

**ESTUDO DE ESPECIARIAS IN NATURA, A GRANEL E INDUSTRIALIZADA  
USANDO A TÉCNICA DE ESPALHAMENTO COERENTE DE RAIOS X.**

Reinaldo Monteiro

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Nuclear, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Nuclear.

Orientador: Delson Braz

Rio de Janeiro  
Setembro de 2011

ESTUDO DE ESPECIARIAS IN NATURA, A GRANEL E INDUSTRIALIZADA  
USANDO A TÉCNICA DE ESPALHAMENTO COERENTE DE RAIOS X

Reinaldo Monteiro

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA NUCLEAR.

Examinada por:

---

Prof. Delson Braz, D.Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Regina Cely Rodrigues Barroso, D.Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Gabriela Ribeiro Pereira, D.Sc.

---

Prof<sup>o</sup>. Ademir Xavier da Silva, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL.

SETEMBRO DE 2011

Monteiro, Reinaldo

Estudo de Especiarias In Natura, a Granel e Industrializada Usando a Técnica de Espalhamento Coerente de Raios X/ Reinaldo Monteiro. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

XIV, 83 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Delson Braz

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Nuclear, 2011.

Referencias Bibliográficas: p. 70-76.

1. Especiarias. 2. Difração de Raios X. I. Braz, Delson. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Nuclear. III. Título.

*Dedico este trabalho especialmente aos  
meus amigos, companheiros,  
insubstituíveis queridos pais, Ana Júlia  
Boldrini e Raimundo Reinaldo Monteiro  
que de forma incomensurável vivem em  
função de dar tudo o que há de melhor  
com amor, carinho, uma excelente  
educação, formação e por acreditarem  
em mim. Minha singela e humilde  
retribuição de tudo que são, fizeram e  
fazem por mim.*

## AGRADECIMENTOS

*Agradeço a Deus, pela oportunidade de viver, me manter forte frente às dificuldades e por ser um abrigo seguro de amparo.*

*Ao meu orientador, Professor Delson Braz, pela oportunidade, ajuda, compreensão, incentivo e amizade ao longo do desenvolvimento deste trabalho.*

*A professora Regina Cely Barroso, pelas dicas, paciência e seu precioso tempo dispensado a mim, durante o período de elaboração, desenvolvimento e conclusão deste trabalho.*

*Aos meus pais, Ana e Raimundo, por contribuírem incessantemente para ser o que sou hoje. Jamais conseguirei retribuir tudo que fizeram e fazem por mim, mas pelo amor que sinto, sempre tentarei, mesmo que com humildes atitudes.*

*A Bianca (e família, incluindo o Daniel), que me acompanhou neste trabalho e me acompanha por mais de seis anos de relacionamento. Pela paciência, dedicação, amor e carinho ao longo de todos esses anos com vitórias e derrotas, mas sempre presente.*

*Um agradecimento especial aos meus tios: Sandra e Luiz, pela ajuda, carinho, compreensão, conversa, amizade e total apoio quando precisei morar em Campos dos Goitacazes no ano de 1998 e ao tio José, por ter me levado a UERJ pela primeira vez, assim que iniciei o curso de Física e também a tia Iza (e família) que enviou a pimenta do reino de vitória (ES).*

*Ao meu amigo Vagner pela força dada em diversos momentos ao longo da nossa grandiosa amizade que caminha para duas décadas.*

*Ao Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN) e aos amigos que nele tive a oportunidade de conviver (Valmir, Cristiano, João, dentre outros) e outros de conhecer (Leonardo, Sérgio, etc). Aos técnicos de instrumentação nuclear: Carlos e Sandro pela ajuda em diversos momentos com o equipamento de Difração de raios X e ao Osmar que sempre colaborou por diversas vezes que precisei ficar até altas horas na utilização do equipamento para realização das medidas.*

*A todos os funcionários (Em especial Liliane, Jô e Tânia) e os professores do PEN/COPPE/UFRJ.*

*Agradecer a todos que não foram citados, mas que contribuíram de forma direta ou indireta no processo de formação deste trabalho.*

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDO DE ESPECIARIAS IN NATURA, A GRANEL E INDUSTRIALIZADA  
USANDO A TÉCNICA DE ESPALHAMENTO COERENTE DE RAIOS X

