AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO DOS COMPOSTOS BIOATIVOS EM ESPECIARIAS (Syzygium aromaticum L, Cinnamomum zeylanicum Blume e Myristica fragans Houtt) PROCESSADAS POR RADIAÇÃO IONIZANTE

Renato César Duarte

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

Orientadora:
Profa. Dra. Anna Lucia Casañas Haasis Villavicencio

São Paulo
2014

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

ESTUDO DOS COMPOSTOS BIOATIVOS EM ESPECIARIAS (Syzygium aromaticum L, Cinnamomum zeylanicum Blume e Myristica fragans Houtt) PROCESSADAS POR RADIAÇÃO IONIZANTE

Renato César Duarte

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

Orientadora:
Profa. Dra. Anna Lucia Casañas Haasis Villavicencio

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2014

AGRADECIMENTOS

Meu maior agradecimento à Dra. Anna Lucia C. H. Villavicencio pela orientação, paciência e confiança, sempre me preparando para a conclusão deste projeto.

À Dra. Elvira Gaspar, por sua valiosa colaboração, por me ajudar e acolher em Portugal, por sua paciência, inteligência e dedicação, assim como por disponibilizar seu laboratório e equipamentos, sem ela não seria possível realizar grande parte desta pesquisa;

Aos meus pais, Bartolomeu Duarte e Marcia Duarte, pelo apoio e por serem fundamentais na formação do meu caráter e quem sou;

À minha esposa, Viviane, pelo apoio incondicional, incentivo, paciência, conselhos, parceria e amor que sempre me deu e por me fazer uma pessoa melhor e mais feliz;

Aos Meus irmãos e amigos, Flávio Duarte e Eduardo Duarte, mesmo que longe, sempre tão perto, sempre companheiros, mais que irmãos;

À minha filha, Lívia Duarte, esta flor que Deus me deu, linda, amorosa e esforçada, minha estrelinha;

À minha tia, Marines Duarte por sempre me acompanhar, aconselhar e incentivar;

Aos meus amigos, Bruno Fabretti, Bruno Siqueira, Candido Brito, Fábio Ramalho, Henrique Buongermino, João Machado, Leandro Fortes, Raphael Risocamuba, Rodrigo Fávaro, Rubens Fuzaro, Tiago Risocamuba, Tony Junior e Luiz Virgilio pelos momentos de descontração, conselhos e amizade em todos os momentos;

Ao IPEN, especialmente ao Centro de Tecnologia das Radiações, representado pela Dra. Margarida Hamada, gerente do CTR e pelo Dr.Wilson Aparecido Parejo Calvo, pelo constante apoio e pré-disposição em ajudar e buscar soluções;

A Hikari Indústria e Comércio Ltda, pela doação das amostras de cravo, canela e noz-moscada utilizadas neste trabalho;

Aos engenheiros Elizabeth Somessari e Carlos Gaia da Silveira, pelo constante auxílio no processamento por irradiação das amostras;

Aos Secretários Marcos e Claudia, pela ajuda nos assuntos administrativos;

Aos colegas dos laboratórios no Brasil pela ajuda na realização deste trabalho e pelos vários momentos de descontração: Gustavo, Amanda, Flávio, Michel, Patrícia, Márcia, Angélica, Regiane, Nelson e Rodrigo;

Aos meus coledas do laboratório de Portugal, José Santana, Inês, Mariana, Catarina e João;

Aos demais profissionais e bolsistas do Centro de Tecnologia das Radiações, pelo convívio harmonioso e enriquecedor;

A CAPES, CNPq e FAPESP, pelo auxílio financeiro;

Por todos aqueles que não foram citados aqui, mas que contribuíram tanto nesse trabalho, quanto na minha formação.

"Uma longa viagem começa com um único passo."

"Ser profundamente amado por alguém nos dá força; amar alguém profundamente nos dá coragem."

Lao Tsé

ESTUDO DOS COMPOSTOS BIOATIVOS EM ESPECIARIAS (*Syzygium aromaticum* L*, Cinnamomum zeylanicum* Blume *e Myristica fragans* Houtt) **PROCESSADAS POR RADIAÇÃO IONIZANTE**

Renato César Duarte

RESUMO

As especiarias e as ervas aromáticas se apresentam na forma de folhas, flores, gomos, sementes, cascas ou rizomas secos de diferentes plantas. Podemos defini-las como produtos de origem vegetal aromatizados que se volatilizam com facilidade quando incorporados em pequena quantidade aos produtos alimentares, e contribuem para o seu aroma, sabor e cor ou ainda para sua conservação. Atualmente as pessoas procuram as especiarias por suas propriedades funcionais, compostos bioativos e qualidades sensoriais. Um grande problema é a redução da quantidade destes compostos durante toda a cadeia produtiva, a partir da colheita, processamento, armazenamento e distribuição. Há muito tempo, pesquisadores e indústrias estão concentrados no aprimoramento dos processos na cadeia produtiva, buscando garantir a segurança sanitária e alimentar, a conservação dos alimentos por mais tempo e o aumento de sua vida útil, sem alterar, de forma drástica, suas propriedades. Devido às produções artesanais e à falta do cumprimento das boas práticas em sua cadeia produtiva, as especiarias podem conter alta carga microbiológica, acarretando sérias complicações à saúde do consumidor. Para diminuir esses problemas, frequentemente é utilizado o processamento por radiação. Com o exposto, os objetivos deste trabalho foram: Analisar as propriedades antifúngicas dos óleos das especiarias irradiadas com doses médias (2,5; 5; 7,5 e 10 kGy); Estudar os efeitos de doses médias (5 e 10 kGy) e altas (20 e 30 kGy) de radiação gama de ^{60}Co nos compostos bioativos das especiarias - cravo, canela e noz-moscada; Identificar os compostos dos óleos; Identificar o compostos voláteis no

“headspace” dos óleos e das especiarias “in natura”; Identificar os compostos da parte não volátil da noz-moscada e Identificar os compostos quirais da canela. Ao comparar as amostras controle (não irradiadas) com as processadas nas doses descritas, em relação às propriedades antifúngicas dos óleos, foi possível verificar a eficácia e posteriormente que a irradiação não interferiu em sua eficiência; Em relação aos demais testes deste trabalho, os compostos foram identificados e na maioria dos testes o processo de irradiação não interferiu de forma significativa na quantidade dos compostos.

Palavras chave: Especiarias; Irradiação de alimentos; Compostos Bioativos; Compostos quirais.

STUDY OF BIOACTIVE COMPOUNDS IN SPICES (*Syzygium aromaticum* L*, Cinnamomum zeylanicum* Blume and *Myristica fragrans* Houtt) **PROCESSED BY IONISING RADIATION**

Renato César Duarte

ABSTRACT

Spices and aromatic herbs are divided into leaves, flowers, bud, seeds bark or dry roots from different plants and it is possible to define them as products of highly flavored vegetal origin that volatize easily when incorporated in small quantities to food products and contribute to its aroma, flavor, color or even to its preservation. Nowadays, people look for its functional properties, bioactive compounds and sensory qualities. A big problem is the reduction of the quantity of these compounds throughout the production chain from the harvest process, storage and distribution. For a long time researchers and industries have concentrated on perfecting the processes of the production chain seeking to guarantee the sanitary and food safety, preserving foodstuffs for a long period and an increase in its lifespan without drastically altering its properties. Due to homemade products and the lack of compliance with good practices in its production chain, the spices can contain a high amount of microbiology causing serious complications to the health of the consumer and the radiation processing is often used for reduce these problems. With this finding, the objectives of this work were: Analyze the oil antifungal properties of spices irradiated with average doses (2.5; 5; 7.5 and 10 kGy); Study the average doses (5 and 10 kGy) and high dose (20 and 30 kGy) effects of gamma radiation ^{60}Co in the bioactive compounds of the spices - cloves, cinnamon and nutmeg; Identify the oils compounds; Identify the volatile compounds in the headspace of the oils and the “in natura” spices. Identify the compounds of the nonvolatile part of the nutmeg; Identify the chiral compounds of the cinnamon. Comparing the control samples (not irradiated) with the processed at the described doses, regarding the oil antifungal properties it was possible to

verify the efficiency and later that the irradiation did not interfered in its efficiency; Regarding to the others tests in this work, the compounds were identified and most of the tests the irradiation did not interfere significantly with the compounds amount.

Keywords: Spices; Food irradiation; Bioactive Compounds; Chiral compounds.

SUMÁRIO

Página

1. INTRODUÇÃO 20
2. OBJETIVOS 22
2.1 Objetivo geral 22
2.2 Objetivos específicos 22
3. REVISÃO DA LITERATURA 23
3.1 Perspectiva Histórica 23
3.2 Perspectiva do Mercado Global 24
3.3 Especiarias 25
3.3.1 Cravo da Índia 26
3.3.2 Canela 28
3.3.3 Noz-moscada 30
3.4 Óleos essenciais 32
3.5 Principais Compostos encontrados nas Especiarias 34
3.6 Principais compostos do Cravo, Canela e Noz-Moscada 36
3.6.1 Eugenol 36
3.6.2 Acetato de Eugenol 37
3.6.3 β - Cariofileno 38
3.6.4 Cinamaldeido 39
3.6.5 α-pineno 40
3.6.6. Eucalipitol 41
3.6.7 Limoneno 42
3.6.8 Sabineno 44
3.6.9 Miristicina 44
3.6.10 Geraniol 45
3.7 Compostos bioativos e alimentos funcionais 46
3.8 Compostos lipídicos ou ácidos graxos da noz-moscada 50
3.9 Compostos quirais 52
3.10 Considerações Sanitárias e Irradiação de Alimentos 56
3.11 Legislação Brasileira 61
4. METODOLOGIA 63
4.1 Amostras 63

4.2 Irradiação 63
4.3 Extração dos óleos essenciais para análise 63
4.4 Ação antifúngica dos óleos essenciais 64
4.4.1 Isolamento e identificação dos fungos 64
4.4.2 Ensaio antifúngico 65
4.5 Preparo dos óleos e compostos voláteis para a análise no CG-EM 66
4.5.1 Óleos 66
4.5.2 Compostos voláteis 66
4.7 Hidrólise básica da trimiristina 69
4.8 Esterificação dos ácidos com diazometato 70
4.9 Identificação dos compostos (óleos e voláteis) 71
4.10 Análise dos compostos quirais 71
4.11 Análise estatística 71
5. RESULTADOS 72
5.1 Ação antifúngica dos óleos essenciais 72
5.1.1 Ação antifungica do óleo essencial do cravo 72
5.1.2 Ação antifungica do óleo essencial da Canela 74
5.1.3 Ação antifungica do óleo essencial da Noz-moscada 77
5.2 Identificação e análise dos óleos essenciais e compostos voláteis 78
5.2.1 Cravo 78
5.2.1.1 Análise do óleo do cravo 79
5.2.1.2 Identificação e análise dos voláteis do óleo do cravo extraídos com seringa “Gastight” 82
5.2.1.3 Identificação e análise dos voláteis do cravo “in natura” extraídos com seringa “Gastight” 85
5.2.1.4 Identificação e análise dos compostos voláteis no óleo do cravo com fibra tripla “SPME” (DVB/CAR/PDMS) 87
5.2.1.5 Identificação e análise dos voláteis no cravo “in natura” com fibra tripla “SPME” (DVB/CAR/PDMS) 88
5.2.2 Canela 90
5.2.2.1 Análise do óleo da canela 92
5.2.2.2 Identificação e análise dos voláteis do óleo da canela extraídos com seringa “Gastight ” 94
5.2.2.3 Identificação e análise dos voláteis da canela “in natura” extraídos com seringa “Gastight” 97
5.2.2.4 Identificação e análise dos voláteis do óleo da canela extraídos com fibra tripla “SPME” (DVB/CAR/PDMS) 99

5.2.2.5 Identificação e análise dos voláteis na canela “in natura” extraídos com fibra tripla “SPME” (DVB/CAR/PDMS) 101

5.2.3 Noz-moscada 104

5.2.3.1 Análise do óleo da noz-moscada 105

5.2.3.2 Identificação e análise dos voláteis no óleo da noz-moscada extraídos com seringa “Gastight” 108

5.2.3.3 Identificação e análise dos voláteis na noz-moscada “in natura” extraídos com seringa “Gastight” 111

5.2.3.4 Identificação e análise dos voláteis no óleo da noz-moscada extraídos com a fibra tripla “SPME” (DVB/CAR/PDMS) 113

5.2.3.5 Identificação e análise dos voláteis da noz-moscada “in natura” extraídos com fibra tripla “SPME” (DVB/CAR/PDMS) 116

5.3 Identificação e análise dos ácidos graxos na parte lipídica da noz-moscada 118

5.4 Rendimento das extrações de trimiristina e ácidos gráxos 120

5.4 Análise dos compostos quirais da canela 121

5.4.1 Identificação e análise dos compostos quirais no óleo da canela 121

5.4.2 Identificação e análise dos compostos quirais voláteis na canela “in natura” extraídos com fibra tripla “SPME” (DVB/CAR/PDMS) 123

6. CONCLUSÃO 127

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 128

LISTA DE FIGURAS

Página

FIGURA 1 – Cravo da Índia (*Syzygium aromaticum* L)..... 27

FIGURA 2 – Canela (*Cinnamomum zeylanicum* Blume) 29

FIGURA 3 – Noz-moscada (*Myristica fragrans* Houtt) 30

FIGURA 4 – Estrutura química do Eugenol 36

FIGURA 5 – Estrutura química do acetato de eugenol, também conhecido como acetato de eugenila 37

FIGURA 6 – Estrutura química do β-cariofileno..... 38

FIGURA 7– Estrutura química do Cinamaldeido 39

FIGURA 8 – Estrutura química do α-Pineno..... 40

FIGURA 9 – Estrutura química do Eucaliptol..... 41

FIGURA 10 – Estrutura química do Limoneno..... 42

FIGURA 11 – Estrutura química do Sabineno 44

FIGURA 12 – Estrutura química da Miristicina 44

FIGURA 13 – Estrutura química do Geraniol..... 45

FIGURA 14 – Estrutura molecular do glicerol e do triacilglicerol..... 51

FIGURA 15 – Estrutura molecular do ácido mirístico..... 52

FIGURA 16 – Estrutura molecular dos ácidos D e L tartárico em esquema de espelho para representar a quiralidade dos compostos..... 53

FIGURA 17 – Representação da quiralidade na não sobreposição de nossas mãos, o mesmo que acontece com compostos quirais 54

FIGURA 18 – A Radura é o símbolo internacional, para mostrar que um alimento foi tratado com radiações ionizantes. 59

FIGURA 19 – Extração dos óleos essenciais por hidrodestilação e separação do óleo e da água por imiscibilidade 64

FIGURA 20 – Laranja infestada pelo fungo *Guignardia citricarpa*..... 64

FIGURA 21 – Colônias de *Guignardia citricarpa* identificadas positivamente 65

FIGURA 22 – Fragmentos de micélio do fungo (*Guignardia citricarpa*) em placa de Petri esterilizada 10 mL de PDA (agar batata dextrose) 65

FIGURA 23 – Frasco de 50 mL lacrado com septo próprio para extração de voláteis no “headspace” 67

FIGURA 24 – Fibra “SPME” (DVB/CAR/PDMS) para extração de voláteis no “headspace” 67

FIGURA 25 – Seringa “Gastight” de 100 µL 68

FIGURA 26 – Etapas para extração da trimiristina da noz-moscada 69

FIGURA 27 – Mistura contendo diazometano e os ácidos obtidos na hidrólise básica da trimiristina 71

FIGURA 28 – Amostras controle com o fungo *G. citricarpa* em meio de cultura sem adição do óleo de cravo 72

FIGURA 29 – Amostras com o fungo *G. citricarpa* em meio de cultura com adição do óleo essencial do cravo não processado por radiação ionizante 72

FIGURA 30 – Amostras com fungo *G. citricarpa* em meio de cultura com adição do óleo essencial do cravo processado por radiação ionizante nas doses de 2,5; 5; 7,5 e 10 kGy 73

FIGURA 31 – Amostras controle com fungo *G. citricarpa* em meio de cultura sem adição do óleo essencial de canela 75

FIGURA 32 – Amostras com fungo *G. citricarpa* em meio de cultura com adição de óleo essencial da canela 75

FIGURA 33 – Amostras com fungo *G. citricarpa* em meio de cultura com adição do óleo essencial da canela processada por radiação ionizante nas doses de 2,5; 5; 7,5 e 10 kGy 75

FIGURA 34 – Amostras controle com fungo *G. citricarpa* em meio de cultura sem adição do óleo essencial da noz-moscada 77

FIGURA 35 – Amostras com fungo *G. citricarpa* em meio de cultura com adição de óleo essencial da noz-moscada 77

FIGURA 36 – Amostras com fungo *G. citricarpa* em meio de cultura com adição do óleo essencial da noz-moscada processada por radiação ionizante nas doses de 2,5; 5; 7,5 e 10 kGy 77

FIGURA 37 – Cromatograma de identificação dos compostos presentes no óleo essencial extraído do cravo da índia (*S. aromaticum*) por hidrodestilação 80

FIGURA 38 – Cromatogramas de comparação dos compostos presentes no óleo essencial do cravo da india (*S. aromaticum*) controle e irradiados nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy 81

FIGURA 39 – Cromatograma dos compostos voláteis do óleo essencial do cravo (*S. aromaticum*) controle, extraídos com a seringa “gastight” 83

FIGURA 40 – Cromatogramas de comparação dos compostos voláteis do óleo essencial do cravo (*S. aromaticum*) controle e processados por radiação ionizante nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy, extraídos com a seringa “gastight” 84

FIGURA 41 – Cromatograma dos compostos voláteis do cravo “in natura” (*S. aromaticum*) controle, extraídos com a seringa “gastight” 86

FIGURA 42 – Cromatogramas de comparação dos compostos voláteis do cravo “in natura” (*S. aromaticum*) controle e processados por radiação ionizante nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy, extraídos com a seringa “gastight” 86

FIGURA 43 – Cromatograma dos compostos voláteis do óleo essencial do cravo (*S. aromaticum*) controle, extraídos pelo método de fibra “SPME” (DVB/CAR/PDMS) 87

FIGURA 44 – Cromatogramas de comparação dos compostos voláteis do óleo essencial do cravo (*S. aromaticum*) controle e processados por radiação ionizante nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy, extraídos pelo método de fibra “SPME” (DVB/CAR/PDMS)..... 88

FIGURA 45 – Cromatograma dos compostos voláteis do cravo “in natura” (*S. aromaticum*) controle extraídos pelo método de fibra “SPME” (DVB/CAR/PDMS) 89

FIGURA 46 – Cromatogramas de comparação dos compostos voláteis do cravo “in natura” (*S. aromaticum*) controle e processados por radiação ionizante nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy extraídos pelo método de fibra “SPME” (DVB/CAR/PDMS)..... 90

FIGURA 47 – Cromatograma do óleo essencial extraído da canela (*C. zeylanicum*) por hidrodestilação 93

FIGURA 48 – Cromatogramas de comparação dos compostos presentes no óleo essencial da canela (*C. zeylanicum*) controle e irradiados nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy 93

FIGURA 49 – Cromatograma dos compostos voláteis do óleo essencial da canela (*C. zeylanicum*) controle, extraídos com a seringa “gastight” 95

FIGURA 50 – Cromatogramas de comparação dos compostos voláteis do óleo essencial da canela (*C. zeylanicum*) controle e processados por radiação ionizante nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy, extraídos com a seringa “gastight”..... 96

FIGURA 51 – Cromatograma dos compostos voláteis da canela “in natura” (*C. zeylanicum*) controle, extraídos com a seringa “gastight” 98

FIGURA 52 – Cromatogramas de comparação dos compostos voláteis da canela “in natura” (*C. zeylanicum*) controle e processados por radiação ionizante nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy, extraídos com a seringa “gastight”..... 98

FIGURA 53 – Cromatograma dos compostos voláteis do óleo essencial da canela (*C. zeylanicum*) controle, extraídos pelo método de fibra “SPME” (DVB/CAR/PDMS) 100

FIGURA 54 – Cromatogramas de comparação dos compostos voláteis do óleo essencial da canela (*C. zeylanicum*) controle e processados por radiação ionizante nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy, extraídos pelo método de fibra “SPME” (DVB/CAR/PDMS)..... 101

FIGURA 55 – Cromatograma dos compostos voláteis da canela “in natura” (*C. zeylanicum*) controle, extraídos pelo método de fibra “SPME” (DVB/CAR/PDMS) 103

FIGURA 56 – Cromatogramas de comparação dos compostos voláteis da canela “in natura” (*C. zeylanicum*) controle e processados por radiação ionizante nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy, extraídos pelo método de fibra “SPME” (DVB/CAR/PDMS)..... 104

FIGURA 57 – Cromatograma do óleo essencial extraído da noz-moscada (*M. fragrans*) por hidrodestilação 107

FIGURA 58 – Cromatogramas de comparação dos compostos presentes no óleo essencial da noz-moscada (*M. fragrans*) controle e irradiados nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy 107

FIGURA 59 – Cromatograma dos compostos voláteis do óleo essencial da noz-moscada (*M. fragrans*) controle, extraídos com a seringa “gastight”..... 109

FIGURA 60 – Cromatogramas de comparação dos compostos voláteis do óleo essencial da noz-moscada (*M. fragrans*) controle e processados por radiação ionizante nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy, extraídos com a seringa “gastight”..... 110

FIGURA 61 – Cromatograma dos compostos voláteis da noz-moscada “in natura” (*M. fragrans*) controle, extraídos com a seringa “gastight”..... 112

FIGURA 62 – Cromatogramas de comparação dos compostos voláteis da noz-moscada “in natura” (*M. fragrans*) controle e processados por radiação ionizante nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy, extraídos com a seringa “gastight”..... 112

FIGURA 63 – Cromatograma dos compostos voláteis do óleo essencial da noz-moscada (*M. fragrans*) controle, extraídos pelo método de fibra “SPME” (DVB/CAR/PDMS)..... 114

FIGURA 64 – Cromatogramas de comparação dos compostos voláteis do óleo essencial da noz-moscada (*M. fragrans*) controle e processados por radiação ionizante nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy, extraídos pelo método de fibra “SPME” (DVB/CAR/PDMS)..... 115

FIGURA 65 – Cromatograma dos compostos voláteis da noz-moscada “in natura” (*M. fragrans*) controle, extraídos pelo método de fibra “SPME” (DVB/CAR/PDMS)..... 117

FIGURA 66 – Cromatogramas de comparação dos compostos voláteis da noz-moscada “in natura” (*M. fragrans*) controle e processados por radiação ionizante nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy, extraídos pelo método de fibra “SPME” (DVB/CAR/PDMS)..... 117

FIGURA 67 – Cromatograma dos ácidos presentes na parte não volátil da noz-moscada “in natura”..... 119

FIGURA 68 – Cromatogramas dos ácidos graxos presentes na parte lipídica da noz-moscada “in natura” controle e processada por radiação ionizante..... 119

FIGURA 69 – Cromatograma representando a indentificação dos compostos presentes no óleo da canela controle 122

FIGURA 70 – Cromatograma representando os compostos presentes no óleo da canela controle e processada por radiação ionizante nas doses de 5,0; 10,0; 20,0 e 30,0 kGy 123

FIGURA 71 – Cromatograma representando os compostos voláteis da canela “in natura” controle, método de extração utilizado - fibra tripla “SPME” (DVB/CAR/PDMS)..... 124

FIGURA 72 – Cromatograma representando a identificação dos compostos voláteis da canela “in natura” controle e processada por radiação ionizante nas doses de 5,0; 10,0; 20,0 e 30,0 kGy, método de extração utilizado - fibra tripla “SPME” (DVB/CAR/PDMS) 125

LISTA DE TABELAS

Página

TABELA 1 – Identificação dos compostos do óleo essencial do cravo (*S. aromaticum*) controle e processados por radiação ionizante nas doses de 5,0; 10,0; 20,0 e 30,0 kGy 80

TABELA 2 – Compostos voláteis do óleo essencial do cravo (*S. aromaticum*) controle e processados por radiação ionizante, extraídos com a seringa “gastight” 83

TABELA 3 – Compostos voláteis do cravo “in natura” (*S. aromaticum*) controle e processados por radiação ionizante, extraídos com a seringa “gastight”.....85

TABELA 4 – Compostos voláteis do óleo essencial do cravo (*S. aromaticum*) controle e processados por radiação ionizante, extraídos com a fibra “SPME” (DVB/CAR/PDMS) 87

TABELA 5 – Compostos voláteis do cravo “in natura” (*S. aromaticum*) controle e processados por radiação ionizante, extraídos com a fibra “SPME” (DVB/CAR/PDMS) 89

TABELA 6 – Identificação dos compostos do óleo essencial da canela (*C. zeylanicum*) controle e processados por radiação ionizante nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy 92

TABELA 7 – Compostos voláteis do óleo essencial da canela (*C. zeylanicum*) controle e processados por radiação ionizante, extraídos com a seringa “gastight” 94

TABELA 8 – Compostos voláteis da canela “in natura” (*C. zeylanicum*) controle e processados por radiação ionizante, extraídos com a seringa “gastight” 97

TABELA 9 – Compostos voláteis do óleo essencial da canela (*C. zeylanicum*) controle e processados por radiação ionizante, extraídos com a fibra “SPME” (DVB/CAR/PDMS) 99

TABELA 10 – Compostos voláteis da canela “in natura” (*C. zeylanicum*) controle e processados por radiação ionizante, extraídos com a fibra “SPME” (DVB/CAR/PDMS).....102

TABELA 11 – Identificação dos compostos do óleo essencial da noz-moscada (*M. fragrans*) controle e processados por radiação ionizante nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy 106

TABELA 12 – Compostos voláteis do óleo essencial da noz-moscada (*M. fragrans*) controle e processados por radiação ionizante, extraídos com a seringa “gastight” 109

TABELA 13 – Compostos voláteis da noz-moscada “in natura” (*M. fragrans*) controle e processados por radiação ionizante, extraídos com a seringa “gastight” 111

TABELA 14 – Compostos voláteis do óleo essencial da noz-moscada (*M. fragrans*) controle e processados por radiação ionizante, extraídos com a fibra “SPME” (DVB/CAR/PDMS) 114

TABELA 15 – Compostos voláteis da noz-moscada “in natura” (*M. fragrans*) controle e processados por radiação ionizante, extraídos com a fibra “SPME” (DVB/CAR/PDMS) 116

TABELA 16 – Identificação dos ácidos graxos presentes na parte lipídica da noz-moscada 118

TABELA 17 – Rendimento das extrações de trimiristina e dos ácidos graxos provenientes da porção lipídica da noz-moscada processada por radiação ionizante 121

TABELA 18 – Identificação dos compostos presentes no óleo da canela controle e processada por radiação ionizante 122

TABELA 19 – Identificação dos compostos presentes na canela “in natura” controle extraídos pelo método de fibra “SPME” (DVB/CAR/PDMS) e processamento por radiação ionizante.....124

LISTA DE ABREVIATURAS

AF - Alimentos Funcionais

ANVISA - Agencia Nacional de Vigilância Sanitária

APTA - Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios

CNEN - Comissão Nacional de Energia Nuclear

COVs - Compostos Orgânicos Voláteis

CTR - Centro de Tecnologia das Radiações

EIA - Instituto de Economia Agrícola

FAO - Food and Agriculture Organization

FDA - Food and Drug Administration

FEP - Food and Environmental Protection

HCl - Ácido Clorídrico

IAEA - International Atomic Energy Agency

ICB - Instituto de Ciências Biomédicas II

IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

ISO - International Organization for Standardization

ITN - Instituto de Tecnologia Nuclear. Sacavém, Portugal

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

MAPA - Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento

OEC - Organization for Economic Cooperation

OEs - Óleos Essenciais

SBAF - Sociedade Brasileira de Alimentos Funcionais

SPME - Solid Phase Micro Extration

USP - Universidade de São Paulo

WHO - World Health Organization

1. INTRODUÇÃO

As especiarias e ervas têm desempenhado papel fundamental na civilização e na história das nações. O sabor forte e marcante das especiarias tornaram-nas indispensáveis na preparação de pratos e, além disso, tem aumentando sua reputação de possuir várias propriedades medicinais e farmacológicas, bem como seu uso na indústria química e de perfume. Especiaria é o termo que designa uma série de produtos de origem vegetal com a característica comum de conferir sabores e odores agradáveis aos alimentos. Seu uso no passado era para além da ressaltar o sabor, mascarar o estado de decomposição dos alimentos (Nepomuceno, 2003).

As especiarias e as ervas aromáticas consistem em folhas, flores, gomos, sementes, cascas ou rizomas secos de diferentes plantas. Podemos defini-las como produtos de origem vegetal, altamente aromatizados que se volatilizam com facilidade quando incorporados em pequenas quantidades nos produtos alimentares, contribuindo para o seu aroma e cor ou para sua conservação (Peter, 2001). Dos dois atributos sensoriais (aroma e sabor), o aroma é indubitavelmente o mais complexo. Enquanto que a sensação do sabor ou gosto é relativamente simples em relação ao aroma, onde o primeiro é classificado em cinco tipos (doce, salgado, amargo, azedo e umami) as modalidades de aroma são intensamente discutidas nos meios científicos. Já no final da década de 60, por exemplo, foram caracterizados 44 tipos básicos de aroma (Harper et al., 1985).

Uma dieta habitual fornece, além dos macro e micronutrientes essenciais, alguns compostos químicos presentes em frutas e hortaliças que exercem alta atividade biológica já comprovada por vários pesquisadores. Esses compostos são chamados de compostos bioativos e podem desempenhar diversos papéis em benefício da saúde humana (Favell, 1998; Lee & Kader, 2000; Carvalho, 2006). O estudo desses compostos bioativos de alimentos inspirou o

conceito de alimentos funcionais. O termo alimento funcional originou-se no Japão em 1980 para descrever alimentos fortificados com ingredientes específicos, inferindo-lhes certos benefícios à saúde.

Compostos bioativos são constituintes extranutricionais e ocorrem tipicamente em pequenas quantidades nos alimentos. Estudos epidemiológicos, que abordam principalmente uma dieta rica em alimentos de origem vegetal, apresentam resultados interessantes, sugerindo que esses alimentos são capazes de exercer influência na redução do risco do desenvolvimento de doenças crônicas não transmissíveis, como cardiovasculares, cânceres, distúrbios metabólicos, doenças neurodegenerativas e enfermidades inflamatórias (Carratu & Sanzini, 2005).

O condimento vegetal, de acordo com a sua composição, pode ser simples quando constituído por uma especiaria genuína e pura, ou misto quando constituído da mistura de especiarias, inteiras, fragmentadas ou em pó (Germano & Germano, 2008). As especiarias foram introdizidas na tentativa de ressaltar o sabor e minimizar os efeitos do estado de decomposição nos alimentos, possibilitando assim seu consumo por um período maior de tempo. Durante muito tempo a humanidade vem procurando formas ou processos para garantir a segurança sanitária e para conservar os alimentos por mais tempo, aumentando sua vida útil.

A irradiação de alimentos tem se destacando há anos (Farkas, 2006) como processo disponível, recomendado por órgãos como o “Food and Drug Administration” (FDA), a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e o “Food and Agriculture Organization” (FAO) e o “World Health Organization (WHO)”, pode suprir a necessidade de métodos de preservação em relação ao armazenamento por um período maior de tempo e em relação a segurança sanitária, diminuindo contaminações microbiológicas (Villavicencio et al., 2007), preocupação fundamental quando o assunto em questão são as especiarias, que devido a produções muitas vezes artesanais e a falta de boas praticas em toda sua cadeia de produção podem conter alta carga microbiológica.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Analisar os efeitos da radiação gamma em especiarias: Cravo (*Syzygium aromaticum* L), Canela (*Cinnamomum zeylanicum* Blume) e Noz-moscada (*Myristica fragrans* Houtt)

2.2 Objetivos específicos

- Verificar a atividade antifúngica do óleo de cravo, canela e noz-moscada e analisar os efeitos da radiação gama na propriedade antifúngica em *Guignardia citricarpa;*

- Identificar compostos bioativos nas especiarias (óleo e voláteis) e analisar os efeitos da radiação gama;

- Identificar os ácidos graxos presentes na parte lipídica da noz-moscada e verificar os efeitos da radiação gama nestes compostos;

- Identificar os compostos quirais da canela e analisar os efeitos da radiação gama.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Perspectiva Histórica

A história dos condimentos naturais está ligada à história da própria humanidade, não só pela necessidade de sobreviver e reinventar alimentos como também, recuperar a saúde, prolongar a juventude e até dominar povos (Nepomuceno, 2003). A busca pela pimenta-do-reino, cravo-da-índia, noz-moscada, canela, orégano, cúrcuma e gengibre, espécies vegetais dentre outras que compõem o grupo das especiarias, oriundas do continente asiático, estimularam uma procura global que deu início à Era dos descobrimentos (Le Couteur & Burreson, 2004; 2006).

Muitas rotas marítimas foram criadas entre a Índia e China, primeiramente apenas como uma ligação para a troca de especiarias. No final do século 13, a exploração de Marco Polo, estabeleceu Veneza como o principal porto de comércio e assim permanecendo próspero até meados de 1498.

Cristóvão Colombo, por volta de 1492 chegou à América enquanto procurava uma rota ocidental direta as Ilhas das Especiarias, mesmo não encontrando a Ilha retornou com especiarias. Com essa nova rota e mercados surgindo, disputas pelo seu comando foram inevitáveis. Entre essas disputas, ocorreu a expansão das nações Européias por cerca de 200 anos, entre os séculos XV e XVII.

Em 1780, holandeses e ingleses travaram uma guerra pelo comércio das especiarias culminando na perda dos centros de comércio de especiarias pertencentes aos holandeses. Os norte-americanos começaram sua entrada na corrida das especiarias pelo mundo em 1672 (Asta, 1960).

Desde o início da história as nações mais fortes têm controlado o comércio dos temperos ou especiarias. O mesmo ainda é verdade nos dias atuais onde grandes nações são os grandes compradores de especiarias do mundo. Em suma, o comércio de especiarias, realizadas ao longo das muitas rotas históricas, tem sido uma das mais importantes atividades comerciais desde a antiguidade até os tempos modernos. A importância dada para as especiarias é refletida pela evolução econômica de muitas civilizações antigas, onde as mesmas tinham aplicações na conservação de alimentos, para cozinhar e na medicina tradicional (Parthasarathy et al., 2008).

Foi por meio das especiarias que os alimentos foram transformados em refeição, com sabores e cores que exacerbaram a imaginação no preparo de pratos exóticos e próprios de cada cultura, aguçando o desejo e a curiosidade pela origem e de saboreá-los e degustá-los em muitos amantes da culinária.

3.2 Perspectiva do Mercado Global

Cada região do mundo possui suas próprias especiarias e se aproveita delas de formas distintas. Os principais mercados do comércio de especiarias mundial são os EUA, a União Européia, Japão, Singapura, Arábia Saudita e Malásia. Os principais países fornecedores são China, Índia, Madagascar, Indonésia, Vietnã, Brasil, Espanha, Guatemala e Sri Lanka.

Segundo Jaeger (2009; 2012), mesmo com a economia vulnerável de alguns países europeus e possíveis impactos sobre o euro e a consequente diminuição da demanda de produtos, o preço não diminuiu, pois a alta foi impulsionada por países como Índia, China e Brasil, e a preocupação com mercados susceptíveis a choque no fornecimento é maior do que uma possível queda no consumo por parte de países que possam entrar em recessão.

Segundo a IEA/APTA (2013), a exportação de especiarias do Brasil de janeiro a setembro foi 192 milhões de dólares em 2012 para 232 milhões de

dólares em 2013. Segundo a Markets & Markets (2014), o mercado global de especiarias gira em torno de $3.67 bilhões.

As especiarias se apresentam ao mercado como “commodities”, mercado rico em valor, mas pobre em volume. Pelo fato das especiarias adicionarem sabor único aos alimentos, seu uso na indústria alimentícia é cada vez maior. Existem aproximadamente 109 especiarias listadas pela Organização Internacional para Padronização ou Organização Internacional de Normalização, em inglês International Organization for Standardization (ISO).

3.3 Especiarias

Podem ser encontradas na literatura muitas definições do que são as especiarias. A Organização Internacional de Normalização ou International Standards Organisation em inglês (ISO) define especiarias e condimentos como: Produtos de origem vegetal ou suas misturas, livre de matérias ou corpos estranhos, utilizados como aromatizante e tempero nos alimentos.

Em 1936, a Food and Drug Administration (FDA) definiu especiarias como qualquer composto seco perfumado, aromatizado ou pungente, seja de vegetal comestível ou simplesmente substâncias extraídas de plantas, inteiro, quebrado, moído ou de outra forma, que contribui ao sabor; tem como função principal temperar mais do que nutrir; não pode ter sido removido propositalmente nenhum óleo volátil ou princípio odoriferante e não pode também ter sofrido nenhuma adição.

Rosengarten (1973), descreveu uma especiaria como um produto que valoriza, melhora ou altera a qualidade, por exemplo, alterando o sabor de um alimento para dar gosto, tempero ou pungência; um toque picante, aroma duradouro, ou até mesmo proporcionar prazer. O termo “tempero” é então empregado quando ervas, especiarias e certos vegetais aromáticos são utilizados para conferir aroma e sabor aos alimentos.

Segundo Peter (2001), as especiarias e as ervas aromáticas consistem em folhas, flores, gomos, sementes, cascas ou rizomas secos de diferentes plantas. Podem definir-se como sendo produtos de origem vegetal altamente aromatizados que se volatilizam com facilidade quando incorporados em pequena quantidade nos produtos alimentares e contribuem para o seu aroma e cor ou para sua conservação.

A RDC nº 276 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, 2005), define especiarias como produtos constituídos de partes de uma ou mais espécies vegetais (raízes, rizomas, bulbos, cascas, folhas, flores, frutos e sementes); tradicionalmente utilizados para agregar sabor ou aroma aos alimentos e bebidas.

Mas em uma definição simples e básica, especiarias são produtos de origem vegetal que conferem aroma, cor e sabor aos alimentos.

3.3.1 Cravo da Índia

O cravo-da-índia (*Syzygium aromaticum L*) é originário das “ilhas das Especiarias” ou Moluscas, província indonésia de Maluku (FIG. 1), é uma das especiarias mais antigas e valiosas do Oriente. A parte usada do cravo é o botão floral seco, a folha e o caule.

A palavra 'cravo' pode ter sido derivada a partir da palavra latina “clavus” ou da forma francesa “clou”, que significa “unha”, pois os botões se assemelham unhas irregulares (Newall et al., 2002). O craveiro é uma árvore perenifólia, de folhas lanceoladas, verde-brilhantes, onduladas, fortemente aromáticas (Polunin & Robbins, 1993).

FIGURA 1 – Cravo da Índia (*Syzygium aromaticum* L)

Da China é que veio a primeira indicação do uso do cravo-da-índia como condimento, remédio e elemento básico para elaboração de perfumes especiais e incensos aromáticos.

Na China, era então conhecida por "ting hiang" e na dinastia Han (206 a.C. - 220 d.C.) seus frutos foram levados para a corte do imperador por enviados da Ilha de Java. Conta-se que os próprios javaneses mantinham um pequeno fruto na boca para melhorar o hálito, antes de ir falar pessoalmente com o imperador (Alonso, 1998).

O alto teor de eugenol e outros compostos bioativos proporcionam ao cravo e seu óleo essencial propriedades antisépticas, bactericidas, fungicidas, parasiticidas, antimicótica, antieméticas, carminativas, tratamento de cólica flatulenta e também no uso tópico nas odontalgias. Na alimentação é usado como conservante e aromatizante natural (Lisin et al., 1997; Tisserand & Balacs, 1995; Nascimento et al., 2000; Paoli et al., 2007).

Segundo o United State Departament of Agriculture - USDA (2010), o cravo-da-índia é rico em vitamina C e A, cálcio, magnésio, sódio e fibras (Quadro 1). Além disso, o cravo apresenta elevados teores de potássio.

QUADRO 1 – Composição em 100g de cravo-da-índia moído

Energia (kcal)	Carboidratos (g)	Proteínas (g)	Lipídeos (g)	Fibras (g)	Cálcio (mg)	Sódio (mg)	Magnésio (mg)	Fósforo (mg)	Potássio (mg)	Vit.A (UI)	Vit. C (mg)
323	61,2	5,98	20,07	34,2	646	243	264	105	1102	530	80,8

Fonte: United State Departament of Agriculture - USDA (2010)

3.3.2 Canela

A canela (*Cinnamomum zeylanicum* Blume) é uma árvore pertencente à família das Lauráceas (FIG. 2), originária de Sri Lanka, Malásia, Java e Índia meridional, introduzida posteriormente por meio do Oceano Índico às Ilhas Seicheles e Madagascar, é obtida por meio do tronco da caneleira, uma árvore que tem seus galhos secos separados de suas “cascas” de cor marrom-avermelhadas, muito perfumadas. A caneleira é uma árvore de ciclo perene que atinge até 8 a 9 metros de altura (Schiper, 1999).

O tronco alcança cerca de 35 cm de diâmetro. As folhas são coriáceas, lanceoladas, com nervuras na base, brilhantes e lisas na parte superior e verde-clara, e finamente reticulada na parte inferior. As flores são de coloração amarela ou esverdeada, numerosas e bem pequenas, agrupadas em cachos ramificados (Balmé, 1978; Schiper, 1999). Essa árvore requer cerca de 1.300 mm de chuva por ano e temperatura média anual superior a 21 °C.

A canela é uma das especiarias mais antigas conhecidas, sendo mencionada na Bíblia e usada no Egito antigo não apenas como uma bebida aromática e um fármaco, mas também como um agente de embalsamamento. Tinha tanto valor que era considerada mais preciosa do que o ouro. Nesta época, na China também se dava muita importância à canela, o que se reflete ao ser referido em um dos primeiros livros sobre medicina botânica chinesa, datado de cerca do ano 2700 aC. Ela pode ser utilizada para o tratamento de desordens

digestivas e menstruais devido às suas propriedades estomáquicas, carminativas e emenagogas (Costa, 2002).

FIGURA 2 – Canela (*Cinnamomum zeylanicum* Blume)

Em quantidades excessivas irritam fortemente as mucosas e podem provocar gastrenterites, hematúrias e até o aborto. As propriedades adstringentes são devidas aos seus taninos. Nas farmácias a canela é usada como corretivo do cheiro e sabor e na preparação de certos medicamentos, mas o uso principal da canela é como condimento e aromatizante. Segundo Maria et al. (2005), a canela possui como componente principal o eugenol que pode chegar de 60% a 70% da composição total da planta.

Segundo Lima et al. (2005), vinte e três constituintes foram identificados nas folhas da canela, dos quais o composto chamado eugenol foi o que apresentou maior porcentagem (60%). Nos galhos foram identificados trinta e seis componentes, com predominância dos monoterpenos α- e β-pineno (9,9%; 3,5%), α-felandreno (9,2%), p-cimeno (6,2%), limoneno (7,9%), linalol (10,6%); os sesquiterpenos α-copaeno (3,3%), (β)-cariofileno (6,7%), óxido de cariofileno (3,1%) e os alilbenzenos (E)-cinamaldeído (7,8%) e acetato de (E)-cinamila (9,7%). A canela contém muitos nutrientes de grande importância para nosso organismo (Quadro 3).

QUADRO 3 - Composição em 100g de canela moída

Carboidratos: 79,85 g	Vitamina K: 0,031mg	Zinco: 1,97 mg
Proteínas: 3,89 g	Sódio: 26 mg	Fósforo: 61 mg
Gordura total: 3,19 g	Ferro: 38,07 mg	Água: 9,52 g
Calorias: 261 kcal	Cobre: 0,23 mg	Açúcares: 0,5 g
Vitamina A: 0,001 mg	Magnésio: 56 mg	Fibra: 54,3 g
Vitamina B6: 0,31 mg	Selênio: 0,001 mg	Ácidos saturados: 0,65 g
Vitamina C: 0,028 mg	Potássio: 500 mg	Cálcio: 1.228 mg

Fonte: United State Departament of Agriculture - USDA (2010)

3.3.3 Noz-moscada

A noz-moscada (*Myristica fragrans* Houtt) é produzida pela planta denominada de moscadeira, pertencente à família da Miristicaceae (FIG. 3), originária das “ilhas das Especiarias” ou Moluscas, província indonésia de Maluku. (Le Couteur & Burreson, 2004; 2006). Atinge na maturidade até 12 m de altura. A fruta é redonda amarelo esverdeada com diâmetro de aproximadamente 5 cm e consiste de pericarpo e semente. Ao amadurecer a parte carnosa, se divide em dois, descobrindo a semente. A semente é revestida por um anel, de cor vermelho brilhante e que se chama macis ou “flor de macis”. Estas duas partes são usadas como especiarias.

FIGURA 3 – Noz-moscada (*Myristica fragrans* Houtt)

A semente também é chamada de noz-moscada, denominação incorreta segundo a botânica, já que não se trata de uma noz. Estas podem pesar até 10 g e formam a maior parte do fruto (Rafols, 1963; Choo et al., 1999). O cultivo da moscadeira é difícil, pois requer solo rico, úmido, bem drenado, quente, livre de sol e de ventos fortes. Apesar disto os britânicos conseguiram introduzir a noz-moscada em Cingapura e no Caribe. Uns dos maiores produtores de noz-moscada são Indonésia, Sri Lanka e a ilha caribenha de Granada (Spricigo, 1999; Weil, 2006).

Sua composição química é bastante variável. Ainda, de acordo com Alonso (1998), a maior parte, entre 30 e 40%, é de material graxo, composto principalmente por miristina ou ácido mirístico (11%) e glicerídeos dos ácidos oleicos (5,2%); esteárico (1,2%); láurico (0,4%); linoleico (1,2%); e palmítico (14,3%). Contém de 5 a 15% de óleo essencial: pineno (80%); canfeno e sabineno; álcoois terpênicos (borneol; geraniol; linalol; terpineol); copeno; eugenol; isoeugenol; metileugenol; safrol; elemicina; miristicina (0,9-4%).

A noz-moscada é largamente comercializada, principalmente na Europa como condimento na indústria de carnes, na indústria farmacêutica, na perfumaria e tabacaria. Ao contrário do que se imagina a composição da noz-moscada é bem variada quando pensamos em nutrientes (Quadro 4).

QUADRO 4 – Composição em 100g de noz-moscada moída

Carboidratos: 49,29 g	Cálcio: 184 mg	Zinco: 2,15 mg
Proteínas: 5,84 g	Ferro: 3,04 mg	Fósforo: 213 mg
Gordura total: 36,31 g	Cobre: 1,03 mg	Água: 6,23 g
Calorias: 525 kcal	Magnésio:183 mg	Açúcares: 1,13 g
Vitamina B6: 0,16 mg	Sódio: 16 mg	Fibra: 20,8 g
Vitamina C: 3 mg	Potássio: 350 mg	Ácidos saturados: 25,94 g

Fonte: United State Departament of Agriculture - USDA (2010)

3.4 Óleos essenciais

A “International Standart Organization” (ISO), defini os óleos essenciais como produtos obtidos de partes de plantas através de destilação. De forma geral, são misturas complexas de substâncias voláteis, lipofílicas, geralmente odoríferas e líquidas. Também podem ser chamados de óleos voláteis, óleos etéreos ou essências.

