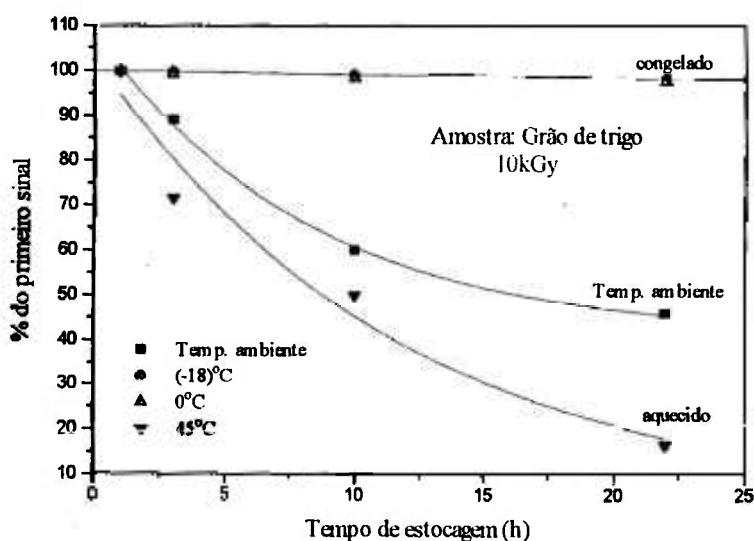


Figura 49 - Decaimento do sinal de RPE do grão de trigo GT1, irradiado com 10kGy, teor de umidade de 13%, para diferentes temperaturas de estocagem.

**Tabela 16**

Intensidade do sinal de RPE da grão de trigo GT1, irradiado com 10kGy, em função do tempo de estocagem, para diferentes temperaturas de estocagem.

Tempo de estocagem	Temperatura		
	0°C	Temp. ambiente*	40°C
1h	21,8	21,8	21,8
2h	21,5	18,4	13,9
10h	21,0	10,1	2,6
1dia	20,1	7,9	SN
30dias	17,9	2,5	SN
90dias	13,0	SN	SN
180dias	5,6	SN	SN

\* A temperatura ambiente variou de 22 a 27°C durante o período de estocagem das amostras

Os resultados acima mostram que a reprodutibilidade do sinal de RPE em farinhas e grãos de espécies e procedências diferentes depende da quantidade de farelo misturado à farinha ou do grão, do teor de umidade e do tratamento térmico a que a amostra foi submetida, após a irradiação. Apesar disto, pode-se verificar, pela Tabela 11, que as intensidades do sinal AA', obtidas 1h após a irradiação, quase não variam. Para as farinhas de trigo, foi obtido um desvio relativo no valor médio, da ordem de 17%, para o farelo de 4% e para os grãos de trigo de 5%, irradiados com a mesma dose (1kGy). Este resultado também foi verificado nas amostras de farinhas secas (FTL1, FTL2, Figura 44). Entre 3 alíquotas de farinha de trigo de um mesmo lote, o desvio relativo entre os sinais medidos é de cerca de 18% para as farinhas de trigo e de 20% para os grãos.

O decaimento do sinal AA' em função do tempo de estocagem para as amostras de farinhas de trigo diferentes (FT1, FT2 e FT3), irradiadas com doses de 1 e 7kGy, é mostrado na Figura 50. Observa-se que os três tipos de amostras apresentam o mesmo padrão de decaimento com o tempo de estocagem.