Reinaldo Monteiro

Setembro/2011

Orientador: Delson Braz

Programa: Engenharia Nuclear

Produtos industriais estão se tornando cada vez mais sofisticados e complexos e a indústria deve responder às necessidades do mercado e da sociedade com produtos de alta qualidade em tempo hábil. As especiarias são geralmente derivadas de flores, frutos ou de origem de casca de plantas tropicais. O grande mistério e beleza das especiarias é a sua utilização e o poder de mistura e sua capacidade de mudar e melhorar os alimentos. Especiarias e condimentos têm um significado especial de várias formas na vida humana por causa de seus sabores específicos, paladares e aroma. Especiarias são frequentemente utilizados em suas formas secas, porque eles não estão sujeitos à disponibilidade sazonal, são mais fáceis de processamento, têm vida útil mais longa e ter custo mais baixo. Estas formas secas são mais frequentemente utilizadas em produtos transformados ou para uso no atacado. No presente estudo, os perfis LAXS de seis diferentes especiarias (*in natura*, a granel e industrializada): pimenta do reino (*Piper nigrum* L.), orégano (*Origanum vulgare*), alecrim (*Rosmarinus officinalis*), manjeriço (*Ocimum basilicum*), manjerona (*Origanum majorana*) e louro (*Laurus nobilis*) foram medido, a fim de estabelecer as assinaturas características dessas amostras. Os padrões assinatura características das especiarias estudadas. Os perfis LAXS das especiarias a granel apresentaram maiores variações na dispersão do que os perfis LAXS das especiarias industrializadas, quando comparados com os perfis das especiarias naturais.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

STUDY OF SPICES NATURAL, BULK AND INDUSTRIALIZED USING THE  
COHERENT SCATTERING OF X RAY TECHNIQUE

Reinaldo Monteiro

September/2011

Advisors: Delson Braz

Department: Nuclear Engineering

Industrial products are becoming more and more sophisticated and complex and industry must respond to the needs of market and society with high quality products in a timely manner. The spices are usually derived from flowers, fruits, or bark of tropical-origin plants. The great mystery and beauty of spices is their use, blending and ability to change and enhance the character of food. Spices and condiments have a special significance in various ways in human life because of its specific flavours, taste, and aroma. Spices are often used in their dried forms because they are not subject to seasonal availability, are easier to process, have longer shelf life and have lower cost. These dried forms are most frequently used for processed products or for wholesale usage. In the present study, LAXS profiles from six different spices (natural, bulk and industrialized): black pepper (*Piper nigrum* L.), oregano (*Origanum vulgare*), rosemary (*Rosmarinus officinalis*), basil (*Ocimum basilicum*), marjoram (*Origanum majorana*) and laurel (*Laurus nobilis*) are carefully measured in order to establish characteristics signatures. The LAXS patterns were obtained using a Shimadzu DRX 6000 diffractometer in reflection geometry. The LAXS patterns have been an excellent tool for establish characteristics signature of the spices studied. The LAXS pattern of the bulk spice showed greater variation in dispersal than the LAXS patterns of industrialized spices, when compared with the natural spices' patterns.

# Índice

<b>Capítulo I</b>	<b>01</b>
<b>I - Introdução</b>	<b>01</b>
<b>Capítulo II</b>	<b>08</b>
<b>II – Fundamentos Teóricos</b>	<b>08</b>
<b>II.1 – Celulose</b>	<b>08</b>
<b>II.2 – Raios X</b>	<b>12</b>
<b>II.3 – Tubos de raios X</b>	<b>12</b>
<b>II.4 – Espectro contínuo de raios X</b>	<b>13</b>
<b>II.5 – Espectro característico de raios X</b>	<b>14</b>
<b>II.6 – Difração de Raios X</b>	<b>16</b>
<b>II.6.1 – Cristais e suas estruturas</b>	<b>17</b>
<b>II.6.2 – Lei de Bragg</b>	<b>21</b>
<b>Capítulo III</b>	<b>24</b>
<b>III – Materiais e Métodos</b>	<b>24</b>
<b>III.1 – Preparação das amostras</b>	<b>24</b>
<b>III.2 – Difrátômetro de Raios X</b>	<b>26</b>
<b>III.3 – Testes realizados no equipamento</b>	<b>29</b>
<b>III.4 – Obtenção dos Perfis de Difração das amostras</b>	<b>32</b>
<b>Capítulo IV</b>	<b>34</b>
<b>IV – Apresentação e análise dos Resultados</b>	<b>34</b>