Originados do metabolismo secundário das plantas, possuem composição química complexa, destacando-se a presença de terpenos e fenilpropanoides (Gonçalves et al., 2003), complexidade essa devido também aos voláteis, substâncias lipofílicas e com baixo peso molecular, geralmente odoríferas e líquidas. A diferença entre o óleo vegetal e gordura animal esta no fato de que o primeiro é um constituinde dos ácidos graxos insaturados e o segundo, constituinte de triacilglicerídios, contém apenas ácidos graxos saturados (Simões & Spitzer, 1999; Saito & Scramin, 2000; Morais, 2009).

A matéria prima natural utilizada para conferir aroma e sabor pode ser isolada a partir dos óleos essenciais das especiarias. As extrações dos óleos e oleoresinas são realizadas por grande variedade de métodos, incluindo (Bauer et al., 2001; Monteiro, 2008):

- hidrodestilação
- destilação a vapor
- extração por hidrocarbonetos
- extração por solventes clorados
- tratamento enzimático e fermentação
- extração por dióxido de carbono supercrítico.

Devido ao seu teor em terpenos, monoterpenos e sesquiterpenos, os óleos essenciais são responsáveis por conferir características funcionais às especiarias (Russo et al., 1998), alguns dos quais podem representar mais de 85% do teor total, enquanto outros podem estar presentes apenas em quantidades vestigiais (Bauer et al., 2001). Podem apresentar centenas de

compostos com funções orgânicas diferentes: hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas, éteres e fenóis (Monteiro, 2008), caracterizados por um forte odor, mas também são conhecidos por sua atividade antisséptica, ou seja, bactericida, fungicida (Ahmet et al., 2005), virucida e também por possuírem propriedades medicamentosas além de flavorizantes, comumente usados na conservação dos alimentos, como antibióticos, analgésicos, sedativos, anti-inflamatório, antiespasmódico e anestésico local (Bakkali et al., 2008).

Alguns constituintes dos óleos essenciais (ex: eugenol) de plantas como o cravo, a noz-moscada e a canela, mostram um amplo espectro de atividade contra insetos-praga e fungos fitopatogênicos. Investigações indicam que alguns constituintes químicos desses óleos interferem com o sistema nervoso de insetos (Siqui et al., 2000; Barbosa et al., 2003; Silva et al., 2003).

A maioria dos produtos químicos de óleos essenciais é relativamente não tóxica para peixes e animais de laboratório. Esses óleos são chamados de pesticidas de "risco reduzido". Seus constituintes químicos são amplamente utilizados como agentes flavorizantes em alimentos e bebidas. Além de bem recebido pelos consumidores para o uso domestico e contra as pragas do jardim, estes "pesticidas verdes" também podem ser eficazes em situações agrícolas, nomeadamente para a produção de alimentos orgânicos (Murray, 2004).

Markellou (2009), também relata a aceitação e eficácia dos constituintes dos óleos essenciais como o eugenol pela comunidade européia como pesticidas orgânicos.

Os óleos essenciais podem ser encontrados em muitos órgãos vegetais e estão relacionados com diversas funções necessárias à sobrevivência vegetal, exercendo papel fundamental na defesa da própria planta contra microrganismos (Siqui et al., 2000). Ainda, tem sido estabelecido cientificamente que cerca de 60% dos óleos essenciais possuem propriedades antifúngicas e 35% exibem propriedades antibacterianas (Bhavanani & Ballow, 1992).

Oliveira et al. (2006), analisaram a ação do óleo essencial de *Eucalipto citriodora*, conhecido pelo nome popular de eucalipto. Concluíram que o óleo apresenta sinergismo com ampicilina, cloranfenicol e tetraciclina frente ao *Staphylococcus epidermidis*. O eucalipto tem se caracterizado como uma das espécies mais utilizadas no nordeste brasileiro como planta medicinal (Estanislau et al., 2001).

Pessini et al. (2003), avaliaram 13 plantas usadas frequentemente na medicina popular para o tratamento de doenças infecciosas. Entre as plantas, o óleo essencial da Pitanga (*Eugenia uniflora*) inibiu o desenvolvimento de algumas cepas de bactérias e fungos. Os resultados obtidos vêm corroborar a crença popular que utiliza essas plantas no tratamento de várias doenças infecciosas.

A utilização de óleos essências e seus compostos, oriundos do metabolismo secundário das plantas apresentam inúmeras vantagens quando comparado ao emprego de produtos sintéticos. Dentre várias é possível citar: i) são obtidos a partir de recursos renováveis, ii) são rapidamente degradáveis, iii) o desenvolvimento da resistência a essas substâncias compostas da associação de vários princípios ativos é um processo lento, iv) não deixam resíduos nos alimentos e, v) são de fácil acesso e obtenção (Roel, 2001).

3.5 Principais Compostos encontrados nas Especiarias

Os compostos encontrados nas especiarias são classificados por seus grupos funcionais, por exemplo: álcoois, aldeídos, aminas, ésteres, éteres, cetonas, terpenos, e outros diversos compostos (Menon, 2000; Sagdiç, 2003).

Especiarias que contenham poucos hidrocarbonetos e possuam muitos compostos oxigenados, tem um grande potencial aromático. Os sesquiterpenos oxigenados são relativamente constituintes menores de óleos voláteis, mas parecem ser importantes contribuintes com propriedades de sabor. Um exemplo é o óleo do gengibre que tem como principal constituinte o hidrocarboneto

sesquiterpeno (-) - α-zingibereno. Óleo de gengibre australiano tem uma reputação de possuir um particular aroma de limão, devido ao seu elevado teor dos isômeros, neral e geranial, muitas vezes coletivamente referido como citral (Wohlmuth et al., 2006).

Alguns óleos com aroma picante delicado podem possuir em sua composição monoterpenos, sesquiterpenos e fenilpropenos. Já componentes como metilamilcetona, salicilato de metila, entre outros, são responsáveis por odores agradáveis, um exemplo encontrado no cravo é o Eugenol (Senanayake, 1997).

Hidrocarbonetos monoterpenos, monoterpenos oxigenados, ou seja, álcoois monoterpenos, ésteres monoterpenos; éteres aromáticos; sesquiterpenos, monoterpenos aromáticos, alcenos e ácidos orgânicos e compostos diversos, podem variar de um doce picante a um gosto pesado e forte com gosto amargo de cânfora. O anetol éter insaturado é distintamente doce, sendo 13 vezes mais doce do que o açúcar. (Akgül, 1986; Kruger & Hammer, 1999).

Segundo Peter (2001), alguns compostos importantes encontrados em algumas especiarias utilizadas pela indústria alimentícia e farmacêutica são:

- eugenol (pimenta, canela, cássia, cravo)
- piperina (pimenta preta)
- gingerol (gengibre)
- miristicina (noz-moscada)
- turmerone (cúrcuma)
- vanilina (baunilha)
- cariofileno (cravo)

3.6 Principais compostos do Cravo, Canela e Noz-Moscada

3.6.1 Eugenol

O eugenol (FIG. 4) encontra-se distribuído no reino vegetal como constituinte de alguns óleos essenciais de plantas. Propriedades já conhecidas do eugenol são as funções antioxidante, antimicrobiana, carminativa, antiespasmódica, antisséptica, antiespasmódica, anestésica e antipirética (Kumaravelu et al., 1996; Raina et al., 2001; Myint et al., 1996; Pereira, 2007; Vidal, 2007; Lopez, 1998), o que lhe confere relevante valor para as indústrias de cosméticos, alimentos , farmacêuticas e odontológicas.

O eugenol é reconhecido pela Food and Drug Administration (FDA) como seguro quando usado em alimentos em concentrações até 1.500 µg.mL $^{-1}$. Em alimentos, o eugenol vem sendo usado basicamente como flavorizante, mas tem também aplicações como repelente de insetos e em preparações farmacêuticas (Myint et al., 1996; Raina et al., 2001).

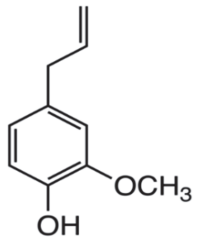

FIGURA 4 – Estrutura química do Eugenol

A ação bactericida do eugenol é relatada por vários autores (Tsao & Yu, 2000), inseticida (El-Hag et al., 1999), bactericida (Dorman & Deans, 2000; Nascimento et al., 2000) e fungicida (Delespaul et al., 2000).

O eugenol é tido como o componente dos óleos essenciais que melhor reduz a atividade bacteriana, inibindo dessa forma o crescimento de *Staphylococcus sp*, *Micrococcus sp* , *Bacillus sp* e *Enterobacter sp*, por mais de 30 dias (Burt, 2004; Nair et al., 2005).

A atividade antioxidante das especiarias e de seus extratos é atribuída aos compostos fenólicos (Bracco et al., 1981) que também podem atuar como sequestrantes de radicais livres no organismo reduzindo os riscos de doenças crônicas (Langseth, 2000).

O eugenol é ainda o ponto de partida para a síntese da vanilina, importante matéria prima na aromatização de doces, chocolates e sorvetes (Daugsch & Pastore, 2005).

Sua considerável capacidade de atrair insetos, tanto na forma pura como modificada (metileugenol e acetato de eugenila), pode vir a ser uma maneira segura e barata no controle de pragas agrícolas, substituindo alguns defensivos agrícolas químicos por atrativos de insetos, ou na avaliação de áreas em via de degradação, como exemplo a diversidade e contagem de abelhas no ambiente (Sofia & Suzuki, 2004).

3.6.2 Acetato de Eugenol

O acetato de eugenol, eugenil acetato ou também acetato de eugenila (FIG. 5) é o éster do eugenol e em alguns casos possui efeito bactericida superior ao eugenol (Chiaradia, 2012). Juntamente com o eugenol, atribui-se ao acetato de eugenol efeitos antioxidantes e hipoglicemiantes do *S. aromaticum*.

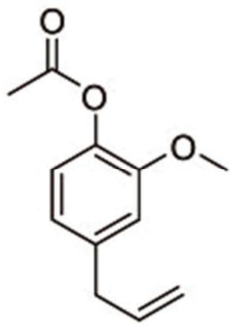

FIGURA 5 – Estrutura química do acetato de eugenol, também conhecido como acetato de eugenila

Pasay et al. (2010), relatam que o acetato de eugenila, possue atividade *"in vitro"* muito próxima ou superior à do benzoato de benzila (composto altamente efetivo na ação acaricida, entretanto com consideravel irritabilidade nos testes "in vivo" em humanos).

3.6.3 β - Cariofileno

O cariofileno (FIG. 6) foi sintetizado pela primeira vez por Corey et al. (1964), que em 1990 recebeu o premio Nobel em química "pelo seu desenvolvimento da teoria e metodologia da síntese orgânica".

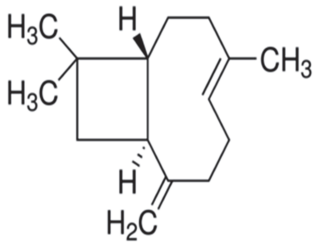

FIGURA 6 – Estrutura química do β-cariofileno

O β-cariofileno ($C_{15}H_{24}$), constituinte de muitos óleos essenciais, pode ser empregado na medicina tradicional como remédio para o tratamento de diversas moléstias orgânicas. Liquido incolor a ligeiramente amarelado que contém 88,16% de carbono e 11,84% de hidrogênio, possui cheiro amadeirado picante. Descrito na literatura como anti-inflamatório, antitumoral, antialérgico, bactericida e repelente. Possui, segundo alguns estudos, ação terapêutica nas infecções produzidas por estafilococos, especialmente quando aplicado em feridas infectadas (Shimizu, 1990; Legault & Pichette, 2007).

Entre as atividades biológicas confirmadas do trans-cariofileno, além da já citada ação anti-inflamátória, também relatata por Fernandes et al. (2007), possui ação anestésica local, efeito citoprotetor gástrico, atividade neuroprotetora em neuroblastomas humanos e efeito estimulante sobre células natural killer (Tambe et al., 1996; Ghelardini et al., 2001; Passos et al., 2006; Chang et al., 2007).

Além destes efeitos biológicos, estudos realizados em laboratório comprovaram o efeito antinociceptivo do β-cariofileno em modelos de nocicepção química como no teste das contorções abdominais induzidas por ácido acético e no teste de formalina (Canuto, 2005).

O β-cariofileno é um sesquiterpeno bicíclico com um raro anel de ciclobutano. É naturalmente encontrado com uma mistura de alfa-humuleno e isocariofileno em alguns óleos essenciais. O β-cariofileno é usado em misturas de temperos, em sabões e detergentes, bem como em uma grande variedade de produtos alimentícios. Possui o núcleo do cariofilano: dois ciclos, o maior com nove átomos de carbono e o segundo do dimetilciclobutano, e duas ligações duplas (Standen et al., 2006; Sabulal et al., 2006).

3.6.4 Cinamaldeido

O cinamaldeído (FIG. 7) ou aldeído cinâmico (C_9H_8O), é o composto orgânico responsável pelo sabor e odor da canela. É um líquido amarelo pálido, viscoso, que se encontra presente na casca das espécies do gênero *Cinnamomum* (90% do óleo essencial da canela é cinamaldeído), composto ligeiramente solúvel em água (Kumar et al., 1997; Sasaki et al., 1990).

Segundo Attokaran (2011) o cinamaldeido foi isolado pela primeira vez a partir do óleo essencial da canela por Dumas & Péligot em 1834 e sintetizado em laboratório por Chiozza em 1854. Muito utilizado na fabricação de perfumes e cosméticos, possuía ainda propriedades antissépticas. O produto presente na natureza é o trans-cinamaldeído, consiste em um aldeído insaturado com um grupo fenil.

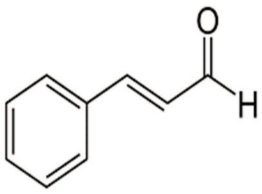

FIGURA 7– Estrutura química do Cinamaldeido

Outra aplicação do cinamaldeído é como aromatizante de produtos alimentícios, como sorvetes, chicletes, doces e bebidas como café e chá. Pode também ser usado como fungicida aplicado nas raízes das plantas e também é um inseticida eficaz contra as larvas de mosquitos. O cinamaldeído possui atividades antimicrobiana e anticancerígena. Vários derivados do aldeído cinâmico são bastante valorizados, sendo o mais importante o álcool cinâmico também conhecido como cinamol (Hirasa & Masam, 1998). Também pode ser usado como inibidor da corrosão do ferro e de outras ligas ferrosas em líquidos corrosivos (Growcock, 1989; Growcock et al., 1989).

3.6.5 α-pineno

Segundo Lawrence (2005), o α-Pineno é um composto orgânico da classe dos terpenos, mais especificamente um monoterpeno e um de dois isômeros do pineno. Contém um anel de quatro membros reativos (FIG.8).

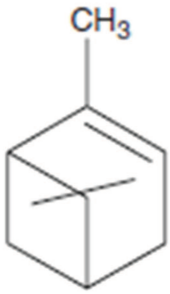

FIGURA 8 – Estrutura química do α-Pineno

O α-Pineno tem uma ampla atividade antibiótica, inclusive contra patógenos resistentes aos antibióticos, uma das maiores atividades terapêuticas é a de anti-inflamatório, bloqueando a sensação da dor, além de tranquilizante e antiespamódico (Duke, 1992; 1995; Alonso, 1998).

Também possui atividade de bonco-dilatador em humanos quando inalado em baixas concentrações (Schubert & Mosandl, 1991) e atividade antisséptica e bactericida (Nair, 1984).

3.6.6. Eucalipitol

O eucaliptol ($C_{10}H_{18}O$) é um éter cíclico e um monoterpenóide (FIG. 9). Quando puro este se apresenta sob a forma de um líquido incolor com um odor característico, similar ao da cânfora e um sabor fresco e picante. Possui uma massa molar de 154,249 g/mol, um ponto de fusão de 1,5 ºC e um ponto de ebulição de 176-177 ºC, e uma densidade de 922,50 kg/m³. Constituinte do óleo de muitas plantas o eucaliptol foi primeiramente identificado por Cloez (1870).

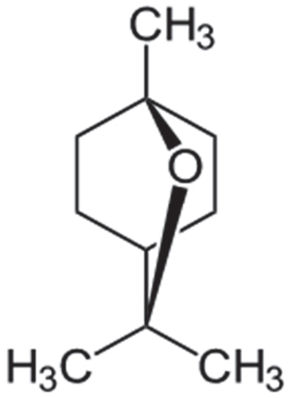

FIGURA 9 – Estrutura química do Eucaliptol

O eucaliptol é utilizado como aromatizante, fragrância na cosmética e ingrediente na produção de fármacos (Pécora et al., 1993; Lorenzi & Matos, 2008; Lavabre, 2009). Também é utilizado como aditivo em alguns cigarros, tem propriedades antifúngicas, bactericidas e antissépticas (Kalemba et al., 2002). Pode ser utilizado como repelente de insetos servindo como inseticida botânico, também é um composto atrativo para machos de várias espécies de abelhas do tipo Euglossini (abelhas das orquídeas) que aparentemente recolhem este químico para sintetizar feromônios (Brito, 2006; Mendes et al., 2008).

Para doses elevadas (superiores às doses normais), o eucaliptol é tóxico, quer por ingestão, contato com a pele ou inalação. Pode danificar o trato respiratório, sistema nervoso e provocar alterações comportamentais (Correa, 1975; Price, 1999).

3.6.7 Limoneno

O limoneno (FIG. 10) é um monoterpeno monocíclico presente em mais de 300 vegetais (Burdock, 1995). Os dois enantiômeros do limoneno são os mais abundantes monoterpenos na natureza. S-(-)-limoneno é principalmente encontrado em uma variedade de plantas e ervas como *Mentha spp*, enquanto R-(+)-limoneno é o componente majoritário dos óleos das cascas de limão e laranja e do óleo essencial de alcarávia, sendo a prevenção da desidratação e a inibição de crescimento microbiano suas funções naturais nos vegetais (Demyttenaere & Kimpe, 2001).

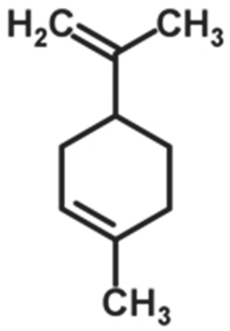

FIGURA 10 – Estrutura química do Limoneno

No caso dos óleos essenciais dos cítricos em geral, o R-(+)-limoneno é seu componente mais expressivo. Aproximadamente 50 mil toneladas de R-(+)-limoneno são recuperadas ao ano como subproduto da indústria cítrica mundial (Nonino, 1997; Berger et al., 2002).

O limoneno é geralmente separado do óleo essencial obtido no suco de laranja pela sua baixa solubilidade em água, alta tendência à autoxidação e polimerização, e formação de "off-flavors", tornando-se um subproduto industrial adequado para bioconversões a compostos de alto valor comercial. Além disso, existem diversas aplicações para o limoneno, como solvente para resinas, síntese de outros compostos químicos, aplicações em borracha, tintas, agente dispersante para óleo, além da utilização na síntese química do mentol (Berger et al., 2002).

O período entre 1945 e 1960 marcou o início da indústria de suco de laranja na Flórida, o que levou a um aumento na porcentagem de laranjas destinada ao suco concentrado de menos de um para 80%.

A consequente disponibilidade de grandes quantidades de R-(+)-limoneno de baixo custo (US$ 1–2/kg) interessou a químicos e biólogos. Isso se explica, principalmente, pelo fato de alguns compostos medicinais e de aroma possuírem fórmulas estruturais semelhantes ao limoneno, sugerindo grande potencial para a utilização industrial desse rejeito industrial (Duetz et al., 2003).

Como exemplo, é possível citar alguns de seus derivados mais notáveis como os compostos oxigenados a-terpineol, álcool perílico, carveol, carvona e mentol. Mentol e carvona são compostos de aroma extensivamente utilizados, sendo que o álcool perílico vem ganhando destaque crescente devido às comprovações relacionadas a seu poder de prevenção a doenças degenerativas.

Portanto, a utilização de R-(+)-limoneno para síntese de compostos de aroma e compostos funcionais pode ser considerada promissora do ponto de vista econômico (Liu et al., 2001; Duetz et al., 2003).

A biotransformação catalítica de R-(+)-limoneno é muito vantajosa por possuir grande regioespecificidade e enantioespecificidade enzimática, fazendo com que numerosos microrganismos e células de plantas fossem descritos como transformadores deste monoterpenos.

Além disso, o limoneno é o composto aromático mais utilizado em estudos de retenção de aromas (Liu et al., 2001; Boutboul et al., 2002; Duetz et al., 2003; Soottitantwat et al., 2003).

3.6.8 Sabineno

O sabineno (FIG. 11) pode ser usado como solvente de gordura (colesterol) e coágulos nas artérias, expectorante, contra infecções e analgésico. É um monoterpeno bicíclico e que tem sido aplicado na preparação de vários óleos essenciais artificiais (Arctander, 2000).

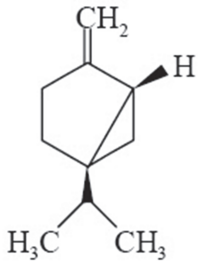

FIGURA 11 – Estrutura química do Sabineno

3.6.9 Miristicina

A miristicina (FIG. 12) é um e é encontrada como um dos componentes do óleo essencial de *Drimys angustifolia* Miers e também no óleo essencial da noz-moscada e da *Perilla frutescens*, planta nativa da China, Coréia e Japão (Hethelyi et al., 2009).

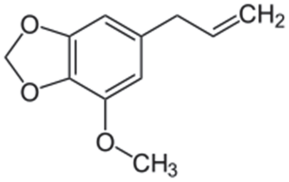

FIGURA 12 – Estrutura química da Miristicina

É empregada na indústria farmacêutica para formulação de medicamentos para tratamento de infecções respiratórias, problemas do aparelho digestivo e aromatização de cosméticos. A ingestão em grandes quantidades, de modo acidental ou intencional, pode causar intoxicações potencialmente letais, caracterizadas por quadros excitatórios, alucinatórios e distúrbios no aparelho digestivo, como os sintomas mais frequentes (Teixeira et al., 2008).

Efeitos benéficos também são atribuídos a miristicina destacando-se dentre eles as ações inseticidas, fungicidas e ativador de glutationa S transferase prevenindo a formação de tumores (Soliman & Badeaa, 2003; Nguefack et al., 2004).

3.6.10 Geraniol

O geraniol (FIG. 13) é um álcool monoterpeno acíclico com fórmula molecular $C_{10}H_{18}O$, também conhecido como 3,7-dimethyl-2,6-octadien-1-ol (Chen & Viljoen, 2010).

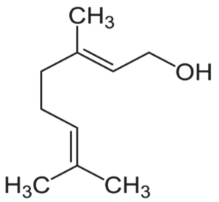

FIGURA 13 – Estrutura química do Geraniol

O geraniol é um monoterpeno constituinte dos OEs de várias plantas, tem aspecto amarelo pálido, é insolúvel em água e solúvel na maior parte dos solventes orgânicos. Está presente nas flores de muitas espécies e em tecidos vegetativos de muitas ervas (Chen & Viljoen, 2010). Apresenta um odor agradável de rosa, o que justifica seu amplo uso na preparação de perfumes, shampoos, sabonetes, bem como na preparação de produtos não cosméticos como detergentes e produtos de limpeza (Lapczynski et al., 2008).

Além de sua utilização na preparação de fragrâncias, estudos tem demonstrado que o geraniol exibe várias propriedades farmacológicas e bioquímicas. Pesquisas tem evidenciado também que o geraniol é um eficaz repelente de insetos e um potente agente antimicrobiano, além de exercer atividades antioxidante, anti-inflamatória e atividade antitumoral em alguns modelos animais de cancer (pancreas, fígado, melanoma, cólon). Também é utilizado como potencializador natural para melhorar a penetração na pele do diclofenaco de sódio, 5-fluorouracil e da sulfadiazina (Chen & Viljoen, 2010).

Em estudo realizado por Silva et al. (2010), analisando o geraniol como um dos constituintes de alguns óleos essenciais, este composto demonstrou efeito anticonvulsivante justificando o uso pela medicina popular para o tratamento da epilepsia.

3.7 Compostos bioativos e alimentos funcionais

As especiarias, além de conferir sabor, odor e até mesmo cor aos alimentos, vem sendo utilizadas por consumidores preocupados com propriedades que possam melhorar a qualidade de vida além da mera nutrição (Cuppari, 2005), relacionando diretamente no interesse dos indivíduos de autopreservação e autopromoção, sustentando assim, o foco na segurança e qualidade dos alimentos e no discurso da beleza, saúde e boa forma (Krischke & Tomiello, 2009).

Recomendações amparadas por discursos científicos sobre o que comer são frequentemente divulgadas pelas organizações de saúde e meios de comunicação de massa, sendo que estas recomendações podem influenciar os hábitos de muitos indivíduos e caracterizar um novo estilo de vida para muitas pessoas (Guivant, 2003). É sabido que uma dieta habitual fornece, além dos macro e micronutrientes essenciais, alguns compostos químicos, presentes em sua maioria em frutas e hortaliças, e que exercem uma potente atividade biológica, já comprovada por vários pesquisadores. Esses compostos são chamados de fitoquímicos e mais recentemente de compostos bioativos e podem desempenhar diversos papéis em benefício da saúde humana (Carratu & Sanzini, 2005; Pinto, 2008).

Estudos epidemiológicos, que abordam principalmente uma dieta rica em alimentos de origem vegetal, apresentam resultados interessantes, sugerindo que esses alimentos são capazes de exercer influência na redução do risco do desenvolvimento de doenças crônicas não transmissíveis, como cardiovasculares, cânceres, distúrbios metabólicos, doenças neurodegenerativas e enfermidades inflamatórias (Carratu & Sanzini, 2005).

Uma ampla gama de compostos bioativos é evidenciada e estudada como sendo a responsável pelos efeitos benéficos de uma dieta rica em frutas e hortaliças. Esses compostos variam extensamente em estrutura química e, consequentemente, na função biológica. Entretanto eles apresentam algumas características em comum: pertencem a alimentos do reino vegetal, são substâncias orgânicas e geralmente de baixo peso molecular, não são indispensáveis nem sintetizados pelo organismo humano e apresentam ação protetora na saúde humana quando presentes na dieta em quantidades significativas (Pennington, 2002).

Com a descoberta e comprovação das propriedades benéficas a saúde humana, as especiarias (Shobana & Akhilender, 2000), vêm sendo consumidas com mais frequência, aumentando a importância desses alimentos e principalmente dos compostos presentes nesses alimentos (Tapsell et al., 2006). Essas substâncias exercem várias ações do ponto de vista biológico, como atividade antioxidante, modulação de enzimas de destoxificação, estimulação do sistema imune, redução da agregação plaquetária, modulação do metabolismo hormonal, redução da pressão sanguínea, e atividade antibacteriana e antiviral (Pennington, 2002; Carratu & Sanzini, 2005; Tapsell et al., 2006).

Os compostos bioativos são, em sua maioria, metabólitos secundários. Geralmente, estão relacionados com os sistemas de defesa das plantas contra a radiação ultravioleta ou as agressões de insetos ou patógenos (Manach et al., 2004). Como existem em grande número, eles podem ser subdivididos em grupos com milhares de compostos distintos. Algumas substâncias são próprias de alguma espécie ou gênero de plantas, outras são unidas por um complicado critério de classificação.

Na composição das especiarias podemos encontrar proteínas, fibras, açucar, óleos essenciais, minerais e pigmentos (Viuda et al., 2007), além de compostos bioativos como ácidos fenólicos, flavonóides, esteróis entre outros (Susheela, 2000).

Muitas propriedades funcionais apresentadas pelas especiarias estão associadas com a presença, tipo e concentração dos compostos fenólicos, embora a exata composição vá depender de muitos fatores como a parte da planta que é utilizada, seu estado vegetativo, condições ambientais, técnicas de colheita, método de armazenamento, entre outros (Cosentino et al., 1999; German & Dillard, 2000; Burns et al., 2001).

O estudo dos compostos bioativos presentes em alguns alimentos inspirou o conceito de alimentos funcionais. O termo alimento funcional originou-se no Japão em 1980, quando foi utilizado pela indústria para descrever alimentos fortificados com ingredientes específicos, inferindo-lhes certos benefícios à saúde. Compostos bioativos são constituintes extranutricionais e ocorrem tipicamente em pequenas quantidades nos alimentos. O interesse neles cresce a cada ano (Bianco, 2008).

Apesar do conceito surgir no Japão, somente a partir do processo de regulamentação de suplementos dietéticos pela Food and Drug Administration (FDA) nos EUA que eles tiveram impacto significativo sobre o mercado e a saúde. Durante a década de 1990 a indústria nacional pressionou a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) para comercializar e produzir esta nova categoria de alimentos no Brasil.

Em 1999 a ANVISA lançou resoluções com as diretrizes básicas para a avaliação do risco e segurança dos alimentos, regulamentando a utilização de alegações de propriedade funcional ou de saúde utilizadas na rotulagem de alimentos, assim como os procedimentos para o registro das mesmas. Entre 2004 e 2005, com o excesso de pedidos contraditórios às diretrizes das políticas públicas de saúde, a ANVISA modificou as regras para a utilização, deferimento e indeferimento de pedidos para a utilização de rótulos em alimentos (Salles, 2013).

Considerados uma das últimas inovações da indústria de alimentos, os alimentos funcionais (AF) compõem um segmento de mercado que vêm crescendo rapidamente, alcançando taxas de crescimento de 14% ao ano,

enquanto que o crescimento do setor de alimentos convencionais registra índices de 3% a 4% (Supermercado Moderno, 2011; ABIA, 2012).

Não há uma definição concreta e definitiva do termo alimentos funcionais, podendo ser incluída em vários contextos, como avanços tecnológicos, normas regulamentadoras de comercialização de alimentos, e alimentos (Palou et al., 2003). De fato, o conceito de alimento funcional é complexo e pode referir-se a muitos aspectos, incluindo alimentos obtidos por qualquer processo, cuja característica especial é de um ou mais dos seus componentes, mesmo que este não seja um nutriente ele pode produzir uma função específica no organismo de forma positiva, promovendo um efeito fisiológico ou psicológico, além do meramente nutricional. (Pérez et al., 2003).

A ADA (American Dietetic Association) considera alimentos fortificados e modificados como alimentos funcionais, alegando seus efeitos potencialmente benéficos sobre a saúde, quando consumidos como parte de uma dieta variada, em níveis efetivos. Segundo o mesmo órgão, a propriedade funcional atribuída a esses alimentos é "aquela relativa à ação metabólica ou fisiológica que a substância (podendo ser nutriente ou não), presente no alimento, tem no crescimento, desenvolvimento, manutenção e outras funções normais do organismo humano.” (ADA Reports, 2004).

A Sociedade Brasileira de Alimentos Funcionais (SBAF) compreendendo o caráter difuso do termo caracteriza AF como:

> “[...] alimento ou ingrediente que, além das funções nutricionais básicas, quando consumido como parte da dieta usual, produz efeitos metabólicos e/ou fisiológicos e/ou benéficos à saúde, devendo ser seguro para consumo sem supervisão médica, sendo que sua eficácia e segurança devem ser asseguradas por estudos científicos” (SBAF, 2009).

O termo alimentos funcionais pode compreender também alimentos naturais não industrializados, como as especiarias, que podem também receber

alegações funcionais e de saúde. Considerando a dificuldade de definir o termo alimentos funcionais e o que é ou não, com a exceção do Japão, as legislações não buscam defini-lo e sim aprovar ou não as alegações das indústrias para os seus alimentos no mercado consumidor (Franco, 2006).

3.8 Compostos lipídicos ou ácidos graxos da noz-moscada

Os lipídeos são macronutrientes presentes nos alimentos e são compostos que se dissolvem em solventes apolares, são utilizados na alimentação como óleos de cozinha, margarina, manteiga e maionese. Também em produtos manufaturados como sabões, resinas, cosméticos e lubrificantes (Suarez et al., 2007).

Os lipídeos podem ser derivados ou possuem em sua estrutura ácidos graxos (Murray et al., 1998), que além da função energética podem conferir sabor e aroma ao alimento. Os principais tipos de lipídios são os óleos e as gorduras, sendo que sua diferença está no estado físico quando em temperatura ambiente, pois óleos são líquidos e as gorduras são sólidas (Ornellas, 1983; Pupa, 2004).

Os ácidos graxos (óleos e gorduras) encontram-se amplamente distribuídos na natureza, não só no reino vegetal, mas também no animal. Podem ser classificados como saturados e insaturados, dependendo do tipo de ligação química presente (Ornellas, 1983; Bobbio & Bobbio, 2003). Os insaturados contêm uma ou mais ligações duplas e os saturados, não possuem essas ligações entre dois átomos de carbono. As gorduras de origem vegetal resultam de processos de hidrogenação de óleos vegetais (BRASIL, 2003; Wardlaw, 2002).

Os óleos vegetais são ricos em triésteres da glicerina, cujas cadeias laterais de ácidos graxos têm números de carbono variando entre dez e dezoito, com valor médio de quatorze a dezoito para os tipos de óleos mais abundantes (Suarez et al., 2007). Ésteres são compostos derivados da substituição dos hidrogênios ionizáveis de um ácido carboxílico por radicais orgânicos. Os triésteres (ou triacilglicerídeos) que compõem os óleos e as gorduras são ésteres formados pela combinação de 3 moléculas de ácidos graxos com uma molécula

de glicerol, ou seja, os três grupos hidroxiílicos da glicerina estão esterificados com áciodos graxos (FIG. 14). Quando apenas duas, ou uma hidroxila estão esterificadas com ácidos graxos tem-se, respectivamente, um diacilglicerídeo e um monoacilglicerídeo (Morrison & Boyd, 1996).

Pode ser feita uma generalização acerca dos ácidos graxos integrantes das moléculas de triacilglicerídeos, presentes em óleos e gorduras. Geralmente podem ser encontrados em grandes quantidades em número par de átomos de carbono com cadeias entre 12 e 20 átomos, mas os com 16 e 18 átomos de carbono predominam na natureza.

Os mais comuns entre os ácidos graxos saturados são o ácido hexadecanóico (ácido palmítico) e o ácido octadecanóico (ácido esteárico) e, entre os insaturados, os mais comuns são os ácidos cis-9-octadecanóico (ácido oleico) e o ácido cis-9,cis-12-octadecanóico (ácido linoleico). Também se pode dizer que os ácidos graxos insaturados predominam sobre os ácidos graxos saturados, particularmente nas plantas superiores. Os ácidos graxos insaturados apresentam ponto de fusão e ebulição mais baixo que os ácidos graxos saturados de mesmo comprimento de cadeia carbônica (Lehninger, 1976; Schuchardt et al., 1998; Zagonel et al., 2001; Visentainer & Franco, 2006

O uso da noz-moscada na produção de alimentos a nível industrial e doméstico tem a finalidade de acentuar características sensoriais, porém, com o avanço da tecnologia, a parte lipídica tem se destacado para a indústria devido à presença de alguns compostos como o triacilgricerol (FIG. 14) (FAO, 2000).

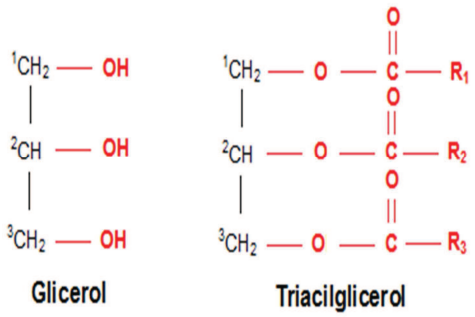

FIGURA 14 – Estrutura molecular do glicerol e do triacilglicerol

O constituinte lipídico majoritário da noz-moscada é a trimiristina (aproximadamente 70%), um triacilglicerol de cuja hidrólise se obtém um dos mais importantes compostos da noz-moscada para a indústria, o ácido mirístico (FIG. 15) (Salvadego, 2009).

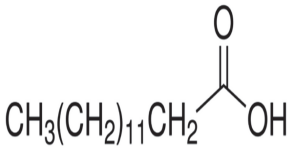

FIGURA 15 – Estrutura molecular do ácido mirístico

Segundo Alonso (1998), a maior parte, entre 30 e 40%, é de material graxo, composto principalmente por ácido mirístico (11%) que se apresenta na aparência sólida (em pó ou flocado) a sua cor é branca e possui um odor suave e característico.

O ácido mirístico é empregado em formulações de cremes e emulsões cosméticas, dando consistência e um toque aveludado à pele. Pode reagir com os álcoois e álcoois graxos formando ésteres como; miristato de miristila, miristato de isopropila e miristato de cetila (Rafols, 1963; Gerhardt, 1975; Salvadego, 2009).

3.9 Compostos quirais

Para começar a contar a história destes compostos é nescessário retroceder a 1815, quando o fisico francês Jean-Baptiste Biot descobriu o fenomeno da atividade óptica, ou seja, a habilidade de uma substancia desviar o plano da luz polarizada. Algumas observações feitas por Louis Pasteur estavam relacionadas à forma e às propriedades ópticas de duas substâncias isoladas do tártaro que se depositavam em barris no processo de envelhecimento do vinho.

Uma dessas substâncias conhecida como ácido tartárico tinha a capacidade, quando dissolvida em água, de rodar o plano da luz polarizada para o lado direito e por convenção ficou conhecido como (+)-ácido tartárico ou (L) e a outra substância ficou conhecida como (-)-ácido tartárico (D) que era

estruturalmente idêntica ao (+)-ácido tartárico (FIG. 16), mas desviava a luz para o outro lado. Pasteur notou que essa substância cristalizava quando reagia com amônia, formando cristais que eram estruturalmente diferentes um do outro (Demain & Solomon, 1981; Wise, 1983; Kostyanovsky, 2003).

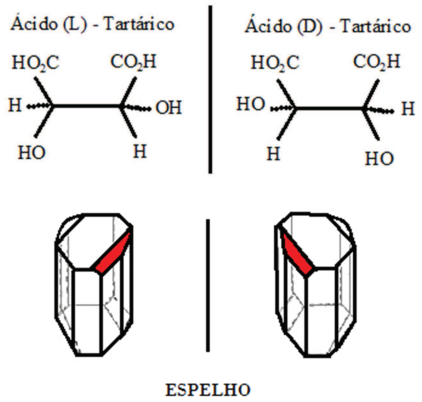

FIGURA 16 – Estrutura molecular dos ácidos D e L tartárico em esquema de espelho para representar a quiralidade dos compostos

Pasteur separou os cristais um a um utilizando uma lupa e uma espatula e os agrupou em dois montes. O primeiro monte com os cristais do ácido (+)-tartárico que desviavam o plano da luz polarizada para o lado direito, quando em solução e os cristais do segundo monte continham os cristais do ácido (-)-tartárico que desviavam o plano da luz polarizada para o lado esquerdo. Um fato muito importante é que as duas substâncias tinham exatamente as mesmas propriedades físicas (ponto de fusão, ponto de ebulição etc). A única diferença entre elas era o comportamento diante de um feixe de luz polarizada (Sheldon, 1993).

Essas observações estabeleceram as bases para o surgimento da moderna estereoquímica, que é a parte da química orgânica que se dedica a estudar as moléculas em três dimensões (Van't Hoff, 1874; Le Bel, 1975). Um aspecto importante da estereoquímica é a existência do estereoisomerismo. Estruturas isoméricas (do grego isoméres = partes iguais) que diferem entre si unicamente pelo arranjo tridimensional dos seus substituintes são chamadas de estereoisómeros (Casy & Dewar, 1993; Van Ree, 1982).

Normalmente, carbonos sp^3 ligados a quatro grupos diferentes são chamados também de: centro estereogênico, estereocentro, centroquiral, carbono quiral ou carbono assimétrico, o recomendado e aprovado pela International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC é “centro de quiralidade” (IUPAC, 1970).

Os compostos que apresentam um centro de quiralidade podem existir como dois diferentes estereoisômeros, que são a imagem especular um do outro e que não podem sobrepor-se, ou seja, são substâncias diferentes; e são chamados de enantiômeros. O termo enantiômero vem do Grego enantion, que significa oposto. Estas moléculas não apresentam plano de simetria e, são chamadas de moléculas quirais (Madesclaire, 1987; Carey, 1992).

Em resumo, quiralidade é um atributo geométrico e existem vários objetos quirais, tais como as mãos (FIG. 17), conchas marinhas etc. Essa propriedade também é exibida por moléculas orgânicas. Uma molécula é quiral quando a sua imagem especular não puder ser sobreposta à molécula original. Se houver possibilidade de sobreposição entre uma molécula e sua imagem especular ela é aquiral ( ).

FIGURA 17 – Representação da quiralidade na não sobreposição de nossas mãos, o mesmo que acontece com compostos quirais

Um dos assuntos mais fascinantes para pesquisadores na área compostos bioativos é saber como uma substância química, utilizada principalmente como fármaco, exerce a sua atividade dentro do corpo humano. A resposta a essa questão nem sempre é muito simples e envolve estudos de elevada complexidade e custos (Coelho, 2001).

Entre os fármacos à venda nas farmácias, existem alguns que apresentam uma particularidade em sua estrutura com fundamental importância para a atividade biológica. Alguns desses fármacos são quirais ou têm quiralidade, ou seja, têm em sua estrutura um ou mais átomos (na maioria das vezes carbono) que têm a sua orientação tridimensional muito bem definida. A modificação dessa orientação pode levar desde a diminuição do efeito biológico, à sua total supressão ou ao aparecimento de um efeito biológico adverso (Randić & Razinger, 1996; Wipke & Dyott, 1974; Schultz et al.,1995).

No que diz respeito aos compostos quirais, em geral postula-se de maneira resumida, que existam quatro tipos de comportamentos biológicos esperados devido a sua estereoquímica (Madesclaire, 1987; Fassihi, 1993; Eliel & Wilen, 1994):

- a atividade biológica desejada é atribuída a apenas um dos enantiômeros, enquanto que o outro é inativo;

- os enantiômeros possuem propriedades farmacológicas idênticas (ou próximas), tanto do ponto de vista quali como quantitativo;

- a atividade é qualitativamente idêntica, mas quantitativamente diferente entre os estereoisômeros;

- as atividades dos dois enantiômeros são qualitativamente diferentes.

Um bom exemplo é o limoneno, composto também encontrado na canela. Este composto possui um centro quiral que lhe confere algumas propriedades interessantes. Um dos enantiômeros, (S)-(-)-limoneno é responsável pelo cheiro característico do limão; o outro, (R)-(+)-limoneno, por sua vez, é responsável pelo cheiro da laranja. Trata-se do mesmo composto com a mesma fórmula química, as mesmas propriedades químicas e, no entanto, o fato de serem enantiómeros confere-lhes características diferentes (Laginhas, 2008).

As indústrias farmaceuticas investem recursos em pesquisas para descobrir a possibilidade de modificações dos centros quirais a partir de processos físicos ou químicos como hidrogenação, hidroxilação, metilação, acetilação, homologação, sustituição isostérica, congelamento, calor ou mesmo pelo processamento por radiação ionizante para gerar nova configuração do centro quiral. Essas modificações podem melhorar a potência, seletividade, suprimir um efeito tóxico ou até mesmo suprimir totalmente a função biológica de um composto (McCarthy & Guiry, 2001; Genet, 2003).

3.10 Considerações Sanitárias e Irradiação de Alimentos

A história da irradiação de alimentos caminhou com a própria história da radiação, quando em 1895 Roentgen descobriu o raio-X e, em 1896 Becquerel reconheceu a radioatividade. Estudos realizados pelos Estados Unidos estimularam a realização de experimentos por outros países. O primeiro uso comercial da irradiação de alimentos ocorreu em 1957, na Alemanha, quando produtores de condimentos começaram a melhorar a qualidade higiênica de seus produtos (Diehl, 2002; Morrissey & Herring, 2002).

A irradiação é o fenômeno físico pelo qual ocorre a emissão e propagação de energia através do espaço ou da matéria (Radomyski et al., 1994). É um meio de preservar os alimentos, através de uma exposição controlada e adequada, evitando degradação e ao mesmo tempo produzindo um resultado desejado (WHO, 1994) inibindo o brotamento de raizes e induzindo alteração biológica dos componentes potencialmente capazes de deteriorar o produto (Delincée, 2005).

No início, a principal vantagem da irradiação de alimentos, observada pelos pesquisadores, era a ausência do uso de compostos químicos, porém nenhuma aplicação imediata foi possível porque as fontes de radiações disponíveis na época, máquinas de raios-X e isótopos radioativos, não tinham poder suficiente para tratar alimentos em quantidades industriais (Diehl, 2002).

A irradiação surgiu como uma alternativa segura no processo de redução dos organismos patogênicos e também para aumentar a vida de prateleira (Farkas, 2006). Esta tecnologia possui grande potencial na preservação, estocagem e distribuição do alimento de forma segura (Del-Mastro, 1999), principalmente quando comparada aos tratamentos químicos, proibidos atualmente, pois muitos deixam resíduos tóxicos, um exemplo disso é o herbicida brometo de metila, um dos mais potentes agrotóxicos já criados, usado como fumigador de solo e controlador de pragas em lavouras. Além disso, a irradiação de alimentos atende a medidas de preservação ambiental, diminuindo gastos energéticos e riscos sanitários (Calucci et al., 2003).

Em 1980, com bons resultados obtidos em pesquisas utilizando a irradiação de alimentos na dose de até 10 kGy e buscando informações sobre possíveis riscos toxicológicos, microbiológicos ou nutricionais no consumo desses alimentos (WHO, 1981), foi aprovada a aplicação e comercialização de alimentos irradiados, com a adesão de 34 países, dente eles, o Brasil (Thakur & Singh, 1994; Giroux & Lacroix, 1998). Em 1983 foi criado o ICGFI – International Consultive Group on Food Irradiation, grupo consultivo formado por 45 países membros fornecendo publicações sobre segurança e métodos de detecção de alimentos irradiados, aspectos legislativos, comercialização e controle das empresas, aceitação e informações sobre a nova tecnologia. Nesse mesmo ano, o Codex Alimentarius adotou a padronização geral para alimentos irradiados e o código internacional para operação de empresas de irradiação (Diehl, 2002).

A Food and Environmental Protection – FEP (Vienna) e o Agrochemicals Unit of the Agriculture e Biotechnology Laboratory (Seibersdorf) implantaram junto com a FAO/IAEA o subprograma de melhoria da segurança alimentar e ambiental para prestar assistência em quatro áreas principais, como a coordenação e apoio à investigação, prestação de serviços técnicos e de aconselhamento, apoio laboratorial, formação, análise e difusão de informações, principalmente em áreas relacionadas com o uso de radiação ionizante, pesticidas e drogas veterinárias em relação aos resíduos e da contaminação radioativa dos gêneros alimentícios (IAEA, 2005).

A Food and Drug Administration (FDA) em agosto de 2008 aprovou o uso da irradiação no controle de patógenos de origem alimentar em alface americana e espinafre, além de aprovações já existentes para uma variedade de produtos, incluindo ervas, temperos, especiarias, grãos, aves, carnes vermelhas e frutos do mar (Byron & Luckman, 2008). Vários países irradiam volumes significativos de alimentos para fins sanitários, incluindo a China (especiarias, frutos do mar, legumes), França (especiarias), Alemanha (especiarias), Índia (especiarias, frutos do mar), Indonésia (especiarias, grãos de frutos do mar,), o Japão (batata), Coréia (especiarias, legumes, comidas esterilizadas), Malásia (especiarias), Tailândia (grãos, especiarias, carnes), Reino Unido (especiarias) e Vietnã (especiarias, frutos do mar) (Ramirez, 2001).