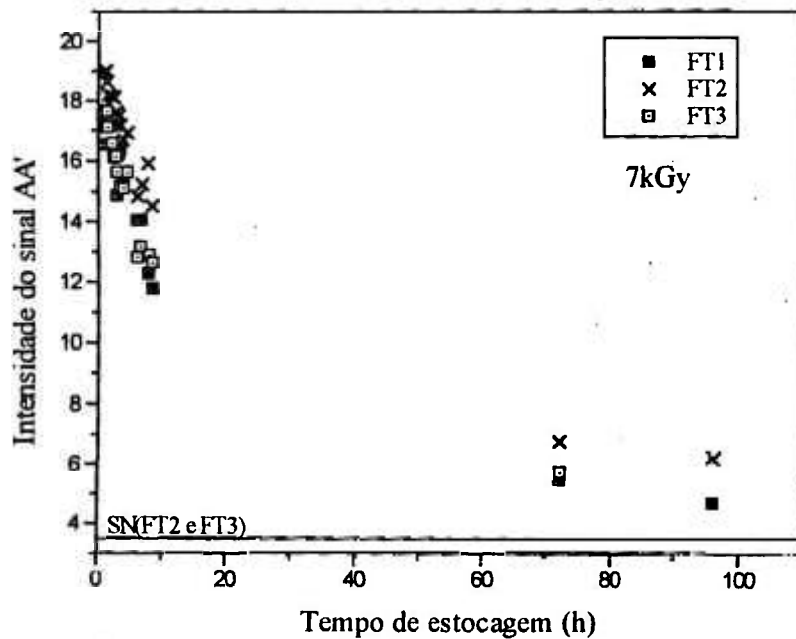
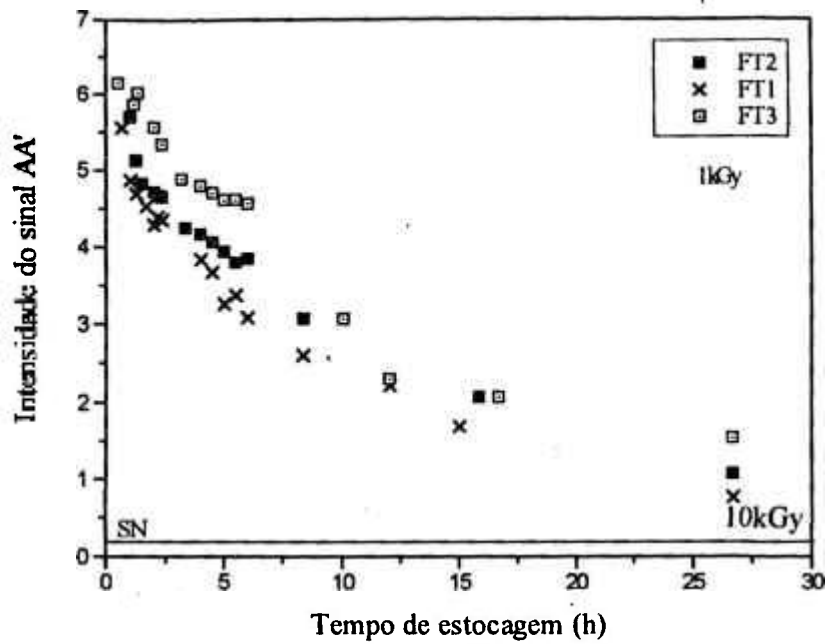


Figura 50 - Reprodutibilidade do sinal de RPE para as farinhas de trigo FT1, FT2 e FT3, irradiadas com doses de 1 e 7kGy, estocadas à temperatura ambiente.

### 5.2.3 - Influência da dose de radiação no decaimento do sinal de RPE

O decaimento do sinal AA' foi verificado em amostras de farinha de trigo (FT1) irradiadas com 0,2, 0,5, 1, 7 e 10kGy, com a mesma taxa de dose (Tabela 17). Observa-se que a taxa de decaimento do sinal AA' varia com a dose de radiação (Figuras 51 e 52), para valores superiores a 1kGy e até 10 horas após a irradiação (FT1), indicando que este sinal é composto por linhas pertencentes a mais de uma espécie paramagnética com diferentes curvas de saturação com a dose de radiação e diferentes velocidades de decaimento.

**Tabela 17**

Intensidade do sinal AA' para a farinha de trigo FT1 (teor de umidade 14%), em função do tempo de estocagem e da dose de radiação.

Tempo de estocagem	1kGy	7kGy	10kGy
1h	5,1	19,0	21,8
2h	4,7	18,1	21,5
3h	4,2	17,5	20,8
4h	4,1	16,9	19,0
5h	3,9	-----	18,8
6h	3,8	14,8	17,7
8h	3,0	13,8	15,8
12h	2,3	-----	-----
16h	2,1	-----	-----
1dia	1,1	8,1	13,8
3dias	0,9	6,8	10,3
4dias	SN	6,2	-----
5dias	SN	5,5	10,2
30dias	SN	1,5	2,5
40dias	SN	SN	1,2
50dias	SN	SN	SN