<b>IV.1 – Alecrim</b>	<b>34</b>
<b>IV.2 – Louro</b>	<b>38</b>
<b>IV.3 – Manjeriçã</b>	<b>42</b>
<b>IV.4 – Manjerona</b>	<b>46</b>
<b>IV.5 – Orégano</b>	<b>50</b>
<b>IV.6 – Pimenta do Reino</b>	<b>54</b>
<b>IV.7 – Sobreposição dos perfis de todas as folhas, caules, especiarias industrializadas e a granel Pimenta do Reino</b>	<b>59</b>
<b>IV.7.1 - Sobreposição dos perfis das folhas das especiarias</b>	<b>59</b>
<b>IV.7.2 - Sobreposição dos perfis dos caules das especiarias</b>	<b>60</b>
<b>IV.7.3 - Sobreposição dos perfis das especiarias industrializadas (empacotada)</b>	<b>64</b>
<b>IV.7.4 - Sobreposição dos perfis das especiarias a granel</b>	<b>65</b>
<b>Capítulo V</b>	<b>67</b>
<b>V – Considerações Finais</b>	<b>67</b>
<b>Capítulo VI</b>	<b>70</b>
<b>VI – Referências Bibliográficas</b>	<b>70</b>
<b>Anexo I</b>	<b>77</b>

# Índice de Figuras

Figura II.1 - Estrutura da celulose_____	09
Figura II.2 - Estrutura do arranjo de celulose, hemicelulose e lignina no interior dos vegetais_____	09
Figura II.3 – Estruturas propostas para a celulose_____	10
Figura II.4 – Representação de um tubo de raios X_____	13
Figura II.5 – Espectro contínuo de raios X_____	14
Figura II.6 – Linhas formadas (comprimentos de onda) ao ser preenchida uma vacância_____	15
Figura II.7 – Espectro de distribuição de energia de raios X com alvo de molibdênio_	15
Figura II.8 – Experimento de Laue _____	16
Figura II.9 – Padrão de difração em um cristal_____	17
Figura II.10 – Célula unitária e seus parâmetros de rede vista tridimensionalmente __	18
Figura II.11 – Célula unitária dos arranjos cristalinos representando as 14 redes Bravais_____	19
Figura II.12 – Lei de Bragg_____	22
Figura III.1 – Especiarias utilizadas_____	24
Figura III.2 – Recipientes com as especiarias_____	25
Figura III.3 – Difratorômetro XRD-6000 – Sistema de processamento de dados e unidade principal_____	26
Figura III.4 – Unidade principal do difratômetro XRD-6000_____	27
Figura III.5 – Ajuste do braço detector (ajuste $2\theta$ )_____	30
Figura III.6 – Ajuste do porta-amostra (alinhamento $\theta$ )_____	31
Figura III.7 – Perfil de difração do alumínio após calibração do equipamento_____	32
Figura III.8 – Porta – amostras_____	32
Figura IV.1. - Sobreposição dos cinco perfis do caule do alecrim _____	35
Figura IV.2 - Perfil de difração da média de cinco perfis normalizados da folha do alecrim _____	35
Figura IV.3 - Perfil de difração da média de cinco perfis normalizados do caule do alecrim _____	36
Figura IV.4 - Perfil de difração da média de cinco perfis normalizados do alecrim empacotado (industrializado) _____	36

Figura IV.5 - Perfil de difração da média de cinco perfis normalizados do alecrim a granel _____	37
Figura IV.6 - Sobreposição dos perfis de difração obtidos do alecrim e suas componentes _____	38
Figura IV.7 - Sobreposição dos cinco perfis do caule da especiaria louro _____	39
Figura IV.8 - Perfil de difração da média de cinco perfis normalizados da folha do louro _____	39
Figura IV.9 - Perfil de difração da média de cinco perfis normalizados do caule do louro _____	40
Figura IV.10 - Perfil de difração da média de cinco perfis normalizados do louro empacotado (industrializado) _____	40
Figura IV.11 - Perfil de difração da média de cinco perfis normalizados do louro a granel _____	41
Figura IV.12 - Sobreposição dos perfis de difração obtidos do louro e suas componentes _____	42
Figura IV.13 - Sobreposição dos cinco perfis do caule do manjericão _____	43
Figura IV.14 - Perfil de difração da média de cinco perfis normalizados da folha do manjericão _____	43
Figura IV.15 - Perfil de difração da média de cinco perfis normalizados do caule do manjericão _____	44
Figura IV.16 - Perfil de difração da média de cinco perfis normalizados do manjericão empacotado (industrializado) _____	45
Figura IV.17 - Perfil de difração da média de cinco perfis normalizados do manjericão a granel _____	45
Figura IV.18 - Sobreposição dos perfis de difração obtidos do manjericão e suas componentes _____	46
Figura IV.19 - Sobreposição dos cinco perfis do caule da manjerona _____	47
Figura IV.20 - Perfil de difração da média de cinco perfis normalizados da folha da manjerona _____	47
Figura IV.21 - Perfil de difração da média de cinco perfis normalizados do caule da manjerona _____	48
Figura IV.22 - Perfil de difração da média de cinco perfis normalizados da manjerona empacotada (industrializado) _____	48