Segundo a CNEN (2009), processos físicos de emissão e propagação de energia são chamados de radiação e a aplicação desta energia com objetivos pré-estabelecidos em um determidado material denomina-se irradiação (Molins, 2001).

A interação das radiações ionizantes com a matéria é um processo que se passa em nível atômico. Ao atravessarem um material, estas radiações transferem energia para as partículas que forem encontradas em sua trajetória. Esta energia transferida é denominada dose absorvida e definida como sendo a quantidade de energia cedida a matéria pelos fótons ou partículas ionizantes, por unidade de massa:

$$D = \frac{d_e}{dm}$$

A unidade de dose absorvida no Sistema Internacional desde 1986 é o Gray (Gy), que representa a quantidade de radiação correspondente a absorção de 1 Joule de energia por quilograma. O Gray substitui a unidade anterior, o rad (radiation absorved dose), que correspondia a absorção de 100 erg de energia por grama de material. Esta unidade ainda figura na literatura mais antiga, podendo ser convertida para a unidade atual através da equação (Olson, 1998; Tahuata et al., 2003):

$$1\,Gy = 1\,J.Kg^{-1} = 100\,rad$$

De acordo com o padrão geral do codex para alimentos irradiados, as fontes de radiação ionizante previstas para o processamento de alimentos são limitadas aos fótons de energia mais elevada, provenientes de isótopos radioativos emissores de radiação gama (como o cobalto-60), os raios X com energias de até 5 MeV ou aceleradores de elétrons com energias de até 10 MeV (Santos et al., 2003).

Esses tipos de radiação são permitidos, porque além de produzirem os efeitos desejados nos alimentos, não induzem a radioatividade nos produtos processados ou nos materiais que os acompanham, como por exemplo, as embalagens (Farkas, 2006; Farkas & Mohácsi-Farkas, 2011).

O tratamento com radiações ionizantes pode ser usado de forma independente ou combinado às técnicas já existentes, tais como secagem, fermentação, tratamento químico, tratamento pelo calor, conservação a baixas temperaturas ou em atmosferas modificadas (Rossi & Jesus, 1994). O símbolo internacional, utilizado para identificar os alimentos que foram porcessados/tratados por radiação ionizante chama-se radura (FIG. 18).

FIGURA 18 – A Radura é o símbolo internacional, para mostrar que um alimento foi tratado com radiações ionizantes.

A escolha da fonte para a irradiação vai depender do material a ser irradiado e do objetivo a ser atingido. O uso da radiação proveniente de ^{60}Co possui grande penetrabilidade e são utilizadas na irradiação de produtos de grande espessura. Os aceleradores de elétrons possuem a penetração de apenas alguns milímetros e são usados para a irradiação superficial de alimentos ou para produtos a granel, de fina espessura (Fanaro et al., 2007; Ehlermann, 2009).

Irradiadores com fontes de ^{60}Co são os mais utilizados, atualmente, para o processamento de alimentos (IAEA, 2001).

As décadas de 70 e 80 foram mundialmente dedicadas às pesquisas toxicológicas para comprovar a inocuidade dos alimentos irradiados, uma vez que esse era o aspecto mais questionado. Os projetos foram desenvolvidos em 24 países sob a coordenação de um Comitê formado pela “International Atomic Energy Agency” (IAEA/Viena), “Food Agriculture Organization” (FAO/Roma) e “Organization for Economic Cooperation” (OEC/Paris) e teve como órgão consultivo a “World Health Organization” (WHO).

Após intensivos estudos, que envolveram, além de testes químicos, experimentos com animais alimentados com diversos produtos irradiados, o Comitê concluiu, em novembro de 1980, “que a exposição de qualquer produto alimentício a doses de até 10 kGy não apresenta perigo toxicológico” (WHO, 1999).

Em setembro de 1997, a OMS aprovou e recomendou a irradiação de alimentos, em doses que não comprometam suas características organolépticas e concluiu que não seriam mais necessários testes toxicológicos em alimentos assim tratados. A partir disto, a irradiação de determinados alimentos e ingredientes para alimentos foi aprovada pelas autoridades de saúde em aproximadamente 60 países (Delincée, 2005).

A irradiação de alimentos tem sido utilizada industrialmente por mais de 40 anos. Desde 1964, principalmente, a OMS acompanha os resultados de estudos com alimentos irradiados, em conjunto com a FAO e a AIEA, por meio de reuniões com especialistas de diversos países do mundo.

Em 1983, na França, foi concedida a aprovação da irradiação para diminuir a incidência de insetos e microorganismos em uma lista específica de ervas, especiarias e condimentos vegetais (Boisseau, 1994). No Brasil, a irradiação de alimentos começou a se intensificar no final da década de 60. Em 1974, o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares instalou no Centro de

Tecnologia das Radiações um acelerador de elétrons de 1,5 MeV para aplicações industriais e em 1975 criou-se um convênio com a Universidade de São Paulo, para implantação de cursos de pós-graduação no instituto (IPEN, 2004).

A aplicação da radiação ionizante, com o propósito de preservar e desinfestar alimentos e ervas medicinais, surge como uma prática efetiva, impedindo a divisão de células vivas, tais como bactérias e células de organismos superiores ao alterar suas estruturas moleculares e produzir reações bioquímicas nos processos fisiológicos (Calucci et al., 2003, Araújo et al., 2004; Fanaro et al., 2007; Villavicencio et al., 2007), reduzindo a população de possíveis organismos patogênicos nos alimentos.

É utilizada também para aumentar o período de armazenamento de determinados produtos devido por proporcionar a redução da de microrganismos espoliadores (Farkas, 2006). Especiarias, grãos, carnes, frutas e tubérculos são tratados pela irradiação em cerca de quarenta países atualmente (MDS NORDION, 2013). De acordo com Horváthová et al. (2007), as especiarias são os alimentos frequentemente mais irradiados.

3.11 Legislação Brasileira

Os Decretos e Resoluções do Brasil são apresentados de forma resumida a seguir:

→ Decreto-lei nº 986 de 21 de outubro de 1969.

Estabelece normas gerais sobre alimentos. Inícios da Legislação brasileira sobre irradiação de Alimentos.

→ Decreto nº 72.718 de 29 de Agosto de 1973.

Estabelece normas gerais para processamento, estocagem, transporte, importação, exportação, venda e consumo de alimentos irradiados. Estabelece o logo da Radura no rótulo de produtos irradiados.

→ Resolução ANVISA - RDC nº 21 de 26 de janeiro de 2001:

Considerada por muitos, uma das mais atuais e efetivas sobre irradiação de alimentos - aprova a irradiação de alimentos, desde que seu uso seja com a finalidade sanitária, fitossanitária e/ou tecnológica:

Dose absorvida: Qualquer alimento poderá ser tratado por radiação desde que sejam observadas as seguintes condições:

- A dose mínima absorvida deve ser suficiente para alcançar a finalidade pretendida;

- A dose máxima absorvida deve ser inferior àquela que comprometeria as propriedades funcionais e ou atributos sensoriais do alimento.

Levando em conta que o processamento por radiação ionizante não deve subtituir as boas práticas de fabricação e manuseio (Brasil, 2001). A resolução ainda descreve que a embalagem deve ter condições higiênicas aceitáveis, ser apropriada para o procedimento de irradiação, estar de acordo com a legislação vigente e aprovada pela autoridade sanitária competente. Na rotulagem dos alimentos irradiados, além dos dizeres exigidos para os alimentos em geral e específico do alimento, deve constar no painel principal: "ALIMENTO TRATADO POR PROCESSO DE IRRADIAÇÃO", com as letras de tamanho não inferior a um terço (1/3) do da letra de maior tamanho nos dizeres de rotulagem. Quando um produto irradiado é utilizado como ingrediente em outro alimento, deve declarar essa circunstância na lista de ingredientes, entre parênteses, após o nome do mesmo.

Por fim:

→ A Instrução Normativa nº 9, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA)

Complementa a (RDC nº 21), reconhecendo o uso da radiação ionizante como tratamento fitossanitário, cujo objetivo é prevenir a introdução ou disseminação de pragas quarentenárias, ou seja, aquelas que têm impacto nas exportações e importações de produtos alimentícios (Brasil, 2011b).

4. METODOLOGIA

4.1 Amostras

Amostras de cravo (botão floral seco), canela (casca da arvore) e noz-moscada (semente) sem qualquer tipo de processamento foram doadas pela empresa Hikari Indústria e Comércio Ltda. Em todos os experimentos as amostras foram embaladas em sacos plásticos de polietileno sem aditivos aprovados pela FDA na irradiação de alimentos até a dose máxima de 60 kGy (FDA, 2006). Todas as amostras foram processadas em triplicata.

4.2 Irradiação

As amostras foram irradiadas no Centro de Tecnologia das Radiações – CTR do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, em fonte de ^{60}Co utilizando-se a Gammacell 220 (Nordion Inc, Canadá) em temperatura ambiente (25 ± 2 °C). Para o os testes da ação antifúngica dos óleos essenciais as doses foram de 0; 2,5; 5; 7,5 e 10 kGy e para os testes com os compostos orgânicos voláteis (COVs), óleos fixos e quirais, visando extrapolar os limites do processamento, as doses utilizadas foram: 0; 5; 10; 20 e 30 kGy. A taxa de dose foi de 1,52 kGy e o dosímetro utilizado foi o Harwell Amber 3042.

4.3 Extração dos óleos essenciais para análise

Para a hidrodestilação, 50 g de amostra foram adicionadas em um balão volumétrico de 500 mL de fundo redondo contendo 300 mL de água. O balão foi conectado a um condensador por onde há um fluxo contínuo de água para refrigeração e condensação da água e do óleo essencial. O balão volumétrico contendo a mistura água-especiaria foi aquecido a 100 °C em manta térmica durante 3 horas. Os vapores da destilação foram condensados e os produtos coletados em um funil de separação adaptado para o sistema de hidrodestilação. Ao final, o óleo foi separado em um vial e a água desprezada (FIG. 19).

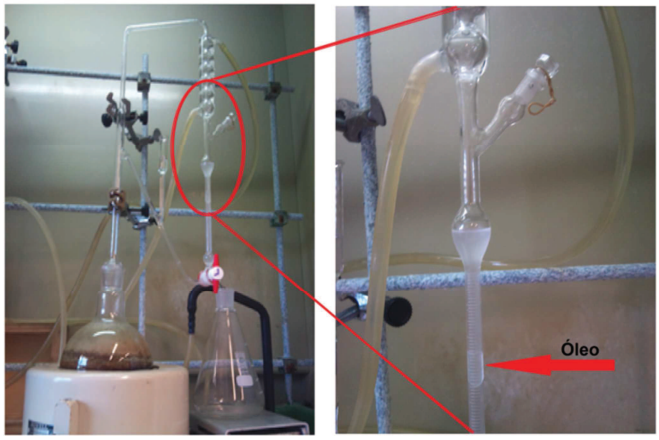

FIGURA 19 – Extração dos óleos essenciais por hidrodestilação e separação do óleo e da água por imiscibilidade

4.4 Ação antifúngica dos óleos essenciais

4.4.1 Isolamento e identificação dos fungos

As colônias de fungos *Guignardia citricarpa* (pinta preta) doadas pelo Instituto de Ciências Biomédicas II - ICB da Universidade de São Paulo - USP, foram isoladas e identificadas conforme Araújo et al. (2009).

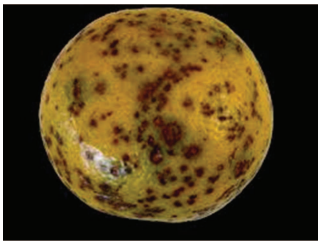

FIGURA 20 – Laranja infestada pelo fungo *Guignardia citricarpa*

Para o isolamento e identificação do fungo, fragmentos de 5 mm^2 foram removidos de frutas com sintomas de infestação (FIG. 20) e imersos em etanol 70% por 1 min. Em seguida em uma mistura 1:3 v/v de hipoclorito de sódio e depois em água esterilizada durante 3 min. Por fim, lavadas em água estéril durante 30s. Após a secagem do material em papel de filtro estéril, os fragmentos foram colocados assepticamente em placas de Petri contendo farinha de aveia (OA) e meio agar dextrose de batata (PDA - Oxoid) com cloranfenicol (0,01% w/v).

As placas com os micélios foram incubadas durante 10 dias a 25ºC. Após a incubação, colônias típicas de *Guignardia citricarpa* foram identificadas (FIG. 21) assim como descrito por Baayen et al. (2002) e Baldassari et al. (2008).

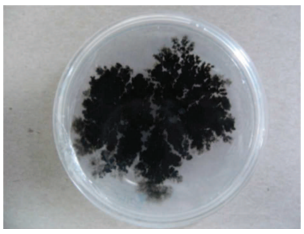

FIGURA 21 – Colônias de *Guignardia citricarpa* identificadas positivamente

4.4.2 Ensaio antifúngico

Nas amostras controle, quatro fragmentos de micélio do fungo (*Guignardia citricarpa*) foram colocados assepticamente em uma placa de Petri esterilizada contendo 10 mL de PDA. Em outras placas contendo 10 mL de PDA foram adicionados 5 mL de óleo essencial puro proveniente de especiarias irradiadas nas doses de 0; 2,5; 5; 7,5; 10. Após 20 minutos foram colocados quatro fragmentos de micélio de fungo (FIG. 22). Todas as placas de Petri foram incubadas durante 10 dias a 25º C.

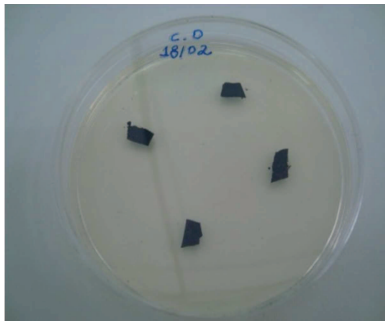

FIGURA 22 – Fragmentos de micélio do fungo (*Guignardia citricarpa*) em placa de Petri esterilizada 10 mL de PDA (agar batata dextrose)

A ação antifúngica foi determinada através da inibição total do crescimento dos fungos em relação ao crescimento apresentado pelo controle. Foram montados em delineamento inteiramente casualizado com 3 repetições.

4.5 Preparo dos óleos e compostos voláteis para a análise no CG-EM

4.5.1 Óleos

Todas as injeções dos óleos foram realizadas com microseringa de 5 µL para posterior injeção manual 0,1 µL da mistura de 1 µL óleo com 1 mL solvente no cromatógrafo gasoso modelo Agilent Hewlett Packard 6850 acoplado a um espectometro de massas Agilent 5975C VL MSD com um detector triplo quadrupolo e uma coluna capilar SUPELCO SLB-5ms capillary column (60 m × 0.25 mm × 0.25 µm film thickness) em modo Cascade Split e o tempo de corrida foi de 50 min a uma temperatura crescente foi programada com a temperatura inicial de 35 °C, mantida por 5 min e depois aumentando a taxa de 4 °C/min até a temperatura final de 240 °C. A fonte de ion foi fixada em 280 °C e o gás hélio foi utilizado como gás de arraste em uma taxa de 1.0 mL/min^{-1}. Todas as análises foram feitas em triplicata. As análises foram feitas no laborátório de química do departamento de química da Faculdade de Ciência e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa, Portugal.

4.5.2 Compostos voláteis

Dependendo do tipo de análise a ser feita, foram colocados em frascos de 50 mL, 1 g de amostra “in natura” moida ou 8 µL de óleo essencial, fechados com septo próprio para extração dos voláteis formados no “headspace” (FIG. 23) e posterior analise em cromatógrafo a gás, modelo Hewlett Packard 6850 acoplado a um espectometro de massas Agilent 5975C VL MSD com um detector triplo quadrupolo e uma coluna capilar SUPELCO SLB-5ms capillary column (60 m × 0.25 mm × 0.25 µm film thickness) em modo Splitless e o tempo de corrida foi de 50 min a uma temperatura crescente programada com a temperatura inicial de 35 °C, mantida por 5 min e depois aumentando a taxa de 4 °C/min até a temperatura final de 240 °C. A fonte de ion foi fixada em 280°C e o gás hélio foi utilizado como gás de arraste em uma taxa de 1.0 mL/min^{-1}. Todas as análises foram feitas em triplicata. As análises foram feitas no laborátório de química do departamento de química da Faculdade de Ciência e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa, Portugal.

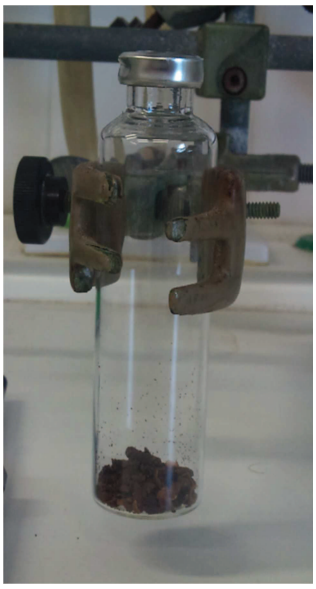

FIGURA 23 – Frasco de 50 mL lacrado com septo próprio para extração de voláteis no "headspace"

As extrações dos voláteis foram feitas de duas formas:

- 1ª – Foi utilizada a Técnica de Microextração em fase sólida "SPME" (DVB/CAR/PDMS) (FIG. 24)

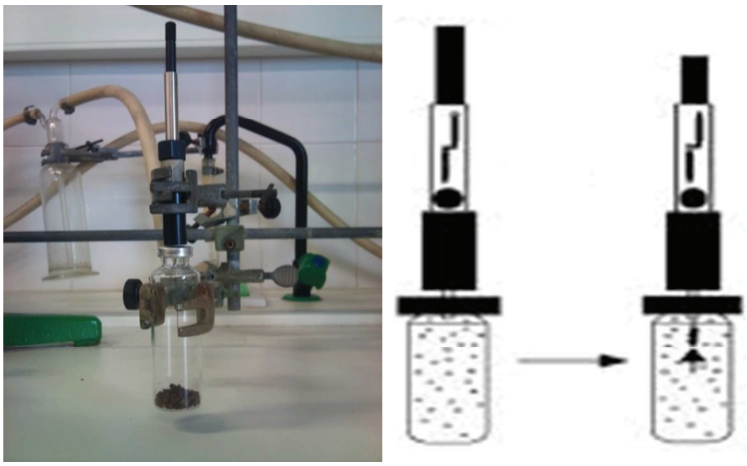

FIGURA 24 – Fibra "SPME" (DVB/CAR/PDMS) para extração de voláteis no "headspace"

A microextração em fase sólida (MEFS) foi proposta por Arthur & Pawliszin (1990) e desde 1993 é comercializada pela Supelco Corp. Atualmente é uma das técnicas mais empregada na análise de voláteis por “headspace” (HS-MEFS) e se baseia em equilíbrios simultâneos de sistemas multifásicos. A fibra mais comumente utilizada é a polidimetilsiloxano (PDMS).

Para a escolha do melhor tipo de fibra a ser utilizada foram feitos testes com a polidimetilsiloxano (PDMS), carboxen (CAR), divinil-benzeno (DVB) e a tripla (DVB/CAR/PDMS). A fibra tripla foi escolhida por ter o melhor desempenho na extração dos voláteis, permitindo a analise de cromatogramas mais completos em relação aos voláteis presentes nas amostras estudadas. A fibra, previamente limpa no injetor do CG/EM a 200 °C por 4 min, foi exposta ao frasco contendo as amostras através da seringa do “holder” possibilitando a perfuração da vedação. Após testes com diferentes tempos de exposição da fibra no “headspace” em temperatura ambiente (25°C), foi escolhido o tempo de 1 min, pois demonstrou melhor leitura dos compostos no cromatograma.

- 2ª – Foi utilizada seringa “Gastight” (Hamilton) de 100 µL (FIG. 25)

FIGURA 25 – Seringa “Gastight” de 100 µL

A técnica da seringa “gastight” é também chamada de analise direta do “headspace”. Para esse teste foi colocado 1g de amostra “in natura” ou 8µL de óleo 100% em um frasco de 50 mL lacrado. Após a estabilização dos voláteis por 2 horas no “headspace” á temperatura ambiente (25°C), as extrações com a seringa “gastight” foram feitas e os compostos injetados no cromatógrafo gasoso.

4.6 Extração da trimiristina (noz-moscada)

Em um balão de 100 mL foi adicionado 5 g de noz-moscada em pó e 15 mL de éter etílico [100%], essa mistura foi aquecida a 40 °C durante 30 min com manta térmica e um condensador de refluxo foi utilizado para diminuir a perda de solventes. Após a primeira etapa, a mistura foi filtrada para um balão de 25 mL e o solvente (éter etílico) foi removido a vácuo utilizando um evaporador rotatório, no que resultou em um óleo amarelo.

Posteriormente, o óleo foi dissolvido em 4 mL de acetona (com aquecimento - 40 °C). Essa solução (óleo + acetona) ainda quente foi colocada em um frasco (erlenmeyer) de 25 mL e deixada para resfriar até atingir a temperatura ambiente (25ºC) para ocorrer assim a cristalização que foi finalizada em banho de gelo. No final, a trimiristina foi coletada por filtração a vácuo, seca, pesada e calculado o rendimento bruto da extração (FIG. 26).

FIGURA 26 – Etapas para extração da trimiristina da noz-moscada

4.7 Hidrólise básica da trimiristina

Para extração dos ácidos da noz-moscada foi pesado 60 mg de trimiristina e transferido para um balão de 25 mL com 2 mL de 6M de NaOH e 2 mL de etanol (95%), esta mistura foi aquecida durante 45 min a 40 °C utilizando um condensador com sistema de refluxo. Após os 45 min a mistura esfriou até a temperatura ambiente e então foi colocada em um Becker de 50 mL, a esta mistura foi adicionado 8 mL de água e bem lentamente adicionado 2 mL HCL.

Esse passo foi feito com um agitador magnético e banho de gelo em uma capela durante 10 minutos. Por fim, o conteúdo foi filtrado a vácuo, o ácido miristico (juntamente com os outros ácidos) foi coletado do papel filtro e deixado secar, depois pesado e calculado o rendimento.

4.8 Esterificação dos ácidos com diazometato

Em uma capela com fluxo laminar foi pesado 1 mg do pó contendo os ácidos obitidos na hidrólise básica da trimiristina. Em um vial de vidro foi colocado o pó e adicionado lentamente, gota a gota, o diazometano (100%) até o fim da reação quando a formação de bolhas cessou.

O vial contendo a mistura do pó e o diazometano (liquido de cor amareloesverdeado) foi colocado em fluxo de nitrogênio até que o liquido se tornou incolor (FIG. 27).

Por fim, os ácidos (1 μL) estavam prontos para análise em um cromatógrafo a gás, modelo Hewlett Packard 6850 acoplado a um espectometro de massas Agilent 5975C VL MSD com um detector triplo quadrupolo e uma coluna capilar SUPELCO SLB-5ms capillary column (60 m × 0.25 mm × 0.25 μm film thickness) em modo Splitless e o tempo de corrida foi de 50 min e uma temperatura crescente. Foi programada com a temperatura inicial de 50 °C, mantida por 5 min e depois aumentando a taxa de 4 °C por minuto até a temperatura final de 250 °C. A fonte de ion foi fixada em 270°C e o gás hélio foi utilizado como gás de arraste em uma taxa de 1.0 mL/min^{-1}. Todas as análises foram feitas em triplicata.

As análises foram feitas no laborátório de química do departamento de química da Faculdade de Ciência e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa, Portugal.

FIGURA 27 – Mistura contendo diazometano e os ácidos obtidos na hidrólise básica da trimiristina

4.9 Identificação dos compostos (óleos e voláteis)

A identificação dos compostos presentes nas especiarias foi feita a partir de comparações com a literatura, utilizando a biblioteca NIST e Whiley do MS além da comparação com alguns padrões previamente injetados no cromatógrafo.

4.10 Análise dos compostos quirais

As análises dos compostos quirais foram feitas utilizando um cromatógrafo a gás de alta resolução, modelo TRACE com um detector de eixo quadruplo e uma Coluna capilar Cyclosilb 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm. O gás hélio foi utilizado como gás de arraste em uma taxa de 1.0 mL/min^{-1} e as condições foram analisadas e melhoradas de modo a conseguir uma boa separação cromatográfica (quiral) de todos os enantiómeros presentes nas matrizes. Para isso, testes com diferentes temperaturas, volumes e misturas foram feitos. Todas as análises foram feitas em triplicata.

4.11 Análise estatística

A análise estatística dos resultados foi realizada aplicando-se a análise de variância ANOVA e quando foi detectada alguma diferença entre as médias dos grupos, elas foram comparadas pelo teste de comparação múltipla de Tukey, ambas com um nível de significância de $p \leq 0,05$. Para as análises foi utilizado o programa ESTAT.

5. RESULTADOS

5.1 Ação antifúngica dos óleos essenciais

5.1.1 Ação antifungica do óleo essencial do cravo

Após 10 dias de incubação, observando as amostras controle (FIG. 28) foi possível verificar o crescimento das colônias do fungo *Guignardia citricarpa*.

FIGURA 28 – Amostras controle com o fungo *G. citricarpa* em meio de cultura sem adição do óleo de cravo

Ao comparar as amostras controle com as amostras em que o óleo essencial foi adicionado ao meio de cultura (FIG 28 e 29), foi possível verificar a diferença no crescimento das colônias de fungo. Ao contrário do verificado nas amostras controle, as que receberam a adição de o óleo essencial do cravo ao meio de cultura (FIG. 29) não apresentaram crescimento das colônias de fungos.

FIGURA 29 – Amostras com o fungo *G. citricarpa* em meio de cultura com adição do óleo essencial do cravo não processado por radiação ionizante

Para verificar possíveis alterações na eficácia do óleo, provocadas pelo processamento com radiação ionizante, foram comparadas as amostras do óleo do cravo não irradiado com as amostras que continham óleo essencial do cravo irradiado (2,5; 5; 7,5 e 10 kGy).

Não foi possível verificar o crescimento das colonias de fungos nas amostras em que o óleo essencial do cravo irradiado foi adicionado, indicando que a irradiação do cravo até a dose de 10 kGy não teve interferência direta nas propriedades antifúngicas do óleo essencial (FIG. 29 e 30).

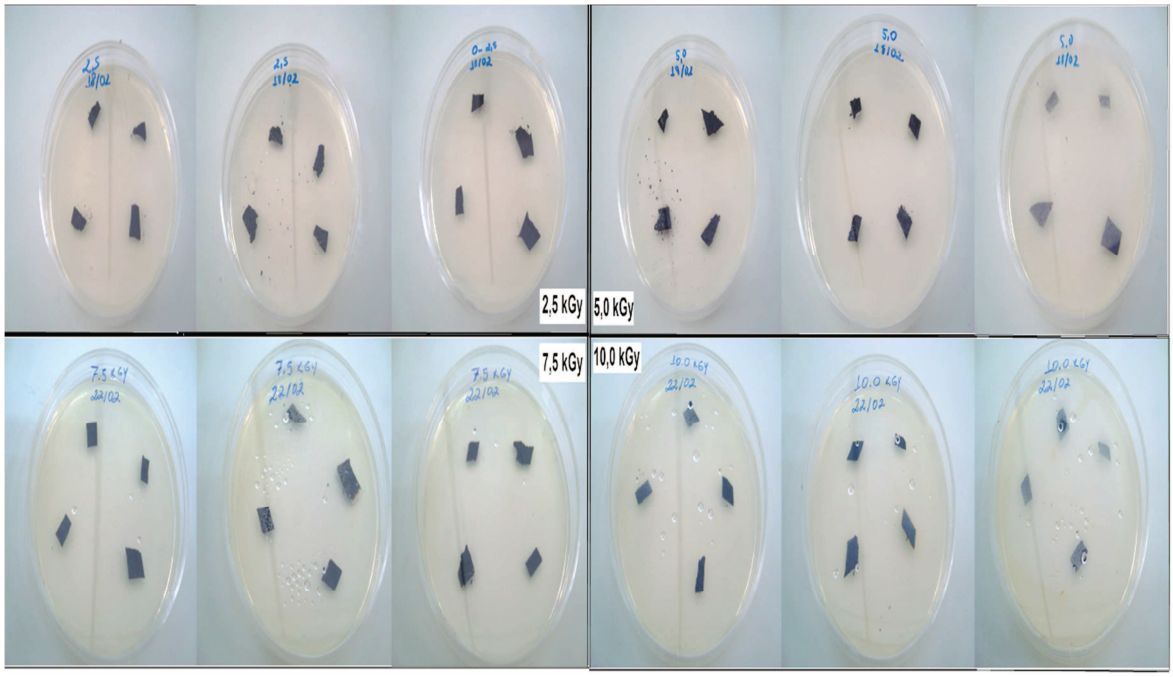

FIGURA 30 – Amostras com fungo *G. citricarpa* em meio de cultura com adição do óleo essencial do cravo processado por radiação ionizante nas doses de 2,5; 5; 7,5 e 10 kGy

A atividade antifúngica do óleo essencial está relacionada com sua hidrofobicidade, o log P (coeficiente de partição) e também aos efeitos causados nas enzimas dos fungos, a qual os permite interagir com os lipídeos da parede, membrana celular e da mitocôndria, alterando a permeabilidade, causando distúrbios nestas estruturas.

Os componentes do óleo podem se ligar a íons e moléculas (hormônios) de outras células.

É relatado também por Barbosa et al. (2003) e Silva et al. (2003), que os antifúngicos naturais provocam danos à membrana celular das células expostas a eles, deixando-as extremamente solúveis e com fraturas grosseiras que acabam por expor o conteúdo celular, inclusive o núcleo.

Segundo Amaral & Bara (2005), Park et al. (2007) e Nzeako & Lawati (2008), o eugenol, constituinte do óleo essencial do cravo, possui atividade antifúngica e antibacteriana, propriedades também confirmadas por Silva (2008), além de propriedades antifungicas (Ranasinghe et at., 2002; Chebli et al., 2003; Eugénia et al., 2006; Javad & Atefeh, 2010).

Também existem artigos sobre a eficiência de alguns extratos vegetais contra uma série de fungos (Montes & Carvajal, 1998; Duarte, 2005), porém é importante comentar que devido à complexidade da composição química de um óleo essencial, torna-se difícil relacionar a atividade biológica com as substâncias presentes.

Geralmente, a ação atribuída a um composto isolado pode não ser exata, devido a possíveis interações que podem ocorrer entre os compostos do óleo (Apel, 2001).

5.1.2 Ação antifungica do óleo essencial da Canela

Após 10 dias de incubação, observando as amostras controle (FIG. 31), foi possível verificar o crescimento das colônias do fungo *Guignardia citricarpa*.

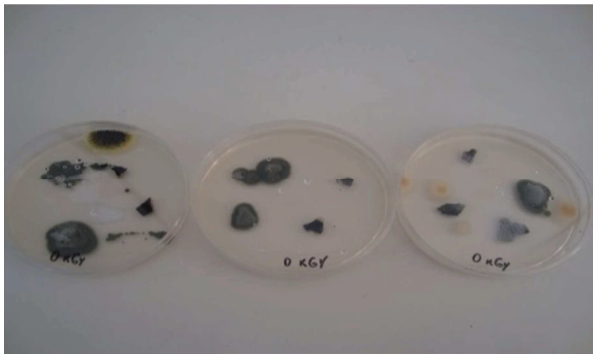

FIGURA 31 – Amostras controle com fungo *G. citricarpa* em meio de cultura sem adição do óleo essencial de canela

Diferente do observado nas amostras controle (FIG. 31), as que receberam a adição do óleo essencial da canela não foi verificado crescimento das colônias de fungos (FIG. 32).

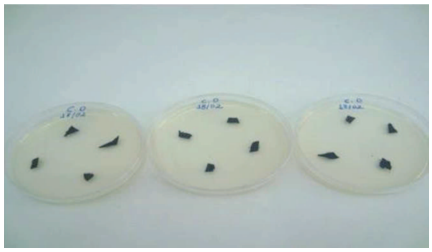

FIGURA 32 – Amostras com fungo *G. citricarpa* em meio de cultura com adição de óleo essencial da canela

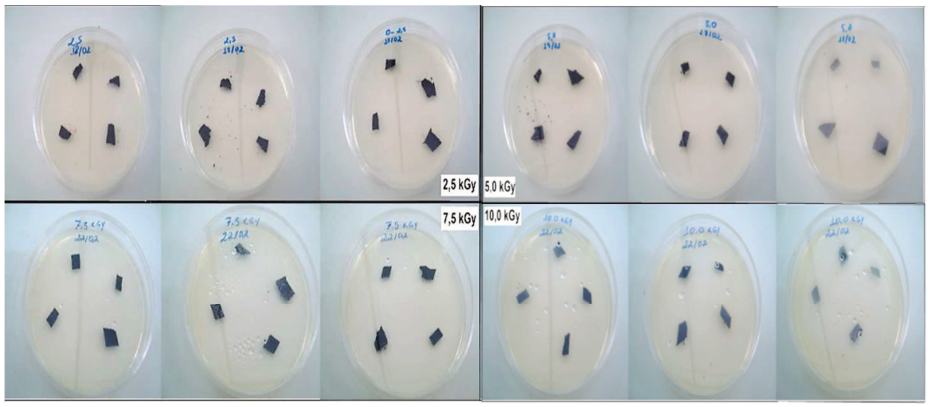

FIGURA 33 – Amostras com fungo *G. citricarpa* em meio de cultura com adição do óleo essencial da canela processada por radiação ionizante nas doses de 2,5; 5; 7,5 e 10 kGy

Para verificar as possíveis alterações ou diminuições provocadas pelo processamento com radiação ionizante na eficácia do óleo, foram comparadas as amostras com óleo da canela não irradiada (FIG. 32) com as irradiadas (FIG. 33).

Não foi possível verificar o crescimento das colonias de fungos nas amostras em que o óleo essencial da canela irradiada foi adicionado, indicando que o processamento da canela até a dose de 10 kGy não teve interferência direta nas propriedades antifúngicas do óleo essencial (FIG. 33).

Igualmente observado neste trabalho, as propriedades antifúngicas do óleo da canela foram relatadas por alguns autores (Ranasinghe et al., 2002; Chebli et al., 2003; Eugénia et al., 2006).

Segundo Unlu et al. (2010), o composto majoritário presente no caule da canela é o cinamaldeido e ainda segundo trabalho de Hirasa & Masam (1998) o cinamaldeido apresentou atividade antifúngica.

5.1.3 Ação antifungica do óleo essencial da Noz-moscada

Após 10 dias de incubação, observando as amostras controle (FIG. 34), foi possível verificar o crescimento das colônias do fungo *Guignardia citricarpa*.

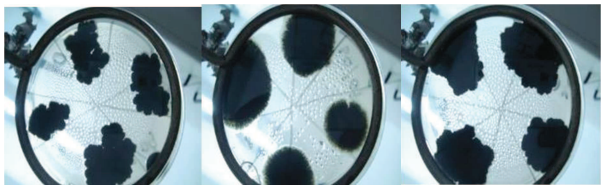

FIGURA 34 – Amostras controle com fungo *G. citricarpa* em meio de cultura sem adição do óleo essencial da noz-moscada

Ao comparar as amostras controle com as amostras em que o óleo essencial foi adicionado ao meio de cultura (FIG 34 e 35), foi possível verificar a diferença no crescimento das colônias de fungo. Ao contrário do verificado nas amostras controle, as que receberam a adição de óleo essencial da noz-moscada ao meio de cultura (FIG. 35) não apresentaram crescimento das colônias de fungos.

FIGURA 35 – Amostras com fungo *G. citricarpa* em meio de cultura com adição de óleo essencial da noz-moscada

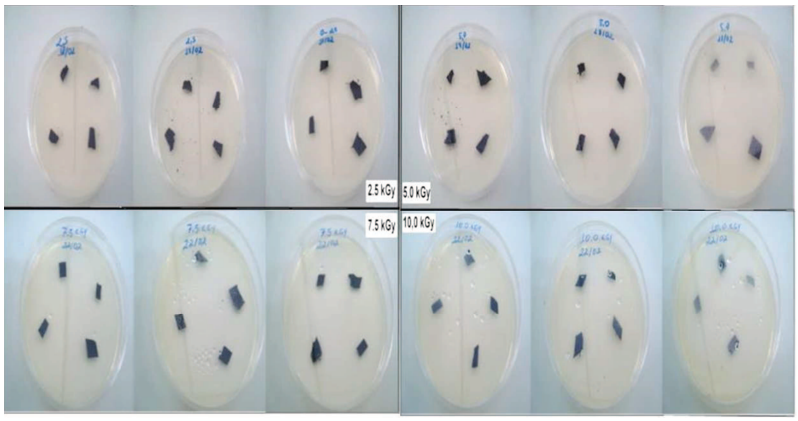

FIGURA 36 – Amostras com fungo *G. citricarpa* em meio de cultura com adição do óleo essencial da noz-moscada processada por radiação ionizante nas doses de 2,5; 5; 7,5 e 10 kGy

Para verificar as possíveis alterações ou diminuições provocadas pelo processamento com radiação ionizante na eficácia do óleo, foram comparadas as amostras onde o óleo da noz-moscada não irradiada foi adicionado ao meio de cultura (FIG. 35) com as amostras que continham óleo essencial da noz-moscada irradiada (FIG. 36).

Não ocorreu crescimento do fungo em todas as amostras com óleo essencial da noz-moscada irradiada, indicando que a irradiação da noz-moscada até a dose de 10 kGy não provocou interferência direta nas propriedades antifúngicas do óleo essencial (FIG. 36).

A noz-moscada, além de seu intenso uso na culinaria, também é conhecida por possuir propriedades antifúngicas (Soliman & Badeaa, 2002; Tomaino et al., 2002; Nguefack et al., 2004). Segundo Alonso (1998), os compostos do óleo essência da noz-moscada que possuem atividade antifúngica são o pineno, canfeno e sabineno, copeno, eugenol e isoeugenol, porém segundo Apel (2001), a ação atribuída a um composto isolado pode não ser exata devido a grande quantidade e possíveis interações que podem ocorrer entre os compostos.

5.2 Identificação e análise dos óleos essenciais e compostos voláteis

5.2.1 Cravo

No Quadro 5 está apresentado resumo dos resultados dos 5 tipos de extrações para a visão geral dos compostos identificados em cada um dos testes. Na sequência todos os testes foram descritos e analisados separadamente. Como primeira comparação, foi possível verificar que em 3 testes o eugenol foi o composto majoritário e em outros 2 testes o β-cariofileno.

QUADRO 5 – Resumo dos compostos identificados referentes ao cravo (*S. aromaticum*) controle e processado por radiação ionizante, extraídos por 5 métodos diferentes

CRAVO							
Composto	**Óleo**	**Gastight**		**SPME**			
		Óleo	**In natura**	**Óleo**	**In Natura**	**TR**	**ID**
2-Heptanona	—	—	—	1,88 ↑	2,21 ↑	**18.91**	**Qual/95**
α - Felandreno	—	—	—	—	0,04 ↑	**20.69**	**P**
α-Pineno	—	2,08 ↑	—	—	—	**21.06**	**P**
Canfeno	—	5,67 ↑	—	—	—	**21.86**	**P**
β - Pineno	—	—	—	—	0,05 ↑	**23.11**	**P**
Valerato de etila	—	—	—	0,22 ↑	—	**23.73**	**87**
Limoneno	—	—	—	—	0,11 ↑	**25.27**	**P**
Ácido acético	0,09 ↓	5,26 ↓	—	1,59 ↑	—	**25.40**	**P**
2-Nonanona	0,03 ↓	0,93 ↑	—	0,53 ↑	—	**27.62**	**P**
Benzoato de metila	—	—	—	—	0,11 ↑	**27.98**	**Qual/94**
Acetato de benzila	0,04 ↑	—	—	—	—	**30.55**	**Qual/96**
Salicilato de metila	0,01 ↑	—	—	—	—	**31.91**	**Qual/89**
Chavicol	0,10 ↓	—	—	—	—	**33.80**	**Qual/93**
Eugenol	85,12 ↓	47,75 ↑	5,33 ↑	67,36 ↑	33,72 ↑	**37.51**	**P**
Copaeneo	—	—	1,06 ↑	—	2,57 ↑	**38.49**	**P**
Isocariofileno	—	—	—	—	2,56 ↓	**39.52**	**P**
β - Cariofileno	0,47 ↑	37,24 ↓	88,20 ↑	25,78 ↓	44,1 ↓	**40.05**	**P**
Humuleno	—	—	0,43 ↑	—	—	**40.28**	**P**
Isoeugenol	—	—	—	0,33 ↓	6,16 ↓	**40.65**	**P**
Cycloheptano	—	—	—	—	0,28 ↓	**41.14**	**Qual/90**
α - Cariofileno	0,11 ↓	—	3,72 ↑	1,75 ↓	6,25 ↑	**41.20**	**P**
Naftaleno	—	—	—	—	0,19 ↑	**41.67**	**P**
Eugenil acetato	13,97 ↑	0,53 ↓	0,35 ↑	0,43 ↑	1,11 ↑	**42.57**	**P**

TR: tempo de retenção

Frequência (%) baseada na integração da área do pico

As flechas ↑ ↓ indicam o aumento ou diminuição da frequencia dos compostos com a irradiação a 30 kGy

ID: Identificação - (P) Padrão e (Qual) valor de 0 - 100 qualificador do composto identificado em relação à biblioteca NIST e Wile do MS

A seguir são mostrados separadamente cada um dos 5 tipos de testes decorrentes das extrações.

5.2.1.1 Análise do óleo do cravo

Ao analisar a composição do óleo essencial extraido do cravo (*S. aromaticum*), mostrado na TAB. 1 e FIG. 37, foi possível identificar os compostos presentes. O composto majoritário encontrado no óleo do cravo foi o eugenol com 85,12% (pico 6).

Em quantidade muito menor foi identificado o eugenil acetato com 13,97% (pico 9). Traços de α e β cariofileno (picos 7 e 8) também foram

identificados, assim como traços de outros compostos que foram apresentados na TAB. 1.

TABELA 1 – Identificação dos compostos do óleo essencial do cravo (*S. aromaticum*) controle e processados por radiação ionizante nas doses de 5,0; 10,0; 20,0 e 30,0 kGy

Composto (%)	0 kGy	5 kGy	10 kGy	20 kGy	30 kGy	TR
1 - Ácido acético	0,09 ± 0,08[a]	0,05 ± 0,05[a]	0,05 ± 0,04[a]	0,04 ± 0,09[a]	0,03 ± 0,07[a]	**25.40**
2 - 2-Nonanona	0,03 ± 0,12[a]	0,02 ± 0,11[a]	0,01 ± 0,09[a]	0,01 ± 0,08[a]	0,01 ± 0,10[a]	**27.62**
3 - Acetato de benzila	0,04 ± 0,11[a]	0,06 ± 0,13[a]	0,06 ± 0,08[a]	0,08 ± 0,06[a]	0,08 ± 0,13[a]	**30.55**
4 - Salicilato de metila	0,01 ± 0,08[a]	0,01 ± 0,13[a]	0,01 ± 0,06[a]	0,02 ± 0,08[a]	0,02 ± 0,08[a]	**31.91**
5 - Chavicol	0,10 ± 0,06[a]	0,09 ± 0,09[a]	0,09 ± 0,13[a]	0,05 ± 0,09[a]	0,04 ± 0,08[a]	**33.80**
6 - Eugenol	85,12 ± 0,13[a]	77,29 ± 0,16[b]	76,19 ± 0,11[b]	75,99 ± 0,11[b]	75,89 ± 0,14[b]	**37.51**
7 - β - Cariofileno	0,47 ± 0,08[a]	0,85 ± 0,09[a]	0,86 ± 0,12[a]	0,88 ± 0,12[a]	0,90 ± 0,08[a]	**40.05**
8 - α - cariofileno	0,11 ± 0,09[a]	0,09 ± 0,11[a]	0,09 ± 0,08[a]	0,07 ± 0,07[a]	0,05 ± 0,09[a]	**41.20**
9 - Eugenil acetato	13,97 ± 0,10[a]	21,49 ± 0,09[b]	22,62 ± 0,05[b]	22,71 ± 0,08[b]	22,85 ± 0,09[b]	**42.57**

TR: tempo de retenção do composto
Frequencia (%) baseado na integração da área doa picos
Os valores são apresentados na forma de média ± desvio padrão
Letras iguais na mesma linha representam que não teve diferença significativa entre as amostras (p>0,05)

Na FIG. 37 foi possível visualizar o cromatograma do óleo do cravo, onde ficou evidente a grande quantidade de eugenol, devido ao tamanho do pico formado por este composto, seguido pelo eugenil acetato. Os outros compostos foram detectados em pequenas quantidades ou traços.

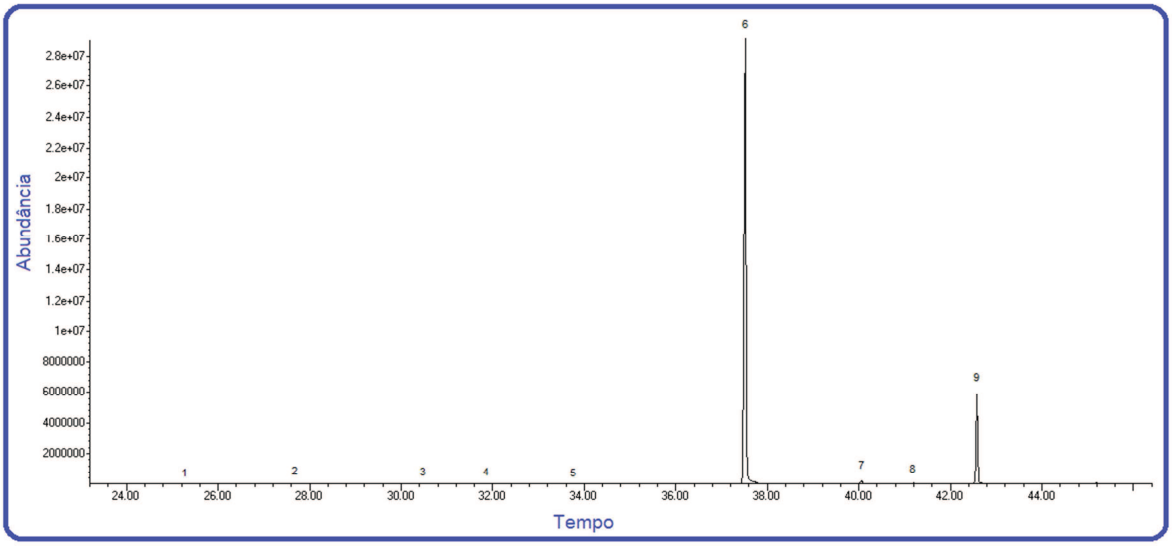

FIGURA 37 – Cromatograma de identificação dos compostos presentes no óleo essencial extraído do cravo da índia (S. aromaticum) por hidrodestilação

Na comparação entre o óleo controle e o proveniente do cravo processado por radiação ionizante não foi possível verificar a formação de novos compostos resultantes do processamento, porém foi possível identificar alterações nas quantidades dos compostos.

Assim como outros compostos presentes no óleo do cravo diminuíram após o procesamento, o eugenol que representava 85,12% na amostra controle teve queda significativa para 75,89% na amostra processada com a dose de 30 kGy. Diferenças significativas no eugenol foram verificadas a partir da dose de 5 kGy (TAB. 1 e FIG. 38).

Analisando ainda a TAB. 1, foi possível verificar que outros compostos tiveram um aumento em função do aumento da dose de irradiação, um desses compostostos é o eugenil acetato onde na amostra controle apresentou 13,97% e na amostra processada com 30 kGy apresentou 22,85%. Diferenças significativas em relação à amostra controle também foram observadas a partir da mostra processada com 5 kGy.