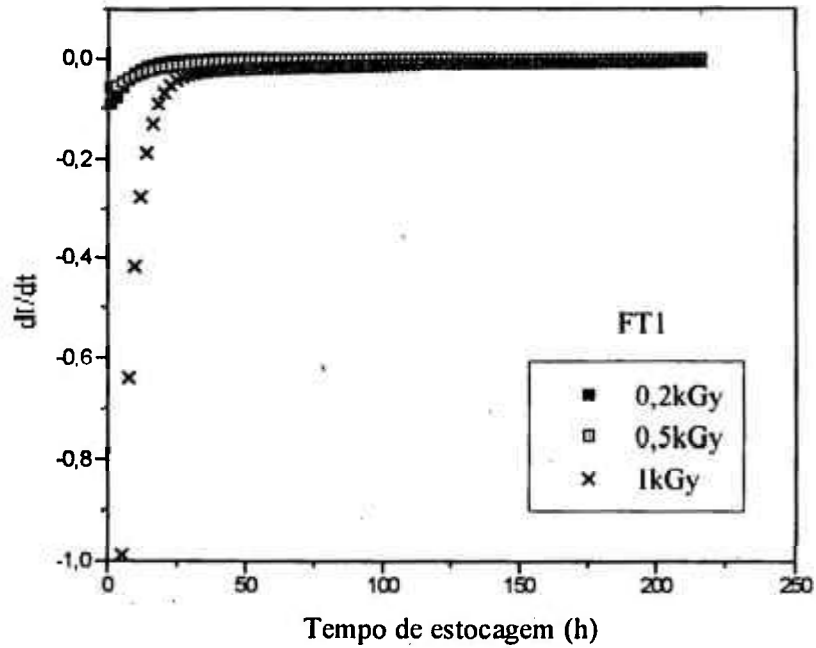


Figura 51 -Taxa de decaimento do sinal de RPE em função do tempo de estocagem da farinha de trigo FT1 irradiada com doses de 0,2, 0,5 e 1kGy.

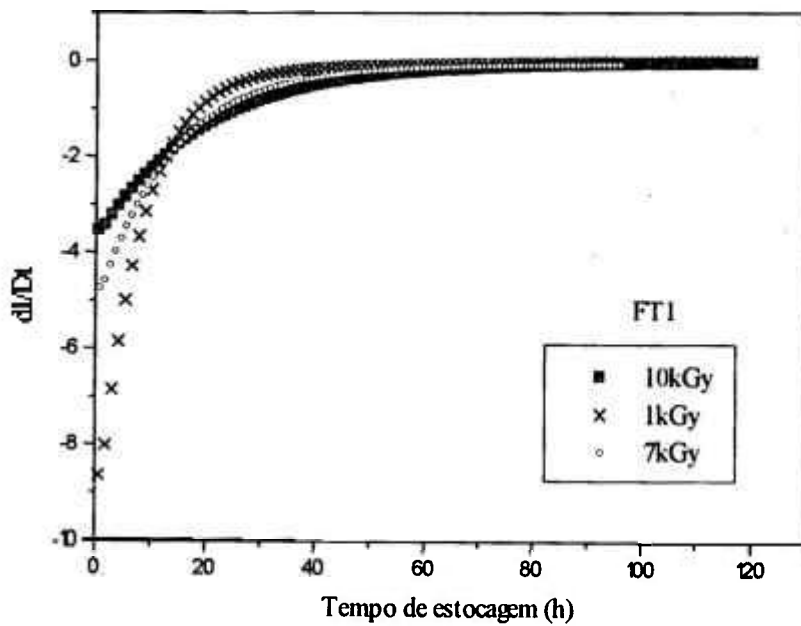


Figura 52 -Taxa de decaimento do sinal de RPE em função do tempo de estocagem da farinha de trigo FT1 irradiada com doses de 1,7 e 10kGy.

#### 5.2.4 - Influência da taxa de dose no sinal de RPE de farinhas irradiadas.

Nas curvas de decaimento do sinal AA', nenhuma consideração foi realizada com respeito ao decaimento dos radicais durante a irradiação das amostras. Como os radicais produzidos pela radiação possuem um tempo de vida muito curto, este fator deve ser considerado, se os tempos de irradiação forem muito longos. Nos irradiadores comerciais, uma alta taxa de dose é empregada, o que torna o tempo de irradiação muito pequeno em relação ao tempo de vida dos radicais. Neste trabalho, uma avaliação da intensidade absoluta dos radicais produzidos não é primordial. Além disso, todas as amostras foram aqui irradiadas, praticamente, com uma mesma taxa de dose.

A influência da taxa de dose na intensidade do sinal de RPE obtido 1h após a irradiação, para a farinha de trigo, pode ser ilustrada na Figura 53. É observado que a intensidade do sinal aumenta com o aumento da taxa de dose, indicando que uma fração dos radicais produzidos pela radiação se recombina durante o tempo de irradiação, para as três amostras analisadas.