Figura IV.23 - Perfil de difração da média de cinco perfis normalizados da manjerona a granel	49
Figura IV.24 - Sobreposição dos perfis de difração obtidos da manjerona e suas componentes	50
Figura IV.25 - Sobreposição dos cinco perfis do orégano a granel	51
Figura IV.26 - Perfil de difração da média de cinco perfis normalizados da folha do orégano	51
Figura IV.27 - Perfil de difração da média de cinco perfis normalizados do caule do orégano	52
Figura IV.28 - Perfil de difração da média de cinco perfis normalizados do orégano empacotado (industrializado)	53
Figura IV.29 - Perfil de difração da média de cinco perfis normalizados do orégano a granel	53
Figura IV.30 - Sobreposição dos perfis de difração obtidos do orégano e suas componentes	54
Figura IV.31 - Sobreposição dos cinco perfis da folha da pimenta do reino	55
Figura IV.32 - Perfil de difração da média de cinco perfis normalizados da folha da pimenta do reino	55
Figura IV.33 - Perfil de difração da média de cinco perfis normalizados do fruto da pimenta do reino	56
Figura IV.34 - Perfil de difração da média de cinco perfis normalizados do caule da pimenta do reino	57
Figura IV.35 - Perfil de difração da média de cinco perfis normalizados da pimenta do reino empacotada (industrializada)	57
Figura IV.36 - Perfil de difração da média de cinco perfis normalizados da pimenta do reino a granel	58
Figura IV.37 - Sobreposição dos perfis de difração obtidos da pimenta do reino e suas componentes	59
Figura IV.38 - Sobreposição dos perfis das folhas das especiarias	60
Figura IV.39 - Sobreposição dos perfis dos caules das especiarias	61
Figura IV.40 - Estrutura de uma fibra de vegetal referente à fibra de Eucalipto	62
Figura IV.41 - Perfil de difração da celulose microcristalina (CMC)	63
Figura IV.42 - Perfil de difração de uma amostra de papel	63
Figura IV.43 - Perfil de difração de uma amostra de algodão	64

Figura IV.44 - Sobreposição dos perfis das especiarias industrializadas  
(empacotadas)\_\_\_\_\_65

Figura IV.45 – Sobreposição dos perfis das especiarias a granel\_\_\_\_\_66

# Índice de Tabelas

Tabela II.1 – Sistemas cristalinos e os parâmetros de rede das células unitárias _____	11
Tabela II.2 – Sistemas cristalinos e suas respectivas equações para o cálculo das distâncias interplanares_____	18
Tabela II.3 – Contém nome e origem de algumas especiarias_____	20
Tabela III.1 – Parâmetros experimentais para o levantamento dos perfis de difração__	28
Tabela III.2 – Massas das especiarias (Em gramas)_____	33
Tabela IV.1 – Formas cristalinas da celulose_____	62
Tabela IV.2 – Picos importantes da especiaria alecrim_____	77
Tabela IV.3– Picos importantes da especiaria louro_____	78
Tabela IV.4 – Picos importantes da especiaria manjeriçã_____	79
Tabela IV.5 – Picos importantes da especiaria manjerona_____	80
Tabela IV.6 – Picos importantes da especiaria orégano_____	81
Tabela IV.7 – Picos importantes da especiaria pimenta do reino_____	82

# ***CAPÍTULO I***

## **Introdução**

Produtos industrializados se tornam cada vez mais comuns na mesa dos consumidores e ocupam uma parcela crescente no mercado de alimentos. Isso se dá por conta da praticidade de fazê-lo, já que basta abrir a embalagem e colocá-lo no forno ou microondas. Além dessa praticidade, eles possuem o prazo de validade maior que os produtos naturais, ou então chamados “*in natura*”. Para que ocorra essa extensão do prazo de válida, a indústria de alimentos faz uso dos chamados aditivos químicos. A FDA (FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, 2009) regulamenta dentre outras coisas, os aditivos químicos e que são classificados como substância não nutritivas adicionadas aos alimentos, geralmente em pequenas quantidades. No Brasil, de acordo com a legislação é definido como aditivo químico, a substância que é adicionada aos alimentos, com o intuito de conservar, intensificar ou modificar suas propriedades, desde que não prejudique o seu valor nutritivo (BRASIL, 1965).