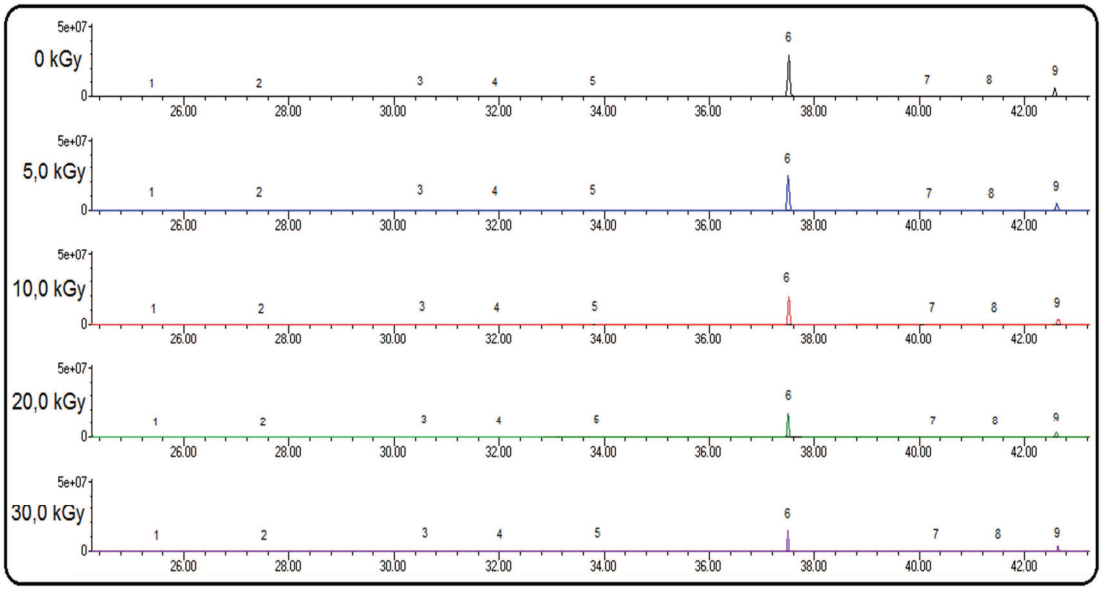

FIGURA 38 – Cromatogramas de comparação dos compostos presentes no óleo essencial do cravo da india (S. aromaticum) controle e irradiados nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy

Os resultados obtidos nesse trabalho foram próximos aos comparados e obtidos por Affonso et al. (2012) em seu artigo, considerando que as variações climáticas onde o cravo foi plantado, processado e armazenado podem fazer com que a porcentagem dos compostos varie. Os resultados também foram próximos aos comparados e obtidos por Parthasarathy et al. (2008) relatados em seu livro.

Sádecká et al. (2005) analisaram os compostos da pimenta preta, onde observaram que a concentração de β-cariofileno aumentou enquanto que a de α-cariofileno diminuiu quando comparadas as amostras controles com as irradiadas. Em relação aos compostos α e β cariofileno presentes na TAB. 1, os resultados obtidos neste trabalho foram parecidos aos de Sádecka et al. (2005) quanto ao aumento ou diminuição da quantidade destes compostos após o processamento por radiação ionizante.

Ainda não há explicação consensual sobre o mecanismo responsável por fazer com que a concentração de determinados compostos aumente ou diminua e porque certos compostos são mais sensíveis ao processamento por radiação ionizante. Sádecká (2007), diz que em relação aos terpenos, essas mudanças poderiam ser explicadas pela oxidação ou hidroxilação dos anéis aromáticos nas moléculas dos terpenos. Ainda, segundo Urbain (1986), produtos com baixa umidade (10%) estão propensos à formação de radicais livres que podem ser responsáveis pela formação de óxidos e álcoois. Além disso, a configuração dos grupos laterais dos terpenos, especialmente na posição das duplas ligações e dos grupos funcionais, pode resultar em uma variedade de compostos produzidos.

5.2.1.2 Identificação e análise dos voláteis do óleo do cravo extraídos com seringa “Gastight”

Os compostos identificados no “headspace” do frasco contendo amostras do óleo de cravo foram extraídos com a seringa “gastight” e apresentados na TAB. 2 e FIG. 39.

TABELA 2 – Compostos voláteis do óleo essencial do cravo (*S. aromaticum*) controle e processados por radiação ionizante, extraídos com a seringa "gastight"

Composto (%)	0 kGy	5 kGy	10 kGy	20 kGy	30 kGy	TR
1 - α-Pineno	2,08 ± 0,09[a]	2,31 ± 0,06[a]	4,26 ± 0,10[a]	5,42 ± 0,08[b]	6,91 ± 0,10[b]	**21.06**
2 - Canfeno	5,67 ± 0,07[a]	9,82 ± 0,09[b]	10,94 ± 0,09[b]	12,14 ± 0,09[b]	13,55 ± 0,11[b]	**21.86**
3 - Ácido acético	5,26 ± 0,07[a]	5,13 ± 0,07[a]	3,70 ± 0,08[a]	3,25 ± 0,12[a]	2,98 ± 0,06[a]	**25.40**
4 - 2-Nonanona	0,93 ± 0,12[a]	0,95 ± 0,09[a]	1,01 ± 0,09[a]	1,05 ± 0,05[a]	1,08 ± 0,03[a]	**27.62**
5 - Eugenol	47,75 ± 0,09[a]	48,13 ± 0,01[a]	51,87 ± 0,05[a]	53,18 ± 0,07[a]	55,08 ± 0,07[a]	**37.47**
6 - β - Cariofileno	37,24 ± 0,08[a]	33,02 ± 0,09[a]	27,68 ± 0,08[b]	24,02 ± 0,10[b]	20,08 ± 0,06[b]	**40.04**
7 - Eugenil acetato	0,53 ± 0,08[a]	0,44 ± 0,04[a]	0,35 ± 0,09[a]	0,32 ± 0,08[a]	0,29 ± 0,07[a]	**42.57**

TR: tempo de retenção
Frequência (%) baseada na integração da área do pico
Os valores são apresentados na forma de média ± desvio padrão
Letras iguais na mesma linha representam que não teve diferença significativa entre as amostras (p>0,05)

Assim como determinado no óleo do cravo (TAB. 1), o composto volátil majoritário no "headspace" extraido com a seringa "gastight" foi o eugenol, porém sua quantidade na porção volátil foi de 47,75% (TAB. 2), menor do que a verificada com o óleo de 85,12% (TAB. 1).

Outra diferença entre o óleo e os voláteis do óleo foi que o segundo composto majoritário identificado no "headspace" do óleo, o β-cariofileno apresentou teor de 37,24%, muito mais próxima do eugenol (TAB. 2).

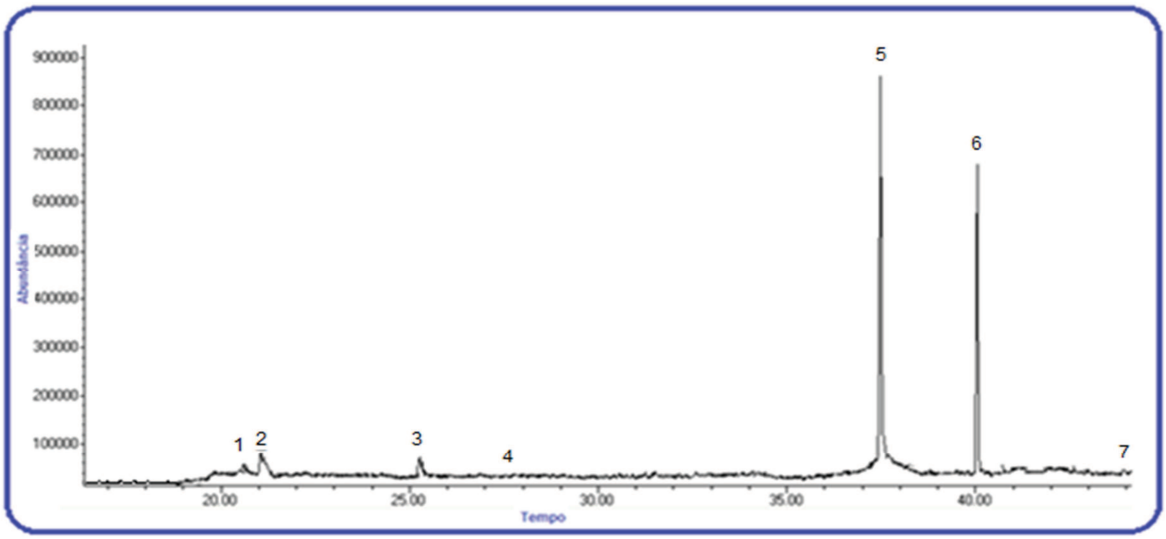

FIGURA 39 – Cromatograma dos compostos voláteis do óleo essencial do cravo (S. aromaticum) controle, extraídos com a seringa "gastight"

Analisando as amostras irradiadas (TAB. 2 e FIG. 40), foi possível verificar alterações nos teores dos compostos identificados. O eugenol aumentou enquanto que o β-cariofileno dimunui seu teor no “headspace” com o aumento da dose de radiação (TAB. 2), resultados contrários aos obtidos nas analises do óleo do cravo (TAB. 1).

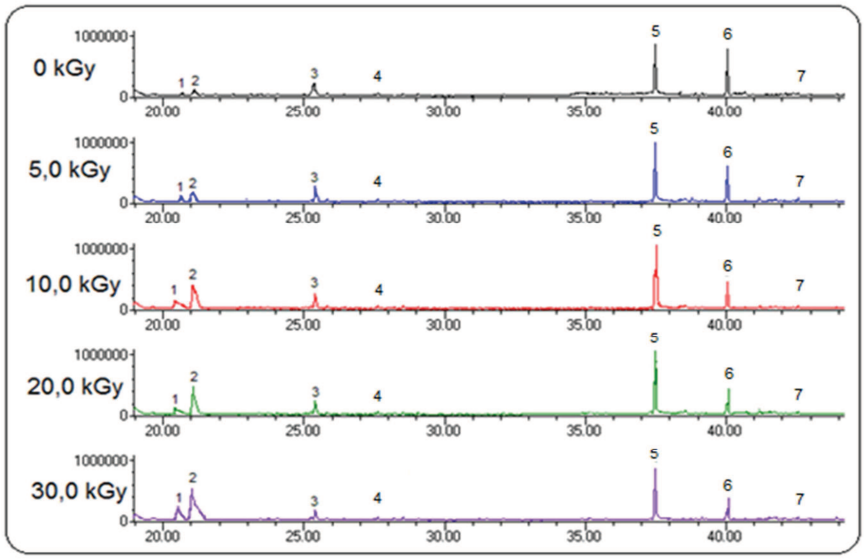

FIGURA 40 – Cromatogramas de comparação dos compostos voláteis do óleo essencial do cravo (S. aromaticum) controle e processados por radiação ionizante nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy, extraídos com a seringa “gastight”

Igualmente suposto no item 5.2.1.1 sobre a diferença de concentração, aumento ou diminuição de mesmos compostos relacionados à mesma matriz, Sádecká (2007), sugere que a oxidação ou hidroxilação dos anéis aromáticos nas moléculas dos terpenos podem causar mudanças nos perfis do óleo, liberando ou volatilizando em maior quantidade compostos mais sensíveis ao processamento por radiação ionizante e por outro lado esse mesmo processo poderia causar a diminuição da volatilização de outros compostos.

5.2.1.3 Identificação e análise dos voláteis do cravo "in natura" extraídos com seringa "Gastight"

Na TAB. 3, estão identificados os compostos do cravo "in natura" encontrados no "headspace" da amostra. Resultados com o cravo "in natura" foram diferentes dos encontrados em amostras do óleo (TAB. 1 e 2). Neste caso o composto majoritário foi o β-cariofileno com 88,20% e não o eugenol que apresentou apenas 5,33%.

TABELA 3 – Compostos voláteis do cravo "in natura" (*S. aromaticum*) controle e processados por radiação ionizante, extraídos com a seringa "gastight"

Composto (%)	0 kGy	5 kGy	10 kGy	20 kGy	30 kGy	TR
1 - Eugenol	5,33 ± 0,08[a]	5,40 ± 0,09[a]	5,51 ± 0,11[a]	5,56 ± 0,12[a]	5,61 ± 0,11[a]	**37.50**
2 - Copaeno	1,06 ± 0,09[a]	1,15 ± 0,08[a]	1,24 ± 0,07[a]	1,28 ± 0,10[a]	1,32 ± 0,08[a]	**38.49**
3 - β - Cariofileno	88,20 ± 0,09[a]	88,02 ± 0,08[a]	87,86 ± 0,07[a]	87,25 ± 0,08[a]	87,01 ± 0,09[a]	**40.07**
4 - Humuleno	0,43 ± 0,05[a]	0,58 ± 0,04[a]	0,60 ± 0,03[a]	0,61 ± 0,06[a]	0,63 ± 0,07[a]	**40.28**
5 - α - Cariofileno	3,72 ± 0,05[a]	3,77 ± 0,05[a]	3,79 ± 0,07[a]	4,64 ± 0,09[a]	4,52 ± 0,09[a]	**41.20**
6 - Eugenil acetato	0,35 ± 0,11[a]	0,39 ± 0,07[a]	0,45 ± 0,09[a]	0,45 ± 0,09[a]	0,53 ± 0,10[a]	**42.56**

TR: tempo de retenção
Frequência (%) baseada na integração da área do pico
Os valores são apresentados na forma de média ± desvio padrão
Letras iguais na mesma linha representam que não teve diferença significativa entre as amostras (p>0,05)

Na TAB. 3 e FIG. 41, onde os compostos foram extraidos com a seringa "gastight", foi possível identificar apenas traços do composto 4, chamado Humuleno com apenas 0,43%. Em nenhum outro método esse composto foi identificado. Entre 8 trabalhos sobre os compostos do óleo essencial do cravo (Oussalah et al., 2006; Pawar & Thaker, 2006; Prashar et al., 2006; Chaieb et al., 2007; Santoro et al., 2007; Pereira et al., 2008; Oliveira et al., 2009; Santin et al., 2011) apenas Chaieb et al. (2007) identificaram a presença de humuleno no óleo do cravo. Com o aumento da dose de radiação este composto teve um aumento de seu teor no "headspace", porém esse aumento que passou de 0,43% na amostra controle para 0,63% na irradiada com a dose de 30 kGy não houve diferença significativa (TAB. 3, FIG. 41 e 42).

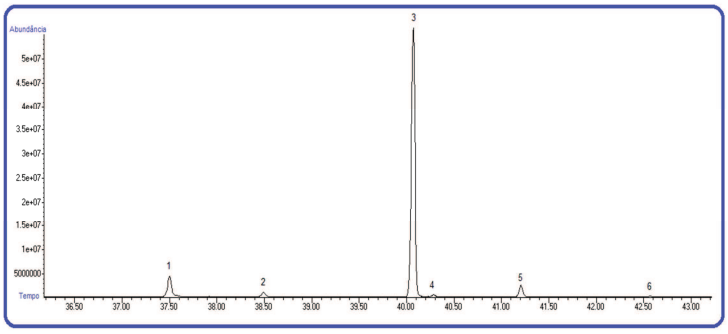

FIGURA 41 – Cromatograma dos compostos voláteis do cravo "in natura" (*S. aromaticum*) controle, extraídos com a seringa "gastight"

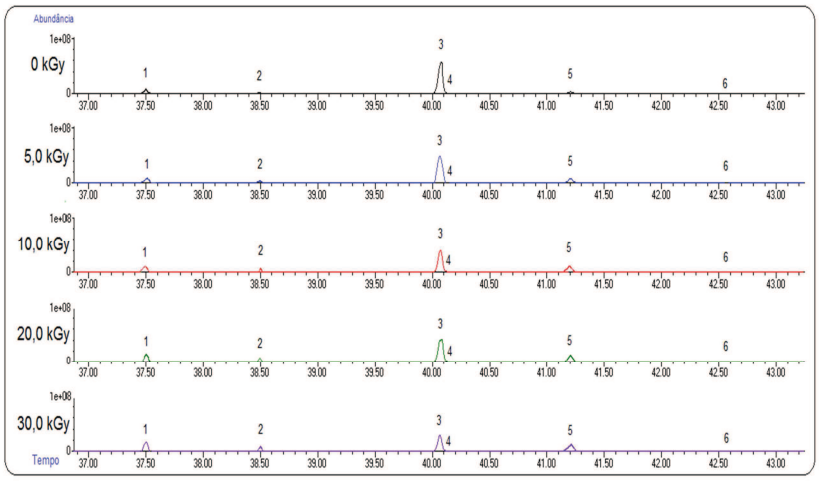

FIGURA 42 – Cromatogramas de comparação dos compostos voláteis do cravo "in natura" (*S. aromaticum*) controle e processados por radiação ionizante nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy, extraídos com a seringa "gastight"

A irradiação diminuiu a quantidade de β-cariofileno no "headspace" do cravo "in natura" quando comparadas as amostras processadas com as controle (TAB. 3 e FIG. 42). Já o eugenol aumentou sua quantidade com o aumento da dose de irradiação. A irradiação permite que o produto seja processado já em sua embalagem final (Silva et al., 2013) criando uma atmosfera própria.

Com o aumento de alguns compostos voláteis nos produtos irradiados (TAB.3), e por esses compostos possuirem atividades fungicida, bactericida, repelente de insetos, entre muitas outras (Raina et al., 2001; Fernandes et al., 2007), pode aumentar a segurança dos consumidores quanto ao consumo.

5.2.1.4 Identificação e análise dos compostos voláteis no óleo do cravo com fibra tripla "SPME" (DVB/CAR/PDMS)

Na analise dos compostos voláteis do óleo essencial do cravo extraídos no "headspace" pelo método de "SPME", foi possível identificar nove compostos diferentes (TAB. 4 e FIG. 43).

TABELA 4 – Compostos voláteis do óleo essencial do cravo (*S. aromaticum*) controle e processados por radiação ionizante, extraídos com a fibra "SPME" (DVB/CAR/PDMS)

Composto (%)	0 kGy	5 kGy	10 kGy	20 kGy	30 kGy	TR
1 - 2-Heptanona	1,88 ± 0,09[a]	2,44 ± 0,11[a]	2,58 ± 0,13[a]	3,23 ± 0,12[a]	3,83 ± 0,08[a]	**18.91**
2 - Valerato de etila	0,22 ± 0,05[a]	0,36 ± 0,09[a]	0,39 ± 0,07[a]	0,42 ± 0,09[a]	0,45 ± 0,07[a]	**23.73**
3 - Ácido acético	1,59 ± 0,09[a]	2,38 ± 0,11[a]	2,39 ± 0,12[a]	2,70 ± 0,12[a]	2,75 ± 0,09[a]	**25.40**
4 - 2-Nonanona	0,53 ± 0,11[a]	0,85 ± 0,13[a]	0,80 ± 0,09[a]	0,87 ± 0,05[a]	0,88 ± 0,06[a]	**27.62**
5 - Eugenol	67,36 ± 0,12[a]	69,5 ± 0,08[a]	70,28 ± 0,08[a]	73,97 ± 0,09[b]	74,58 ± 0,08[b]	**37.61**
6 - β - Cariofileno	25,78 ± 0,14[a]	21,4 ± 0,12[a]	19,94 ± 0,10[a]	15,54 ± 0,12[b]	14,23 ± 0,9[b]	**40.07**
7 - Isoeugenol	0,33 ± 0,05[a]	0,28 ± 0,05[a]	0,14 ± 0,06[a]	0,13 ± 0,09[a]	0,11 ± 0,07[a]	**40.65**
8 - α-Cariofileno	1,75 ± 0,09[a]	1,53 ± 0,09[a]	1,40 ± 0,12[a]	1,30 ± 0,11[a]	1,09 ± 0,10[a]	**41.21**
9 - Eugenil acetato	0,43 ± 0,08[a]	1,24 ± 0,09[a]	1,50 ± 0,05[a]	1,75 ± 0,06[a]	1,90 ± 0,09[a]	**42.57**

TR: tempo de retenção
Frequência (%) baseada na integração da área do pico
Os valores são apresentados na forma de média ± desvio padrão
Letras iguais na mesma linha representam que não teve diferença significativa entre as amostras (p>0,05)

Na TAB. 4 foi possível identificar os dois compostos mais expressivos presentes no "headspace" do óleo. O principal composto foi o eugenol com 67,36% e com menor teor o β-cariofileno com 25,78%. Em relação aos compostos majoritários, esses resultados foram parecidos com os obtidos pelo "gastight" do óleo essencial (TAB. 4).

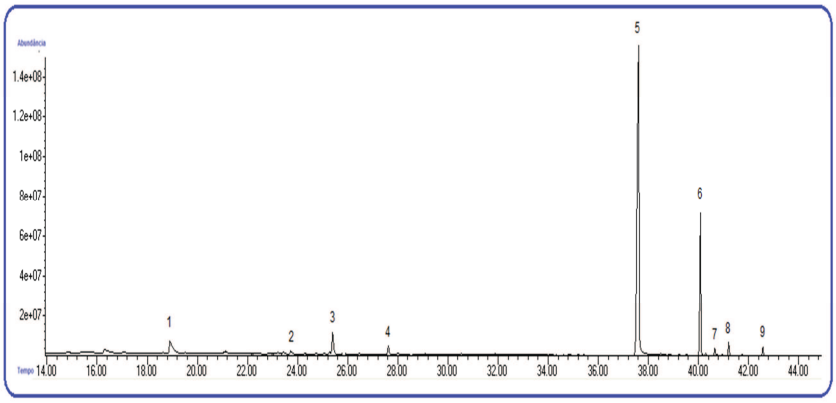

FIGURA 43 – Cromatograma dos compostos voláteis do óleo essencial do cravo (S. aromaticum) controle, extraídos pelo método de fibra "SPME" (DVB/CAR/PDMS)

Na FIG. 44, foi possível observar o aumento do pico 5 nos cromatogramas, este pico se refere ao eugenol, na mesma figura também é possível observar que o pico 6 diminui, indicando o decréscimo do β-cariofileno devido ao aumento da dose de irradiação, porém o decréscimo só foi significativo nas doses mais altas 20 e 30 kGy (Tab. 4).

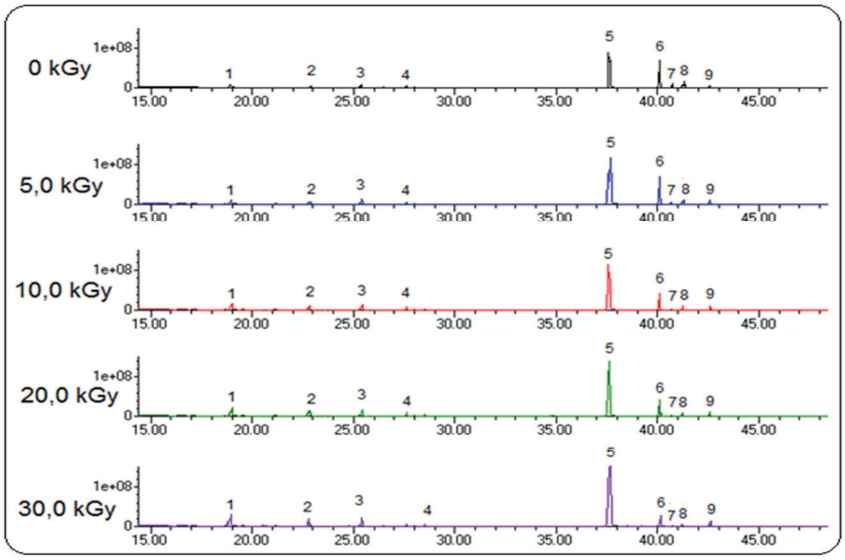

FIGURA 44 – Cromatogramas de comparação dos compostos voláteis do óleo essencial do cravo (S. aromaticum) controle e processados por radiação ionizante nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy, extraídos pelo método de fibra "SPME" (DVB/CAR/PDMS)

5.2.1.5 Identificação e análise dos voláteis no cravo "in natura" com fibra tripla "SPME" (DVB/CAR/PDMS)

Ao utilizar o método "SPME" para a extração dos voláteis do cravo "in natura", foi possível identificar 14 tipos de compostos. Os compostos majoritários identificados no "headspace" do cravo "in natura" foram mais uma vez o β-cariofileno e o eugenol, evidenciando a importância dos mesmos para o aroma desta especiaria (TAB. 5 e FIG. 45).

TABELA 5 – Compostos voláteis do cravo "in natura" (*S. aromaticum*) controle e processados por radiação ionizante, extraídos com a fibra "SPME" (DVB/CAR/PDMS)

Composto (%)	0 kGy	5 kGy	10 kGy	20 kGy	30 kGy	TR
1 - 2-Heptanona	2,21 ± 0,09[a]	2,30 ± 0,09[a]	2,32 ± 0,08[a]	2,56 ± 0,09[a]	2,59 ± 0,11[a]	18.91
2 - α - Felandreno	0,04 ± 0,07[a]	0,11 ± 0,09[a]	0,18 ± 0,02[a]	0,28 ± 0,04[a]	0,34 ± 0,03[a]	20.69
3 - β - Pineno	0,05 ± 0,12[a]	0,12 ± 0,11[a]	0,16 ± 0,12[a]	0,24 ± 0,10[a]	0,27 ± 0,12[a]	23.11
4 - Limoneno	0,11 ± 0,09[a]	0,14 ± 0,08[a]	0,18 ± 0,11[a]	0,28 ± 0,10[a]	0,29 ± 0,12[a]	25.27
5 - Benzoato de metila	0,11 ± 0,09[a]	0,12 ± 0,11[a]	0,12 ± 0,08[a]	0,14 ± 0,09[a]	0,15 ± 0,05[a]	27.98
6 - Eugenol	33,72 ± 0,06[a]	34,55 ± 0,07[a]	34,93 ± 0,11[a]	34,45 ± 0,09[a]	36,95 ± 0,09[b]	37.55
7 - Copaeneo	2,57 ± 0,09[a]	2,67 ± 0,09[a]	2,68 ± 0,06[a]	2,73 ± 0,12[a]	2,79 ± 0,13[a]	38.49
8 - Isocariofileno	2,56 ± 0,12[a]	2,46 ± 0,05[a]	1,98 ± 0,01[a]	1,89 ± 0,11[a]	1,82 ± 0,08[a]	39.52
9 - β - Cariofileno	44,10 ± 0,09[a]	43,91 ± 0,12[a]	43,67 ± 0,11[a]	43,47 ± 0,13[a]	41,27 ± 0,12[b]	40.05
10 - Isoeugenol	6,16 ± 0,12[a]	4,32 ± 0,11[a]	4,27 ± 0,12[a]	4,16 ± 0,09[a]	4,08 ± 0,07[a]	40.67
11 - Cicloeptano	0,28 ± 0,13[a]	0,24 ± 0,07[a]	0,17 ± 0,09[a]	0,13 ± 0,12[a]	0,11 ± 0,12[a]	41.14
12 - α-Cariofileno	6,25 ± 0,13[a]	6,53 ± 0,06[a]	6,77 ± 0,09[a]	6,78 ± 0,08[a]	6,79 ± 0,11[a]	41.19
13 - Naftaleno	0,19 ± 0,08[a]	0,21 ± 0,12[a]	0,22 ± 0,13[a]	0,22 ± 0,09[a]	0,23 ± 0,11[a]	41.67
14 - Eugenil acetato	1,11 ± 0,08[a]	1,45 ± 0,09[a]	1,52 ± 0,08[a]	1,62 ± 0,06[a]	1,71 ± 0,09[a]	42.57

TR: tempo de retenção
Frequência (%) baseada na integração da área do pico
Os valores são apresentados na forma de média ± desvio padrão
Letras iguais na mesma linha representam que não teve diferença significativa entre as amostras (p>0,05)

Diferente do encontrado em outros tipos de extração, mas igual quando comparado ao cravo "in natura" por "gastight" o composto majoritário foi o β-cariofileno com aproximadamente 44%, enquanto que o eugenol, composto majoritário em outros testes, foi o segundo composto majoritário, aproximadamente 33% (TAB. 5). Porém, os compostos isoeugenol e α-cariofileno também se destacaram neste tipo de análise com aproximadamente 6% cada um.

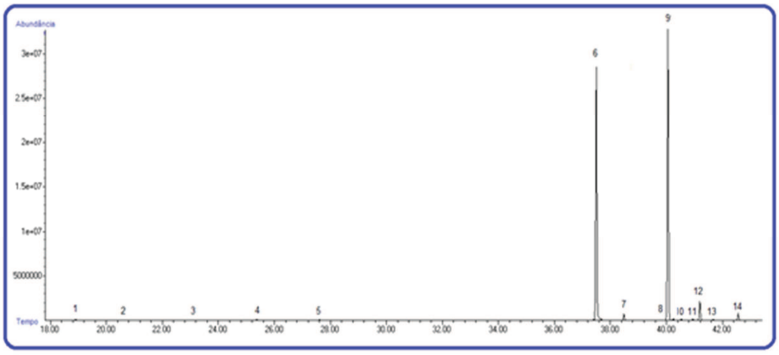

FIGURA 45 – Cromatograma dos compostos voláteis do cravo "in natura" (*S. aromaticum*) controle extraídos pelo método de fibra "SPME" (DVB/CAR/PDMS)

Analisando a TAB. 5 e FIG. 46 foi possível verificar que após o processamento do cravo com radiação ionizante, o eugenol teve um aumento em sua expressividade de 33,72 para 36,95% entre a amostra controle e a porcessada na dose de 30 kGy. O β-cariofileno, composto majoritário, teve resultados contrários ao do eugenol, onde diminuiu com o aumento da dose de

irradiação, sendo que a dose de 30 kGy foi a que mais contribuiu para este decréscimo.

Na FIG. 45, ficou evidente a diferença de tamanho dos picos 6 (eugenol) e 9 (β-cariofileno) quando comparadas com as amostras processadas por radiação, também foi possível observar a mudança gradual no tamanho dos picos do cromatograma em função do aumento da dose de radiação.

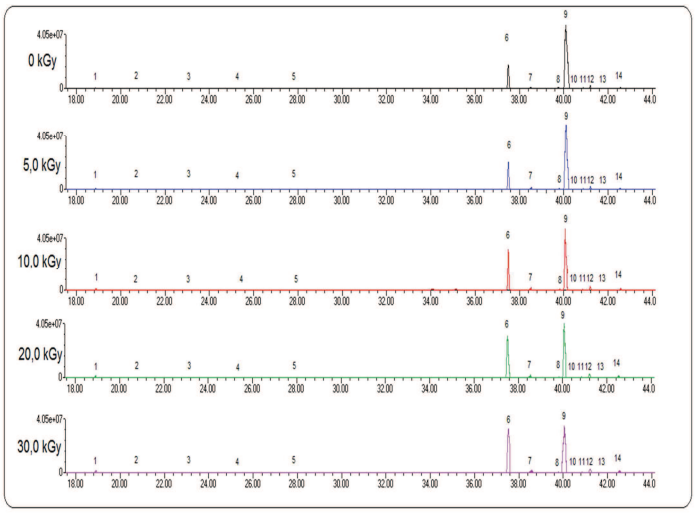

FIGURA 46 – Cromatogramas de comparação dos compostos voláteis do cravo "in natura" (S. aromaticum) controle e processados por radiação ionizante nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy extraídos pelo método de fibra "SPME" (DVB/CAR/PDMS)

5.2.2 Canela

No Quadro 6 está apresentado resumidamente os resultados dos 5 tipos de extrações para a visão geral dos compostos identificados em cada um dos testes. Na sequencia todos os testes foram descritos separadamente.

O cinamaldeido foi o composto majoritário apenas quando analisado o óleo essencial da canela, já nos outros quatro testes em que foi analisado o "headspace" da amostra, ou seja, a porção em que se encontravam os compostos volatilizados, o α-pineno foi o composto majoritário. Foi possível visualizar o aumento ou diminuição do teor dos compostos nas amostras controle quando comparadas com as irradiadas na dose de 30 kGy.

QUADRO 6 – Resumo dos compostos identificados e comparados presentes na canela (*C. zeylanicum*) controle e processado por radiação ionizante, extraídos por 5 métodos diferentes

CANELA							
Composto	Óleo	Gastight		SPME			
		Óleo	In natura	Óleo	In Natura	TR	ID
Estireno	—	—	—	0,64 ↓	0,55 ↓	19.12	Qual/93
Heptanal	—	—	—	0,02	—	19.51	Qual/96
α - Felandreno	—	—	0,50 ↑	1,13 ↑	1,65 ↑	20.68	P
α - Pineno	1,03 ↓	38,72 ↑	43,08 ↑	23,70 ↑	25,81 ↑	21.10	P
Canfeno	0,29 ↑	23,86 ↓	16,14 ↓	17,61 ↓	13,66 ↓	21.86	P
Benzaldeido	0,15 ↓	0,92 ↓	0,32 ↓	2,18 ↓	0,12 ↓	22.38	Qual/97
β - Pineno	0,35 ↑	15,57 ↓	17,01 ↓	12,80 ↓	16,40 ↓	23.11	P
β - Mirceno	—	0,15 ↑	—	0,57 ↑	0,12 ↑	23.40	P
Cloroacetamida	—	—	0,10 ↑	—	—	23.42	Qual/93
Dimetilamina	—	—	—	—	0,03 ↑	24.01	Qual/94
β - Felandreno	—	0,08 ↑	—	0,08 ↑	0,05 ↑	24.27	P
Hexametilamina	—	—	0,15 ↓	—	—	24.62	Qual/96
1,3 Cicloexadieno	—	—	—	0,25 ↑	0,04 ↑	24.73	Qual/91
p - Cimeno	—	0,99 ↑	0,98 ↑	0,96 ↑	1,24 ↑	25.06	P
Limoneno	0,23 ↑	5,27 ↑	4,28 ↑	9,76 ↑	7,31 ↑	25.27	P
Eucaliptol	0,64 ↑	9,01 ↑	8,90 ↑	10,79 ↑	6,57 ↑	25.45	P
3 - Careno	—	0,02 ↑	—	0,10 ↑	0,04 ↑	25.83	P
1,4 - Cicloexadieno	—	0,17 ↑	0,35 ↓	0,56 ↑	0,64 ↓	26.45	Qual/89
Acetofenona	—	0,01 ↑	—	0,02 ↑	—	26.83	Qual/91
Cicloexano	—	0,15 ↑	0,33 ↓	0,59 ↑	0,29 ↓	27.61	Qual/94
Dimethil estireno	—	0,15 ↑	—	0,03 ↑	—	27.79	Qual/92
Octadieno	—	0,01 ↑	—	—	—	28.01	Qual/95
Canferol	—	0,01 ↑	—	—	—	29.30	Qual/89
Benzeno propanal	0,38 ↑	0,03 ↑	—	0,40 ↑	—	30.65	Qual/96
Borneol	0,39 ↓	0,06 ↑	0,35 ↑	0,46 ↑	0,35 ↑	31.19	P
Metil benzofurano	0,44 ↓	0,05 ↓	—	0,85 ↓	—	31.35	Qual/96
Terpinenol - 4	—	—	—	—	0,65 ↑	31.42	Qual/89
Cinamaldeido	88,39 ↓	1,36 ↑	1,45 ↑	9,97 ↑	8,15 ↑	34.85	P
Acetato de bornil	1,02 ↓	1,46 ↑	1,23 ↓	5,90 ↑	2,97 ↓	35.18	Qual/95
α - Cubebeno	—	—	0,35 ↓	—	1,54 ↓	37.41	P
Eugenol	4,20 ↓	0,75 ↑	0,11 ↑	0,14 ↑	2,06 ↑	37.49	P
Copaeno	—	0,85 ↑	2,97 ↑	0,20 ↑	6,50 ↑	38.50	P
Isosativeno	—	—	—	—	0,05 ↓	39.92	Qual/87
β - Cariofileno	—	0,01 ↑	1,04 ↑	0,11 ↑	2,02 ↑	40.05	P
Humuleno	—	—	—	—	0,04 ↑	40.28	P
Azuleno	—	—	—	—	0,02 ↓	40.38	Qual/93
Acetato de cinamil	2,34 ↑	—	—	—	—	40.46	Qual/96
Benzopireno	0,08 ↑	—	—	—	—	40.61	Qual/87
Isoeugenol	—	—	—	—	0,06 ↑	40.64	P
α-Cariofileno	—	—	—	0,05 ↓	0,33 ↓	41.20	P
Naftaleno	—	—	0,06 ↓	0,01 ↑	0,10 ↓	41.66	P
α - Muuroleno	—	—	0,27 ↓	0,01 ↑	0,51 ↓	42.38	Qual/98

TR: tempo de retenção

Frequência (%) baseada na integração da área do pico

As flechas ↑ ↓ indicam o aumento ou diminuição da frequencia dos compostos com a irradiação a 30 kGy

ID: Identificação - (P) Padrão e (Qual) valor qualificador do composto identificado em relação à biblioteca NIST e Wile do MS

A seguir são mostrados separadamente cada um dos 5 tipos de testes decorrentes das extrações.

5.2.2.1 Análise do óleo da canela

Ao analisar a composição do óleo essencial da canela (*C. zeylanicum*), foi possível identificar que o composto majoritário foi o cinamaldeido com 88,39%, pico 10 (FIG. 47). Os demais compostos não foram tão expressivos quanto o cinamaldeido, a exemplo do segundo composto encontrado em maior quantidade que foi o eugenol (pico 12) com apenas 4,21% (TAB. 6; FIG 47).

TABELA 6 – Identificação dos compostos do óleo essencial da canela (*C. zeylanicum*) controle e processados por radiação ionizante nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy

Composto (%)	0 kGy	5 kGy	10 kGy	20 kGy	30 kGy	TR
1 - α-Pineno	1,03 ± 0,09[a]	0,90 ± 0,05[a]	0,83 ± 0,03[a]	0,77 ± 0,08[a]	0,63 ± 0,05[a]	21.10
2 - Canfeno	0,29 ± 0,05[a]	0,30 ± 0,08[a]	0,36 ± 0,06[a]	0,43 ± 0,09[a]	0,45 ± 0,04[a]	21.86
3 - Benzaldeido	0,15 ± 0,04[a]	0,13 ± 0,06[a]	0,12 ± 0,0,4[a]	0,11 ± 0,04[a]	0,11 ± 0,04[a]	22.38
4 - β-Pineno	0,35 ± 0,08[a]	0,37 ± 0,12[a]	0,39 ± 0,07[a]	0,47 ± 0,11[a]	0,55 ± 0,09[a]	23.11
5 - Limoneno	0,23 ± 0,09[a]	0,25 ± 0,09[a]	0,25 ± 0,09[a]	0,27 ± 0,09[a]	0,36 ± 0,12[a]	25.27
6 - Eucaliptol	0,64 ± 0,04[a]	1,21 ± 0,05[b]	1,29 ± 0,05[b]	1,43 ± 0,05[b]	1,43 ± 0,11[b]	25.45
7 - Benzeno propanal	0,38 ± 0,03[a]	0,43 ± 0,06[a]	0,43 ± 0,13[a]	0,51 ± 0,03[a]	0,69 ± 0,09[a]	30.65
8 - Borneol	0,39 ± 0,06[a]	0,34 ± 0,03[a]	0,28 ± 0,04[a]	0,20 ± 0,07[a]	0,15 ± 0,08[a]	31.19
9 - Metil benzofurano	0,44 ± 0,11[a]	0,28 ± 0,04[a]	0,15 ± 0,09[a]	0,11 ± 0,08[a]	0,08 ± 0,05[a]	31.35
10- Cinamaldeido	88,39 ± 0,06[a]	87,92 ± 0,06[a]	87,7 ± 0,08[a]	87,38 ± 0,02[a]	87,18 ± 0,12[a]	34.87
11 - Acetato de bornil	1,02 ± 0,04[a]	1,01 ± 0,07[a]	0,98 ± 0,06[a]	0,83 ± 0,13[a]	0,80 ± 0,13[a]	35.18
12 - Eugenol	4,21 ± 0,08[a]	4,12 ± 0,13[a]	3,91 ± 0,07[a]	3,89 ± 0,09[a]	3,60 ± 0,05[a]	37.49
13 - Acetato de cinamil	2,34 ± 0,09[a]	2,62 ± 0,06[a]	2,84 ± 0,06[a]	3,07 ± 0,05[a]	3,34 ± 0,04[a]	40.46
14 - Benzopireno	0,08 ± 0,04[a]	0,11 ± 0,04[a]	0,35 ± 0,06[a]	0,49 ± 0,06[a]	0,60 ± 0,06[a]	40.61

TR: tempo de retenção.
Frequência (%) baseada na integração da área do pico
Os valores são apresentados na forma de média ± desvio padrão
Letras iguais na mesma linha representam que não teve diferença significativa entre as amostras (p>0,05)

Os resultados obtidos nas analises dos compostos do óleo em relação ao composto majoritário estão de acordo com os relatados por Unlu et al. (2010), onde o composto majoritário foi o cinamaldeido com aproximadamente 70%. Os autores identificaram e analisaram seletivamente outros compostos que também foram encontrados neste trabalho, com algumas variações em suas quantidades, um exemplo é o eugenol com 2,77% e o α-pineno com 1,64%. Porém o benzaldeido identificado como o segundo composto com maior representatividade teve 9,94% enquanto que em nesse trabalho representou 0,15%.

Essas diferenças nos teores dos compostos de plantas da mesma espécie podem ocorer devido às variações em sua localização geográfica, tempo de colheita, condições climáticas, manejo de cultivo, idade do matrial vegetal, período e condições de armazenamento, entre outros fatores (Mossi et al., 2009).

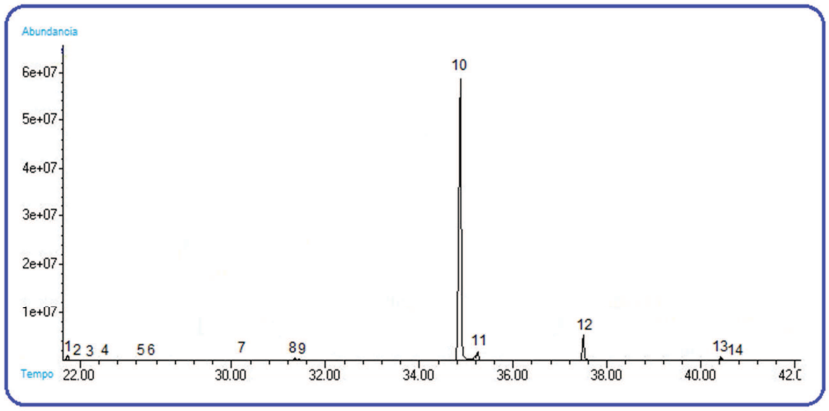

FIGURA 47 – Cromatograma do óleo essencial extraído da canela (*C. zeylanicum*) por hidrodestilação

Na FIG. 48 foi possível comparar os compostos do óleo controle com os extraídos da canela processada por radiação ionizante, para verificar se novos compostos foram formados. Nas condições estudadas, mesmo em doses altas (20 e 30 kGy), não foi possível identificar a formação de novos compostos voláteis.

Ao analisar a TAB. 6, foi possível verificar que apenas o composto chamado eucaliptol sofreu alteração significativa após a irradiação da canela, este composto teve um aumento de 0,64% na amostra controle para 1,43% na amostra processada com a dose de 30 kGy.

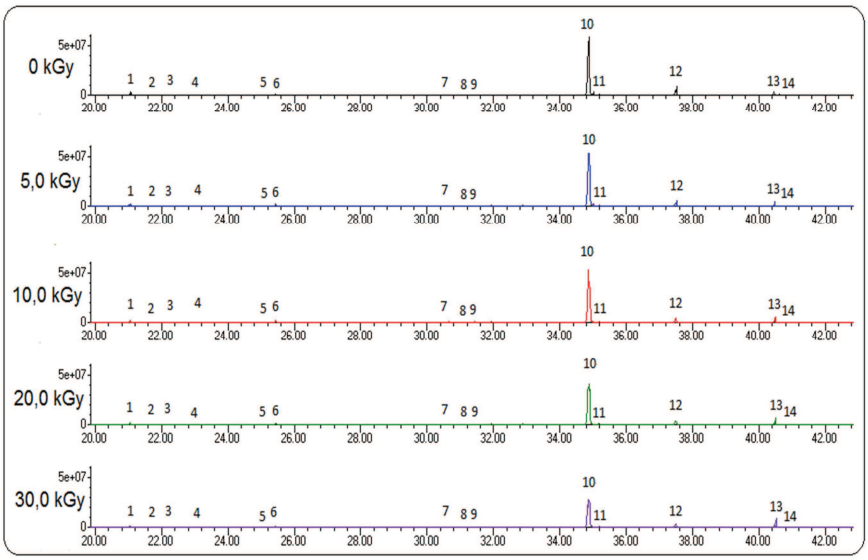

FIGURA 48 – Cromatogramas de comparação dos compostos presentes no óleo essencial da canela (*C. zeylanicum*) controle e irradiados nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy

Farkas (1988), verificou que o cinamaldeido diminuiu em 33% e o acetato de cinamil aumentou em 27% com a irradiação da canela na dose de 10 kGy e nesse trabalho também foram verificadas essas alterações. Segundo Salum (2008), o composto identificado como acetato de bornil sofreu alteração em sua quantidade após o processamento por radiação, diminuindo sua quantidade a partir da dose de 10 kGy, e neste estudo, apesar de não ter sido significativa a alteração neste mesmo composto, é possível analisar que existe uma tendência de queda com o aumento da dose de irradiação.

5.2.2.2 Identificação e análise dos voláteis do óleo da canela extraídos com seringa "Gastight "

Os compostos voláteis identificados no "headspace" das amostras de óleo da canela extraídos com a seringa "gastight" estão apresentados na TAB. 7 e FIG. 49. As comparações entre as amostras controle e as processadas por radiação ionizante estão apresentadas na TAB. 7 e FIG. 50.