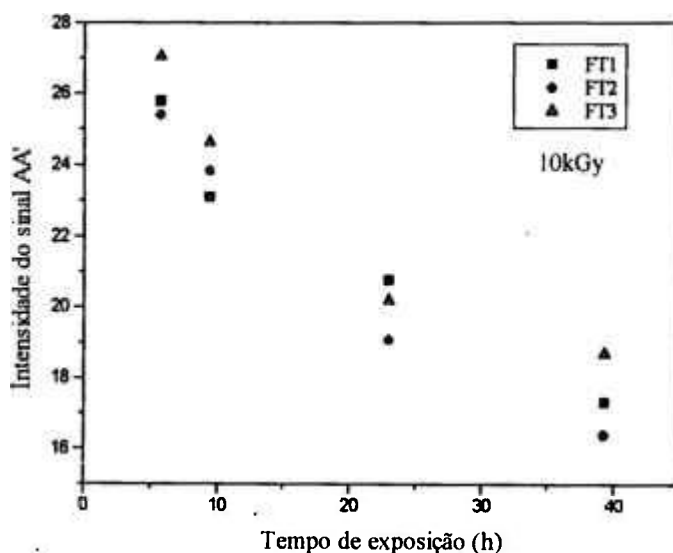


Figura 53 - Intensidade do sinal de RPE das farinhas de trigo FT1, FT2 e FT3, obtido 1h após a irradiação (10kGy), para diferentes tempos de exposição.

### 5.3 - Espectros e curvas de decaimento de produtos que contêm amido

A partir da análise dos espectros de farinhas, grãos e de componentes isolados (amido e farelo), realizada no Capítulo 4, foi mostrado que a irradiação gama induz, nestes alimentos, centros paramagnéticos, que têm origem no amido e na celulose da casca. Assim, é esperado que os produtos alimentares irradiados, que contêm o amido, apresentem também espectros de RPE desta substância.

Produtos alimentares cujo ingrediente principal é o amido, tais como macarrão, pão torrado, purê de batata desidratado e sopa de legumes, foram irradiados com doses de 1 e 10kGy. Na Figura 54, são mostrados os espectros desses alimentos para a dose de 1kGy. Pode-se observar que os sinais obtidos são semelhantes aos das amostras de grãos e de farinhas irradiadas. O purê de batata desidratado apresenta um espectro similar ao das farinhas de soja, mandioca e centeio e o da farinha de trigo liofilizada e irradiada com 1kGy, onde o sinal em  $g=2,0048$  aparece com grande intensidade.

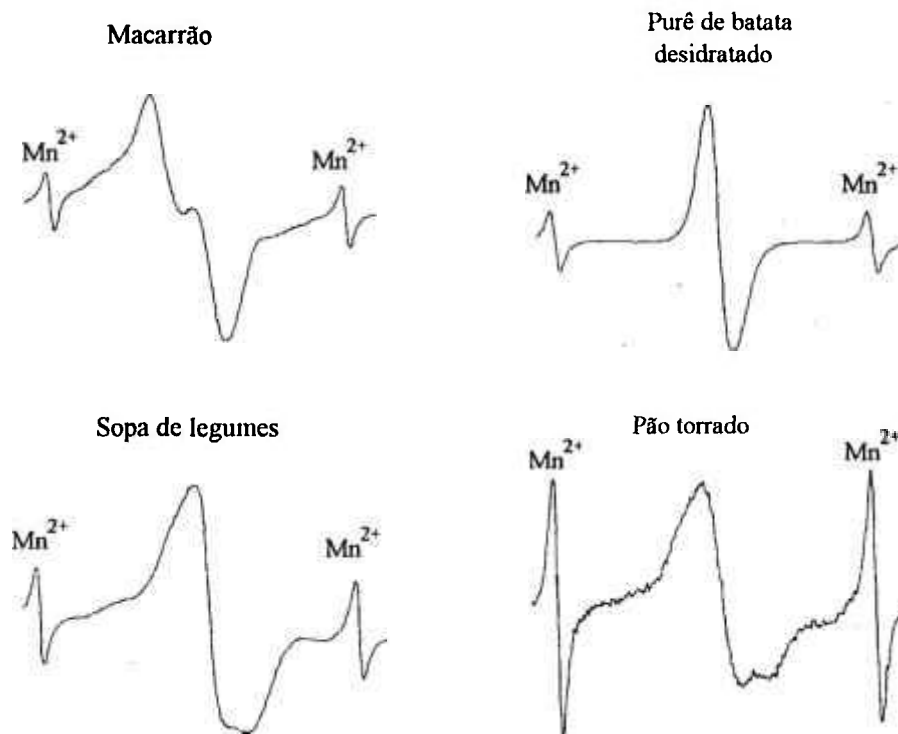


Figura 54 - Espectros de RPE (banda-X), de amostras de produtos alimentares que contêm amido (1kGy), obtidos 1h após a irradiação, à temperatura ambiente.

A sopa de legumes em pó e o pão torrado apresentam espectros similares ao da farinha de trigo com baixo teor de umidade. Ao contrário do espectro do purê de batata, os sinais do amido são observados nos espectros.

O macarrão apresenta o sinal do amido mais definido, dentre os produtos estudados. O sinal da celulose não é observado.