TABELA 7 – Compostos voláteis do óleo essencial da canela (*C. zeylanicum*) controle e processados por radiação ionizante, extraídos com a seringa "gastight"

Composto (%)	0 kGy	5 kGy	10 kGy	20 kGy	30 kGy	TR
1 - α - Pineno	38,72 ± 0,09^{a}	38,91 ± 0,06^{a}	39,04 ± 0,10^{a}	39,89 ± 0,07^{a}	40,71 ± 0,08^{a}	21.10
2 - Canfeno	23,86 ± 0,06^{a}	20,10 ± 0,05^{a}	19,24 ± 0,12^{ab}	17,28 ± 0,07^{b}	15,93 ± 0,07^{b}	21.86
3 - Benzaldeido	0,92 ± 0,11^{a}	0,67 ± 0,08^{a}	0,56 ± 0,08^{a}	0,37 ± 0,09^{a}	0,22 ± 0,06^{a}	22.38
4 - β - Pineno	15,57 ± 0,08^{a}	14,41 ± 0,09^{a}	11,43 ± 0,13^{a}	9,55 ± 0,13^{b}	8,48 ± 0,08^{b}	23.11
5 - β-Mirceno	0,15 ± 0,05^{a}	0,22 ± 0,06^{a}	0,26 ± 0,11^{a}	0,33 ± 0,12^{a}	0,35 ± 0,07^{a}	23.40
6 - β - Felandreno	0,08 ± 0,06^{a}	0,10 ± 0,07^{a}	0,10 ± 0,09^{a}	0,13 ± 0,08^{a}	0,17 ± 0,09^{a}	24.27
7 - p - Cimeno	0,99 ± 0,07^{a}	1,12 ± 0,09^{a}	1,22 ± 0,08^{a}	1,40 ± 0,10^{a}	1,75 ± 0,08^{a}	25.06
8 - Limoneno	5,27 ± 0,12^{a}	5,60 ± 0,13^{a}	5,76 ± 0,13^{a}	5,89 ± 0,08^{a}	6,15 ± 0,10^{a}	25.27
9 - Eucaliptol	9,01 ± 0,09^{a}	13,15 ± 0,11^{b}	15,49 ± 0,08^{b}	16,82 ± 0,08^{b}	17,01 ± 0,07^{b}	25.45
10 - 3 - Careno	0,02 ± 0,13^{a}	0,02 ± 0,09^{a}	0,04 ± 0,04^{a}	0,07 ± 0,08^{a}	0,10 ± 0,09^{a}	25.83
11 - 1,4 - Cicloexadieno	0,17 ± 0,05^{a}	0,21 ± 0,08^{a}	0,34 ± 0,07^{a}	0,38 ± 0,07^{a}	0,42 ± 0,05^{a}	26.45
12 - Acetofenona	0,01 ± 0,06^{a}	0,01 ± 0,10^{a}	0,01 ± 0,08^{a}	0,01 ± 0,09^{a}	0,02 ± 0,08^{a}	26.83
13 - Cicloexano	0,15 ± 0,08^{a}	0,17 ± 0,05^{a}	0,24 ± 0,10^{a}	0,38 ± 0,06^{a}	0,49 ± 0,09^{a}	27.60
14 - Dimethil estireno	0,15 ± 0,09^{a}	0,22 ± 0,08^{a}	0,28 ± 0,08^{a}	0,36 ± 0,13^{a}	0,43 ± 0,07^{a}	27.79
15 - Octadieno	0,01 ± 0,12^{a}	0,05 ± 0,07^{a}	0,14 ± 0,07^{a}	0,23 ± 0,08^{a}	0,27 ± 0,08^{a}	28.01
16 - Canferol	0,01 ± 0,07^{a}	0,01 ± 0,09^{a}	0,02 ± 0,06^{a}	0,02 ± 0,10^{a}	0,05 ± 0,13^{a}	29.30
17 - Benzen0 propanal	0,03 ± 0,06^{a}	0,04 ± 0,06^{a}	0,04 ± 0,09^{a}	0,11 ± 0,07^{a}	0,27 ± 0,08^{b}	30.65
18 - Borneol	0,06 ± 0,07^{a}	0,07 ± 0,07^{a}	0,14 ± 0,05^{a}	0,14 ± 0,06^{a}	0,14 ± 0,06^{a}	31.19
19 - Metil benzofurano	0,05 ± 0,09^{a}	0,03 ± 0,09^{a}	0,02 ± 0,13^{a}	0,02 ± 0,07^{a}	0,01 ± 0,12^{a}	31.34
20 - Cinamaldeido	1,36 ± 0,06^{a}	1,51 ± 0,13^{a}	1,97 ± 0,07^{a}	2,85 ± 0,09^{b}	3,08 ± 0,08^{a}	34.83
21 - Acetato de bornil	1,46 ± 0,08^{a}	1,56 ± 0,04^{a}	1,69 ± 0,08^{a}	1,75 ± 0,08^{a}	1,83 ± 0,08^{a}	35.17
22 - Eugenol	0,75 ± 0,09^{a}	0,84 ± 0,06^{a}	0,91 ± 0,06^{a}	0,94 ± 0,07^{a}	0,99 ± 0,07^{a}	37.47
23 - Copaeno	0,85 ± 0,07^{a}	0,89 ± 0,10^{a}	0,90 ± 0,07^{a}	0,98 ± 0,08^{a}	1,01 ± 0,09^{a}	38.48
24 - β - Cariofileno	0,01 ± 0,13^{a}	0,02 ± 0,07^{a}	0,05 ± 0,05^{a}	0,06 ± 0,09^{a}	0,07 ± 0,11^{a}	40.05

TR: tempo de retenção.
Frequência (%) baseada na integração da área do pico
Os valores são apresentados na forma de média ± desvio padrão
Letras iguais na mesma linha representam que não teve diferença significativa entre as amostras (p>0,05)

Esta análise possibilitou a identificação de 24 tipos de compostos. O α-pineno (pico 1) foi o composto majoritário (39%) (TAB. 7 e FIG. 49).

O resultado neste tipo de análise foi diferente do obtido na análise do proprio óleo da canela, onde o composto majoritário foi o cinamaldeido com 88,39% (TAB. 6). Também foi observado que o cinamaldeido não teve tanta expressão na composição total do “headspace” com apenas 1,36%, resultado diferente do encontrado na análise do óleo.

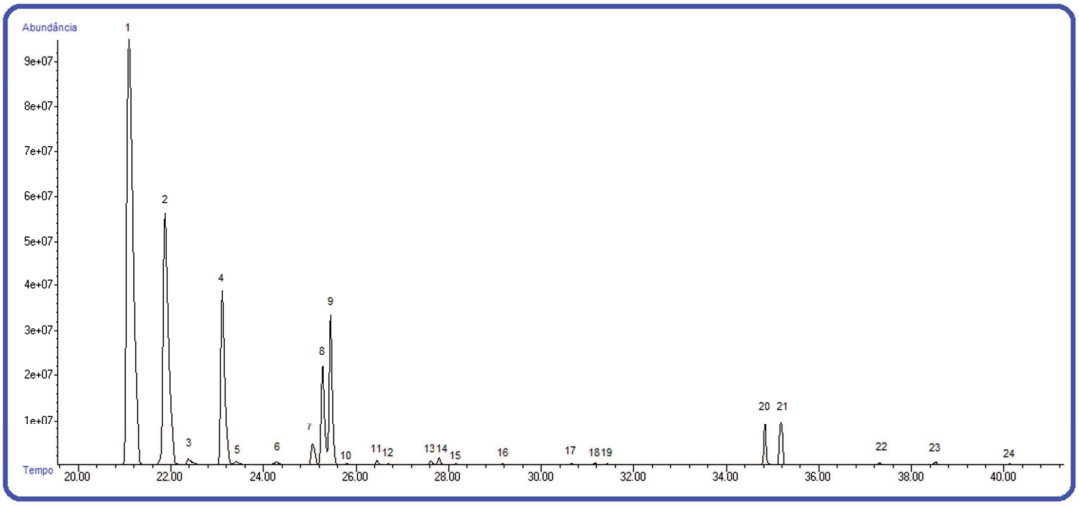

FIGURA *49* – Cromatograma dos compostos voláteis do óleo essencial da canela (*C. zeylanicum*) controle, extraídos com a seringa “gastight”

Assim como o α-pineno, outros compostos se destacaram com alta expressividade no “headspace” do óleo, com teores próximos ao composto majoritário, como exemplo o canfeno e o β-pineno, picos 2 e 4, com 23,86 e 15,57% respectivamente, além do eucaliptol com 9% e o limoneno 5,27%. Diferente do verificado no óleo, onde apenas um composto se destacou, nos voláteis teores foram mais distribuídos (TAB. 7 e FIG. 49).

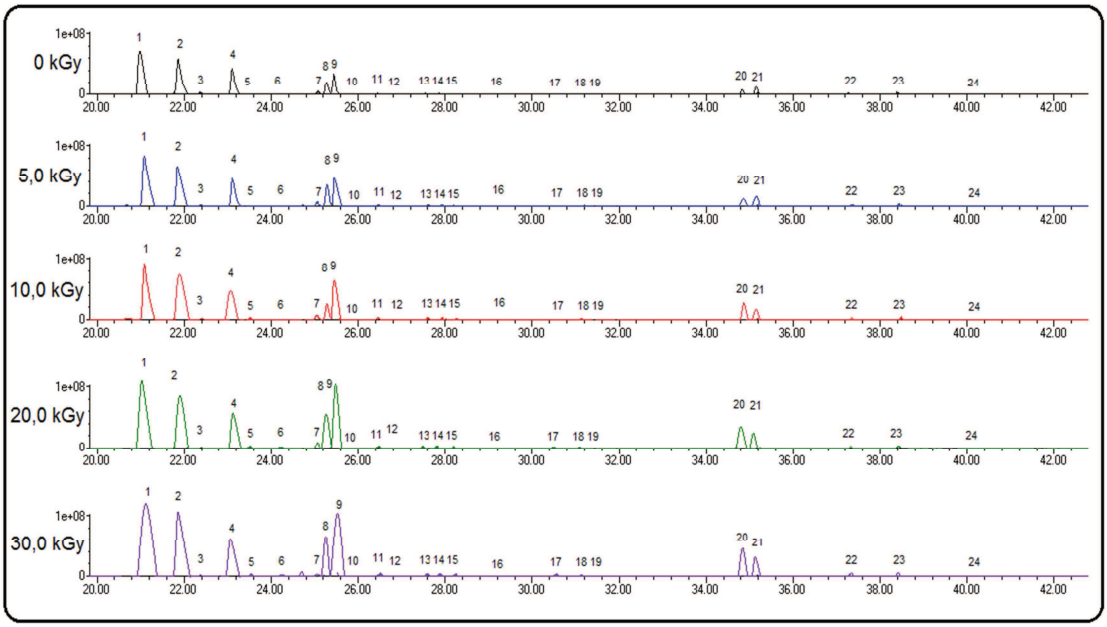

FIGURA 50 – Cromatogramas de comparação dos compostos voláteis do óleo essencial da canela (*C. zeylanicum*) controle e processados por radiação ionizante nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy, extraídos com a seringa "gastight"

Na TAB. 7 foi possível analisar a influência do aumento das doses de radiação nos compostos voláteis da canela. O composto majoritário identificado como α-pineno representou 38,70% do total de voláteis na amostra controle e após a canela ser processada, a quantidade deste composto aumentou para 40,70% na dose mais alta (30 kGy).

Em relação ao canfeno (pico 2) foi possível verificar o decrescimo de seu teor, passando de 23,86% na amostra controle para 15,93% na amostra submetida a dose mais alta de irradiação (30 kGy), porém essa diferença já foi identificada como significativa a partir da dose de 10 kGy.

O eucaliptol foi outro composto que se mostrou muito susceptível ao processamento, de 9% na amostra controle, aumentou para 17% na amostra submetida à dose mais alta de radiação, porém diferenças significativas já foram identificadas a partir da dose de 5 kGy (TAB. 7 e FIG. 50).

5.2.2.3 Identificação e análise dos voláteis da canela "in natura" extraídos com seringa "Gastight"

Os compostos identificados no "headspace" das amostras da canela "in natura" e extraídos com a seringa "gastight" estão apresentados na TAB. 8 e FIG. 51. Os efeitos da radiação ionizante nos compostos das amostras estão apresentados na TAB. 8 e FIG. 52.

TABELA 8 – Compostos voláteis da canela "in natura" (*C. zeylanicum*) controle e processados por radiação ionizante, extraídos com a seringa "gastight"

Composto (%)	0 kGy	5 kGy	10 kGy	20 kGy	30 kGy	TR
1 - α - Felandreno	0,50 ± 0,13[a]	0,72 ± 0,08[a]	0,75 ± 0,09[a]	0,82 ± 0,08[a]	0,84 ± 0,09[a]	20.69
2 - α-Pineno	43,08 ± 0,08[a]	43,69 ± 0,08[a]	43,75 ± 0,12[a]	43,81 ± 0,09[a]	43,84 ± 0,08[a]	21.10
3 - Canfeno	16,14 ± 0,12[a]	15,36 ± 0,12[a]	13,92 ± 0,08[a]	12,23 ± 0,13[a]	11,53 ± 0,13[a]	21.86
4 - Benzaldeido	0,32 ± 0,09[a]	0,09 ± 0,11[a]	0,06 ± 0,12[a]	0,05 ± 0,11[a]	0,04 ± 0,12[a]	22.38
5 - β-Pineno	17,01 ± 0,11[a]	16,08 ± 0,08[a]	14,68 ± 0,11[a]	13,35 ± 0,08[a]	11,01 ± 0,08[a]	23.11
6 - Cloroacetamida	0,10 ± 0,12[a]	0,11 ± 0,09[a]	0,12 ± 0,13[a]	0,14 ± 0,05[a]	0,17 ± 0,09[a]	23.42
7 - Hexametilamina	0,15 ± 0,09[a]	0,09 ± 0,07[a]	0,09 ± 0,09[a]	0,08 ± 0,09[a]	0,03 ± 0,12[a]	24.62
8 - p - Cimeno	0,98 ± 0,08[a]	1,45 ± 0,13[a]	1,60 ± 0,08[a]	1,64 ± 0,07[a]	1,72 ± 0,04[a]	25.06
9 - Limoneno	4,28 ± 0,07[a]	4,82 ± 0,08[a]	5,02 ± 0,07[a]	5,98 ± 0,11[b]	6,80 ± 0,06[b]	25.27
10 - Eucaliptol	8,90 ± 0,13[a]	9,07 ± 0,07[a]	9,50 ± 0,09[a]	9,56 ± 0,09[a]	9,95 ± 0,07[a]	25.45
11 - 1,4-Ciclohexadieno	0,35 ± 0,15[a]	0,23 ± 0,09[a]	0,21 ± 0,05[a]	0,19 ± 0,08[a]	0,13 ± 0,09[a]	26.44
12 - Cicloexano	0,33 ± 0,09[a]	0,24 ± 0,08[a]	0,12 ± 0,07[a]	0,05 ± 0,07[a]	0,03 ± 0,15[a]	27.59
13 - Borneol	0,35 ± 0,08[a]	0,38 ± 0,12[a]	0,38 ± 0,12[a]	0,44 ± 0,08[a]	0,49 ± 0,07[a]	31.19
14 - Cinamaldeido	1,45 ± 0,07[a]	1,53 ± 0,11[a]	1,55 ± 0,08[a]	2,04 ± 0,09[a]	2,88 ± 0,06[a]	34.82
15- Acetato de bornil	1,23 ± 0,08[a]	0,97 ± 0,09[a]	0,94 ± 0,09[a]	0,83 ± 0,12[a]	0,83 ± 0,04[a]	35.17
16 - α - Cubebeno	0,35 ± 0,14[a]	0,21 ± 0,08[a]	0,16 ± 0,10[a]	0,10 ± 0,07[a]	0,10 ± 0,09[a]	37.40
17 - Eugenol	0,11 ± 0,09[a]	0,13 ± 0,07[a]	0,21 ± 0,09[a]	0,21 ± 0,06[a]	0,23 ± 0,06[a]	37.49
18 - Copaeno	2,97 ± 0,08[a]	3,10 ± 0,09[a]	4,40 ± 0,06[a]	4,70 ± 0,05[ab]	5,16 ± 0,07[b]	38.48
19 - β - Cariofileno	1,04 ± 0,08[a]	1,49 ± 0,08[a]	2,45 ± 0,08[a]	3,51 ± 0,07[ab]	4,19 ± 0,08[b]	40.04
20 - Naftaleno	0,06 ± 0,09[a]	0,03 ± 0,07[a]	0,02 ± 0,12[a]	0,01 ± 0,06[a]	0,09 ± 0,09[a]	41.66
21 - α-Muuroleno	0,27 ± 0,13[a]	0,20 ± 0,08[a]	0,02 ± 0,09[b]	0,02 ± 0,09[b]	0,02 ± 0,07[b]	42.38

TR: tempo de retenção.
Frequência (%) baseada na integração da área do pico
Os valores são apresentados na forma de média ± desvio padrão
Letras iguais na mesma linha representam que não teve diferença significativa entre as amostras (p>0,05)

Analisando a TAB.8 e FIG. 51 foi possível identificar 21 tipos de compostos voláteis nestas análises e em nossas condições utilizando a canela "in natura". O α-pineno (pico 2), foi o composto majoritário representando 43% da área total das integrações dos picos presentes no cromatograma. Diferente do resultado obtido com a análise do óleo, neste tipo de análise foi observado que o cinamaldeido não foi tão expressivo, com apenas 1,45% enquanto que no óleo este composto representou 88,39% (TAB. 6).

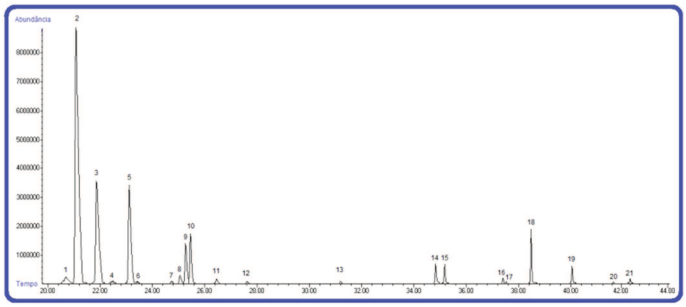

FIGURA 51 – Cromatograma dos compostos voláteis da canela "in natura" (*C. zeylanicum*) controle, extraídos com a seringa "gastight"

Ao comparar as análises dos resultados obtidos no "headspace" do óleo e da canela "in natura", foi possível verificar as similaridades dos compostos. O α-pineno como composto majoritário nas duas análises, seguido pelo β-pineno e o canfeno. O eucaliptol e o limoneno também pouco se modificaram na comparação das análises (TAB. 7 e 8; FIG. 49 e 51).

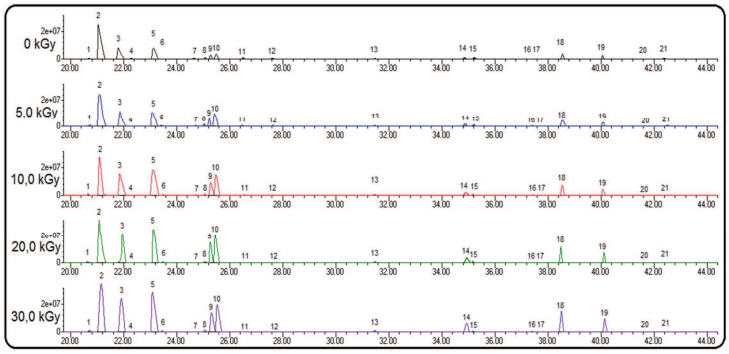

FIGURA 52 – Cromatogramas de comparação dos compostos voláteis da canela "in natura" (*C. zeylanicum*) controle e processados por radiação ionizante nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy, extraídos com a seringa "gastight"

Analisando a influência e o aumento das doses de irradiação nos compostos foi possível verificar que não ocoreu alteração significativa no composto majoritário. O α-pineno que representava 43,08% do total dos compostos na amostra controle teve aumento para 43,84% na amostra submetida à dose mais alta de irradiação (30 kGy). O limoneno (pico 9) apresentou aumento em sua quantidade, passando de 4,28 para 6,80%. Por outro lado, quando analisados os resultados referentes ao canfeno (pico 3), foi possível verificar o

decrescimo de seu teor, de 16,14% na amostra controle para 11,53% na amostra submetida a dose mais alta de irradiação (30 kGy), porém não teve diferença significativa entre as amostras (TAB. 8 e FIG. 52).

5.2.2.4 Identificação e análise dos voláteis do óleo da canela extraídos com fibra tripla "SPME" (DVB/CAR/PDMS)

Os compostos identificados no "headspace" das amostras do óleo da canela e extraídos pelo método "SPME" fibra tripla foram apresentados na TAB. 9 e FIG. 53. Os resultados da comparação entre as amostras controle com as amostras processadas por radiação ionizante estão apresentados na TAB. 9 e FIG. 52.

TABELA 9 – Compostos voláteis do óleo essencial da canela (*C. zeylanicum*) controle e processados por radiação ionizante, extraídos com a fibra "SPME" (DVB/CAR/PDMS)

Composto (%)	0 kGy	5 kGy	10 kGy	20 kGy	30 kGy	TR
1 - Estireno	0,64 ± 0,05[a]	0,62 ± 0,09[a]	0,62 ± 0,05[a]	0,60 ± 0,11[a]	0,50 ± 0,10[a]	19.09
2 - Heptanal	0,02 ± 0,08[a]	0,02 ± 0,04[a]	0,02 ± 0,07[a]	0,02 ± 0,07[a]	0,02 ± 0,04[a]	19.51
3 - α - Felandreno	1,13 ± 0,06[a]	1,26 ± 0,06[a]	1,49 ± 0,04[a]	1,56 ± 0,06[a]	1,65 ± 0,06[a]	20.66
4 - α-Pineno	23,70 ± 0,09[a]	23,83 ± 0,04[a]	23,96 ± 0,11[a]	24,14 ± 0,08[a]	24,33 ± 0,07[a]	21.10
5 - Canfeno	17,61 ± 0,05[a]	15,62 ± 0,09[a]	14,67 ± 0,09[a]	13,12 ± 0,07[a]	11,31 ± 0,06[a]	21.86
6 - Benzaldeido	2,18 ± 0,12[a]	2,10 ± 0,12[a]	2,08 ± 0,12[a]	2,05 ± 0,09[a]	2,00 ± 0,07[a]	22.38
7 - β - Pineno	12,80 ± 0,11[a]	11,38 ± 0,05[a]	10,41 ± 0,06[a]	9,53 ± 0,09[b]	9,81 ± 0,08[b]	23.11
8 - β - Mirceno	0,57 ± 0,05[a]	0,60 ± 0,07[a]	0,61 ± 0,07[a]	0,62 ± 0,08[a]	0,65 ± 0,12[a]	23.41
9 - β - Felandreno	0,08 ± 0,09[a]	0,09 ± 0,06[a]	0,09 ± 0,07[a]	0,19 ± 0,07[a]	0,22 ± 0,11[a]	24.28
10 - 1,3 Ciclohexadieno	0,25 ± 0,08[a]	0,40 ± 0,04[a]	0,53 ± 0,08[a]	0,75 ± 0,06[a]	0,75 ± 0,09[a]	24.73
11 - p - Cimeno	0,96 ± 0,03[a]	1,12 ± 0,11[a]	1,14 ± 0,07[a]	1,35 ± 0,09[a]	1,93 ± 0,07[a]	25.06
12 - Limoneno	9,76 ± 0,07[a]	10,27 ± 0,09[a]	10,36 ± 0,06[a]	10,44 ± 0,08[a]	10,58 ± 0,06[a]	25.27
13 - Eucaliptol	10,79 ± 0,05[a]	12,28 ± 0,08[b]	12,54 ± 0,12[b]	13,73 ± 0,13[b]	13,88 ± 0,08[b]	25.45
14 - 3 - Careno	0,10 ± 0,05[a]	0,11 ± 0,06[a]	0,11 ± 0,09[a]	0,14 ± 0,05[a]	0,20 ± 0,08[a]	25.83
15 - 1,4-Ciclohexadieno	0,56 ± 0,09[a]	0,69 ± 0,07[a]	0,70 ± 0,06[a]	0,84 ± 0,07[a]	0,90 ± 0,12[a]	26.46
16 - Acetofenona	0,02 ± 0,07[a]	0,03 ± 0,05[a]	0,03 ± 0,13[a]	0,04 ± 0,05[a]	0,04 ± 0,13[a]	26.83
17 - Ciclohexano	0,59 ± 0,12[a]	0,61 ± 0,03[a]	0,61 ± 0,05[a]	0,90 ± 0,06[a]	0,96 ± 0,08[a]	27.61
18 - Dimethil estireno	0,03 ± 0,05[a]	0,04 ± 0,13[a]	0,04 ± 0,07[a]	0,06 ± 0,09[a]	0,06 ± 0,09[a]	27.79
19 - Benzenepropanal	0,40 ± 0,13[a]	0,46 ± 0,11[a]	0,48 ± 0,03[a]	0,59 ±0,13[a]	0,66 ± 0,06[a]	30.65
20 - Borneol	0,46 ± 0,08[a]	0,55 ± 0,04[a]	0,59 ± 0,09[a]	0,66 ± 0,05[a]	0,71 ± 0,12[a]	31.19
21 - Metil benzofurano	0,85 ± 0,04[a]	0,76 ± 0,06[a]	0,45 ± 0,08[a]	0,25 ± 0,07[a]	0,21 ± 0,15[a]	31.36
22 - Cinamaldeido	9,97 ± 0,06[a]	10,00 ± 0,05[a]	10,39 ± 0,07[a]	10,69 ± 0,08[a]	10,75 ± 0,07[a]	34.87
23 - Acetato de bornil	5,90 ± 0,11[a]	6,19 ± 0,06[a]	6,34 ± 0,09[a]	6,55 ± 0,06[a]	6,59 ± 0,05[a]	35.22
24 - Eugenol	0,14 ± 0,09[a]	0,16 ± 0,12[a]	0,16 ± 0,06[a]	0,17 ± 0,05[a]	0,19 ± 0,06[a]	37.50
25 - Copaeno	0,20 ± 0,06[a]	0,37 ± 0,09[a]	0,39 ± 0,05[a]	0,60 ± 0,07[a]	0,70 ± 0,13[a]	38.48
26 - β - Cariofileno	0,11 ± 0,04[a]	0,18 ± 0,08[a]	0,22 ± 0,09[a]	0,24 ± 0,12[a]	0,30 ± 0,11[a]	40.05
27- α - Cariofileno	0,05 ± 0,07[a]	0,02 ± 0,06[a]	0,02 ± 0,11[a]	0,01 ± 0,11[a]	0,01 ± 0,0,8[a]	41.19
28 - Naftaleno	0,09 ± 0,12[a]	0,01 ± 0,07[a]	0,01 ± 0,08[a]	0,01 ± 0,08[a]	0,01 ± 0,07[a]	41.66
29 - α-Muuroleno	0,01 ± 0,09[a]	0,02 ± 0,08[a]	0,02 ± 0,06[a]	0,03 ± 0,07[a]	0,03 ± 0,05[a]	42.38

TR: tempo de retenção.
Frequência (%) baseada na integração da área do pico
Os valores são apresentados na forma de média ± desvio padrão
Letras iguais na mesma linha representam que não teve diferença significativa entre as amostras (p>0,05)

Foram identificados 29 tipos de compostos voláteis presentes no “headspace” da canela “in natura” e extraídos pelo método “SPME”. Mais uma vez o α-pineno (pico 4) foi o composto majoritário representando 23,70% da área total das integrações dos picos presentes no cromatograma (TAB. 9 e FIG. 53). Também foi observado que o cinamaldeido teve menor expressão neste tipo de análise, com quase 10%, mesmo assim bem diferente óleo onde representou aproximadamente 90%.

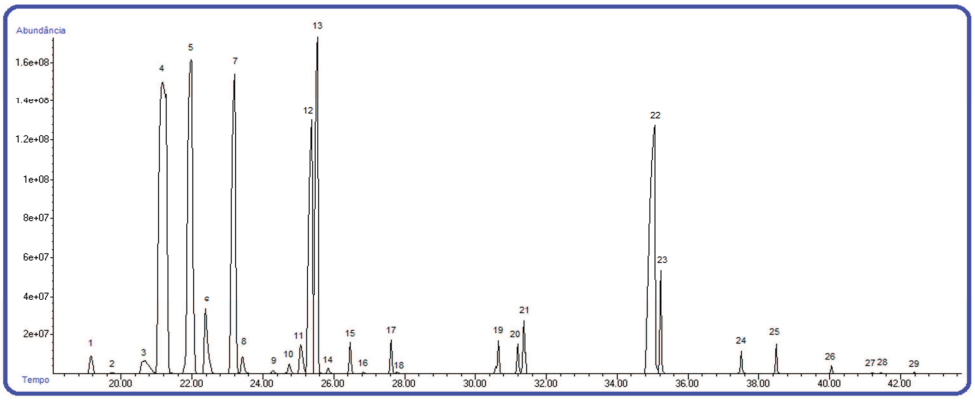

FIGURA 53 – Cromatograma dos compostos voláteis do óleo essencial da canela (*C. zeylanicum*) controle, extraídos pelo método de fibra “SPME” (DVB/CAR/PDMS)

Na FIG. 53, foi possível verificar que os compostos no cromatograma tiveram uma divisão mais igual do que a encontrada no óleo da canela. Na TAB. 9 é possível observar que além do α-pineno, composto majoritário, o canfeno como segundo composto mais representativo com 17,61% seguido pelo β-pineno com 12,80%, eucaliptol 10,79%, limoneno 9,76%, cinamaldeido 9,97% e acetato de bornil 5,90%, além de outros compostos menos expressivos.

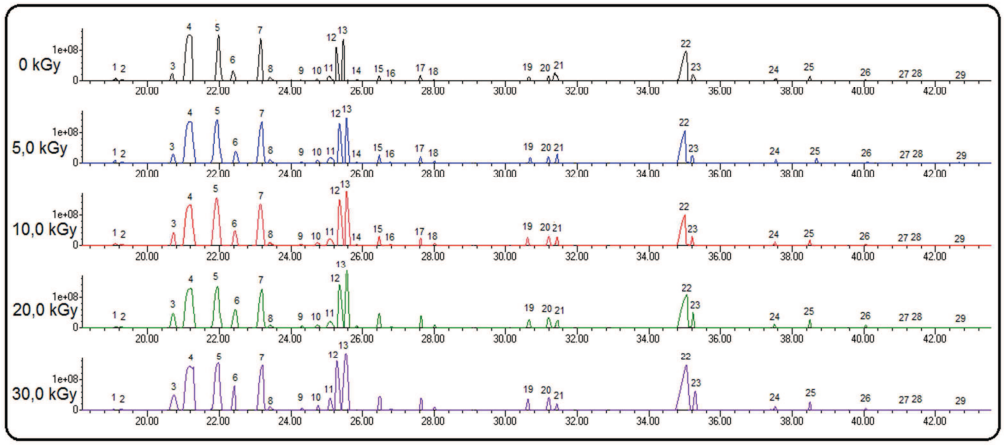

FIGURA 54 – Cromatogramas de comparação dos compostos voláteis do óleo essencial da canela (*C. zeylanicum*) controle e processados por radiação ionizante nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy, extraídos pelo método de fibra "SPME" (DVB/CAR/PDMS)

Analisando a influência do aumento das doses de irradiação nos compostos, foi possível verificar que não ocoreu alterações significativas no composto majoritário. O α-pineno que representava 23,70% na amostra controle aumentou para 24,33% na amostra submetida à dose mais alta de irradiação (30 kGy), já os compostos β-pineno e eucaliptol, picos 7 e 13 respectivamente, apresentaram aumento de sua expressão com relação ao aumento da dose de irradiação. Dos compostos mais expressivos apenas o limoneno apresentou uma pequena diminuição de sua quantidade, sem diferenças significativas entre as amostras (TAB. 9 e FIG 54).

5.2.2.5 Identificação e análise dos voláteis na canela "in natura" extraídos com fibra tripla "SPME" (DVB/CAR/PDMS)

Os compostos identificados no "headspace" das amostras da canela "in natura", extraídos pelo método "SPME" fibra tripla estão apresentados na TAB. 10 e FIG. 55. Os resultados da comparação entre a amostra controle com as amostras processadas por radiação ionizante estão apresentados na TAB. 10 e FIG. 56.

TABELA 10 – Compostos voláteis da canela "in natura" (*C. zeylanicum*) controle e processados por radiação ionizante, extraídos com a fibra "SPME" (DVB/CAR/PDMS)

Composto (%)	0 kGy	5 kGy	10 kGy	20 kGy	30 kGy	TR
1 - Estireno	0,55 ± 0,08[a]	0,30 ± 0,07[a]	0,28 ± 0,08[a]	0,26 ± 0,11[a]	0,21 ± 0,09[a]	19.12
2 - α - Felandreno	1,65 ± 0,09[a]	1,76 ± 0,07[a]	1,82 ± 0,09[a]	1,87 ± 0,07[a]	1,93 ± 0,06[a]	20.68
3 - α - Pineno	25,81 ± 0,10[a]	26,02 ± 0,13[a]	26,30 ± 0,08[a]	26,82 ± 0,08[a]	27,71 ± 0,07[a]	21.10
4 - Canfeno	13,66 ± 0,08[a]	12,16 ± 0,09[a]	10,91 ± 0,09[a]	9,12 ± 0,09[a]	8,35 ± 0,09[b]	21.86
5 - Benzaldeido	0,12 ± 0,07[a]	0,10 ± 0,08[a]	0,10 ± 0,06[a]	0,09 ± 0,08[a]	0,09 ± 0,15[a]	22.38
6 - β - Pineno	16,40 ± 0,09[a]	15,04 ± 0,11[a]	14,71 ± 0,13[a]	13,46 ± 0,09[a]	11,60 ± 0,08[b]	23.11
7 - β - Mirceno	0,12 ± 0,06[a]	0,12 ± 0,08[a]	0,21 ± 0,08[a]	0,22 ± 0,10[a]	0,34 ± 0,12[a]	23.40
8 - Dimetilamina	0,03 ± 0,13[a]	0,04 ± 0,07[a]	0,04 ± 0,06[a]	0,05 ± 0,12[a]	0,05 ± 0,08[a]	24.01
9 - β - Felandreno	0,05 ± 0,08[a]	0,06 ± 0,06[a]	0,06 ± 0,07[a]	0,06 ± 0,08[a]	0,08 ± 0,05[a]	24.27
10 - 1,3 Cicloexadieno	0,04 ± 0,07[a]	0,11 ± 0,10[a]	0,15 ± 0,06[a]	0,19 ± 0,05[a]	0,21 ± 0,06[a]	24.73
11 - p - Cimeno	1,24 ± 0,09[a]	1,33 ± 0,07[a]	1,40 ± 0,07[a]	1,43 ± 0,06[a]	1,59 ± 0,07[a]	25.06
12 - Limoneno	7,31 ± 0,06[a]	7,43 ± 0,08[a]	7,73 ± 0,09[a]	8,37 ± 0,08[a]	8,45 ± 0,08[a]	25.27
13 - Eucaliptol	6,57 ± 0,05[a]	7,14 ± 0,06[a]	7,56 ± 0,08[a]	7,85 ± 0,14[a]	7,93 ± 0,09[a]	25.45
14 - 3 - Careno	0,04 ± 0,12[a]	0,08 ± 0,12[a]	0,09 ± 0,07[a]	0,09 ± 0,09[a]	0,09 ± 0,06[a]	25.83
15 - 1,4 - Cicloexadieno	0,64 ± 0,08[a]	0,61 ± 0,08[a]	0,55 ± 0,06[a]	0,38 ± 0,12[a]	0,37 ± 0,07[a]	26.45
16 - Cicloexano	0,29 ± 0,09[a]	0,28 ± 0,04[a]	0,21 ± 0,10[a]	0,20 ± 0,07[a]	0,20 ± 0,08[a]	27.61
17 - Borneol	0,35 ± 0,07[a]	0,59 ± 0,05[a]	0,59 ± 0,08[a]	0,68 ± 0,06[a]	0,69 ± 0,09[a]	31.19
18 - Terpinenol - 4	0,64 ± 0,09[a]	0,69 ± 0,06[a]	0,84 ± 0,07[a]	1,00 ± 0,08[a]	1,16 ± 0,07[a]	31.42
19 - Cinamaldeido	8,15 ± 0,08[a]	9,96 ± 0,07[a]	10,09 ± 0,12[a]	11,35 ± 0,09[a]	11,69 ± 0,15[a]	34.85
20 - Acetato de bornil	2,97 ± 0,12[a]	2,13 ± 0,13[a]	1,98 ± 0,12[a]	1,52 ± 0,08[a]	1,08 ± 0,05[a]	35.18
21 - α - Cubebeno	1,54 ± 0,10[a]	1,52 ± 0,15[a]	1,51 ± 0,11[a]	1,39 ± 0,13[a]	1,33 ± 0,10[a]	37.41
22 - Eugenol	2,06 ± 0,13[a]	2,39 ± 0,08[a]	2,42 ± 0,09[a]	2,74 ± 0,07[a]	3,23 ± 0,07[a]	37.49
23 - Copaeno	6,50 ± 0,14[a]	7,11 ± 0,07[a]	7,44 ± 0,13[a]	7,65 ± 0,06[a]	8,35 ± 0,08[a]	38.50
24 - Isosativeno	0,05 ± 0,08[a]	0,02 ± 0,06[a]	0,02 ± 0,07[a]	0,02 ± 0,12[a]	0,01 ± 0,05[a]	39.92
25 - β - Cariofileno	2,02 ± 0,05[a]	2,13 ± 0,09[a]	2,17 ± 0,07[a]	2,37 ± 0,10[a]	2,48 ± 0,11[a]	40.05
26 - Humuleno	0,04 ± 0,06[a]	0,06 ± 0,07[a]	0,06 ± 0,08[a]	0,09 ± 0,09[a]	0,11 ± 0,07[a]	40.28
27 - Azuleno	0,02 ± 0,08[a]	0,02 ± 0,12[a]	0,01 ± 0,06[a]	0,01 ± 0,08[a]	0,01 ± 0,09[a]	40.38
28 - Isoeugenol	0,06 ± 0,09[a]	0,19 ± 0,10[a]	0,19 ± 0,07[a]	0,22 ± 0,16[a]	0,23 ± 0,04[a]	40.64
29 - α-Cariofileno	0,33 ± 0,08[a]	0,24 ± 0,09[a]	0,22 ± 0,08[a]	0,21 ± 0,07[a]	0,20 ± 0,06[a]	41.20
30 - Naftaleno	0,10 ± 0,06[a]	0,09 ± 0,06[a]	0,07 ± 0,09[a]	0,06 ± 0,05[a]	0,06 ± 0,14[a]	41.66
31 - α - Muuroleno	0,51 ± 0,13[a]	0,26 ± 0,05[a]	0,25 ± 0,09[a]	0,20 ± 0,09[a]	0,11 ± 0,08[a]	42.38

TR: tempo de retenção.
Frequência (%) baseada na integração da área do pico
Os valores são apresentados na forma de média ± desvio padrão
Letras iguais na mesma linha representam que não teve diferença significativa entre as amostras (p>0,05)

Ao analisar os resultados da extração dos compostos voláteis da canela "in natura" foram identificados 31 tipos de compostos. O α-pineno mais uma vez foi o composto majoritário com 25,81% da área total das integrações dos picos presentes no cromatograma (TAB. 10 e FIG. 55).

O β-pineno e o canfeno também foram identificados como compostos expresivos, 16,40 e 13,66% respectivamente. Esses resultados ficaram próximos

aos obtidos na analise dos voláteis do óleo da canela, o β-pineno também foi mais expressivo que o canfeno. O cinamaldeido, principal composto encontrado no óleo da canela não teve a mesma representividade quando analisado os voláteis produzidos pela canela “in natura”.

O cinamaldeido foi o composto majoritário em apenas uma análise (óleo), nas outras quatro, o composto majoritário foi o α-pineno. Em relação à diferença de compostos majoritários encontrados nos testes, as propriedades físicas dos compostos podem ter influencia direta, tais como: tamanho das moléculas, tipos de interação molecular, temperaturas de ebulição.

Levando-se em conta somente o ponto de ebulição dos compostos, um dos fatores que poderia ser responsável pela maior quantidade de α-pineno do que cinamaldeido no “headspace” é o fato do α-pineno ter um ponto de ebulição menor que o cinamaldeido, 155 °C α-pineno e 248 °C cinamaldeido.

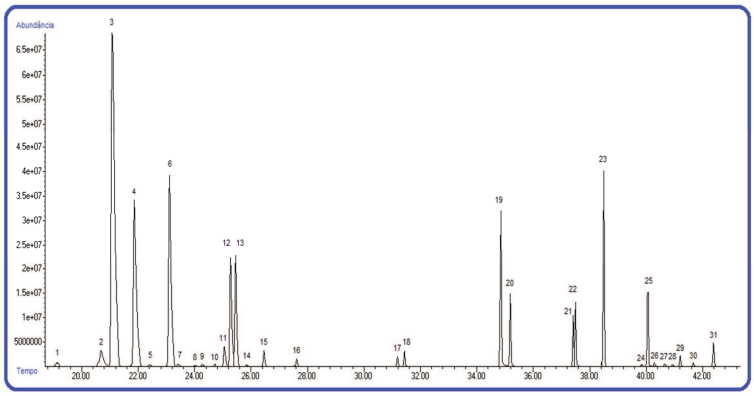

FIGURA 55 – Cromatograma dos compostos voláteis da canela “in natura” (*C. zeylanicum*) controle, extraídos pelo método de fibra “SPME” (DVB/CAR/PDMS)

Analisando o cromatograma da FIG. 55 foi possível verificar que as quantidades dos compostos voláteis da canela “in natura” e do óleo da canela foram bem mais divididas ao longo do próprio cromatograma do que as encontradas no óleo da canela onde o cinamaldeido foi predominante com 88,39% (TAB. 6 e FIG. 47).

Na TAB. 10 foi possível verificar que não ocoreu alteração significativa no composto majoritário com o aumento das doses de processamento. O α-pineno que representava 25,81% na amostra controle aumentou para 27,71% na amostra submetida à dose mais alta de irradiação, porém esse aumento não foi significativo (30 kGy).

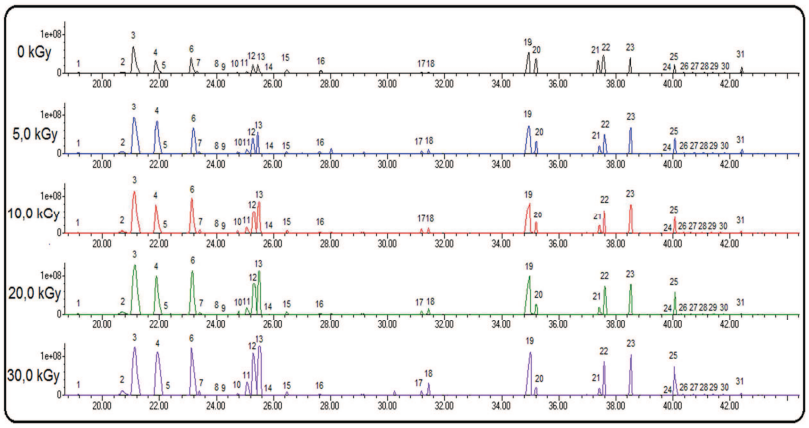

FIGURA 56 – Cromatogramas de comparação dos compostos voláteis da canela "in natura" (*C. zeylanicum*) controle e processados por radiação ionizante nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy, extraídos pelo método de fibra "SPME" (DVB/CAR/PDMS)

Apesar do processamento não alterar significativamente o composto majoritário (α-pineno), analisando a TAB. 10, foi verificado que o aumento das doses de radiação ionizante alterou significativamente alguns compostos expressivos, tais como o β-pineno e o canfeno, porém a alteração significativa foi verificada apenas com o processamento na dose mais alta de 30 kGy (TAB. 10 e FIG. 56).

5.2.3 Noz-moscada

No Quadro 7 foram apresentados resumidamente os resultados dos 5 tipos de extrações. Como primeira comparação entre os testes, foi verificado que o composto chamado sabineno foi o majoritário em todas as analises da noz-moscada. Foi possível visualizar o aumento ou diminuição dos teores dos compostos nas amostras controle quando comparadas com as irradiadas na dose de 30 kGy.

QUADRO 7 – Resumo dos compostos identificados e comparados presentes na noz-moscada (*M. fragrans*) controle e processado por radiação ionizante, extraídos por 5 métodos diferentes

NOZ - MOSCADA							
Composto	Óleo	Gastight		SPME			
		Óleo	In natura	Óleo	In Natura	TR	ID
α - tujeno	1,40 ↑	6,92 ↓	6,28 ↑	4,30 ↑	3,21 ↑	20.63	Qual/98
α - Pineno	8,18 ↑	18,86 ↑	20,13 ↑	16,13 ↑	18,55 ↑	21.05	P
α - Fencheno	—	—	—	—	0,06 ↑	21.73	Qual/95
Canfeno	0,16 ↑	1,56 ↓	0,43 ↑	0,40 ↑	0,34 ↑	21.81	P
Sabineno	27,03 ↓	21,20 ↑	45,16 ↑	42,15 ↑	46,79 ↑	22.85	Qual/99
β - Pineno	6,02 ↑	9,50 ↑	7,59 ↑	10,38 ↑	10,05 ↑	23.11	P
β - Mirceno	1,59 ↑	3,25 ↓	3,24 ↑	3,35 ↑	3,17 ↑	23.37	P
α - Felandreno	0,65 ↑	3,81 ↓	0,53 ↑	1,19 ↑	0,28 ↑	24.24	P
α - terpineno	1,96 ↑	7,17 ↓	1,76 ↑	3,41 ↓	2,18 ↓	24.70	Qual/96
p - Cimeno	1,36 ↓	4,09 ↑	0,56 ↑	1,62 ↑	2,04 ↑	25.01	P
Limoneno	2,95 ↑	6,51 ↓	3,81 ↓	4,22 ↓	4,38 ↓	25.24	P
β - Felandreno	2,34 ↑	4,76 ↓	3,50 ↓	3,09 ↓	2,93 ↓	25.34	P
Eucaliptol	0,18 ↑	—	0,07 ↑	0,20 ↑	0,29 ↓	25.42	P
3 - Careno	3,12 ↓	2,02 ↓	2,22 ↓	1,77 ↓	1,28 ↓	25.80	P
γ - terpineno	0,73 ↑	8,83 ↓	3,03 ↓	3,75 ↓	3,53 ↓	26.43	Qual/95
Terpineno	1,31 ↑	—	—	0,64 ↓	—	26.97	Qual/95
4 - careno	—	—	—	1,40 ↓	—	27.59	Qual/89
Geraniol	8,85 ↑	—	—	—	—	27.99	Qual/98
Terpinenol - 4	0,11 ↑	1,01 ↑	0,07 ↑	1,65 ↑	0,59 ↑	31.41	Qual/89
α - terpineol	0,15 ↑	0,03 ↓	—	—	—	31.55	Qual/96
Bornil acetato	0,23 ↑	0,01 ↑	—	0,02	—	35.17	Qual/94
Safrol	2,23 ↑	0,09 ↑	1,57 ↓	0,17 ↑	—	35.41	P
α - cubeno	—	—	—	0,01	—	37.40	Qual/98
Eugenol	0,36 ↓	—	—	0,01 ↑	0,11 ↓	37.48	P
Copaeno	0,47 ↓	0,04 ↓	—	0,04 ↓	0,09 ↓	38.47	P
β - Cariofileno	—	—	—	0,02 ↓	0,07 ↓	40.04	P
Metil isoeugenol	3,57 ↓	0,01	—	0,02 ↓	0,07 ↓	41.97	P
Miristicina	9,50 ↑	0,11 ↑	—	0,03 ↑	0,02 ↑	42.92	P
Elemicina	15,56 ↓	—	—	0,02 ↑	—	43.47	Qual/97

TR: tempo de retenção

Frequência (%) baseada na integração da área do pico

As flechas ↑ ↓ indicam o aumento ou diminuição da frequencia dos compostos com a irradiação a 30 kGy

ID: Identificação - (P) Padrão e (Qual) valor qualificador do composto identificado em relação à biblioteca NIST e Wile do MS

A seguir foi analisado separadamente cada um dos 5 tipos de testes decorrentes das extrações.

5.2.3.1 Análise do óleo da noz-moscada

Ao analisar a composição do óleo essencial da noz-moscada (*M. fragrans*), foi possível identificar 25 diferentes compostos presentes na amostra estudada.

TABELA 11 – Identificação dos compostos do óleo essencial da noz-moscada (*M. fragrans*) controle e processados por radiação ionizante nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy

Composto (%)	0 kGy	5 kGy	10 kGy	20 kGy	30 kGy	TR
1 - α - tujeno	1,40 ± 0,08[a]	1,45 ± 0,08[a]	1,62 ± 0,13[a]	1,63 ± 0,09[a]	1,68 ± 0,10[a]	**20.63**
2 - α - Pineno	8,18 ± 0,07[a]	8,43 ± 0,08[a]	8,72 ± 0,08[a]	9,22 ± 0,08[a]	10,04 ± 0,06[a]	**21.02**
3 - Canfeno	0,16 ± 0,11[a]	0,17 ± 0,09[a]	0,18 ± 0,09[a]	0,18 ± 0,13[a]	0,36 ± 0,05[a]	**21.81**
4 - Sabineno	27,03 ± 0,09[a]	26,98 ± 0,07[a]	25,33 ± 0,1[a]	23,60 ± 0,10[b]	22,17 ± 0,09[b]	**22.78**
5 - β - Pineno	6,02 ± 0,13[a]	6,41 ± 0,12[a]	6,70 ± 0,12[a]	6,85 ± 0,12[a]	7,60 ± 0,12[a]	**23.06**
6 - β - Mirceno	1,59 ± 0,07[a]	1,66 ± 0,12[a]	1,86 ± 0,07[a]	1,90 ± 0,08[a]	1,92 ± 0,14[a]	**23.36**
7 - α - Felandreno	0,65 ± 0,06[a]	0,67 ± 0,09[a]	0,70 ± 0,05[a]	0,71 ± 0,16[a]	0,80 ± 0,08[a]	**24.24**
8 - α - terpineno	1,96 ± 0,1[a]	2,03 ± 0,13[a]	2,10 ± 0,09[a]	2,13 ± 0,06[a]	2,15 ± 0,09[a]	**24.69**
9 - p - Cimeno	1,36 ± 0,08[a]	1,27 ± 0,08[b]	1,27 ± 0,04[b]	1,25 ± 0,03[b]	1,25 ± 0,06[b]	**25.01**
10 - Limoneno	2,95 ± 0,06[a]	3,41 ± 0,05[a]	3,58 ± 0,08[a]	3,59 ± 0,04[a]	3,59 ± 0,07[a]	**25.23**
11 - β - Felandreno	2,34 ± 0,08[a]	2,61 ± 0,09[a]	2,79 ± 0,09[a]	2,94 ± 0,08[a]	2,96 ± 0,09[a]	**25.33**
12 - Eucaliptol	0,18 ± 0,12[a]	0,21 ± 0,10[a]	0,27 ± 0,07[b]	0,30 ± 0,09[b]	0,33 ± 0,12[b]	**25.42**
13 - 3 - Carene	3,12 ± 0,08[a]	3,27 ± 0,08[a]	3,28 ± 0,07[a]	3,32 ± 0,08[a]	3,38 ± 0,05[a]	**25.80**
14 - γ - terpineno	0,73 ± 0,09[a]	1,34 ± 0,09[b]	1,65 ± 0,09[b]	1,91 ±0,07[b]	1,99 ± 0,09[b]	**26.43**
15 - Terpineno	1,31 ± 0,06[a]	1,32 ± 0,05[a]	1,31 ± 0,10[a]	1,15 ± 0,09[a]	1,23 ± 0,11[a]	**26.97**
16 - Geraniol	8,85 ± 0,13[a]	10,19 ± 0,09[b]	10,42 ± 0,05[b]	11,03 ± 0,08[b]	11,82 ± 0,08[b]	**27.99**
17 - Terpinenol - 4	0,11 ± 0,15[a]	0,14 ± 0,08[a]	0,21 ± 0,13[a]	0,24 ± 0,12[a]	0,53 ± 0,06[a]	**31.41**
18 - α - terpineol	0,15 ± 0,08[a]	0,17 ± 0,12[a]	0,19 ± 0,09[a]	0,24 ± 0,09[a]	0,28 ± 0,04[a]	**31.55**
19 - Bornil acetato	0,23 ± 0,07[a]	0,23 ± 0,13[a]	0,38 ± 0,06[a]	0,41 ± 0,08[a]	0,60 ± 0,12[a]	**35.16**
20 - Safrol	2,23 ± 0,09[a]	2,30 ± 0,07[a]	2,66 ± 0,07[a]	2,98 ± 0,13[a]	3,14 ± 0,08[a]	**35.40**
21 - Eugenol	0,36 ± 0,11[a]	0,24 ± 0,08[a]	0,23 ± 0,08[a]	0,21 ± 0,08[a]	0,12 ± 0,07[b]	**37.47**
22 - Copaeno	0,47 ± 0,05[a]	0,40 ± 0,05[a]	0,31 ± 0,09[a]	0,26 ± 0,07[a]	0,21 ± 0,06[a]	**38.47**
23 - Metil isoeugenol	3,57 ± 0,07[a]	3,46 ± 0,06[a]	3,38 ± 0,08[a]	3,28 ± 0,08[a]	3,11 ± 0,05[a]	**41.96**
24 - Miristicina	9,50 ± 0,07[a]	11,02 ± 0,09[b]	11,72 ± 0,08[b]	12,52 ± 0,09[b]	12,73 ± 0,13[b]	**42.92**
25 - Elemicina	15,56 ± 0,06[a]	10,50 ± 0,08[b]	9,12 ± 0,07[b]	8,13 ± 0,06[b]	6,00 ± 0,08[b]	**43.47**

TR: tempo de retenção.
Frequência (%) baseada na integração da área do pico
Os valores são apresentados na forma de média ± desvio padrão
Letras iguais na mesma linha representam que não teve diferença significativa entre as amostras (p>0,05)

O composto majoritário no óleo da noz-moscada foi o sabineno com 27,03%, pico 4 da TAB. 11 e FIG. 57 e 58, diferente dos resultados obtidos com as análises do cravo, onde os compostos minoritários não tinham muita expressão. Na noz-moscada a quantidade dos compostos já foi mais distribuida, como por exemplo a elemicina com 15,56%, a miristicina 9,50%, o α-pineno 8,18%, entre outros compostos (TAB. 11, FIG 57).

Os compostos e os valores encontrados no óleo da noz-moscada são próximos aos relatados por Wang et al. (2004); Yuan et al. (2006) e Parthasarathy et al. (2008). Assim como neste trabalho, esses autores também

identificaram o sabineno como composto marjoritário da noz-moscada, porém as concentrações dos compostos podem variar em plantas da mesma espécie devido a sua localização geográfica, tempo de colheita, condições climáticas, manejo de cultivo, idade do material vegetal, período e condições de armazenamento, entre outros fatores (Mossi et al., 2009).

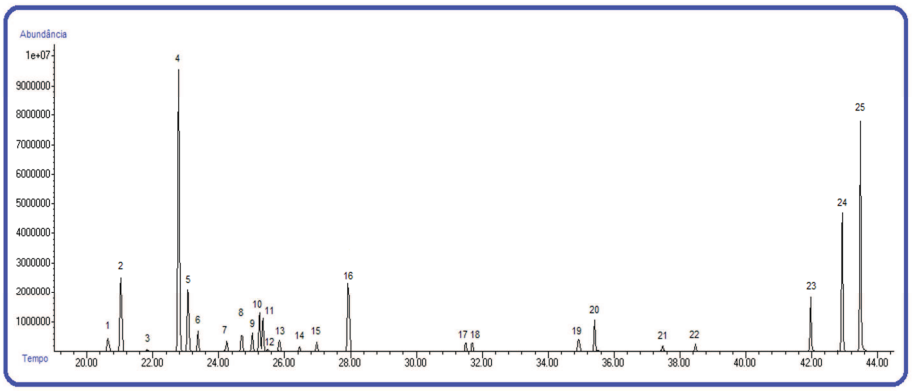

FIGURA 57 – Cromatograma do óleo essencial extraído da noz-moscada (*M. fragrans*) por hidrodestilação

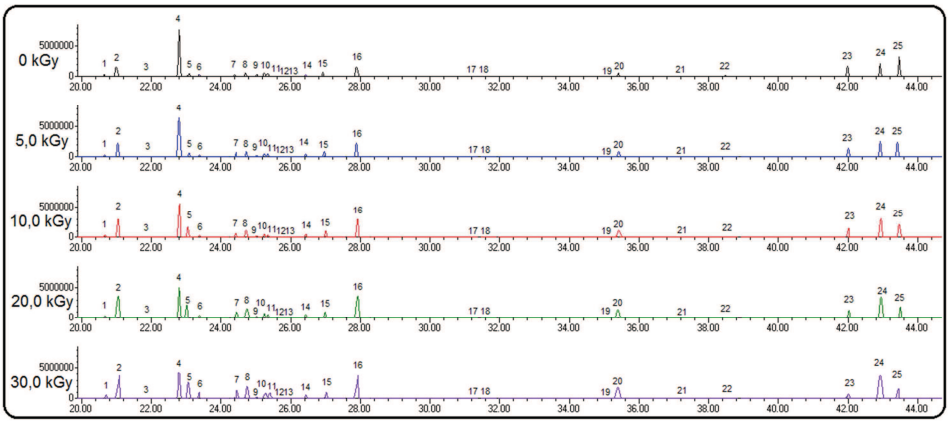

FIGURA 58 – Cromatogramas de comparação dos compostos presentes no óleo essencial da noz-moscada (*M. fragrans*) controle e irradiados nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy

Ao comparar os compostos do óleo essencial extraído da noz-moscada processada por radiação ionizante com os do óleo controle, não foi possível verificar a formação de novos compostos nas condições do trabalho (TAB. 11), porém nas mesmas comparações foi possível identificar alterações nos teores de cada um dos compostos devido ao processamento por radiação ionizante.

Analisando a TAB. 11 foi possível verificar que o composto majoritário (sabineno) apresentou redução significativa em relação aos outros compostos presentes na amostra, onde representava 27,03% na amostra contrele e passou a representar 22,17% na amostra processada com 30 kGy, na FIG. 58 é possível acompanhar diminuição desse composto em função do aumento das doses de irradiação. Outro composto que afetado foi o elimicina, na amostra controle representava 15,56% e após o processamente na dose mais alta passou a representar apenas 6%.

Analisando o geraniol foi possível verificar diferenças significativas entre as amostras a partir da dose de 5 kGy, porém a irradiação aumentou seu teor em relação aos outros compostos. Na amostra controle ele representava 8,85% do total de compostos e com o processamento de 30 kGy passou a representar 11,82%.

Segundo Variyar et al. (1998), os estudos sobre os efeitos da irradiação nos compostos dos óleos essenciais em especiarias são muito controversos. Neste trabalho ele relata que alguns compostos voláteis da noz-moscada aumentaram com a irradiação, são eles: α-terpineol, β-mirceno, terpineol-4 e miristicina, igual a este trabalho, onde esses mesmos compostos também aumentaram com o processamento, principalmente a miristicina onde foi possível verificar aumento significativo.

5.2.3.2 Identificação e análise dos voláteis no óleo da noz-moscada extraídos com seringa “Gastight”

Os compostos identificados no “headspace” das amostras de óleo da noz-moscada e extraídos com a seringa “gastight” estão apresentados na TAB. 12 e FIG. 59. As comparações entre a amostra controle com as amostras processadas por radiação ionizante estão apresentadas na TAB. 12 e FIG. 60.

TABELA 12 – Compostos voláteis do óleo essencial da noz-moscada (*M. fragrans*) controle e processados por radiação ionizante, extraídos com a seringa "gastight"

Composto (%)	0 kGy	5 kGy	10 kGy	20 kGy	30 kGy	TR
1 - α - tujeno	6,92 ± 0,08[a]	6,50 ± 0,07[a]	6,46 ± 0,08[a]	6,20 ± 0,09[a]	6,12 ± 0,07[a]	20.71
2 - α - Pineno	18,86 ± 0,11[a]	20,35 ± 0,06[a]	21,56 ± 0,07[ab]	22,07 ± 0,07[b]	22,72 ± 0,08[b]	21.14
3 - Canfeno	1,56 ± 0,10[a]	1,44 ± 0,08[a]	1,43 ± 0,08[a]	1,15 ± 0,08[a]	1,05 ± 0,13[a]	21.87
4 - Sabineno	21,2 ± 0,09[a]	22,97 ± 0,11[a]	23,63 ± 0,13[a]	25,45 ± 0,13[b]	26,01 ± 0,07[b]	22.94
5 - β - Pineno	9,50 ± 0,05[a]	9,89 ± 0,09[a]	10,71 ± 0,08[a]	10,96 ± 0,08[a]	11,90 ± 0,08[a]	23.20
6 - β - Mirceno	3,25 ± 0,13[a]	3,07 ± 0,10[a]	3,01 ± 0,05[a]	2,87 ± 0,07[a]	2,71 ± 0,13[a]	23.41
7 - α - Felandreno	3,81 ± 0,08[a]	3,38 ± 0,08[a]	2,62 ± 0,13[a]	1,74 ± 0,06[b]	1,60 ± 0,11[b]	24.30
8 - α - terpineno	7,17 ± 0,09[a]	6,23 ± 0,05[a]	5,12 ± 0,07[a]	4,65 ± 0,12[a]	4,03 ± 0,08[a]	24.77
9 - p - Cimeno	4,09 ± 0,05[a]	4,77 ± 0,09[a]	5,32 ± 0,11[a]	5,48 ± 0,11[a]	5,73 ± 0,05[a]	25.10
10 - Limoneno	6,51 ± 0,06[a]	6,29 ± 0,13[a]	5,35 ± 0,12[a]	5,17 ± 0,07[ab]	4,89 ± 0,07[b]	25.34
11 - β - Felandreno	4,76 ± 0,07[a]	4,29 ± 0,07[a]	4,23 ± 0,09[a]	3,98 ± 0,09[a]	3,55 ± 0,09[a]	25.44
12 - 3 - Careno	2,02 ± 0,09[a]	1,98 ± 0,04[a]	1,75 ± 0,07[a]	1,73 ± 0,07[a]	1,33 ± 0,05[a]	25.80
13 - γ - terpineno	8,83 ± 0,06[a]	7,36 ± 0,06[a]	6,61 ± 0,05[a]	6,06 ± 0,08[a]	5,74 ± 0,11[a]	26.44
14 - Terpinenol - 4	1,01 ± 0,08[a]	1,14 ± 0,09[a]	1,75 ± 0,09[a]	1,88 ± 0,06[a]	1,94 ± 0,08[a]	31.42
15 - α - terpineol	0,03 ± 0,13[a]	0,02 ± 0,04[a]	0,01 ± 0,05[a]	0,01 ± 0,08[a]	0,01 ± 0,10[a]	31.58
16 - Benzaldeido	0,05 ± 0,12[a]	0,04 ± 0,08[a]	0,02 ± 0,07[a]	0,02 ± 0,10[a]	0,02 ± 0,05[a]	33.74
17 - Bornil acetato	0,01 ± 0,04[a]	0,01 ± 0,12[a]	0,06 ± 0,06[a]	0,08 ± 0,12[a]	0,09 ± 0,09[a]	35.17
18 - Safrol	0,09 ± 0,06[a]	0,11 ± 0,17[a]	0,17 ± 0,08[a]	0,20 ± 0,06[a]	0,23 ± 0,12[a]	35.41
19 - Copaeno	0,04 ± 0,04[a]	0,02 ± 0,07[a]	0,02 ± 0,07[a]	0,02 ± 0,06[a]	0,02 ± 0,07[a]	38.47
20 - Metil isoeugenol	0,01 ± 0,08[a]	0,01 ± 0,09[a]	0,01 ± 0,06[a]	0,01 ± 0,07[a]	0,01 ± 0,13[a]	41.96
21 - Miristicina	0,11 ± 0,09[a]	0,11 ± 0,12[a]	0,13 ± 0,13[a]	0,23 ± 0,06[a]	0,25 ± 0,04[a]	42.92

TR: tempo de retenção.
Frequência (%) baseada na integração da área do pico
Os valores são apresentados na forma de média ± desvio padrão
Letras iguais na mesma linha representam que não teve diferença significativa entre as amostras (p>0,05)

Esse método possibilitou a identificação de 21 tipos de compostos. O sabineno (pico 4) foi o composto majoritário representando 21% da área total das integrações dos picos presentes no cromatograma (TAB. 12 e FIG. 59). Este resultado foi similar ao obtido na análise do proprio óleo da noz-moscada (TAB. 11).

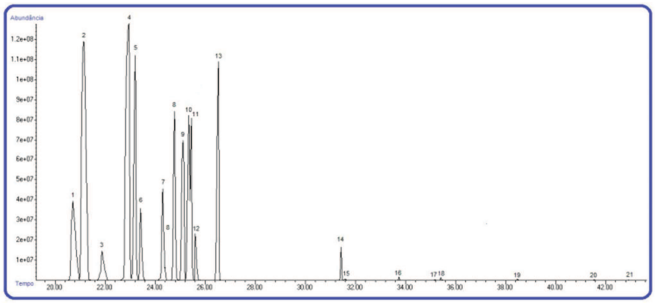

FIGURA *59* – Cromatograma dos compostos voláteis do óleo essencial da noz-moscada (*M. fragrans*) controle, extraídos com a seringa "gastight"

Assim como o sabineno, outros compostos tiveram grande representatividade no total de compostos identificados, como exemplo o α e β-pineno com 18,86 e 9,5% respectivamente e também o composto γ–terpineno com 8,83%, entre outros foi possível verificar certa uniformidade de compostos significativos na noz-moscada e não apenas um composto que se destacasse entre todos os outros (TAB. 12 e FIG. 59).

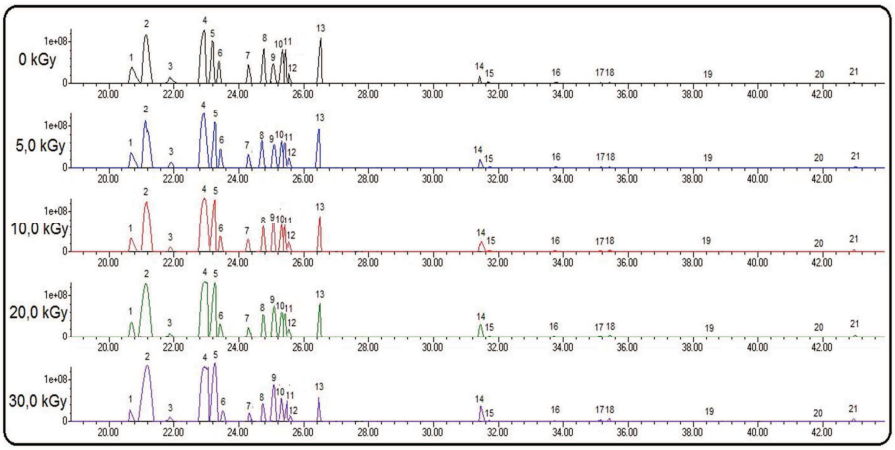

FIGURA 60 – Cromatogramas de comparação dos compostos voláteis do óleo essencial da noz-moscada (*M. fragrans*) controle e processados por radiação ionizante nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy, extraídos com a seringa "gastight"

Nas condições deste trabalho e tipo de analise feita, não foi possível verificar a formação de novos compostos com o aumento das doses de radiação, apenas foi observado alterações nos teores de alguns compostos, inclusive no composto majoritário que de 21,20%, passou para 26,01% na amostra processada com a dose de 30 kGy. Outro composto que sofreu alteração foi o α-pineno, de 18,86% na amostra controle aumentou para 22,72% na amostra submetida à dose mais alta de irradiação de 30 kGy. Em análise ao α-felandreno, foi possível verificar que a irradiação, a partir da dose de 20 kGy diminuiu sua quantidade de 3,81% na amostra comprole para 1,60% na amostra processada com 30 kGy (TAB. 12 e FIG. 60).

5.2.3.3 Identificação e análise dos voláteis na noz-moscada "in natura" extraídos com seringa "Gastight"

Os compostos identificados no "headspace" das amostras da noz-moscada "in natura", extraídos com a seringa "gastight" foram apresentados na TAB. 13 e FIG. 61. A comparação entre as amostras controle com as amostras processadas por radiação ionizante foi apresentada na TAB. 13 e FIG. 62.

TABELA 13 – Compostos voláteis da noz-moscada "in natura" (*M. fragrans*) controle e processados por radiação ionizante, extraídos com a seringa "gastight"

Composto (%)	0 kGy	5 kGy	10 kGy	20 kGy	30 kGy	TR
1 - α - tujeno	6,27 ± 0,05[a]	5,94 ± 0,13[a]	5,54 ± 0,08[a]	4,39 ± 0,09[b]	3,44 ± 0,11[b]	**20.63**
2 - α - Pineno	20,12 ± 0,07[a]	20,38 ± 0,11[a]	20,88 ± 0,06[a]	21,2 ± 0,08[a]	21,7 ± 0,13[a]	**21.04**
3 - Canfeno	0,42 ± 0,09[a]	0,55 ± 0,09[a]	0,61 ± 0,11[a]	0,78 ± 0,11[a]	0,80 ± 0,12[a]	**21.81**
4 - Sabineno	45,16 ±0,04[a]	46,92 ± 0,08[a]	47,53 ± 0,12[a]	48,35 ± 0,13[a]	49,62 ± 0,09[b]	**22.80**
5 - β - Pineno	7,58 ± 0,12[a]	7,94 ± 0,13[a]	8,31 ± 0,11[a]	8,73 ± 0,08[a]	9,01 ± 0,13[a]	**23.07**
6 - β - Mirceno	3,24 ± 0,09[a]	3,32 ± 0,11[a]	3,58 ± 0,08[a]	4,19 ± 0,09[a]	4,58 ± 0,08[a]	**23.36**
7 - α - Felandreno	0,53 ± 0,04[a]	0,77 ± 0,05[a]	1,07 ± 0,09[b]	1,11 ± 0,05[b]	1,16 ± 0,11[b]	**24.23**
8 - α - terpineno	1,76 ± 0,12[a]	1,76 ± 0,07[a]	1,77 ± 0,06[a]	1,84 ± 0,09[a]	1,87 ± 0,10[a]	**24.69**
9 - p - Cimeno	0,55 ± 0,90[a]	0,65 ± 0,06[a]	0,81 ± 0,13[a]	0,91 ± 0,07[a]	0,97 ± 0,13[a]	**25.01**
10 - Limoneno	3,81 ± 0,07[a]	3,72 ± 0,12[a]	3,62 ± 0,11[a]	2,65 ± 0,08[b]	1,78 ± 0,09[b]	**25.23**
11 - β - Felandreno	3,52 ± 0,03[a]	3,07 ± 0,08[a]	3,04 ± 0,12[a]	2,92 ± 0,12[a]	2,55 ± 0,08[b]	**25.33**
12 - Eucaliptol	0,06 ± 0,13[a]	0,08 ± 0,08[a]	0,09 ± 0,13[a]	0,10 ± 0,09[a]	0,16 ± 0,08[a]	**25.43**
13 - 3 - Careno	2,21 ± 0,08[a]	1,49 ± 0,06[a]	1,19 ± 0,14[ab]	1,14 ± 0,10[b]	0,91 ± 0,13[b]	**25.80**
14 - γ - terpineno	3,03 ± 0,11[a]	2,85 ± 0,13[a]	1,61 ± 0,09[b]	1,36 ± 0,08[b]	1,14 ± 0,13[b]	**26.44**
15 - Terpinenol - 4	0,07 ± 0,09[a]	0,10 ± 0,11[a]	0,12 ± 0,08[a]	0,12 ± 0,13[a]	0,14 ± 0,08[a]	**31.41**
16 - Safrol	1,57 ± 0,13[a]	0,34 ± 0,07[b]	0,14 ± 0,08[b]	0,10 ± 0,11[b]	0,09 ± 0,05[b]	**35.40**

TR: tempo de retenção.
Frequência (%) baseada na integração da área do pico
Os valores são apresentados na forma de média ± desvio padrão
Letras iguais na mesma linha representam que não teve diferença significativa entre as amostras (p>0,05)

Com este método foi possível identificar 16 tipos de compostos. Assim como resultado obtido em análises anteriores, o sabineno (pico 4) foi o composto majoritário e representou 45,16% da área total das integrações dos picos presentes no cromatograma (TAB. 13 e FIG. 61).

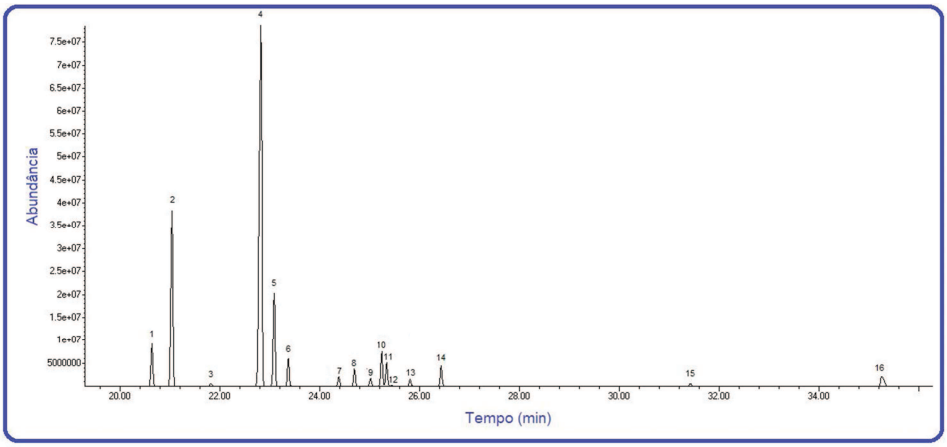

FIGURA 61 – Cromatograma dos compostos voláteis da noz-moscada "in natura" (*M. fragrans*) controle, extraídos com a seringa "gastight"

Da mesma forma que encontrado em testes anteriores, outro composto que teve elevada expressão dentre os compostos identificados foi o α-pineno com 20,12%. Em menor quantidade foram identificados o β-pineno e o α-tujeno com 7,28 e 6,27% respectivamente (TAB. 13).

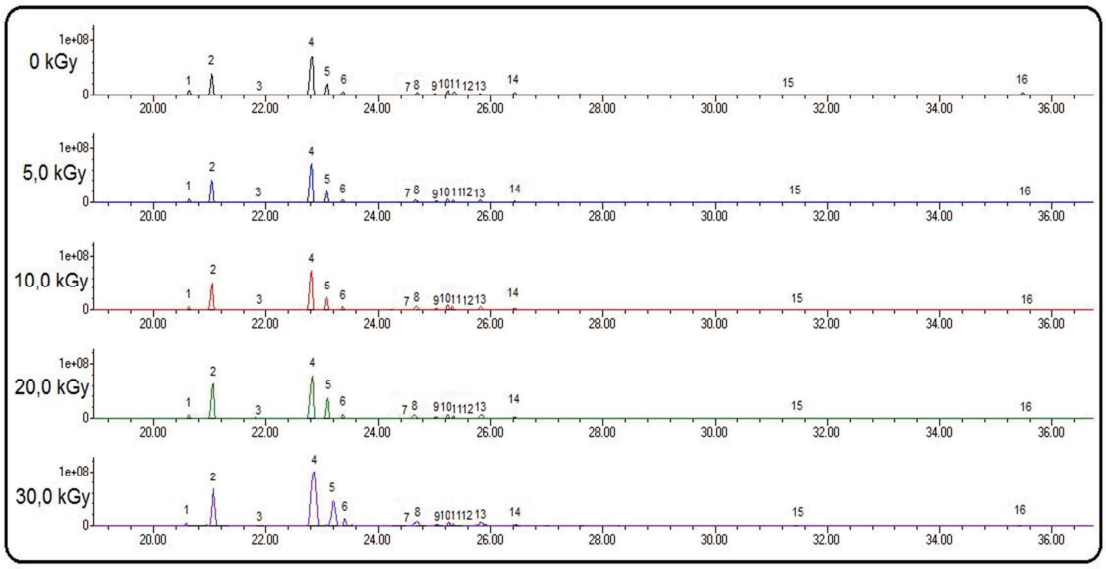

FIGURA 62 – Cromatogramas de comparação dos compostos voláteis da noz-moscada "in natura" (*M. fragrans*) controle e processados por radiação ionizante nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy, extraídos com a seringa "gastight"

Ao analisar a TAB. 13 e FIG. 62, foi possível verificar influência do aumento das doses de radiação nos compostos da noz-moscada. Os resultados das análises feitas, nossas condições, indicaram que não ocoreu formação de novos compostos, porém algumas alterações significativas nos teores dos compostos foram verificadas.

Em relação ao composto majoritário encontrado no “headspace”, o sabineno apresentou alterações significativas apenas com o processamento na dose de 30 kGy, composto este que inicialmente representava 45,16% do total de compostos aumentou sua representatividade para 49,62%. Diferente do analisado com o sabineno, o aumento da dose de radiação dimnuiu o composto α-tujeno no “headspace” da amostra, inicialmente ele representava 6,27% e com o emprego da dose de 20 kGy passou para 4,39% e com na dose de 30 a queda foi acentuada chegando em 3,44% (TAB. 13 e FIG. 62).

Em trabalho publicado por Klaus & Wilhelm (1990), o composto chamado *p*-cimeno teve um aumento de 20% em análise dos voláteis da noz-moscada. Assim como no trabalho de Klaus & Wilhelm, neste trabalho também foi possível verificar que este mesmo composto, quando analisado no “headspace”, mesmo que não tenha sido significativo, demonstrou tendência de aumento com o aumento das doses de radiação.

5.2.3.4 Identificação e análise dos voláteis no óleo da noz-moscada extraídos com a fibra tripla “SPME” (DVB/CAR/PDMS)

Os compostos identificados no “headspace” das amostras do óleo da noz-moscada, extraídos pelo método “SPME” fibra tripla estão apresentados na TAB. 14 e FIG. 63. Os resultados da comparação entre a amostra controle com as amostras processadas por radiação ionizante estão apresentados na TAB. 14 e FIG. 64.

TABELA 14 – Compostos voláteis do óleo essencial da noz-moscada (*M. fragrans*) controle e processados por radiação ionizante, extraídos com a fibra "SPME" (DVB/CAR/PDMS)

Composto (%)	0 kGy	5 kGy	10 kGy	20 kGy	30 kGy	TR
1 - α - tujeno	4,30 ± 0,09[a]	4,35 ± 0,08[a]	4,45 ± 0,08[a]	4,79 ± 0,05[a]	4,82 ± 0,09[a]	20.63
2 - α - Pineno	16.13 ± 0,07[a]	16,24 ± 0,12[a]	16,8 ± 0,07[a]	17,6 ± 0,07[a]	18,23 ± 0,13[a]	21.05
3 - Cafeno	0,40 ± 0,11[a]	0,44 ± 0,08[a]	0,49 ± 0,06[a]	0,51 ± 0,09[a]	0,54 ± 0,11[a]	21.81
4 - Sabineno	42,15 ± 0,09[a]	43,33 ± 0,09[a]	44,02 ± 0,12[a]	45,01 ± 0,10[a]	46,04 ± 0,08[a]	22.85
5 - β - Pineno	10,38 ± 0,13[a]	10,72 ± 0,13[a]	11,21 ± 0,05[a]	12,21 ± 0,06[a]	12,34 ± 0,06[a]	23.11
6 - β - Mirceno	3,35 ± 0,08[a]	3,48 ± 0,07[a]	3,61 ± 0,07[a]	3,89 ± 0,13[a]	4,11 ± 0,12[a]	23.37
7 - α - Felandreno	1,19 ± 0,09[a]	1,61 ± 0,05[a]	1,72 ± 0,06[a]	1,95 ± 0,07[a]	2,10 ± 0,07[a]	24.24
9 - α - terpineno	3,41 ± 0,12[a]	2,36 ± 0,08[a]	2,17 ± 0,11[a]	1,22 ± 0,05[b]	0,86 ± 0,09[b]	24.70
10 - p - Cimeno	1,62 ± 0,09[a]	2,35 ± 0,06[a]	2,54 ± 0,06[a]	2,36 ± 0,10[a]	2,83 ± 0,05[a]	25.01
11 - Limoneno	4,22 ± 0,07[a]	3,01 ± 0,13[a]	2,47 ± 0,08[a]	2,19 ± 0,12[a]	1,46 ± 0,07[a]	25.24
12 - β - Felandreno	3,09 ± 0,12[a]	2,72 ± 0,10[a]	1,40 ± 0,09[b]	1,33 ± 0,05[b]	1,09 ± 0,12[b]	25.34
13 - Eucaliptol	0,20 ± 0,09[a]	0,20 ± 0,07[a]	0,21 ± 0,06[a]	0,22 ± 0,06[a]	0,24 ± 0,08[a]	25.42
14 - 3 - Careno	1,77 ± 0,13[a]	1,63 ± 0,05[a]	1,56 ± 0,13[a]	0,54 ± 0,12[b]	0,37 ± 0,03[b]	25.80
15 - γ - terpineno	3,75 ± 0,07[a]	3,56 ± 0,07[a]	3,03 ± 0,07[a]	2,01 ± 0,16[a]	1,01 ± 0,04[b]	26.43
16 - Terpineno	0,64 ± 0,08[a]	0,52 ± 0,09[a]	0,46 ± 0,05[a]	0,34 ± 0,07[a]	0,28 ± 0,07[a]	26.97
17 - 4 - careno	1,40 ± 0,08[a]	1,33 ± 0,12[a]	1,27 ± 0,08[a]	1,20 ± 0,06[a]	1,12 ± 0,12[a]	27.59
18 - Terpinenol - 4	1,65 ± 0,09[a]	1,76 ± 0,06[a]	1,86 ± 0,06[a]	1,90 ± 0,06[a]	1,92 ± 0,10[a]	31.41
19 - Bornil acetato	0,02 ± 0,10[a]	0,02 ± 0,08[a]	0,02 ± 0,11[a]	0,02 ± 0,08[a]	0,02 ± 0,08[a]	35.17
20 - Safrol	0,17 ± 0,05[a]	0,22 ± 0,09[a]	0,23 ± 0,07[a]	0,29 ± 0,07[a]	0,33 ± 0,07[a]	35.41
21 - α - cubeno	0,01 ± 0,07[a]	0,01 ± 0,08[a]	0,01 ± 0,09[a]	0,01 ± 0,07[a]	0,01 ± 0,08[a]	37.40
22 - Eugenol	0,01 ± 0,08[a]	0,01 ± 0,08[a]	0,01 ± 0,09[a]	0,01 ± 0,07[a]	0,02 ± 0,09[a]	37.48
23 - Copaeno	0,04 ± 0,10[a]	0,02 ± 0,09[a]	0,01 ± 0,10[a]	0,01 ± 0,09[a]	0,01 ± 0,08[a]	38.47
24 - β - Cariofileno	0,02 ± 0,13[a]	0,02 ± 0,11[a]	0,01 ± 0,11[a]	0,01 ± 0,10[a]	0,01 ± 0,12[a]	40.04
25 - Metil isoeugenol	0,02 ± 0,07[a]	0,02 ± 0,12[a]	0,02 ± 0,13[a]	0,01 ± 0,12[a]	0,01 ± 0,07[a]	41.97
26 - Miristicina	0,03 ± 0,12[a]	0,03 ± 0,11[a]	0,04 ± 0,06[a]	0,05 ± 0,08[a]	0,06 ± 0,06[a]	42.92
27 - Elemicina	0,02 ± 0,09[a]	0,04 ± 0,05[a]	0,04 ± 0,07[a]	0,04 ± 0,06[a]	0,04 ± 0,07[a]	43.47

TR: tempo de retenção.
Frequência (%) baseada na integração da área do pico
Os valores são apresentados na forma de média ± desvio padrão
Letras iguais na mesma linha representam que não teve diferença significativa entre as amostras (p>0,05)

Foram identificados 27 tipos de compostos no "headspace" do óleo, mais uma vez o sabineno (pico 4) foi o composto majoritário representando 42,15% da área total das integrações dos picos presentes no cromatograma (TAB. 14 e FIG. 63).

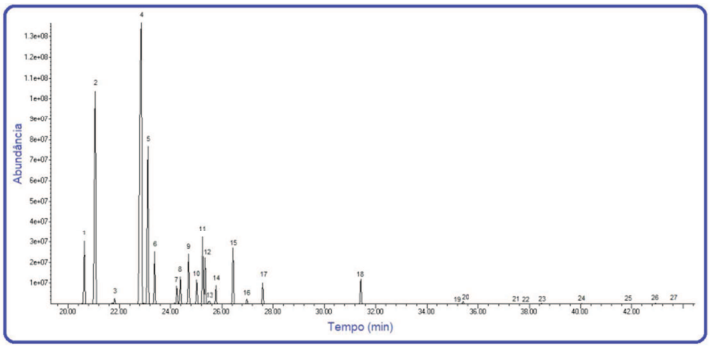

FIGURA 63 – Cromatograma dos compostos voláteis do óleo essencial da noz-moscada (*M. fragrans*) controle, extraídos pelo método de fibra "SPME" (DVB/CAR/PDMS)

Na TAB. 14 foi possível identificar outros dois compostos expressivos quando comparados aos demais encontrados no “headspace” da noz-moscada, o α-pineno com 16,13% e o β-pineno com 10,38%. Outros compostos não representaram 5%, como o limoneno e α-tujeno. Outros compostos somente foram identificados como traços pelo fato de sua baixa quantidade.

A elemicina que no óleo apresentou 15,56%, neste tipo de teste, apenas 0,02%, portanto pouca representatividade no total dos compostos do “headspace” (FIG. 63).

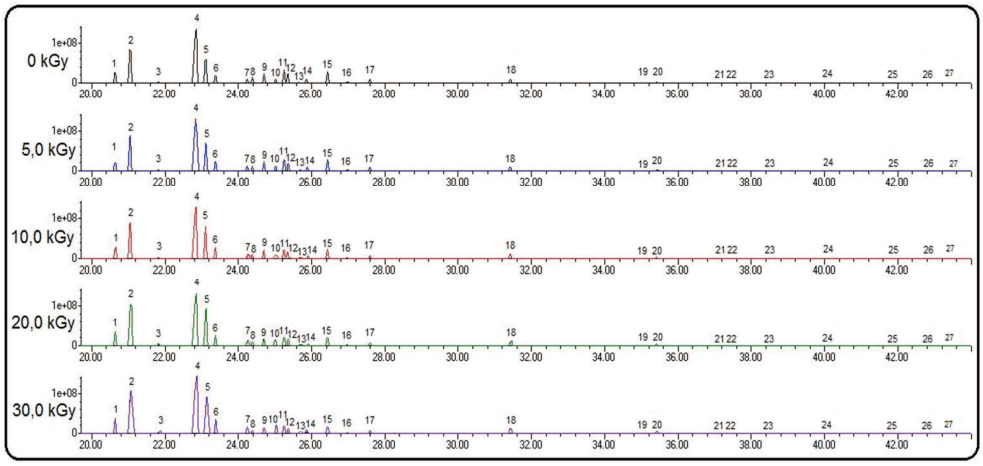

FIGURA 64 – Cromatogramas de comparação dos compostos voláteis do óleo essencial da noz-moscada (*M. fragrans*) controle e processados por radiação ionizante nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy, extraídos pelo método de fibra “SPME” (DVB/CAR/PDMS)

Analisando a influência do aumento das doses de radiação ionizante nos compostos voláteis do óleo da noz-moscada, foi possível verificar, nas condições deste trabalho que não ocorreu alterações significativas nos compostos mais expressivos e também não foi verificado a formação de novos compostos.

Apenas algumas alterações nos compostos de baixa expressividade foram verificadas, como o caso do α-terpineno que apresentou um grande decréscimo em relação a amostra controle que representava 3,41% do total de compostos e na dose de 30 kGy que diminuiu para 0,86%, também o β-felandreno que inicialmente representava 3,09%, com a irradiação diminuiu para 1,09% (TAB. 14 e FIG 64).

5.2.3.5 Identificação e análise dos voláteis da noz-moscada "in natura" extraídos com fibra tripla "SPME" (DVB/CAR/PDMS)

Os compostos identificados no "headspace" das amostras da noz-moscada "in natura" e extraídos pelo método "SPME" estão apresentados na TAB. 15 e FIG. 65 e os resultados da comparação entre as amostras controle com as amostras processadas por radiação ionizante estão apresentados na TAB. 15 e FIG. 66.

TABELA 15 – Compostos voláteis da noz-moscada "in natura" (*M. fragrans*) controle e processados por radiação ionizante, extraídos com a fibra "SPME" (DVB/CAR/PDMS)

Composto (%)	0 kGy	5 kGy	10 kGy	20 kGy	30 kGy	TR
1 - α - tujeno	3,12 ± 0,13[a]	4,45 ± 0,09[a]	4,47 ± 0,15[a]	4,9 ± 0,11[a]	5,06 ± 0,08[a]	20.65
2 - α - Pineno	18,55 ± 0,09[a]	19,83 ± 0,12[a]	20,3 ± 0,06[a]	20,51 ± 0,13[ab]	21,01 ± 0,11[b]	21.10
3 - α - Fencheno	0,06 ± 0,08[a]	0,08 ± 0,08[a]	0,09 ± 0,09[a]	0,13 ± 0,08[a]	0,17 ± 0,13[a]	21.73
4 - Canfeno	0,34 ± 0,13[a]	0,39 ± 0,04[a]	0,42 ± 0,10[a]	0,50 ± 0,06[a]	0,54 ± 0,08[a]	21.82
5 - Sabineno	46,79 ± 0,05[a]	47,35 ± 0,07[a]	47,6 ± 0,12[a]	48,53 ± 0,07[a]	48,68 ± 0,07[a]	22.95
6 - β - Pineno	10,05 ± 0,11[a]	10,32 ± 0,11[a]	11,26 ± 0,07[a]	11,39 ± 0,10[a]	11,52 ± 0,10[a]	23.18
7 - β - Mirceno	3,17 ± 0,16[a]	3,24 ± 0,06[a]	3,41 ± 0,06[a]	3,48 ± 0,07[a]	3,52 ± 0,12[a]	23.40
8 - α - Felandreno	0,28 ± 0,05[a]	0,67 ± 0,08[a]	0,71 ± 0,06[a]	0,99 ± 0,09[a]	1,20 ± 0,06[b]	24.25
9 - α - terpineno	2,18 ±0,06[a]	1,34 ± 0,12[a]	1,33 ± 0,08[a]	1,14 ± 0,14[a]	1,11 ± 0,08[a]	24.71
10 - p - Cimeno	2,04 ± 0,07[a]	2,34 ± 0,07[a]	2,51 ± 0,07[a]	2,72 ± 0,11[a]	2,88 ± 0,07[a]	25.02
11 - Limoneno	4,38 ± 0,09[a]	4,25 ± 0,09[a]	3,12 ± 0,11[a]	1,19 ± 0,08[b]	0,87 ± 0,13[b]	25,27
12 - β - Felandreno	2,93 ± 0,04[a]	1,42 ± 0,06[a]	1,21 ± 0,07[a]	1,16 ± 0,06[a]	0,96 ± 0,08[b]	25.37
13 - Eucaliptol	0,29 ± 0,10[a]	0,13 ± 0,08[a]	0,12 ± 0,08[a]	0,11 ± 0,07[a]	0,09 ± 0,09[a]	25.43
14 - 3 - careno	1,28 ± 0,05[a]	0,96 ± 0,12[a]	0,86 ± 0,09[a]	0,85 ± 0,13[a]	0,36 ± 0,08[b]	25.80
15 - γ - terpineno	3,53 ± 0,13[a]	2,36 ± 0,13[a]	1,31 ± 0,07[b]	1,06 ± 0,08[b]	0,64 ± 0,07[b]	26.44
16 - Terpinenol - 4	0,59 ± 0,06[a]	0,72 ± 0,05[a]	0,82 ± 0,09[a]	1,07 ± 0,09[a]	1,10 ± 0,12[a]	31.41
17 - Eugenol	0,11 ± 0,08[a]	0,01 ± 0,06[b]	0,01 ± 0,11[b]	0,01 ± 0,13[b]	0,01 ± 0,11[b]	37.40
18 - Copaeno	0,09 ± 0,12[a]	0,05 ± 0,07[a]	0,04 ± 0,08[a]	0,03 ± 0,12[a]	0,02 ± 0,09[a]	38.47
19 - β - Cariofileno	0,07 ± 0,07[a]	0,03 ± 0,12[a]	0,03 ± 0,13[a]	0,02 ± 0,08[a]	0,02 ± 0,08[a]	40.04
20 - Metil isoeugenol	0,02 ± 0,05[a]	0,01 ± 0,09[a]	0,01 ± 0,12[a]	0,01 ± 0,09[a]	0,01 ± 0,07[a]	41.96
21 - Miristicina	0,02 ± 0,12[a]	0,03 ± 0,07[a]	0,05 ±0,08[a]	0,19 ± 0,11[b]	0,21 ± 0,08[b]	42.97

TR: tempo de retenção.
Frequência (%) baseada na integração da área do pico
Os valores são apresentados na forma de média ± desvio padrão
Letras iguais na mesma linha representam que não teve diferença significativa entre as amostras (p>0,05)

Na TAB. 15 e FIG. 65 foi possível identificar 21 tipos de compostos utilizando o método de "SPME" como método de extração, mais uma vez o sabineno foi o composto majoritário representando 46,79% (pico 5) da área total das integrações dos picos presentes no cromatograma. Outros compostos que tiveram alta representatividade neste tipo de teste foram o α-pineno com 16,13% e o β-pineno com 10,38%.

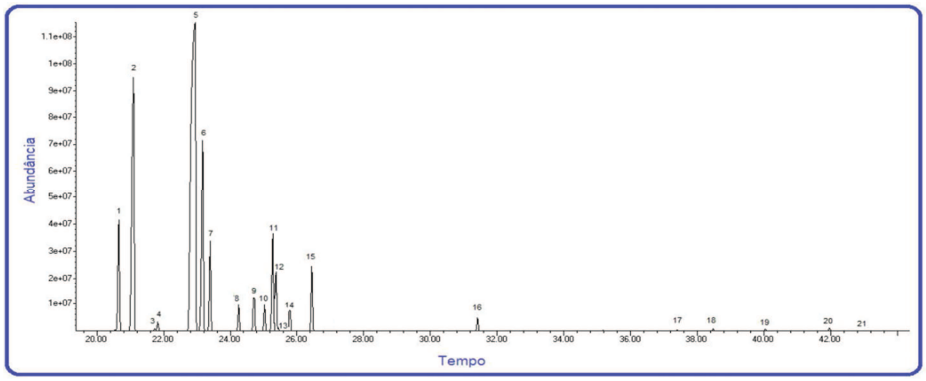

FIGURA 65 – Cromatograma dos compostos voláteis da noz-moscada "in natura" (*M. fragrans*) controle, extraídos pelo método de fibra "SPME" (DVB/CAR/PDMS)

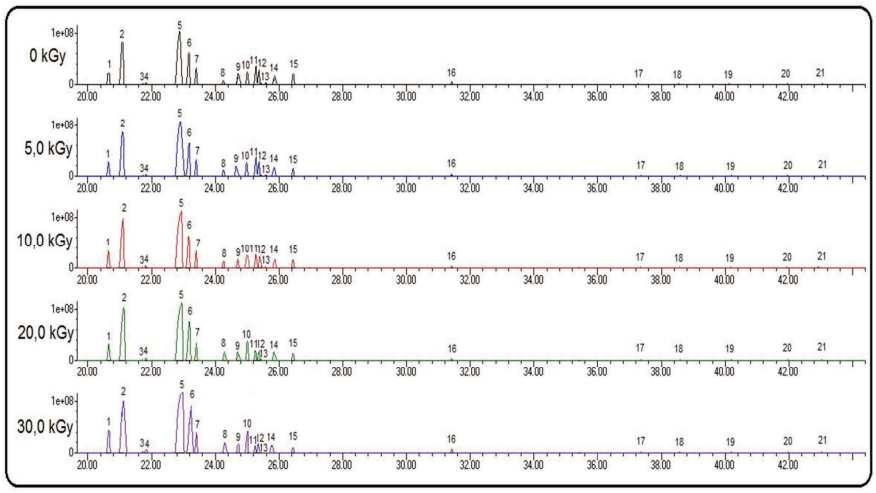

FIGURA 66 – Cromatogramas de comparação dos compostos voláteis da noz-moscada "in natura" (*M. fragrans*) controle e processados por radiação ionizante nas doses de 5; 10; 20 e 30 kGy, extraídos pelo método de fibra "SPME" (DVB/CAR/PDMS)

Nas condições e tipo de teste feito neste trabalho, não foi possível verificar a formação de novos compostos e nem alterações significativas no composto majoritário em função do aumento das doses de radiação. O composto mais expressivo que teve alteração em sua representatividade foi o α-pineno, de 18,55% na amostra controle para 21,01% na amostra processada com a dose de 30 kGy. O limoneno foi outro composto afetado negativamente pelo processamento, diminuiu drasticamente de 4,38 para 0,87% (TAB. 15 e FIG 64).