A Figura 55 mostra o comportamento do sinal AA' no macarrão e do sinal em  $g=2,0048$  no purê de batata desidratado, com o tempo de estocagem, para a dose de 1kGy. O sinal em  $g=2,0048$  e AA' no purê de batata desidratado e na sopa de legumes irradiados com 1kGy possuem um tempo de vida de 6 meses e de 4 meses, respectivamente. Os sinais dos outros produtos alimentícios se mostraram tão instáveis quanto àqueles das farinhas mais úmidas. O alto teor de umidade (Tabela 5) do macarrão pode explicar esta instabilidade.

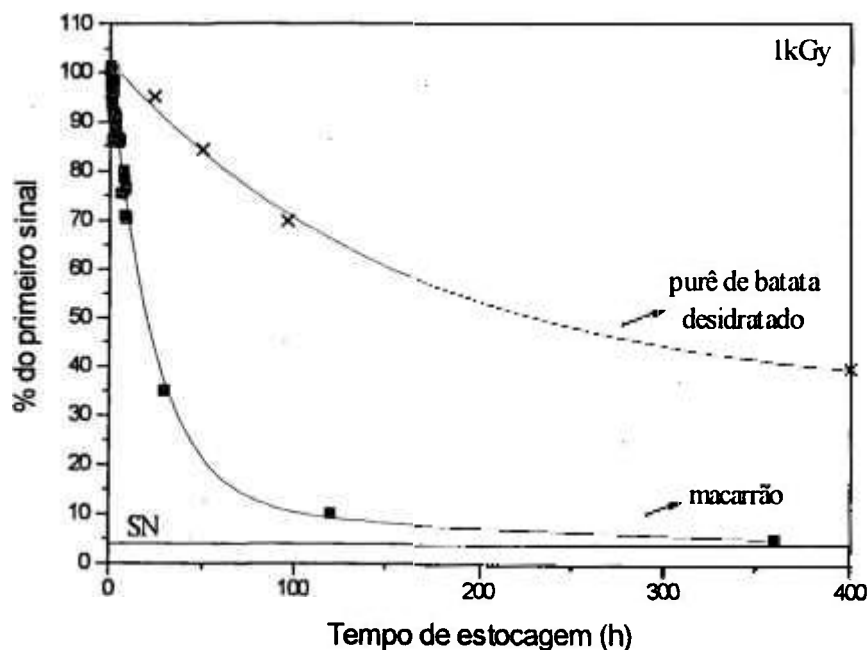


Figura 55 - Decaimento do sinal de RPE com o tempo de estocagem para amostras de macarrão e de purê de batata desidratado, irradiadas com 1kGy, estocadas à temperatura ambiente.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudado o espectro de RPE de radicais paramagnéticos criados pela radiação gama de uma fonte de  $^{60}\text{Co}$  em grãos, partes isoladas de grãos e em farináceos. Foi mostrado que os radicais paramagnéticos criados pela radiação gama têm origem no amido e na celulose presente na casca (farelo) de todos os grãos. As diferenças encontradas entre os espectros de grãos e de farinhas e mesmo entre os das próprias farinhas foram atribuídas a diferentes conteúdos de casca, amido e teor de umidade das amostras. O espectro obtido na farinha de trigo irradiada se mostrou semelhante ao do amido irradiado.

Foi verificado que o modelo de Henderson e Rudin simula o espectro experimental da farinha de trigo irradiada em banda-X, mas não consegue reproduzir o espectro experimental obtido em banda-Q. Com base no modelo de Henderson e Rudin e nos resultados experimentais, obtidos em frequências de 9,5 e 34,5GHz, foi realizada uma simulação computacional que conseguiu reproduzir, ao mesmo tempo, os espectros experimentais da farinha de trigo, obtidos em bandas-X e Q. A simulação foi realizada através da superposição de 4 espécies paramagnéticas, com fatores-g próximos ao do elétron livre: 1 dubleto hiperfino (17,5), 2 tripletos hiperfinos (28,7G) e (18,9G), e um singleto sem interação hiperfina.

Foi verificado que os resultados de formação, crescimento e decaimento do sinal de RPE dependem criticamente das condições de armazenamento e do grau de umidade das amostras. Para todas as amostras, foi obtido um aumento de sinal de RPE com a dose de irradiação, ocorrendo uma saturação para doses altas (15kGy para o farelo de trigo e acima de 50kGy para as outras amostras). Até 1kGy, o crescimento do sinal de RPE apresentou um comportamento linear com a dose.

No limite de doses aceito comercialmente (até 1kGy), para amostras mantidas em condições normais de processamento e estocagem (temperatura ambiente, teor de umidade em torno de 10-14%), o sinal de RPE pode ser detectado por no máximo 120h (5dias). O sinal produzido, 1h após a irradiação, chega a ser no mínimo 2 vezes maior que o sinal natural (da amostra não irradiada), para o farelo, e no máximo de 18 vezes (para a farinha de soja). Para farinhas secas (liofilizadas) a intensidade do sinal de RPE, medido 1h após a irradiação, é cerca de 100 vezes

maior do que para a farinha mais úmida (14%), para todas as doses aplicadas. A durabilidade destes sinais (e para os sinais das amostras congeladas), para a dose de 1kGy, foi estimada em torno de 6 meses.

A partir dos resultados, é possível concluir que a RPE pode ser aplicada na identificação e na dosimetria de produtos alimentares irradiados que contêm amido e que são comercializados desidratados ou congelados. São exemplos destes produtos o purê de batata desidratado e a sopa de legumes desidratada, cujos espectros se mostraram semelhantes aos das farinhas mais secas, com um sinal de durabilidade estimado em torno de 4 a 6 meses.

## CAPÍTULO 7

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BLECHER, B. Safra 94 joga no lixo US\$ 2,75 bilhões. *Folha de S. Paulo*, São Paulo, 24 maio 1994. p.6-1.
- [2] GÓES, J.S. Agricultura e população. *O Estado de São Paulo*, São Paulo, 6 out. 1993. p.2.
- [3] PUZZI, D. *Abastecimento e armazenagem de grãos*. 1.ed. Campinas, Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, 1986. Cap.12, p.191-224: Microflora dos grãos armazenados.
- [4] PUZZI, D. *Abastecimento e armazenagem de grãos*. 1.ed. Campinas, Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, 1986. Cap.13, p.225-264: Os insetos que atacam os grãos armazenados.
- [5] POMERANZ, Y. *Modern Cereal Science and Technology*. 1.ed. VCH Publishers, Inc., 1987. Cap.6, p.62-70: Storage.
- [6] CHEFTEL, J.; CHEFTEL, H. *Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos*. 1.ed. España, Acribia, 1967. v.1, Cap.2, p.99-130: Granos vegetales.
- [7] MYASNIKOVA, A.V., et al. *Handbook of Food Products - Grain and Its Products*. 1.ed. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations Ltd., 1969. Cap.17, p.145-163: Grain carbohidrates.
- [8] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Trade promotion of irradiated food. Vienna, october, 1986. (IAEA-TECDOC-391).
- [9] URBAIN, M.W. *Food Irradiation*. 1.ed. Orlando, Florida, Academic Press Inc., 1986. Cap.5, p.118-123: General effects of Ionizing Radiation on Foods.
- [10] VIEIRA, N.F. Encarando preconceitos. *Alimentos e tecnologia*, n.20, ano 3, p.32-34, 1988.
- [11] EVANGELISTA, J. *Alimentos - um estudo abrangente*. 1.ed. São Paulo, Atheneu, 1992. Cap. 6, p.135-169: Alimentos irradiados.
- [12] ROSSI, A.M. ; JESUS, E.F.O. A radiação que conserva. *Ciência Hoje*, v.17, n.100, p.24-29, 1994.
- [13] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Training manual on food irradiation technology and techniques. 2.ed. Vienna, 1982. (Technical Reports Series nº 114).
- [14] PAISAN, L.; URBAIN, W. *Certain Utilization Aspects of Food Irradiation*. In: JOSEPHSON, E.S.; PETERSON, M. S. *Preservation of Food by Ionizing Radiation*. 1.ed. Florida, CRC Press, Inc., 1983. v.1, Cap.3, p.65-76.