5.3 Identificação e análise dos ácidos graxos na parte lipídica da noz-moscada

Os compostos identificados na parte lipídica da noz-moscada "in natura" estão apresentados na TAB. 16 e FIG. 67. Os resultados da comparação entre as amostras controle com as processadas por radiação ionizante estão apresentados na TAB. 16 e FIG. 68.

TABELA 16 – Identificação dos ácidos graxos presentes na parte lipídida da noz-moscada

Composto (%)	0 kGy	5 kGy	10 kGy	20 kGy	30 kGy	TR
1 - Ácido Láurico (C12:0)	8,42 ± 0,05[a]	7,29 ± 0,02[a]	6,19 ± 0,03[a]	2,55 ± 0,04[b]	2,53 ± 0,03[b]	**26.38**
2 - Ácido Tridecanóico (C13:0)	0,50 ± 0,03[a]	0,36 ± 0,04[a]	0,29 ± 0,01[a]	0,13 ± 0,02[a]	0,08 ± 0,03[a]	**29.38**
3 - Ácido Mirístico (C14:0)	68,33 ± 0,02[a]	71,19 ± 0,01[b]	74,35 ± 0,02[b]	85,60 ± 0,02[b]	86,24 ± 0,01[b]	**32.34**
4 - Ácido Miristoleico (C14:1)	2,16 ± 0,04[a]	2,00 ± 0,03[a]	1,54 ± 0,04[a]	0,56 ± 0,03[b]	0,23 ± 0,04[b]	**34.05**
5 - Ácido Pentadecanóico (C15:0)	0,57 ± 0,06[a]	0,54 ± 0,07[a]	0,49 ± 0,06[a]	0,34 ± 0,05[a]	0,31 ± 0,05[a]	**34.90**
6 - Ácido Palmítico (C16:0)	15,08 ± 0,04[a]	14,77 ± 0,02[a]	13,77 ± 0,02[a]	8,96 ± 0,03[b]	8,91 ± 0,02[b]	**37.47**
7 - Ácido Palmítoleico (C16:1)	0,24 ± 0,01[a]	0,17 ± 0,01[a]	0,13 ± 0,04[a]	0,05 ± 0,02[a]	0,04 ± 0,03[a]	**39.09**
8 - Ácido Limnoleico (C18:2)	1,34 ± 0,06[a]	1,07 ± 0,03[a]	0,81 ± 0,03[a]	0,10 ± 0,04[b]	0,04 ± 0,05[b]	**41.52**
9 - Ácido Oleico (C18:1)	2,42 ± 0,02[a]	2,01 ± 0,06[a]	1,87 ± 0,01[a]	1,45 ± 0,04[a]	1,37 ± 0,04[a]	**41.66**
10 - Ácido Esteárico (C18:0)	0,94 ± 0,03[a]	0,60 ± 0,04[a]	0,56 ± 0,04[a]	0,26 ± 0,03[a]	0,25 ± 0,03[a]	**42.22**

TR: tempo de retenção.
Frequência (%) baseada na integração da área do pico
Os valores são apresentados na forma de média ± desvio padrão
Todos os compostos identificados com padrões
Letras iguais na mesma linha representam que não teve diferença significativa entre as amostras ($p>0,05$)

Foram identificados 10 ácidos graxos presentes na parte lipídica da noz-moscada, entre eles o que se destacou foi o ácido mirístico (C14:0), representando aproximadamente 68% da área total das integrações dos picos do cromatograma.

Em menor quantidades foram identificados em ordem decrescente o (C16:0) ácido palmítico com 15,08%, (C12:0) ácido láurico 8,42%, (C18:1) ácido oleico 2,42%, (C14:1) ácido miristoleico 2,16%, (C18:2) ácido limnoleico 1,34%, (C18:0) ácido esteárico 0,94%, (C15:0) ácido pentadecanóico 0,57%, (C13:0) ácido tridecanóico 0,50% e (C16:1) ácido palmitoleico (TAB. 16 e FIG. 67).

No trabalho de Niyas et al. (2003), foram identificados alguns ácidos e suas quantidades na noz-moscada, ácido mirístico 90%, palmitico 6%, laurico 3% e esteárico 0,5%. Porém os outros ácidos identificados neste trabalho não foram relatados.

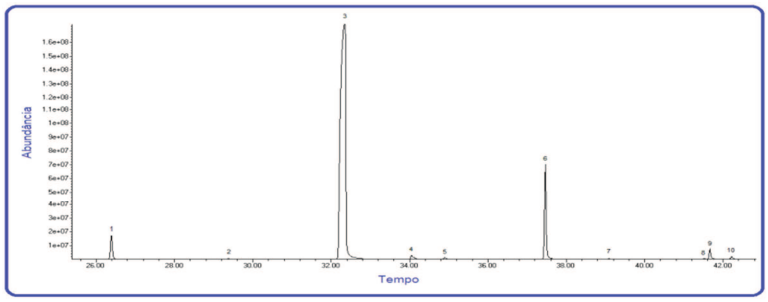

FIGURA 67 – Cromatograma dos ácidos presentes na parte não volátil da noz-moscada "in natura"

Analisando a influência do aumento das doses de irradiação nos compostos presentes na parte lipídica da noz-moscada "in natura", neste tipo de análise não foi possível verificar a formação de novos compostos, porém alguns compostos sofreram alteraçõs em suas concentrações. O ácido mirístico representava 68,33% do total dos ácidos na amostra controle e após o processamento (30 kGy) passou a representar 86,24%. O ácido mirístico foi o único que teve aumento em sua expressividade com o aumento da dose de irradiação, todos os outros ácidos diminuiram após o porcessamento (TAB. 16 e FIG. 68).

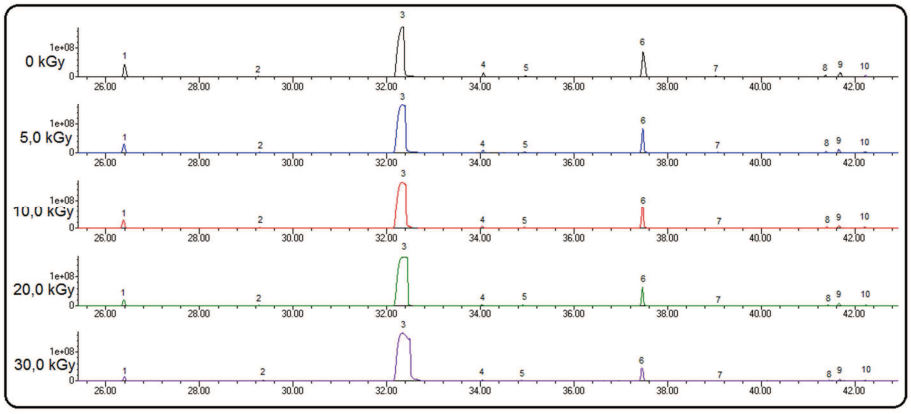

FIGURA 68 – Cromatogramas dos ácidos graxos presentes na parte lipídica da noz-moscada "in natura" controle e processada por radiação ionizante

Com este teste, desenvolvido nestas condições de trabalho, não foi possível detectar a formação de novos compostos com o processamento por radiação, porém, outros autores, utilizando metodologias específicas, têm discutido muito na literatura sobre a irradiação formar produtos radiolíticos únicos

em alimentos que contenham ácidos graxos, as alcilciclobutanonas (Crone et al., 1992; Stevenson, 1996; Delincée & Pool-Zobel, 1998; Gadgil, 2002; Blanch et al., 2009; Chen et al., 2012), compostos cíclicos formados pela perda de um eletron do oxigênio do grupo carbonil de um ácido graxo ou triglicerideos, seguido de um processo de rearranjo para produzir 2-alcilciclobutanonas específicas para cada ácido graxo. Assim, o ácido palmítico formará a 2-dodecilciclobutanona, o esteárico a 2-tetradecilciclobutanona, o oleico a 2-tetradecenilciclobutanona, o linoleico a tetradecadienilciclobutanona e o mirístico formará a 2-decilciclobutanona (Stevenson, 1996; Gadgil et al., 2002; Chen et al., 2012).

Existem discuções quanto à quantidade de alcilciclobutanonas formadas no processamento e sua toxicidade (Stevenson, 1990; Raul et al., 2002; Sommers, 2003; Gadgil & Smith, 2004; Sommers & Schiestl, 2004; Knoll et al., 2006). Ainda na literatura, um artigo de Variyar et al. (2008), relata detecção de 2-alcilciclobutanonas em amostras de noz-moscada não processadas por radiação ionizante e os autores afirmam que não podem ser classificados como produtos radiolíticos únicos.

5.4 Rendimento das extrações de trimiristina e ácidos gráxos

Segundo Salvadego (2009), o constituinte lipídico majoritário da noz-moscada é a trimiristina (aproximadamente 70%), uma gordura que se encontra no estado sólido à temperatura ambiente, um triacilglicerol cuja hidrólise se obtém um dos mais importantes compostos da noz-moscada para a indústria, o ácido mirístico ($C_{13}H_{28}CO_2$). Ainda segundo Morrison & Boyd (1996) os triésteres (ou triacilgliceróis) que compõem os óleos e as gorduras são ésteres formados pela combinação de 3 moléculas de ácidos graxos com uma molécula de glicerol, ou seja, os três grupos hidroxiílicos da glicerina estão esterificados com ácidos graxos.

Na TAB. 17 é possível verificar o rendimento das extrações de trimiristina e ácidos gráxos presentes na noz-moscada, ainda na mesma tabela é possível analisar o resultado do processamento por radiação ionizante nos compostos.

TABELA 17 – Rendimento das extrações de trimiristina e dos ácidos graxos provenientes da porção lipídica da noz-moscada processada por radiação ionizante

Dose	Trimiristina	Ácidos graxos
0 kGy	8,69 ± 0,02[a]	58,33 ± 0,02[a]
5 kGy	8,23 ± 0,03[a]	64,50 ± 0,01[a]
10 kGy	7,84 ± 0,01[a]	77,00 ± 0,02[b]
20 kGy	7,74 ± 0,04[a]	85,43 ± 0,03[b]
30 kGy	6,55 ± 0,03[a]	95,17 ± 0,02[c]

Conc. (%) baseada na comparação do peso inicial com o peso final

Os valores são apresentados na forma de média ± desvio padrão

Letras iguais na mesma linha representam que não teve diferença significativa entre as amostras (p>0,05)

O rendimento da primeira extração de trimiristina da noz-moscada foi de 8,69% e com o aumento da dose de irradiação o rendimento diminuiu gradualmente chegando a 6,55% nas amostras processadas com 30 kGy.

Por outro lado o rendimento dos ácidos graxos aumentou com o incremento da dose de irradiação. Na amostra controle o rendimento dos ácidos foi de 58,33% e gradualmente aumentou até 95,17% na amostra processada com 30 kGy. Analisando novamente a TAB. 16, onde foi mostrada a identificação dos ácidos foi possível verificar que o ácido mirístico representava 68,87% chegando a 89,98% na amostra irradiada com 30 kGy.

A quantidade de ácido mirístico aumentou da mesma forma que o rendimento das extrações dos ácidos. Uma explicação possível para a quantidade de ácido mirístico aumentar com o aumento da dose de radiação ionizante é que a irradiação hidrolisa a trimiristina (triacilglicerol - lipídio saponificável), separando os ésteres de glicerol e liberando o ácido mirístico.

5.4 Análise dos compostos quirais da canela

5.4.1 Identificação e análise dos compostos quirais no óleo da canela

Na TAB. 18 e FIG. 69 estão identificados os compostos presentes no óleo da canéla, entre eles os que possuem quiralidade. Do total de 14 compostos 7 apresentaram quiralidade. Dos 7 compostos 6 são pares quirais e apenas 1 não possuía seu par quiral (enantiônero) na amostra do óleo.

TABELA 18 – Identificação dos compostos presentes no óleo da canela controle e processada por radiação ionizante

Composto (%)	0 kGy	5 kGy	10 kGy	20 kGy	30 kGy	TR	ID
1 - Estireno	0,17 ± 0,04[a]	0,19 ± 0,5[a]	0,19 ± 0,04[a]	0,23 ± 0,06[a]	0,26 ± 0,05[a]	14.97	Qual/93
2 - α-Pineno (-)	0,10 ± 0,03[a]	0,09 ± 0,04[a]	0,09 ± 0,04[a]	0,05 ± 0,02[a]	0,04 ± 0,05[a]	18.86	P
3 - α-Pineno (+)	0,04 ± 0,03[a]	0,04 ± 0,02[a]	0,03 ± 0,05[a]	0,03 ± 0,06[a]	0,03 ± 0,03[a]	19.24	P
4 - Canfeno	0,13 ± 0,04[a]	0,19 ± 0,03[a]	0,23 ± 0,06[a]	0,25 ± 0,04[a]	0,29 ± 0,04[a]	20.02	P
5 - Limoneno (-)	0,06 ± 0,05[a]	0,04 ± 0,04[a]	0,04 ± 0,02[a]	0,04 ± 0,02[a]	0,03 ± 0,02[a]	20.51	P
6 - Limoneno (+)	0,06 ± 0,03[a]	0,05 ± 0,02[a]	0,04 ± 0,04[a]	0,04 ± 0,03[a]	0,02 ± 0,06[a]	20.75	P
7 - β - Pineno	0,34 ± 0,04[a]	0,31 ± 0,05[a]	0,30 ± 0,03[a]	0,26 ± 0,06[a]	0,23 ± 0,07[a]	22.70	P
8 - Acetato de isobornila	0,20 ± 0,06[a]	0,26 ± 0,06[a]	0,31 ± 0,06[a]	0,35 ± 0,04[a]	0,38 ± 0,04[a]	28.37	Qual/95
9 - α- cubebeno (-)	0,06 ± 0,03[a]	0,09 ± 0,04[a]	0,12 ± 0,02[a]	0,15 ± 0,02[a]	0,16 ± 0,05[a]	28.93	P
10 - α- cubebeno (+)	0,13 ± 0,04[a]	0,14 ± 0,03[a]	0,19 ± 0,04[a]	0,21 ± 0,05[a]	0,21 ± 0,06[a]	29.22	P
11- Copaeno	0,13 ± 0,04[a]	0,14 ± 0,05[a]	0,14 ± 0,06[a]	0,16 ± 0,06[a]	0,19 ± 0,03[a]	29.73	P
12 - Cinamaldeido	94,32 ± 0,06[a]	94,00 ± 0,06[a]	93,84 ± 0,07[a]	93,52 ± 0,05[a]	93,13 ± 0,04[a]	31.06	P
13 - Cariofileno	3,06 ± 0,04[a]	3,07 ± 0,05[a]	3,07 ± 0,03[a]	3,09 ± 0,04[a]	3,13 ± 0,02[a]	32.29	P
14 - Acetato de cinamil	0,38 ± 0,03[a]	0,46 ± 0,03[a]	0,60 ± 0,04[a]	0,65 ± 0,07[a]	0,69 ± 0,06[a]	34,36	Qual/96

TR: tempo de retenção
Frequencia (%) baseada na integração da área do pico
Os valores são apresentados na forma de média ± desvio padrão
ID: P: Padrão e Qual: valor qualificador do composto identificado em relação à biblioteca NIST e Wile do MS
Letras iguais na mesma linha representam que não teve diferença significativa entre as amostras (p>0,05)

Segundo Coelho (2001), qualquer mudança de orientação espacial do carbono assimétrico acarreta na quase totalidade dos casos alteração na função biológica, ele ainda explica alguns métodos químicos que podem modificar os centros quirais.

Os compostos apresentados na TAB.18 e FIG. 69 que possuem quiralidade em sua estrutura são: α-pineno (-) e α-pineno (+); limoneno (-) e limoneno (+); β-pineno; α-cubebeno (-) e α-cubebeno (+). Foi possível verificar a separação de todos os pares quirais (+) e (-), apenas o β-pineno não apresentou a separação quiral.

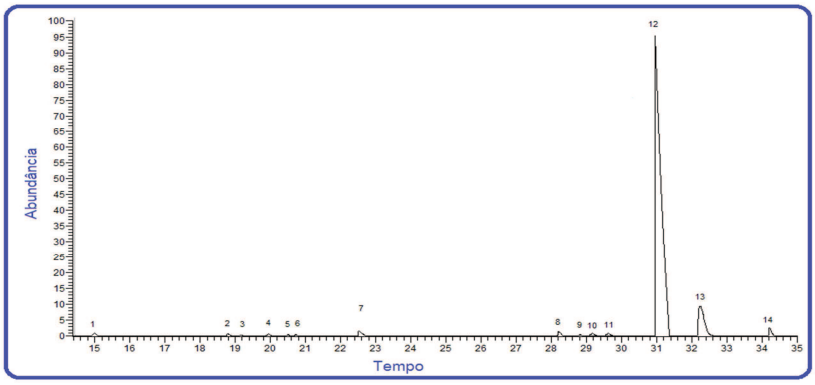

FIGURA 69 – Cromatograma representando a indentificação dos compostos presentes no óleo da canela controle

Na comparação da amostra controle com as amostras porcessadas por radiação ionizante foi possível verificar que alguns compostos quirais como α-cubebeno (-) e α-cubebeno (+) aumentaram sua expressividade com o aumento da dose de radiação. Os outros compostos como o α-pineno (+), α-pineno (-) limoneno (-), limoneno (+) e β-pineno diminuiram com o aumento da dose (TAB. 18 e FIG. 70).

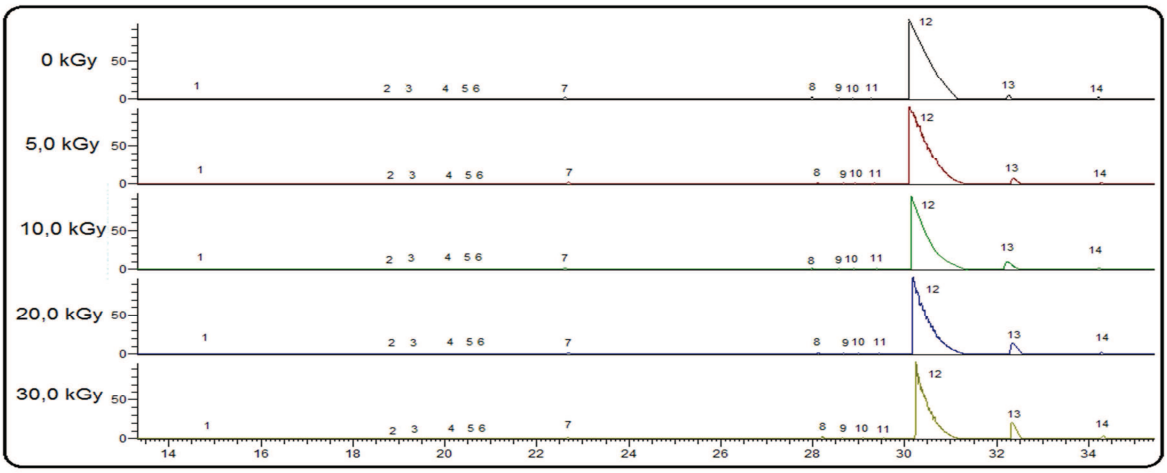

FIGURA 70 – Cromatograma representando os compostos presentes no óleo da canela controle e processada por radiação ionizante nas doses de 5,0; 10,0; 20,0 e 30,0 kGy

Na TAB. 18 e FIG. 70 não foi possível verificar a formação de novos pares quirais nem a degradação total dos pares existentes mesmo na dose de 30 kGy. A irradiação não interferiu nem mesmo no surgimento do outro par quiral do β-pineno.

5.4.2 Identificação e análise dos compostos quirais voláteis na canela "in natura" extraídos com fibra tripla "SPME" (DVB/CAR/PDMS)

Na TAB. 19 e FIG. 71 foram identificados os compostos voláteis presentes no "headspace" da canela "in natura" e extraídos por "SPME". Do total de 16 compostos, 9 apresentaram quiralidade. Dos 9 compostos, 8 são pares quirais e apenas 1 não possuía seu par quiral (enantiônero)

TABELA 19 – Identificação dos compostos presentes na canela "in natura" controle extraídos pelo método de fibra "SPME" (DVB/CAR/PDMS) e processamento por radiação ionizante

Composto (%)	0 kGy	5 kGy	10 kGy	20 kGy	30 kGy	TR	ID
1 - Estireno	0,38 ± 0,02[a]	0,46 ± 0,04[a]	0,84 ± 0,01[a]	0,89 ± 0,02[a]	1,01 ± 0,05[a]	14.97	Qual/93
2 - α-Pineno (-)	1,21 ± 0,04[a]	1,28 ± 0,02[a]	1,65 ± 0,03[a]	1,71 ± 0,03[a]	1,87 ± 0,06[a]	18.86	P
3 - α-Pineno (+)	0,75 ± 0,06[a]	0,96 ± 0,01[a]	1,26 ± 0,02[a]	1,36 ± 0,04[a]	1,46 ± 0,02[a]	19.24	P
4 - Canfeno	0,50 ± 0,01[a]	0,64 ± 0,04[a]	0,84 ± 0,03[a]	0,97 ± 0,04[a]	1,05 ± 0,03[a]	20.02	P
5 - Limoneno (-)	0,48 ± 0,03[a]	0,59 ± 0,05[a]	1,22 ± 0,01[a]	1,31 ± 0,02[a]	1,40 ± 0,02[a]	20.51	P
6 - Limoneno (+)	0,99 ± 0,04[a]	1,06 ± 0,02[a]	1,59 ± 0,02[a]	1,61 ± 0,04[a]	1,62 ± 0,01[a]	20.75	P
7 - β - Pineno	1,57 ± 0,02[a]	1,65 ± 0,03[a]	1,74 ± 0,05[a]	1,74 ± 0,02[a]	1,82 ± 0,05[a]	22.70	P
8 - Acetato de isobornila	4,50 ± 0,03[a]	3,59 ± 0,04[a]	1,98 ± 0,07[a]	1,69 ± 0,03[a]	1,10 ± 0,04[a]	28.37	Qual/95
9 - α- cubebeno (-)	4,36 ± 0,04[a]	3,75 ± 0,05[a]	1,62 ± 0,03[b]	1,49 ± 0,01[b]	1,33 ± 0,01[b]	28.93	P
10 - α- cubebeno (+)	4,11 ± 0,05[a]	3,14 ± 0,06[a]	1,55 ± 0,02[b]	1,32 ± 0,05[b]	1,55 ± 0,04[b]	29.22	P
11- Copaeno	10,45 ± 0,03[a]	10,94 ± 0,01[a]	11,75 ± 0,04[a]	11,96 ± 0,04[a]	12,07 ± 0,06[a]	29.73	P
12 - Cinamaldeido	50,94 ± 0,06[a]	51,92 ± 0,02[a]	53,00 ± 0,03[a]	53,97 ± 0,03[a]	54,17 ± 0,02[a]	31.06	P
13 - Cariofileno	10,89 ± 0,04[a]	11,09 ± 0,03[a]	12,85 ± 0,01[a]	13,00 ± 0,05[a]	13,43 ± 0,02[a]	32.29	P
14 - β - Cariofileno	3,01 ± 0,02[a]	3,60 ± 0,01[a]	3,70 ± 0,02[a]	4,06 ± 0,03[a]	4,09 ± 0,03[a]	32.47	P
15 - Naftaleno (-)	3,36 ± 0,03[a]	3,24 ± 0,04[a]	2,36 ± 0,01[a]	1,76 ± 0,06[a]	1,09 ± 0,04[a]	33.33	P
16 - Naftaleno (+)	2,50 ± 0,04[a]	2,08 ± 0,02[a]	2,03 ± 0,03[a]	1,15 ± 0,04[a]	0,90 ± 0,05[b]	34.93	P

TR: tempo de retenção
Frequência (%) baseada na integração da área do pico
Os valores são apresentados na forma de média ± desvio padrão
ID: P: Padrão e Qual: valor qualificador do composto identificado em relação à biblioteca NIST e Wile do MS
Letras iguais na mesma linha representam que não teve diferença significativa entre as amostras (p>0,05)

Analisando e comparando as TAB. 18 e 19; FIG. 69 e 71, foi possível identificar e comparar os compostos do óleo da canela e os encontrados no "headspace" de amostras de canela "in natura". A maior parte dos compostos identificados que apresentavam quiralidade foram os mesmos, porém em diferentes quantidades.

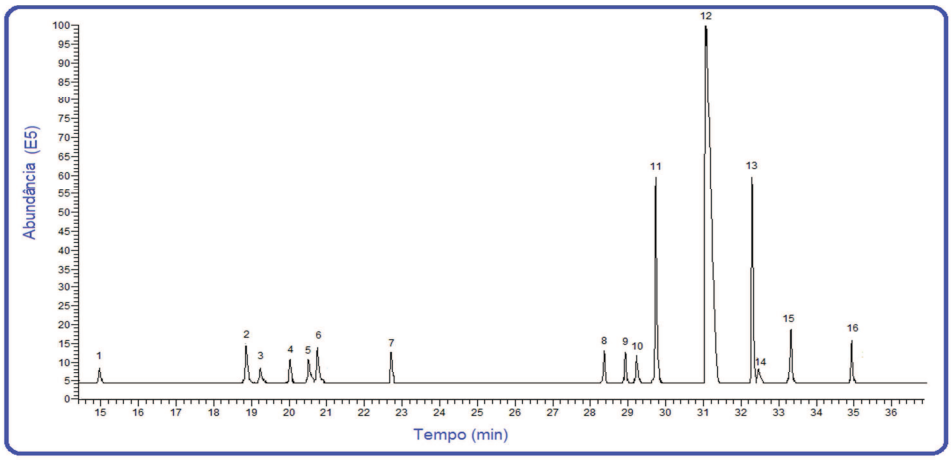

FIGURA 71 – Cromatograma representando os compostos voláteis da canela "in natura" controle, método de extração utilizado - fibra tripla "SPME" (DVB/CAR/PDMS)

Os compostos apresentados nas TAB. 18 e 19; Fig. 69 e 71 que possuem quiralidade em sua estrutura foram: α-pineno (-) e α-pineno (+); limoneno (-) e limoneno (+); β-pineno; α-cubebeno (-) e α-cubebeno (+). Mais uma vez o β-pineno (composto quiral) foi identificado nas duas análises e não apresentou o par quiral.

A maior diferença entre o óleo e os voláteis da canela “in natura” foi a presença dos enantiômeros naftaleno (-) e naftaleno (+), identificados somente nas análises dos compostos presentes no “hedspace” da amostra (TAB. 19 e FIG. 71).

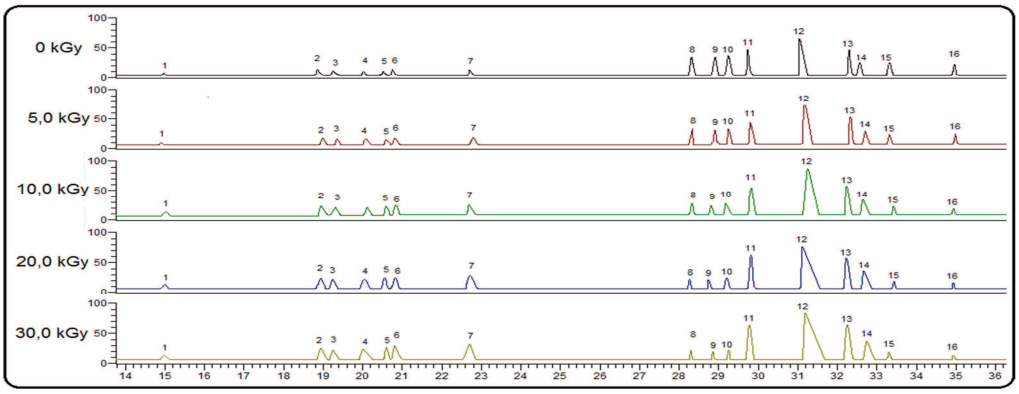

FIGURA 72 – Cromatograma representando a identificação dos compostos voláteis da canela “in natura” controle e processada por radiação ionizante nas doses de 5,0; 10,0; 20,0 e 30,0 kGy, método de extração utilizado - fibra tripla “SPME” (DVB/CAR/PDMS)

Assim como ocorreu no óleo (TAB. 18), alguns compostos voláteis da canela “in natura” foram afetados negativamente com o aumento da dose de radiação ionizante, porém outros compostos aumentaram sua expressividade após o processamento (TAB.19 e FIG. 72). Comparando a amostra controle com as amostras porcessadas por radiação ionizante foi possível verificar que os compostos α-cubebeno (-) e α-cubebeno (+); naftaleno (+) e naftaleno (-) diminuíram com o aumento da dose de radiação empregada, já os compostos α-pineno (+), α-pineno (-) limoneno (-),limoneno (+) e β-pineno aumentaram com o aumento da dose (TAB. 19 e FIG. 72).

Outra diferença verificada entre as duas análises foi que o aumento da dose de irradiação alterou os compostos de maneira inversa no óleo e nos voláteis da canela “in natura”. Os compostos que aumentaram na primeira analise (TAB. 18) diminuíram na segunda (TAB. 19) e da mesma forma compostos que diminuíram na primeira (TAB. 18) aumentaram na segunda analise (TAB. 19). Porém, nas nossas condições e tipos de análises, nenhum composto novo foi formado e nenhum composto quiral foi totalmente degradado em função da irradiação até a dose de 30 kGy.

6. CONCLUSÃO

A irradiação dessas especiarias é um processo que não afeta de forma drática os compostos bioativos.

O óleo do cravo, canela e noz-moscada foi eficiente no controle do fungo *Guignardia citricarpa* e a radiação gama até a dose de 10 kGy nessas especiarias não diminuiu suas atividades antifúngicas.

A maioria dos compostos bioativos identificados nas especiarias (óleo e voláteis) não sofreu alterações significativas com o processamento por radiação, porém as maiores alterações foram verificadas em doses acima de 10 kGy.

Os ácidos graxos na parte lipídica da noz-moscada foram identificados e o aumento da dose radiação gama até 30 kGy promoveu o aumento do composto majoritário - ácido mirístico, porém diminuiu todos os outros.

Os compostos quirais identificados na canela, em sua maioria não sofreram alterações significativas com o processamento por radiação e novos compostos quirais não foram encontrados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABIA. **A força do setor de alimentos**. 2012. Disponível em: <http://abia.org.br/vst/AForcadoSetordeAlimentos.pdf>. Acesso em: 10 Out. 2013.

2. ADA Reports. Position of the American Dietetic Association: Functional Foods. **J. Am. Diet. Assoc.**, v. 104(5), p. 814–826, 2004.

3. AFFONSO, R.S.; RENNÓ, M.N.; SLANA, G.B.C.A.; FRANÇA, T.C.C. Aspectos Químicos e Biológicos do Óleo Essencial de Cravo da Índia. **Rev. Virtual Quim.**, v. 4(2), p. 146-161, 2012.

4. AHMET, C.; SABAN, K.; HAMDULLAH, K.; ERCAN, K. Antifungal properties of essential oil and crude extracts of Hypericum linarioides Bosse. **Biochem. Syst. Ecol.**, v. 33, p. 245-256, 2005.

5. AKGÜL, A. Studies on the essential oils from Turkish fennel seeds. In: Brunke, J.E. (ed.) **Progress in Essential Oil Research**. W. de Gruyter and Co., New York, 1986. p. 487-489.

6. ALLINGER, N.D. **Química orgânica**. 3.ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, cap 6, 1983.

7. ALONSO, J. R. **Tratado de fitomedicina: bases clínicas e farmacológicas**. Buenos Aires, Argentina: ISIS Ediciones SRN. p.750-753. 1998.

8. AMARAL, M.F.Z.J.; BARA, M.T.F. Avaliação da atividade antifúngica de extratos de plantas sobre o crescimento de fitopatógenos. **Revis. Eletr. Farm.**, v.2(2), p.5-8, 2005.

9. APEL, M.A. **Óleos voláteis de espécies da subtribo eugeniinae (Myrtaceae): composição química e atividades antimicrobiana e antiinflamatória**. Porto Alegre. Tese de Doutorado, Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. p. 256, 2001.

10. ARAÚJO, M.M.; MARIN-HUACHACA, N.S.; MANCINI-FILHO, J.; DELINCÉE, H.; VILLAVICENCIO, A.L.C.H. Identification of irradiated refrigerated pork with the DNA comet assay. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 71, p. 183-185, 2004.

11. ARAÚJO, M.M.; FANARO, G.B.; SILVEIRA, A.P.M.; ROGOVSCHI, V.D.; CORRÊA, B.; VILLAVICENCIO, A.L.C.H. Preliminary study of E-beam processing as a phytosanitary treatment against *Guignardia citricarpa*. **International Nuclear Atlantic Conference – INAC**. v. 41(26), 2009.

12. ARCTANDER, S. **Perfume and Flavor Chemicals (Aroma Chemicals).** Allured Publishing Corporation: USA, 2000.

13. ARTHUR, C; PAWLISZYN, J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. **Anal. Chem.**, v. 62(19), p. 2145-2148, 1990.

14. ASSOCITRUS - **Associação Brasileira de Citricultores** – Disponível em: <http://www.associtrus.com.br/index.php?xvar=mostranoticia&id=1927&idtipo=2 > Acesso em: 05 fev. 2014.

15. ASTA. **American Spice Trade Association**. Washington DC, 1960.

16. ATTOKARAN, M. Turmeric: Curcuma longa L (Zingiberaceae). Natural Food Flavors and Colorants. Ames: Blackwell Publishing Ltd. and **Inst. Food Technol.**, v. 98, p. 391-398, 2011.

17. BAAYEN, R.P.; BONANTS, P.J.; VERKLEY, G.; CARROLL, G.C.; VAN DER AA, H.A; DE WEERDT, M.; VAN BROUWERSHAVEN, I.R.; SCHUTTE, G.C.; MACCHERONI, W.; DE BLANCO, C.G.; AZEVEDO, J. L. Nonpathogenic Isolates of the Citrus Black Spot Fungus, *Guignardia citricarpa*, Identified as a Cosmopolitan Endophyte of Woody Plants, G. mangiferae (Phyllosticta capitalensis). **Phytopathol.**, v. 92(5), p. 464-77, 2002.

18. BAKKALI, F.; AVERBECK, S.; AVERBECK, D.; IDAOMAR, M. Biological effects of essential oils. A review. **Food Chem. Toxicol.**, v. 26, p. 446-475, 2008.

19. BALDASSARI, R.B.; WICKERT, E.; GOES, A. de. Pathogenicity, colony morphology and diversity of isolates of *Guignardia citricarpa* and G. mangiferae isolated from Citrus spp. **Eur. J Plant. Pathol.**, v. 120(1), p.103-110, 2008.

20. BALMÉ, F. **Plantas medicinais**. São Paulo: Hemus Livraria, p. 398, 1978.

21. BARBOSA, L.C.A.; SILVA, S.R.S.; DEMUNER, A.J.; ANDRADE. N.J.; NASCIMENTO, E.A.; PINHEIRO, A.L. Análise de constituintes químicos e da atividade antimicrobiana do óleo essencial de Melaleuca alternifolia Cheel. **Revis. Bras. Plantas Med.**, v.6(63), p. 70, 2003.

22. BAUER, K.; GARBE, D.; SURBURG, H. **Common Fragrance and Flavor Materials: Preparation, Properties and Uses**. Wiley-VCH, Weinheim, p. 293, 2001.

23. BERGER, R. G.; KRINGS, U.; ZORN, H. **Food Flavour Technology**. ed. Taylor A.J. cap. 3, 2002.

24. BHAVANANI, S.M.; BALLOW, C.H. New agents for Gram-positive bacteria. **Curr Opin Microbiol.**, v. 13, p. 528-534, 1992.

25. BIANCO, A.L. **A Construção das Alegações de Saúde para Alimentos Funcionais**. Brasília: Embrapa, p. 113, 2008.

26. BLANCH, G.P.; CAJA, M.M.; FLORES, G.; CASTILLO, M.L.R. Identification of 2-dodecylcyclobutanone and linear-alkanes as irradiation markers in sliced dry-cured ham. **Food Chem.**, v. 113, p. 616–620, 2009.

27. BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P.A. **Introdução à Química de Alimentos**. 3.ed. São Paulo: Livraria Varela. p. 238, 2003.

28. BOISSEAU, P. Irradiation and the food industry in France. **Food Technol.**, v. 48, p. 138-140, 1994.

29. BOUTBOUL, A.; GIAMPAOLI, P.; FEIGENBAUM, A.; DUCRUET, V. Influence of the nature and treatment of starch on aroma retention. **Carbohyd. Polym.**, v. 47, p. 73-82, 2002.

30. BRACCO, U.; LOLIGER, J.; VIRET, J.I. Production and use of natural antioxidants, **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 58, p. 686-690, 1981.

31. BRASIL. **Regulamento técnico para irradiação de alimentos**. Resolução de Diretoria Colegiada – RDC n° 21, Agencia Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA, 2001.

32. BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução-RDC nº 360, de 23 dez. 2003 da Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde. **Dispõe sobre o Regulamento Técnico sobre Rotulagem Nutricional de Alimentos Embalados**. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 26 dez. 2003.

33. BRASIL – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 9, de 24 de fevereiro de 2011. Disponível em:<http://www.agricultura.gov.br>. Acesso em: 01 jan. 2015.

34. BRASIL. **Regulamento técnico para especiarias, temperos e molhos**. Resolução RDC nº 276. Agencia Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, 2005.

35. BRITO, J.P.; OLIVEIRA, J.E.M.; BORTOLI, S.A. Toxicidade de óleos essenciais de *Eucalyptus spp*. sobre *Callosobruchus maculatus* (Fabr, 1775) (Coleoptera: Bruchidae). **Revis Biol. Ciên. Terra.**, v. 1, p. 96-103, 2006.

36. BURDOCK, G. A. **Fenaroli's Handbook of Flavour Ingredients**, 3rd ed. CRC: Boca Raton, 1995.

37. BURNS, J.; GARDNER, P.T.; MATTHEWS, D.; DUTHIE, G.G.; LEAN, M.E.J.; CROZIER. A. Extraction of Phenolics and Changes in antioxidant activity of red wines during vinification. **J. Agric. Food. Chem,**, v. 49, p. 5797-5898, 2001.

38. BURT, S. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods-a review. **Int. J. Food. Microb.**, v. 94, p. 223-253, 2004.

39. BYRON, D.H., LUCKMAN, G. (2008). **Current State of the Application of Irradiation Technology with Emphasis on Post-Harvest Phytosanitary Treatments at the International Level**. Symposium on Irradiation as a Post-Harvest Phytosanitary Treatment, 32nd Annual NAPPO Meeting, Guadalajara, Mexico, 20-24 October 2008.

40. CALUCCI, L.; PINZINO, C.; ZANDOMENEGHI, M.; CAPOCCHI, A.; GHIRINGHELLI, S.; SAVIOZZI, F.; GALLESGCHI, L. Effects of gama irradiation on the Free Radical and Antioxidant Contentes in Nine Aromatic Herbs and Spices. **J. Agric. Food. Chem.**, p. 51(4), p. 927-934, 2003.

41. CANUTO, K.M. **Efeito antinociceptivo e antiedematogênico do óleo essencial de Croton argyrophylloides Muell. Arg**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Ceará, 2005.

42. CAREY, F. **Organic Chemistry.** 2ed. New York, McGraw-Hill, 1992.

43. CARRATU, E.; SANZINI, E. “Sostanze biologicamente attive presenti negli alimenti di origine vegetable”. **Ann. Ist. Super. Sanità.**, v. 41(1), p.7-16, 2005.

44. CARVALHO, P.G.B.; MACHADO, C.M.M.; MORETTI, C.L.; FONSECA, M.E.N. Hortaliças como alimentos funcionais. **Hortic. Bras.**, v. 24(4), p. 397-404, 2006.

45. CASY, A.F.; DEWAR, G.H. **The Steric Factor in Medicinal Chemistry: Disymmetric Probes of Pharmacological Receptors**. 1st. ed. Publisher: Springer-Verlag New York, LLC. Plenum Press, 1993.

46. CEPLAC – Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira - **Cravo da ìndia**. Disponivel em: <http://www.ceplac.gov.br/radar/cravo.htm>. Acesso em: 20 Nov. 2013.

47. CHAIEB, K.; HAJLAOUI, H.; ZMANTAR, T.; KAHLA-NAKBI, A.B.; ROUABHIA, M.; MAHDOUANI, K.; BAKHROUF, A. The chemical composition and biological activity of clove essential oil, Eugenia caryophyllata (Syzigium aromaticum L. Myrtaceae): a short review. **Phytother. Res.**, v. 21(6), p. 501–506, 2007.

48. CHANG, H.J.; KIM, H.J.; CHUN, H.S. Quantitative structure−activity relationship (QSAR) for neuroprotective activity of terpenoids. **Life Scien.**, v. 80, p. 835–841, 2007.

49. CHEBLI, B.; MOHAMED, A.; IDRISSI, H.L.M.; MOHAMED, H. Chemical composition and antifungal activity of essential oils of seven Moroccan Labiatae against Botrytis cinerea. **J. Ethnopharmacol.**, v. 1, p. 165-169, 2003.

50. CHEN, W.; VILJOEN, A.M. Geraniol - A review of a commercially important fragrance material. **S. Afr. J. Bot.**, v.76, p. 643–651, 2010.

51. CHEN, S.; TSUTSUMI, T.; TAKATSUKI, S.; MATSUDA, R.; KAMEYA. H; NAKAJIMA, M.; FURUTA, M.; TODORIKI, S. Identification of 2-alkylcyclobutanones in nutmeg (Myristica fragrans). **Food Chem.**, v. 134, p. 359–365, 2012.

52. CHIARADIA, V.; DETOFOL, V.; ORLANDO, T.; PIAZZA, S.; BRUNA M.S.P.; CANSIAN, R.L.; OLIVEIRA, D.; PAROUL, N. **Atividade Antimicrobiana do Eugenol e seu éster Eugenil Acetato**. XIX Encontro de Química da Região Sul. Tubarão, 7 a 9 de novembro de 2012.

53. CHOO, L.C.; WONG, S.M.E.; LIEW, K.Y. Essential oil of nutmeg pericarp. **J. Sci. Food Agr.**, v. 79(13), p. 1954-1957, 1999.

54. CLOËZ, F.S. **Etude chimique de l'eucalyptol**. Académie des sciences. France. v. 1, p. 4, 1870.

55. COELHO, F.A.S. Farmacos e quiralidade. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**. Quiralidade. N° 3, p. 23-32, Maio 2001. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/03/quiral.pdf> Acesso em: 15 Nov. 2013.

56. CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Estabelece a Eliminação Gradativa do uso de Substâncias no País que Destroem a Camada de Ozônio-PBCO**. Resolução N° 267, de 14 de Setembro de 2000. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res00/res26700.html>. A cesso em: 05 Out. 2013.

57. COREY, E.J.; MITRA, R.B.; UDA, H. Total Synthesis of d,l-Caryophyllene and d,l-Isocaryophyllene. Harvard University, Cambridge, MA, USA. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 86(3), p. 485-492, 1964.

58. CORRÊA, M.P. **Dicionário das plantas úteis do Brasil e exóticas cultivadas**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura. v. 2, p. 707, 1931.

59. CORRÊA, M.P. **Dicionário das plantas úteis do Brasil e exóticas cultivadas**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura. v. 6, p. 777, 1975.

60. COSENTINO, S.; TUBEROSO, C.I.G.; PISANO, B.; SATTA, M.; ARZEDI, E.; PALMAS, F. In-vitro antimicrobial activity and chemical composition of Sardinian Thymus essential oils. **Lett. Appl. Microbiol.**, v. 29, p. 130–135, 1999.

61. COSTA, A.F. **Farmacognosia**. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian. 6. ed. v. 3, 2002.

62. CRONE, A.V.J.; HAMILTON, J.T.G.; STEVENSON, M.H. Effects of storage and cooking on the dose response of 2-dodecylclobutanone, a potential marker for irradiated chicken, J. **Sci. Food Agric.**, v. 58, p. 249–252, 1992.

63. CUPPARI, L. **Guia de nutrição: nutrição clínica no adulto**. 2. ed. Barueri, SP: Manole, p. 474, 2005.

64. DAUGSCH, A.; PASTORE, G. Obtenção de vanilina: oportunidade biotecnológica. **Quim. Nova.**, v. 28(4), p. 642, 2005.

65. DELESPAUL, Q.; BILLERBECK, V.G.; ROQUES, C.G.; MICHEL, G.; MARQUIER-VINUALES, C.; BESSIERE, J.M. The antifungal activity of essential oils as determined by different screening methods. **J. Essent. Oil. Res.**, v. 12, p. 256-266, 2000.

66. DELINCÉE, H.; POOL-ZOBEL, B.L. Genotoxic properties of 2-dodecylcyclobutanone, a compound formed on irradiation of food containing fat. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 52, p. 39-42, 1998.

67. DELINCÉE, H. **Chemical and Biological Methods for the Identification of Irradiated Food**. European School of Advanced Studies on Nuclear and ionizing Radiation Technologies: University of Pavia, Italy. p. 6, 2005.

68. DEMAIN, A.L.; SOLOMON, N.A. Industrial microbiology: introducing an issue of how products useful to man are manufactured by microorganisms. **Sci. Am.**, v. 245(3), p. 67-76, 1981.

69. DEL MASTRO, N.L. Development of food irradiation in brazil. **Prog. Nucl. Energ.**, v. 35(3-4), p. 229-248, 1999.

70. DEMYTTENAERE, J.; DE KIMPE, N. Biotransformation of terpenes by fungi. Study of the pathways involved. **J. Mol. Catal.**, B Enzym. v. 11, p. 265-270, 2001.

71. DIEHL, J.F. Food irradiation past, present and future. **Radiat. Phys. Chem.**, v.63, p.211-215, 2002.

72. DORMAN, H.J.D. & DEANS, S.G. Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils. **J. Appl. Microbil.**, v. 88, p. 308-316, 2000.

73. DUARTE, M.C.T.; LEME, E.E.; DELARMELINA, C.; SOARES, A.A.; FIGUEIRA, G.M.; SARTORATTO, A. Activity of Essential Oil from Brazilian Medicinal Plants on Escherichia coli. **J. Ethnopharmacol.**, v. 111(2), p. 197-201, 2006.