- [15] TILTON, E.W.; BURDITT, A.K. *Insects disinfection of grain and fruit*. In: JOSEPHSON, E.S.; PETERSON, M. S. *Preservation of Food by Ionizing Radiation*. 1.ed. Florida, CRC Press, Inc., 1983. v.3, Cap.7, p.215-226.
- [16] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Manual of food irradiation dosimetry*. 1.ed. Vienna, 1977. (Technical Reports Series n<sup>o</sup> 178).
- [17] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Wholesomeness of irradiated foods*. 1.ed. Vienna, 1981. (Technical Reports Series n<sup>o</sup> 659).
- [18] DAVID, K. *Prospects for food irradiation*. *Chem. Ind.*, v.5, p.128-30, 1990.
- [19] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Analytical detection methods for irradiated foods. A review of the current literature*. Vienna, 1991. (IAEA-TECDOC-587).
- [20] POMERANZ, Y. *Modern Cereal Science and Technology*. 1.ed. VCH Publishers, Inc., 1987. Cap.3, p.25-28: Physical Properties and Structure.
- [21] KOVÁCS, E.; et al. *Disinfection of wheat germ and bran by irradiation and marketing*. 1.ed. Vienna, 1985. (IAEA-SM-271/103P), p.165-166.
- [22] TAUB, I.A. *Free Radical Reactions in Food*. *J. Chem. Ed.*, v.61, n.4, p.313-324, 1984.
- [23] BÖGL, K.W. *Identification of Irradiated Foods - Methods, Development and Concepts*. *Appl. Radiat. Isot.*, vol.40, n.10-12, p.1203-1210, 1989.
- [24] GOING, T. ; FARRAR IV, H. *Commercial Application of Food Irradiation in Brazil: An FAO/IAEA Mission Report*, 1994.
- [25] CIACCO, C.F. *Trigo - Considerações sobre enriquecimento*. *Alimentos e Tecnologia*. n.9, p.28-32, 1986.
- [26] BELITZ, H.D.; GROSCH, W. *Food Chemistry*. Heidelberg, Springer Verlag, 1987. 2.ed. Cap.15, p.501-526: Cereal and Cereal Products.
- [27] BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. *Introdução à química dos alimentos*. 1.ed. Campinas, Varela, 1989. Cap.1, p.1-84: Carboidratos.
- [28] SAINT-LEBE, L., et al. *Influence d'une irradiation gamma sur la salubrite et es les proprietes technologiques de l'amidon de mais*. Vienna, 1974. (IAEA-PL-561/3), p.51-60.
- [29] DEL MASTRO, N.L. *Noções de Química da radiação em sistemas biológicos*. Publicação IPEN 276. São Paulo, 1989. (ISSN 0101-3084).
- [30] DIEHL, J.F. *Radiolytic Effects in Foods*. In: JOSEPHSON, E.S.; PETERSON, M. S. *Preservation of Food by Ionizing Radiation*. 1.ed. Florida, CRC Press, Inc., 1983. v.1, Cap.10, p.279-346.
- [31] SCHERZ, H. *Some theoretical considerations on the chemical mechanism of the radiation-induced depolymerization of high molecular carbohydrates*. Vienna, 1974. (IAEA-PL-561/2), p.39-50.

- [32] RAFFI, J.J. ; SAINT-LEBE, L. Radiolyse de L'amidon. s.l.,1974. (IAEA-SM-221/12), p.517-527.
- [33] RAFFI, J.J. Radiochimie et Radiodepolymerisation des Polysaccharides. In: Proceedings of the International Congress, Paris, 1980. p.35-41.
- [34] LEE, C.C. The baking quality and maltose value of flour irradiated with  $^{60}\text{Co}$  Gamma-rays. *Cereal Chem.*, v.37, p.78-80, 1960.
- [35] LEE, C.C. Electron Paramagnetic Resonance and baking studies on gamma-irradiated flour. *Cereal Chem.*, v.39, p.147-155, 1962.
- [36] EHRENBERG, L. et al. The influence of water content on the action of ionizing radiation on starch. *Acta Chem. Scand.*, v.11, p.950, 1957.
- [37] RAFFI, J.J. et al. Study of  $\gamma$ -Irradiated Starches Derived from Different Foodstuffs: A Way for Extrapolating Wholesomeness Data. *J. Agric. Food Chem.*, v.29, p.1227-1232, 1981.
- [38] HENDERSON, A.M.; RUDIN, A. ESR Study of the Effects of Water, Methanol, and Ethanol on Gamma-Irradiation of Starch. *J. Polym. Sci.*, v.19, p.1721-1732, 1981.
- [39] HAYASHI, T. et al. Formation and Disappearance of the Radiation-induced Radicals in Foods. II. Rice and Wheat. *Food-Irradiation-[Shokuhin-Shosha]*, v.8, n.1, p.95-99, 1973.
- [40] RAFFI, J.J.; AGNEL, J.L. Influence of the Physical Structure of Irradiated Starches on Their Electron Spin Resonance Spectra Kinetics. *J. Phys. Chem.*, v.87, p.2369-2373, 1982.
- [41] McLAUGHLIN, W.L. et al. *Dosimetry*. In: JOSEPHSON, E.S.; PETERSON, M. S. *Preservation of Food by Ionizing Radiation*. 1.ed. Florida, CRC Press, Inc., 1983. v.1, Cap.8, p.189-237.
- [42] SEVILLA, D.M. Electron Spin Resonance of Radiation Produced Free Radicals. *J. Chem. Educ.*, v.52, n.2, p.106-110, 1981.
- [43] DOOD, N.J.F. et al. The ESR Detection of Irradiated Food. *Appl. Radiat. Isot.*, v.40, n.10-12, p.1211-1214, 1989.
- [44] SLICHTER, C.P. *Principles of Magnetic Resonance*. 3.ed. Berlim, Springer-Verlag, 1990. Cap.1, p.1-4: Elements of Resonance.
- [45] CARRINGTON, A.; McLACHLAN, A.D. *Introduction to Magnetic Resonance - with applications to chemistry and chemical physics*. 1.ed. Tokyo, Harper & Row, 1967. Cap.1, p. 1-12: Principles of Magnetic Resonance.
- [46] WERTZ, J.E.; BOLTON, J.R. *Electron Spin Resonance - Elementary Theory and Practical Applications*. 1.ed. New York, McGraw-Hill Company, 1972. Cap. 2, p.21-36: Basic Instrumentation of Electron Spin Resonance.
- [47] McMILLAN, J.A. *Paramagnetismo Eletrônico*. Washington, 1975. 115p. Monografía - Departamento de Asuntos Científicos de la Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos

- [48] IKEYA, M. Dating and radiation dosimetry with electron spin resonance. *Magnet. Res. Rev.*, v.13, p.91-134, 1988.
- [49] HILLMAN, G.C. et al. The Use of Electron Spin Resonance Spectroscopy to Determine the Thermal Histories of Cereal Grains. *J. Arch. Sci.*, v.12, p.49-58, 1985.
- [50] MASCARENHAS, S. et al. Electron Spin Resonance Dating of Human Bones From Brazilian Shell-Mounds (Sambaquis). *Am. J. Phys. Ant.*, v.59, p.413-417, 1982.
- [51] IKEYA, M. et al. Quality Assessment of Coffe Beans with ESR and Gamma-ray Irradiation. *Apl. Radiat. Isot.*, v.40, n.10-12, p.1219-1222, 1989.
- [52] IKEYA, M. *New applications of electron spin resonance - Dating, Dosimetry and Microscopy*. 1.ed. Singapore, World Scientific, 1993. Cap.3, p.67-104: ESR Dating and Dosimetry - Principles and Procedures.
- [53] SCHRAMM, D.U.S. *Defeitos paramagnéticos produzidos pela irradiação  $\gamma$  e elétrons em aragonitas naturais: contribuição à dosimetria e à datação por ressonância paramagnética eletrônica (RPE)*. Rio de Janeiro, 1994. 146p. Dissertação (Mestrado) - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.
- [54] CATTANI, M.M. et al. Avaliação da qualidade de farinhas de trigo irradiadas. /A ser apresentado no III Encontro de Aplicações Nucleares, Rio de Janeiro, 1995 - Resumo/
- [55] ÇAKIR, S. et al. Electron Spin Resonance of free radicals produced by ultraviolet photolysis in some vegetables and their juices. *Spectr. Letters*, v.24, n.9, p.1163-1172, 1992.
- [56] ÇAKIR, S. et al. Electron Spin Resonance of free radicals in some legumes, cereals and their aqueous solutions under photolysis. *Radiat. Phys. Chem.*, v.38, n.1, p.17-21, 1991.
- [57] RAFFI, J.; AGNEL, J. Electron spin resonance identification of irradiated fruits. *Radiat. Phys. Chem.*, v.34, n.6, p.891-894, 1989.
- [58] EHRENBERG, A.; EHRENBERG, L. The decay of X-ray induced free radicals in plant seeds and starch. *Arkiv för Fysik*, v.14, n.11, p.133-141, 1958.
- [59] WALTHER, F.; HAUG, A. Radiobiological investigations in cereals - VII. Relationship between radical content and radiosensitivity in caryopses of radiosensitive and radioresistent wheat cultivars. *Rad. Bot.*, v.13, p.19-25, 1973.
- [60] CONGER, A.D.; RANDOLPH, M.L. Magnetic Centers (Free Radicals) Produced in Cereals Embryos by Ionizing Radiation. *Radiat. Res.*, v.11, p.54-66, 1959.
- [61] HABER, A.H.; RANDOLPH, M.L. Gamma-ray-induced ESR signals in lettuce. *Radiat. Botany*, v.7, p.17-28, 1967.

- [62] TABNER, B.J. ; TABNER, V.A. Electron spin resonance spectra of  $\gamma$ -irradiated citrus fruit skins, skin components and stalks. *Int. J. Food Sci. Tech.*, v.29, p.134-152, 1994.
- [63] PIXTON, S.W. Moisture Content, Its significance and Measurement in Storage Products. *J. Stored Prod. Res.*, v.3, p.35-47, 1967.
- [64] GOODMAN, B.A. et al. Electron Spin Spectroscopy of Some Irradiated Foodstuffs. *J. Sci. Food Agric.*, v.47, p.101-111, 1989.
- [65] EDITORIAL Estudo detecta contaminação de farinhas de trigo. *Folha de S. Paulo*, São Paulo, 22 junho 1994. p.2-3.
- [66] EDITORIAL Farinha mais vendida tem fragmento de insetos. *Folha de S. Paulo*, São Paulo, 23 junho 1994. p.3-11.