74. DUARTE, R.C.; ARAÚJO, M.M.; SALUM, D.C.; MARCHIONI, E.; VILLAVICENCIO, A.L.C.H. Effects of the ionizing radiations, freezing and thawing duration on chicken liver cells quality. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 78(7-8), p. 631-634, 2009.

75. DUETZ, W.A.; BOUWMEESTER, H.; VAN BEILEN, J.B.; WITHOLT, B. Biotransformation of limonene by bacteria, fungi, yeasts and plants. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v. 61, p. 269-277, 2003.

76. DUKE, J.A. **Handbook of phytochemical constituents of grasherbs and o there conomic plants**. Herbal Reference Library. Boca Raton: FLCRC Press. 1992.

77. EHLERMANN, D.A.E. The RADURA-terminology and food irradiation. **Food Control.**, v. 20, p. 526-528, 2009.

78. ELIEL, E.L.; WILEN, S.H. **Stereochemistry of Organic Compounds**, New York, John Wiley, ISBN: 978-0-471-01670-0. p. 1267, 1994.

79. EL-HAG, E.A.; EL-NADI, A.H.; ZAITOON, A.A. Toxic and growth retarding effects of three plant extracts on Culex pipiens larvae (Diptera: Culicidae). **Phytother. Res.**, v. 13, p. 388-392, 1999.

80. ESTANISLAU, A.A.; BARROS, F.A.Z.; PEÑA, A.P.; SANTOS, S.C.; FERRI, P.H.; PAULA, J.R. Composição química e atividade antibacteriana dos óleos essenciais de cinco espécies de Eucalyptus cultivadas em Goiás. **Ver. Bras. Farmacogn.**, v. 11, p. 95-98, 2001.

81. EUGÉNIA, P.; CIDÁLIA, P.V.; LÍGIA, S.; MARIA, J.G.; SOFIA, C.O.; CARLOS, C.; ANA, P.; ACÁCIO, R.; JOSÉ, M.O. Antifungal activity of the essential oil of Thymus pulegioides on Candida, Aspergillus and dermatophyte species. **J. Med. Microbiol.**, v. 55, p. 1367-1373, 2006.

82. FANARO, G.B.; ARAÚJO, M.M.; THOMAZ, F.S.; DUARTE, R.C.; VILLAVICENCIO, A.L.C.H. **Comparison of treatment in soybean grains between ^{60}Co and e-beams applications**. In: International Nuclear Atlantic Conference (INAC) - VIII ENAN, 2007, Santos, SP. Associação Brasileira de Energia Nuclear (ABEN), 2007.

83. FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Report No. 1: Nutmeg processing and marketing in Grenada**. By Daniel, D. Disponível em: <http://www.fao.org/docrep/v4084e/v4084e00.htm>. Acesso em: 14 Ago. 2013.

84. FARKAS, J. Irradiation of dry food ingredients. **CRC press**, Florida, p. 1–9 and 25–36, 1988.

85. FARKAS, J. Irradiation for better foods. **Trends Food Sci. Technol.**, v. 17(4), p. 148-152, 2006.

86. FARKAS, J.; MOHÁCSI-FARKAS, C. History and future of food irradiation. **Trends Food Sci. Technol.**, v. 22, p. 121-126, 2011.

87. FASSIHI, A.R. Racemates and enantiomers in drug development. **Int. J. Pharmacol.**, v. 92, p. 1-14, 1993.

88. FAVELL, D.J. A comparison of the vitamin C content of fresh and frozen vegetables. **Food Chem.**, v. 62, p. 59-64, 1998.

89. FDA. **Packaging Materials Listed in 21 CFR 179.45 for Use During Irradiation of Prepackaged Foods**. Table 6.3. 2006. Disponível em: <http://www.fda.gov/Food/IngredientsPackagingLabeling/IrradiatedFoodPackaging/ucm081399.htm>. Acesso em: 20 Out. 2014.

90. FERNANDES, E.S.; PASSOS, G.F.; MEDEIROS, R.; DA CUNHA, F.M.; FERREIRA, J.; CAMPOS, M.M.; PIANOWSKI, L.F.; CALIXTO, J.B. Anti-inflammatory effects of compounds alpha-humulene and (-)-trans-caryophyllene isolated from the essential oil of Cordia verbenacea. **Eur. J. Pharmacol.**, v. 569(3), p. 228-236, 2007.

91. FNV - **Food Nutrition Value**. Disponível em: <http://nutritiondata.self.com>. Acesso em: 23 ago. 2013.

92. FRANCO, R.C. **Análise comparativa de legislações referentes aos alimentos funcionais**. São Paulo: Universidade de São Paulo - Dissertação de Mestrado. p. 157, 2006.

93. GADGIL, P.; HACHMEISTER, K.A.; SMITH, J.S.; KROPF, D.H. 2-Alkylcyclobutanones as irradiation dose indicators in irradiated ground beef patties. J. Agric. **Food Chem.**, v. 50, p. 5746–5750, 2002.

94. GADGIL, P. AND SMITH, J.S. Mutagenicity and acute toxicity evaluation of 2-dodecylcyclobutanone. **J. Food Sci.**, v. 69, p. C713-C716, 2004.

95. GENET, J.P. Asymmetric Catalytic Hydrogenation. Design of New Ru Catalysts and Chiral Ligands: From Laboratory to Industrial Applications. **Acc. Chem. Res.,** v. 36(12), p. 908–918, 2003.

96. GERHARDT, U. **Especias y Condimentos**. Ed. Acribia, Zaragoza, España, 1975.

97. GERMAN, B.; DILLARD, C.J. Phytochemicals: nutraceuticals and human health, Reviews. **Journ. Sci. Food Agr.**, v.80, p.1744-1756, 2000.

98. GERMANO, P.M.L.; GERMANO, M.I.S. **Higiene e vigilância sanitária de alimentos. In: Qualidade das especiarias**. São Paulo: Manole Ltda. p. 258-275, 2008.

99. GHELARDINI, C.; GALEOTTI, N.; MANNELLI, L.D.C.; MAZZANTI, G.; BARTOLINI, A. Local anaesthesic activity of β-caryophyllene. **IL Farm.**, v. 56, p. 387-389, 2001.

100. GIROUX, M.; LACROIX, M. Nutritional adequecy of irradiated meat – a review. **F. Res. Int.**, v. 31, p. 257-264, 1998.

101. GONÇALVES, L.A.; BARBOSA. L.C.A.; AZEVEDO, A.A.; CASALI, V.W.D.; NASCIMENTO, E.A. Produção e composição do óleo essencial de alfavaquinha (Ocimim selloi Benth.) em resposta a dois níveis de radiação solar. **Revis. Bras. Plantas Medic.**, v. 6, p. 8-14. 2003.

102. GROWCOCK, F. B. Inhibition of Steel Corrosion in HCl by Derivatives of Cinnamaldehyde. 1. Corrosion Inhibition Model, **Corros.**, v. 45(12), p. 1003, 1989.

103. GROWCOCK, F.B.; FRENIER, W.W.; ANDREOZZI, P. A. Inhibition of Steel Corrosion in HCl by Derivatives of Cinnamaldehyde. 1. Structure Activity Correlations. **Corros.**, v. 45(12), p. 1007, 1989.

104. GUIVANT, J.S. Os supermercados na oferta de alimentos orgânicos: apelando ao estilo de vida ego-trip. **Amb. Soc.**, Campinas, v. 6(2), 2003.

105. HARPER, R.; LAND, D.G.; GRIFFITHS, N.M.; BATE-SMITH, E.C. In: **Coffee Chemistry** (vol. 1); Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London. p. 223,1985.

106. HETHELYI, E.B.; BERTALAN, G.; SZABOLCS, S. GC-MS Study of essential oils from Perilla frutescens chemotaxones grown in Mikkeli and phase microextraction (SPME)-GC-MS study of the herb. **Olaj. Szappan. Kozmetika.**, v. 58(3), p. 61-67, 2009.

107. HIRASA, K.; MASAM, T. **Spice Science and Technology**. Tokyo, Marcel Dekker Inc. p. 15, 1998.

108. HORVÁTHOVÁ, J.; SUHAJ, M.; POLOVKA, M. Effect of Gamma Irradiation on Trichromatic Values of Spices. **F. Res. Inst.**, v. 61(4), p. 282-285, 2007.

109. IAEA – INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Use of Irradiation to Ensure the Hygienic Quality of Fresh, Pre cut Fruits and Vegetables and Other Minimally Processed Food of Plant Origin**. Proceedings of a final research coordination meeting organized by the Joint FAO/IAEA Programme of Nuclear Techniques in Food and Agriculture and held in Islamabad, Pakistan, 22–30, July, 2005. IAEA TECDOC 1530, 2005.

110. IEA/APTA – Instituto de Economia Agricola. **Balança Comercial dos Agronegócios Paulista e Brasileiro de Janeiro a Setembro de 2013**. Disponivel em: <http://www.iea.sp.gov.br/out/verTexto.php?codTexto=12766>, Acesso em: 22 Fev. 2014.

111. IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. Tentative Rules for the Nomenclature of Organic Chemistry. Section E. Fundamental Stereochemistry: **J. Org. Chem.**, v. 35, p. 2849, 1970.

112. JAEGER, P. **Market News Service – Spices**. Report for International Trade Centre (ITC's). Market News Service. ed 6. December, 2009.

113. JAEGER, M. **Brazil: Fair economic prospects. Or why the doomsayers are wrong**. Research Briefing. Emerging markets. Deutsche Bank AG. DB Research. Frankfurt am Main Germany. Editor: Maria Laura Lanzeni. ISSN 2193-5963. p. 1-8. October 26, 2012.

114. JAVAD, S.G.; ATEFEH, A.A. Antimicrobial and antifungal properties of the essential oil and methanol extracts of Eucalyptus largiflorens and Eucalyptus intertexta. **Pharmacogn. Mag.**, v. 6(23), p. 172-175, 2010.

115. KALEMBA, D.; KUSEWICZ, D.; SWIADER, K. Antimicrobial properties of the essential oil of Artemisia asiatica Nakai. **Phytother. Res.**, v. 16(3), p. 288-291, 2002.

116. KNOLL, N.; WEISE, A.; CLAUSSEN, U.; SENDT, W.; MARIAN, B.; GLEI, M.; POOL-ZOBEL, B.L. 2-Dodecylcyclobutanone, a radiolytic product of palmitic acid, is genotoxic in primary human coloncells and in cells from preneoplastic lesions. **Mutat. Res.**, v. 10-19, p. 594, 2006.

117. KOSTYANOVSKY, R.G. Louis Pasteur did it for us especially. **Mendeleev Commun.**, v. 13, p. 85-90, 2003.

118. KRISCHKE, P.J.; TOMIELLO, N. **O comportamento de compra dos consumidores de alimentos orgânicos: um estudo exploratório**. Cadernos de Pesquisa Interdisciplinar em Ciências Humanas, v. 10, n. 96, UFSC. 2009.

119. KRUGER, H.; HAMMER, K. Chemotypes of fennel. **J. Essent. Oil Res.**, v. 11(1), p. 79-82, 1999.

120. KUMAR, N.; ABDULKADER, J.B.M.; RANGASWAMI, P.; IRULAPPAN. I. **Introduction to Spices, Plantation Crops, Medicinal and Aromatic Plants**. New Delhi, Oxford and IBH Publishing, v. 1-2, ed. 2001; 2004, 1997.

121. KUMARAVELU, P.; SUBRAMANIYAM, S.; DAKSHINAMOORTHY, D.P. The antioxidant effect of eugenol on CCl4 - induced erythrocyte damage in rats. **Nutricional Biochem.**, v. 7(1), p. 23-28, 1996.

122. LAGINHAS, C. **Quiralidade e Medicina - Fármacos no espelho**. Universidade de Évora – Departamento de Química. 2008. Disponível em: <http://www.videos.uevora.pt/quimica_para_todos/quiralidade_e_medicina_farmacos_no_espelho.pdf>. Acesso em: 22 Jan. 2014.

123. LANGSETH, L. **Antioxidant and their effect on health**. In: Scmidl M.K., Labuza T.P. Essential of functional food. Maryland, USA: Aspen Publishers. Inc. cap 14, p. 303-317. 2000.

124. LAPCZYNSKI, A.; BHATIA, S.P.; FOXENBERG, R.J. Fragrance material review on geraniol. **Food Chem. Toxicol.**, v. 46, p. 160 – 170, 2008.

125. LAVABRE, M. **Aromaterapia: A Cura Pelos Óleos Essenciais**. 7ª. ed. São Paulo: Manole, 2009.

126. LAWRENCE, B.M. Progress in essential oils. **Perfum. Flavor.**, v. 30(5), p. 52-66, 2005.

127. LE BEL, J.A. Stereochemical Ideas Compared with Those of J. H. van't Hoff (1874). **Am. Soc. Chim.**, v. 22, p. 337-347, 1975.

128. LE COUTEUR, P.M.; BURRESON, J. **In: Napoleon's Buttons**. Tarcher J. P. editor. New York: Penguin. 2004.

129. LE COUTEUR, P.; BURRESON, J. **Os botões de Napoleão: as 17 moléculas que mudaram a História**. Rio de Janeiro: Jorge Zahar, 2006.

130. LEE, S.K.; KADER, A.A. Pre-harvest and post-harvest factors influencing vitamin C content of horticultural crops. **Postharvest Biol. Tec.**, v. 20, p. 207-220, 2000.

131. LEGAULT, J.; PICHETTE, A. Potentiating effect of β-caryophyllene on anticancer activity of α-humulene, isocaryophyllene and paclitaxel. **J. Pharm. Pharmacol.**, v. 59(12), p. 1643-1647, 2007.

132. LEHNINGER, A. L. **Bioquímica**. São Paulo: Edgard Blücher. v.1, 1976.

133. LIMA, M.P.; ZOGHBI, M.G.B.; ANDRADE, E.H.A.; SILVA, T.M.D.; FERNANDES, C.S. Constituintes voláteis das folhas e dos galhos de *Cinnamonum zeylanicum Blume* (Lauracea). **Act. Amazonica.**, v.35(3), p.363-366, 2005.

134. LISIN, G.; SAFIYEV, S.; CRAKER, E. **Antimicrobial activity of some essencial oils**. 2° WOCMAP. Congress Medicinal and Aromatic Plants. Abstract P-393, Mendoza, Argentina, 1997.

135. LIU, X.D.; ATARASHI, T.; FURUTA, T.; YOSHII, H.; AISHIMA, S.; OHKAWARA, M.; LINKO, P. Microencapsulation of emulsified hydrophobic flavors by spray drying. **Dry. Technol**., v. 19(7), p. 1361-1374, 2001.

136. LÓPEZ, A.B.; CAPÓ, J.T.; GONZÁLEZ, Y.C. Actividad analgésica y antipirética de un extracto fluido de Pimenta dióica L. y evaluación de sutoxicidad aguda oral. **Rev. Cubana Farm.**, v. 32(3), p. 198, 1998.

137. LORENZI, H.; MATOS, F.J.A. **Plantas medicinais no Brasil: nativas e exóticas**. 2. ed. Nova Odessa: Plantarum. v. 544, 2008.

138. MADESCLAIRE, M. **Stéréoisomérie - Généralités et incidences en chimie thérapeutique**. Paris, Ellipses, 1987.

139. MANACH, C.; SCALBERT, A.; MORAND, C.; RÉMÉSY, C.; JIMÉNEZ, L. “Polyphenols: food sources and bioavailability”. **Am. J. Clin. Nutr.**, v. 79, p. 727-47, 2004.

140. MANCINI FILHO, J.; VAN-VOIIJ, A.; MANCINI, D.A.P.; COZZOLINO, F.F.; TORRES, R. Antioxidant activity of cinnamon (*Cinnamomum zeylanicum*, Breyne) extracts. **Boll. Chim. Farm.**, v. 137, p. 443-447, 1998.

141. MARIA, P.L.; MARIA, G.B.Z.; ELOISA, H.A.; TATIANA, M.S.; CARLOS, S.F. Constituintes voláteis das folhas e dos galhos de Cinnamomum zeylanicum Blume (Lauraceae). **Act. Amazonica.**, v. 35(3), p. 363-366, 2005.

142. MARKELLOU, E.; KALAMARAKIS, A.; VLOUTOGLOU, I.; MAVROEIDI, V.; TOUFEXI, E.; KARAMAOUNA, F.; LASKARIS, D.; TROYANOS, Y. Potential use of two botanical fungicides against grey mould and powdery mildew in vegetables. **Phytopathol. Medit.**, v. 48(2), p. 347, 2009.

143. MARKETS & MARKETS. **Global Spices Market by Type, Applications and Geography: Trends and Forecasts (2011-2016)**. 2014. Disponível em: <http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/spices-market-739.html>. Acesso em: 10 Fev. 2014.

144. MCCARTHY, M; GUIRY, P.J. Axially chiral bidentate ligands in asymmetric catalysis. **Tetrahedron**, Irlanda, v. 57, p. 3809-3844, 2001.

145. MDS NORDION – **The History of Food Irradiation**. Disponivel em: <http://www.nordion.com/documents/The-History-of-Food-Irradiation.pdf>. Acesso em: 15 Abr. 2013.

146. MENDES, F.N.; RÊGO, M.M.C.; CARVALHO, C.C. Abelhas Euglossina (*Hymenoptera, Apidae*) coletadas em uma monocultura de eucalipto circundada por Cerrado em Urbano Santos, Maranhão, Brasil. 285. Iheringia, **Sér. Zool.**, Porto Alegre, v. 98(3), p. 285-290, 2008.

147. MENON, A.N. The aromatic compounds of pepper. **J. Medic. Arom. Plant Sc.**, v. 22, p. 185-190, 2000.

148. MOLINS, R. Food Irradiation - Principles and Applications. **Wiley Intersci.**, New York. p. 1-21, 2001.

149. MONTEIRO, O.S. **Caracterização do óleo essencial da Pimenta dióica Lindl e sua aplicação como atrativo de abelhas euglossina**. João Pessoa: UFPB, 2008. 148 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2008.

150. MONTES, B.R.; CARVAJAL, M. Control of Aspergillus flavus in maize with plant essential oils and their components. **J. Food Prot.**, v. 61(5), p. 616-619, 1998.

151. MORAIS, L.A.S. Influência dos fatores abióticos na composição química dos óleos essenciais. **Hort. Bras.**, v. 27, p. 4050-4063, 2009.

152. MORRISON, R.T.; BOYD, R.N. **Química orgânica**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. p. 809-1275, 1996.

153. MORRISSEY, R.F.; HERRING, C.M. Radiation sterilization: past, present and future. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 63, p. 217-221, 2002.

154. MOSSI, A.J.; MAZUTTI, M.; PAROUL, N.; CORAZZA, M.L.; DARIVA, C.; CANSIAN, R.L.; OLIVEIRA, J.V. Chemical variation of tannins and triterpenes in Brazilian populations of Maytenus ilicifolia Mart. Ex Reiss. **Braz. J. Biol.**, v. 69(2), p. 339-452, 2009.

155. MURRAY, B.I. **Plant Essential Oils as Green Pesticides for Pest and Disease Management, Faculty of Agricultural Sciences**, University of British Columbia, Canada. Agricultural Applications in Green Chemistry. v. 887, p. 41-51, 2004.

156. MURRAY, R.K; GRANNER, D.K; MAYES, P.A. **Harper: bioquímica ilustrada**. 8ª ed. São Paulo: Atheneu, 1998.

157. MYINT, S.; DAUD, R.W.; MOHAMAD, A.B.; KADHUM, A.A.H. Temperature-dependent diffusion coefficient of soluble substances during ethanol extraction of clove. **J. Amer. Oil Chem. Soc.**, v. 73, p. 603-610, 1996.

158. NAIR, P.N.R.; HENRY, S.; CANO, V.; VERA, J. Microbial status of apical root canal system of human mandibular first molars with primary apical periodontitis after “one-visit”endodontic treatment. **Oral Surg. Med. Path. Radiol. Endodont.**, v. 99, p. 231-252, 2005.

159. NAIR, P.P.; TURJMAN, N.; KESSIE, G.; CALKINS, B.; GOODMAN, G.T.; DAVIDOVITZ, H.; NIMMAGADDA, G. Diet, nutrition intake, and metabolism in populations at high and low risk for colon cancer: Dietary cholesterol, beta-sitosterol, and stigmasterol. **Am. J. Clin. Nutr.**, v. 40(4), p. 927-930, 1984.

160. NASCIMENTO, G.G.F.; LOCATELLI, J.; FREITAS, P.C.; SILVA, G.L. Antibacterial activity of plant extracts and phytochemicals on antibiotic-resistant bacteria. **Braz. J. Microbiol.**, v. 31, p. 247-256, 2000.

161. NEPOMUCENO, R. **Viagem ao fabuloso mundo das especiarias**. Ed. José Olympio, Rio de Janeiro, 2003.

162. NEWALL, C.A.; ANDERSON, L.A.; PHILLIPSON, J.D.T.; MIRTES, F.O.P. **Plantas Medicinais: guia para profissional de saúde.** São Paulo: Premier, 2002.

163. NGUEFACK, J.; LETH, V.; AMVAM, Z.P.H.; MATHUR, S.B. Evaluation of five essencial oils from aromatic plants of Camerom for controlling food spoilage and mycotoxin producin fungi. **Int. J. Food Microbiol.**, v. 94, p. 329-340, 2004.

164. NIYAS, Z.; VARIYAR, P.S.; GHOLAP, A.S.; SHARMA, A.J. Effect of gamma-Irradiation on the Lipid Profile of Nutmeg (*Myristica fragrans Houtt*). **Agric. Food Chem.**, v. 51, p. 6502-6504, 2003.

165. NONINO, E.A. Where is the citrus industry going? **Perf. Flav.**, v. 22, p. 53, 1997.

166. NZEAKO, B.C.; LAWATI, B.A. Comparative studies of antimycotic potential of thyme and clove oil extracts with antifungal antibiotics on Candida albicans. **African J. Biotechnol.**, v.7(11), p.1612-19, 2008.

167. OLIVEIRA, R.A.G.; LIMA, E.O.; VIEIRA, W.L.; FREIRE, K.R.L.; TRAJANO, V.N.; LIMA, I.O.; SOUZA, E.L.; TOLEDO, M.S.; SILVA-FILHO, R.N. Estudo da interferência de óleos essenciais sobre a atividade de alguns antibióticos usados na clínica. **Rev. Bras. Farmacogn.**, v. 16, p. 77-82, 2006.

168. OLIVEIRA, R.A.; REIS, T.V.; DO SACRAMENTO, C.K.; DUARTE, L.P.; DE OLIVEIRA, F.F. Constituintes químicos voláteis de especiarias ricas em eugenol. **Rev. Bras. Farmacogn.**. v. 19, p. 771, 2009.

169. OLSON, D.G. Irradiation of food. **Food Technol.**, v. 52, p. 56-62, 1998.

170. OMS – Organização Mundial da Saúde. **Apoio ao estudo com plantas medicinais**. Disponível em: <http:www.drashi/fitoterapia_oms_apoia_estudos_com_plantas_medicinais.ht> Acesso em: 03 fev. 2014.

171. ORNELLAS, A. **Alimentação das crianças. Nutrição Aplicada: lipídios**. São Paulo. ed. Atheneu. p.75-82, 1983.

172. OUSSALAH, M.; CAILLET, S.; SAUCIER, L.; LACROIX, M. Inhibitory effects of selected plant essential oils on the growth of four pathogenic bacteria: E. coli O157:H7, Salmonella Typhimurium, Staphylococcus aureus and Listeria monocytogenes. **Food Control.**. v. 18, p. 414, 2006.

173. PALOU, A.; SERRA, F.; PICO, C. General aspects on the assessment of functional foods in the European Union. **Eur. J. Clin. Nutr.**, v. 57, p. 12-17, 2003.

174. PAOLI, S.; GIANI, T.S.; PRESTA, G.A.; PEREIRA, M.O.; FONSECA, A.S.; BRANDÃO, N.J,; MEDEIROS, A.C.; SANTOS-FILHO, S.D.; BERNARDO- FILHO, M. Effects of clove (*Caryophyllus aromaticus L.*) on the labeling of blood constituents with technetium-99m and on the morphology of red blood cells. **Braz. Arch. Biol. Technol.**, v. 50, p. 175-182, 2007.

175. PARK, M; GWAK K.S.; YANG, I.; CHOI, W.S.; JO, H.J.; CHANG, J.W.; JEUNG, E.B.; CHOI, I.G. Antifungal activities of the essential oil in Syzygium aromaticum and Leptosmum petersonii bailey and their constituints against various dermatophytes. **J. Microbiol.**, v.45(5), p.460-465, 2007.

176. PARTHASARATHY, V.A.; CHEMPAKAM, B.; ZACHARIAH, T.J. **Chemistry of Spices**. eds CAB International: Oxfordshire, 2008.

177. PASAY, C.; MOUNSEY, K.; STEVENSON, G.; DAVIS, R.; ARLIAN, L.; MORGAN, M.; VYSZENSKI-MOHER, D.; ANDREWS, K.; MCCARTHY, J. Acaricidal activity of eugenol based compounds against scabies mites. **PLoS One.**, v. 5(8), p. 12079, 2010.

178. PASSOS, G.F.; FERNANDES, E.S.; CUNHA, F.M.; FERREIRA, J.; PIANOWSKI, L.F.; CAMPOS, M.M.; CALIXTO, J.B. Anti-inflammatory and anti-allergic properties of the essential oil and active compounds from Cordia verbenácea. **J. Ethnopharmacol.**, v. 110(2), p. 323-333, 2006.

179. PAWAR, V.C.; THAKER, V.S. In vitro efficacy of 75 essential oils against Aspergillus niger. **Mycoses.**. v. 49, p. 316, 2006.

180. PÉCORA, J.D.; SPANÓ, J.C.E.; BARBIN, E.L. "In vitro", study on the softening of gutta percha cones in endodontic retreatment. **Braz. Dent. J.**, v. 4, p. 43-47, 1993.

181. PENNINGTON, J.A.T. Food composition databases for bioactive food components. **J. Food Composit. Anal.**, San Diego, v. 15(4), p. 419-434, 2002.

182. PEREIRA, C.A.M.; MAIA, J.F. Estudo da atividade antioxidante do extrato e do óleo essencial obtidos das folhas de alfavaca (**Ocimum gratissimum L**.). **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 27(3), p. 624, 2007.

183. PEREIRA, A.A.; CARDOSO, M.G.; DE ABREU, L.R.; DE MORAIS, A.R.; GUIMARÃES, L.G.L.; SALGADO, A.P.S.P. Caracterização química e efeito inibitório de óleos essenciais sobre o crescimento de Staphylococcus aureus e Escherichia coli. **Ciênc. Agrotec.**. v, 32, p. 887, 2008.

184. PÉREZ, A.J.A.; SAYAS, B.E.; FERNANDEZ, L.J. (2003). **Aspectos generales de los alimentos funcionales. In: Alimentos Funcionales y Dieta Mediterranea**. PÉREZ, A.J.A.; SAYAS, B.E.; FERNANDEZ, L.J. Eds. Universidad Miguel Hernandez, Elche, p. 31–38, 2003.

185. PESSINI, G.L.; HOLETZ, F.B.; SANCHES, N.R.; CORTEZ, D.A.G.; DIAS-FILHO, B.P.; NAKAMURA, C.V. Avaliação da atividade antibacteriana e antifúngica de extratos de plantas utilizados na medicina popular. **Rev. Bras. Farmacogn.**, v. 13(1), p. 21-24, 2003.

186. PETER, K.V. **Handbook of Herbs and Spices**. Cambridge England Woodherd Publishing Limited. 1ed, v. 1, 2001.

187. PINTO, M.S. **Compostos bioativos de cultivares brasileiras de morango (Fragaria x ananassa Duch.): caracterização e estudo da biodisponibilidade dos derivados de ácido elágico**. 2008. 138 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Alimentos) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

188. POLUNIN, M.; ROBBINS, C. **A Farmácia Natural**. Londres, Civilização, 1993.

189. PRASHAR, A.; LOCKE, I.C.; EVANS, C.S. Cytotoxicity of clove (Syzygium aromaticum) oil and its major components to human skin cells. **Cell Prolif.**. v. 39, p. 241, 2006.

190. PRICE, S. **Aromaterapia para doenças comuns**. 1ª. ed. São Paulo: Manole, 1999.

191. PUPA, J.M.R. ÓLEOS E GORDURAS NA ALIMENTAÇÃO DE AVES E SUÍNOS. **Rev. Eletr. Nutr.**, v.1(1), p.69-73, 2004.

192. RADOMYSKI, T.; MURANO, E.A.; OLSON, D.G.; MURANO, P.S. Elimination of pathogens of significance in food by low-dose irradiation: A review. **J. Food Prot.**, v. 57, p. 73-86, 1994.

193. RAFOLS, W. **Aprovechamiento Industrial de los Productos Agricolas**. Salvat Editores S.A. Barcelona, España, 1963.

194. RAINA, V.K.; SRIVASTAVA, S.K.; AGGARWAL, K.K.; SYAMASUNDAR, K.V.; KUMAR, S. Essential oil composition of Syzygium aromaticum leaf from Little Andaman, India. **Flav. Frag. J.**, v. 16, p. 334-336, 2001.

195. RAMIREZ, M.E.B. **Irradiation as a Quarantine Treatment**. 24th NAPPO Annual Meeting Workshop, p. 57-66, 2001.

196. RANASINGHE, L.; JAYAWARDENA, B.; ABEYWICKRAMA, K. Fungicidal activity of essential oil of Cinnamomum zeylanicum (L.) and Syzygium aromaticum (L.) L.M. Perry against crown rot and anthracnose pathogens isolated from banana. **Lett. Appl. Microbiol.**, v.35, p.208-11, 2002.

197. RANDIĆ, M.; RAZINGER, M. Molecular shapes and chirality. **J. Chem. Inf. Comput. Sci.**, v. 36, p. 429–441, 1996.

198. RAUL, F.; GOSSE, F.; DELINCEE, H.; HARTWIG, A.; MARCHIONI, E.; MIESCH, M.; WERNER, D.; BURNOUF, D. Food-borne radiolytic compounds (2- alkylcyclobutanones) may promote experimental colon carcinogenesis. **Nutr. Cancer.**, v. 44, p. 189–191, 2002.

199. ROEL, A.R. Utilização de plantas com propriedades inseticidas: uma contribuição para o desenvolvimento rural sustentavel. Interações: **Rev. Int. Desenv. Local**., v. 1, p. 43-50, 2001.

200. ROSENGARTEN, F.J. **The Book of Spices**. Ed. Pyramid Books, 1973.

201. ROSSI, A.M.; JESUS, E.F. A radiação que conserva. **Ciênc. Hoje.**, v. 17, p.24-29, 1994.

202. RUSSO, M.; GALLETTI, G.C.; BOCCHINI, P.; CARNACINI, A. Essential oil chemical conposition of wild populations of Italian Oregano spice (Origanum vulgare ssp. hirtum (link) lestwaart). **J. Agric. Food Chem.**, v. 46, p. 3741-3746, 1998.

203. SABULAL, B.; DAN, M.J.A.J.; KURUP, R.; PRADEEP, N.S.; VALSAMMA, R.K.; GEORGE, V. Caruophyllene-rich rhizome oil ofZingiber nimmonni from South India: Chemical characterization and antimicrobial activity. **Phytochem.**, v. 67, p. 2469-2473, 2006.

204. SÁDECKÁ J.; KOLEK E.; PEŤKA J.; KOVÁČ M. **Impact of gamma-irradiation on microbial decontamination and organoleptic quality of oregano (*Origanum vulgare* L.)**. In: Proceedings of Euro Food Chem XIII, Hamburg: p. 590-594, 2005.

205. SÁDECKÁ, J. Irradiation of Spices – a Review. **Czech J. Food Sci.**, v. 25, p. 231-242, 2007.

206. SAFAEI-GHOMI, J.; AHD, A.A. Antimicrobial and antifungal properties of the essential oil and methanol extracts of Eucalyptus largiflorens and Eucalyptus intertexta. **Pharmacog. Mag.**, v. 6(23), p. 172-175, 2010.

207. SAGDIÇ, O. Sensitivity of four pathogenic bacteria to Turkish thyme and oregano hydrosols. **Lebensm. Wiss Technol.**, v.36(5), p.467-73, 2003.

208. SAITO, M.L.; SCRAMIN, S. **Plantas aromáticas e seu uso na agricultura**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente. Série Documentos, n. 20, p.48, 2000.

209. SALLES, L.G. **Os alimentos funcionais no Brasil. Uma análise dos produtos registrados com alegações de propriedade funcional e/ou de saúde entre 1999 e 2013**. Florianópolis, SC, 2013.

210. SALUM, D.C. **Determinação de voláteis produzidos durante o processamento por radiação em ervas alimentícias e medicinais.** (2008) Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. São Paulo, 2008.

211. SALVADEGO, W.N.C. **Investigando os componentes presentes nos condimentos**. Portal Educacional do Estado do Paraná. Programa de Desenvolvimento Educacional. 2009. Disponível em: <http://www.diaadiaeducacao.pr.gov.br/portals/pde/arquivos/539-4.pdf>. Acesso em: 11 fev. 2014.

212. SANTIN, J.R.; LEMOS, M.; KLEIN-JÚNIOR, L.C.; MACHADO, I.D.; COSTA, P.; DE OLIVEIRA, A.P.; TILIA, C.; DE SOUZA, J.P.; DE SOUZA, J.P.B.; BASTOS, J.K.; DE ANDRADE, S.F. Gastroprotective activity of essential oil of the Syzygium aromaticum and its major component eugenol in different animal models. **Naunyn Schmiedebergs Arch. Pharmacol.**. v. 383, p. 149, 2011.

213. SANTORO, G.F.; CARDOSO, M.G.; GUIMARÃES, L.G.L.; MENDONÇA, L.Z.; SOARES, M.J. Trypanosoma cruzi: Activity of essential oils from Achillea millefolium L., Syzygium aromaticum L. and Ocimum basilicum L. on epimastigotes and trypomastigotes. **Exp. Parasitol.**, v. 116, p. 283, 2007.

214. SANTOS, A. F., VIZEU, D. M., DESTRO, M. T., FRANCO, B. D. G. M., LANDGRAF, M. Determinação da dose de radiação gama para reduzir a população de Salmonella spp em carne de frango. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 23(2), 2003.

215. SASAKI, Y.; OHTA, T.; IMANISHI, H.; WATANABE, M.; MATSUMOTO, K.; KATO, T.; SHIRASU, Y. Suppressing effects of vanillin, cinnamaldehyde, and anisaldehyde on chromosome aberrations induced by X-rays in mice. **Mut. Res. Letters.**, v. 243(4), p. 299-302, 1990.

216. SBAF. **O que são Alimentos Funcionais?** Disponível em: <http://www.sbaf.org.br/alimentos_funcionais.htm>. Acesso em: 22 Nov. 2013.

217. SCHIPER, L.P. **Segredos e virtudes das plantas medicinais**. Rio de Janeiro: Reader's Digest Brasil, 1999.

218. SCHUBERT, V.; MOSANDL, A. Chiral compounds of essential oils. VIII. Stereo differentiation of linalool using multidimensional gas chromatography. **Phytochem. Anal.**, v. 2, p. 171–174, 1991.

219. SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M. Transesterification of vegetable oils: a review. **J. Brazilian Chem. Soc.**, v. 9, p. 199-210, 1998.

220. SCHULTZ, H.P.; SCHULTZ, E.B.; SCHULTZ, T.P. Topological organic chemistry. 9. Graph theory and molecular topological indices of stereoisomeric organic compounds. **J. Chem. Inf. Comput. Sci.**, v.35, p. 864–870, 1995.

221. SENANAYAKE, U.M. **The nature, description and biosynthesis of volatile oils of Cinnamomum spp**. PhD thesis, University of New South Wales, Kensington, Australia. 1997.

222. SHELDON, R.A. **Chirotechnology – Industrial synthesis of optically active compounds**. Nova Iorque: Marcel Dekker Inc. p. 1-71, 1993.

223. SHIMIZU, M. Quantity estimation of some contaminants in commonly used medicinal plants. **Chem. Pharm. Bull.**, v. 38, p. 2283-2287, 1990.

224. SHOBANA, S.; AKHILENDER, N.K. Antioxidant activity of selected Indian spices. **Prostag. Leukotr. Ess.**, v. 62(2), p. 107–110, 2000.

225. SHUKRI, R.; MOHAMED, S.; MUSTAPHA, N.M. **Food Chem.**, v. 122, p. 1116, 2010.

226. SILVA, A.F.; BARBOSA, L.C.A.; SILVA, E.A.M.; CASALI, V.W.D.; NASCIMENTO, E.A. Composição química do óleo essencial de Hyptis suaveolens (L.) Poit. (Lamiaceae). **Revis. Bras. Plan. Medic.**, v. 6, p. 1-7. 2003.

227. SILVA, F.C. **Efeito *"in vitro"* e in vivo dos óleos essenciais de condimentos sobre fungos que ocorrem em pós-colheita em frutos de morango e mamão**. p. 85. 2008. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola) - Universidade Federal de Lavras, Lavras. 2008.

228. SILVA, M.R.; XIMENES, R.M.; COSTA, J.G.; KALYNE, A.M.L.; LOPES, A.A.; VIANA, G.S.B. Comparative anticonvulsant activities of the essential oils (EOs) from Cymbopogon winterianus Jowitt and Cymbopogon citratus (DC) Stapf. in mice. **Naunyn Schmiedebergs Arch. Pharmacol.**, v. 381, p. 415–426, 2010.

229. SILVA, M.A.; SOLIDÔNIO, E.G.; VICALVI, M.C.V.; SILVA, G.R.; SENA, K.X.R.F.; COLAÇO, W. Efeito da irradiação gama na redução da carga microbiana em Jerked Beef. **Scien. Plen.**, v. 9(8), p.1, 2013.

230. SIMÕES, C.M.O.; SPITZER, V. 1999. **Óleos voláteis**. In: SIMÕES CMO. et al. Farmacognosia: da planta ao medicamento. Porto Alegre: Ed. Universidade-UFRGS; Florianópolis: Ed. da UFSC. p. 387-415.

231. SIMONSEN, J.L. **The Terpenes**. Cambridge: Cambridge University Press, 2nd. ed. v. 2. p. 105-191, 1957.

232. SIQUI, A.C.; SAMPAIO, A.L.F.; SOUSA, M.C.; HENRIQUES, M.G.M.O.; RAMOS, M.F.S. Óleos essenciais – potencial anti-inflamatório. **Biotecnol. Ciência Desenvol.**, v. 16, p. 38-43, 2000.

233. SOFIA, S.H.; SUZUKI, K.M. Comunidades de abelhas Euglossina (Hymenoptera: Apidae) em fragmentos florestais no sul do Brasil. **Neotrop. Entomol.**, v. 33(6), p. 693, 2004.

234. SOLIMAN, K.M.; BADEAA, R.I. Effect of extracted from some medicinal plants on differen mycotoxigenic fungi, **Food Chem. Toxicol.**, v. 40, p. 1669-1675, 2003.

235. SOMMERS, C.H. 2-dodecylcyclobutanone does not induce mutations in the Escherichia colitryptophan reverse mutation assay. **J. Agric. Food Chem.**, v. 51, p. 6367-6370, 2003.

236. SOMMERS, C.H.; SCHIESTL, R.H. 2-Dodecylcyclobutanone does not induce mutations in the Salmonella mutagenicity test or intrachromosomal recombination in Saccharomyces cerevisiae. **J. Food Prot.**, v. 67, p, 1293-1298, 2004.

237. SOOTTITANTAWAT, A.; YOSHII, H.; FURUTA, T.; OHKAWARA M.; LINKO, P. Microencapsulation by spray drying: Influence of emulsion size on the retention of volatile compounds. **J. Food Sci.**, v. 68(7), p. 2256-2262, 2003.

238. SPRICIGO, C.B.; PINTO, L.T.; BOLZAN, A.; NOVAIS, A.F. Extraction of essencial oil and lipids from nutmeg by liquid carbon dioxide. **J. Supercrit. Fluids.**, v. 15, p. 253-259, 1999.

239. STANDEN, M.D.; CONNELLAN, P.A.; LEACH, D.N. Natural killer cell activity and lymphocyte activation: Investigating the effects of a selection of essential oils and components *"in vitro"*. **Int. J. Aromather.**, v. 16, p. 133-139, 2006.

240. STEVENSON, M.H.; CRONE, A.V.J.; HAMILTON, J.T.G. Irradiation detection. **Nature.**, v. 344, p. 202–203, 1990.

241. STEVENSON, M.H. Validation of the cyclobutanone protocol for detection of irradiated lipid containing foods by interlaboratory trials. In: **Detection Methods for In-adiated Foods - Cunrent Status**. Edited by: Cecil H. McMurray.; Eileen M. Stewart.; Richard Gray.; Jack Pearce. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1996.

242. SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Quím. Nova.**, v. 30(3), p. 667-676, 2007.

243. SUPERMERCADO MODERNO. **Ritmo de crescimento de alimentos funcionais acelera no Brasil**. 2011. Disponível em:<http://www2.sm.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=5&infoid=15218>. Acesso em: 22 Out. 2013.

244. SUSHEELA, U. Spices: Tools for alternative or complementary medicine. **Food Tech.**, v. 54(5), p. 61-65, 2000.

245. TAHUATA, L.; SALARI, I.P.A.; Di PRINZIO, R.; Di PRINZIO, M.A.R.R. **Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos**. 5ª revisão, IRD/CNEN, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

246. TAMBE, Y.; TSUJIUCHI, H.; HONDA, G.; IKESHIRO, Y.; TANAKA, S. Gastric cytoprotectio of the non-steroidal anti-inflamatory sesquiterpene, beta-caryophyllene. **Planta Méd.**, v. 5, p. 469-470, 1996.

247. TAPSELL, L.C.; HEMPHILL, I.; COBIAC, L.; PATCH, C.; SULLIVAN, D.R.; FENECH, M.F.; ROODENRYS, S.; KEOGH, J.B.; CLIFTON, P.M.; WILLIAMS, P.G.; FAZIO, V.A.; INGE, K.E. Health benefits of herbs and spices: the past, the present, the future. **Med. J. Australia.**, v. 185(4), 2006.

248. TEIXEIRA, G.F.; GARDA BUFFON, J.; BAISCH, A.L.M.; FURLONG, E.B. Conteúdo de miristicina em preparados de noz-moscada (Myristica fragans, Houtt). **Rev. Inst. Adolfo Lutz.**, v.67, 2008.

249. THAKUR, B.R.; SINGH, R.K. Food irradiation: Chemistry and applications. **Food Rev. Inter.**, v. 10, p. 437-473, 1994.

250. TISSERAND, R.; BALACS, T. (1995). **Essential Oil Safety: A Guide for Health Care Professionals**. 1ed. New York: Churchill Livingstone.

251. TOMAINO, A.; CIMINO, F.; ZIMBALATTI, V.A.A.; DE PASQCUALE, A.; SAIJA, A. Influence of heating on antioxidant activity a nd the chemical composition of some spice ssecnial oils. **Food Chem.**, v. 40, p. 1669-1675, 2002.

252. TSAO, R.; YU, Q. Nematicidal activity of monoterpenoid compounds against economically important nematodes in agriculture. **J. Ess. Oil Res.**, v. 12, p. 350-354, 2000.

253. UNLU, M.; ERGENE, E.; UNLU, G.V.; ZEYTINOGLU, H.S.; VURAL, N. Composition, antimicrobial activity and ”in vitro” cytotoxicity of essential oil from Cinnamomum zeylanicum Blume (Lauraceae). **Food Chem. Toxicol.**, v. 48(11), p. 3274-3280, 2010.

254. URBAIN, W. M. Food irradiation. Orlando. **Academ. Press.**, p. 351, 1986.

255. USDA - UNITED STATE DEPARTAMENT OF AGRICULTURE. **Agricultural Research Service. Nutrient Database for Standard Reference.** Disponível em: http://www.ars.usda.gov/Services/docs.htm?docid=8964. Acesso em: 10 Fev. 2010.

256. VAN REE, J.M. **Stereochemistry and Biological Activity of Drugs**. Burgen, A. S. V. Stereochemistry of Binding Agents: General Aspects; Backwell Co., Oxford, 1st. ed. p. 81, 1982.

257. VAN'T HOFF, J.H. La chimie dans l'espace. **Arch. Neerl. Sci. Exacts Nat.**, v. 9, p. 445-454, 1874.

258. VARIYAR, P.S.; BANDYOPADHYAY, C.; THOMAS, P. Effect of τ-irradiation on the volatile oil constituents of some Indian spices. Food Res. Internat. v. 31(2), p. 105–109, 1998.

259. VIDAL, L.V.O.; FURUYA, W.M.; GRACIANO, T.S.; SCHAMBER, C.R.; SILVA, L.C.R.; SANTOS, L.D.; SOUZA, S.R. Eugenol como anestésico para juvenis de matrinxã (Brycon cephalus). **Rev. Bras. Saúde Prod. An.**, v. 8(4), p. 335, 2007.

260. VILLAVICENCIO, A.L.C.H.; FANARO, G.B.; ARAÚJO, M.M.; AQUINO, S.; SILVA, P.V.; MANCINI-FILHO, J. Detection of Phakopsora pachyrhizi by polymerase chain reaction (PCR) and use of germination test and DNA comet assay after e-beam processing in soybean. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 76, p. 1878-1881, 2007.

261. VISENTAINER, J.V.; FRANCO, M.R.B. **Ácidos graxos em óleos e gorduras: Identificação e quantificação**. São Paulo: Varela, p. 120, 2006.

262. VIUDA, M.M.; RUIZ, N.Y.; FERNANDEZ, L.J; PÉREZ, A.J.A. Chemical composition of the essential oils obtained from some spices widely used in Mediterranean region. **Acta Chim. Slovenica.**, v. 54, p. 921-926, 2007.

263. WANG, Y.; YANG, X.W.; TAO, H.Y.; LIU, H.X. GC-MS analysis of essential oils from seeds of Myristica fragans in Chinese market. **Zhongguo Zhongyao. Zazhi.**, v. 29(4), p. 339-42, 2004.

264. WARDLAW, M.G. **Perspectives in nutrition**. 5.ed. Mc Graw Hill. St. Louis. v. 612, p. 266, 2002.

265. WEIL, A.T. **The use of nutmeg as a psychotropic agent**. Harvard Medical School. Massachusetts, 2006.

266. WIPKE, W.T.; DYOTT, T.M. Stereochemically unique naming algorithm. **Am. Chem. Soc.**, v. 96, p. 4834-4842,1974.

267. WISE, D.L. **Organic Chemicals from Biomass, Benjamin/Cumnings**. Menlo Park, California, 1983.

268. WOHLMUTH, H.; SMITH, M,K.; BROOKS, L.O.; MYERS, S.P.; LEACH, D. Essential oil composition of diploid and tetraploid clones of ginger (Zingiber officinaleRoscoe) grown in Australia. **J. Agric. Food. Chem,**, v.54(4), p.1414-9, 2006.

269. YUAN, Z.M.; WANG, J.; LV, J.; JIA, T.Z. Comparing analysis of components in volatile oils of nutmeg and prepared nutmeg by GC-MS. **Zhongguo Zhongyao. Zazhi.**, v. 31(9), p. 737-739, 2006.

270. ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleos vegetais. **Revis. Quím. Indus.**, v. 717, p. 17-26, 2001.