As especiarias são de origem vegetal, sendo possível extraí-las do fruto, na flor, na semente, na raiz ou no córtex de uma planta. Possuem aroma acentuado e suas essências volatilizam-se facilmente (PETER, 2001). São utilizados nas práticas culinárias como condimento ou tempero, para conferir sabor e aroma, não tendo na maior parte delas, nenhum valor nutritivo (GERMANO, 1998). Além das aplicações na culinária, as especiarias também são utilizadas para outros fins medicinais, pois possuem propriedades antimicrobianas e antioxidantes (LEE *et al.*, 2003).

As especiarias possuem os respectivos fins desejados se forem obtidas de maneira adequada e coletadas no período certo de maturação, o que varia de especiaria para especiaria. Além desse fator determinante para manter as características naturais das especiarias, ocorre um procedimento pós-colheita para o tratamento das mesmas como: lavagem, descascamento, secagem, cura, etc., antes de chegarem aos consumidores como produto final. Esses cuidados no processo pós colheita reduzem o teor de umidade para valores entre 8 e 12%, com o objetivo de evitar alterações e manter a qualidade do produto durante o período em que fica armazenado (PRUTHI, 1980).

Voltando ao passado, as especiarias possuíam grande significância no cenário mundial, pois eram utilizadas como conservantes desde a pré-história para embalsamar

e enterrar mortos no antigo Egito. Também eram usadas para fins medicinais e, em locais de clima extremamente quente, onde a refrigeração era escassa, serviam para mascarar o sabor e odores de carnes em início de decomposição (BEDIN *et al.*, 1999; ALMEIDA, 2006).

Os alimentos, em especial as especiarias, sofrem diversos tipos de processamento até a chegada ao consumidor: aditivos agrotóxicos, conservantes, irradiação e etc., a fim de conservar, retardando a ação de agentes microbianos, diminuindo a brotação precoce, aumentando assim, o tempo de prateleira.

Quando se fala em conservantes, há uma idéia por parte dos consumidores de associarem isso à presença de produtos químicos nocivos à saúde contidos nos alimentos. Em parte é um pensamento natural, mas quando utilizados de maneira correta trazem benefícios à saúde, evitando doenças geradas por bactérias, leveduras, bolores e toxinas.

Outros exemplos de conservantes naturais herdados de tempos longínquos, utilizados nos tempos atuais, são: o próprio sal de cozinha (NaCl) que conserva o bacalhau, carne de porco e a carne de sol, por dias nos estabelecimentos comerciais. Esse processo de conservação se dá devido ao processo da bactéria ao entrar em meio com excesso de sal, morrer rapidamente por desidratação (osmose). O mesmo caso ocorre em meio muito doce (LOPES, 2007).

Os conservantes são aplicados em larga escala a nível mundial. Eles são necessários para que as variedades de alimentos disponíveis cheguem com segurança à mesa dos consumidores, pois retardam a ação de microorganismos e agem diminuindo a deterioração rápida dos alimentos, permitindo assim, que eles durem mais tempo sem que estraguem e com isso aumentando o tempo de prateleira. Dentre os conservantes utilizados, serão citados alguns: Ácidos orgânicos, nitritos, nitratos e os sulfitos (os três últimos em menor escala).

Os ácidos orgânicos são utilizados para inibir o crescimento de bactérias e fungos (BRUL & COOTE, 1999) e segundo BLOCHER & BUSTA (1985) relatam que esses ácidos impedem a germinação e o crescimento de esporos de bactérias. Os nitritos e nitratos têm uma ação efetiva antimicrobiana, pois sua utilização tem como objetivo inibir o crescimento e a formação de toxinas por *Clostridium botulinum* (LUCK & JAGER, 1997; EPLEY *et al.*, 2002). Os sulfitos são de uso mais efetivo contra bactérias do que quando aplicados em bolores e leveduras (LUCK & JAGER, 1997).



Nas últimas décadas, pesquisas (ANVISA, 2006) revelam o uso exacerbado de produtos agrotóxicos utilizados na agricultura e a conseqüente contaminação dos mesmos. Esses excessos podem contaminar os alimentos levando aos consumidores riscos à saúde. Preocupada com tal fato, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) implantou ações de controle e estruturação de um serviço para avaliar a qualidade dos alimentos em relação aos aditivos agrotóxicos. Em 2001, o Projeto de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) foi fundado, transformando-se num programa da ANVISA em 2003. Este programa é uma ação do Sistema Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS) coordenado pela ANVISA em conjunto com órgãos de Vigilância Sanitária de 25 Estados participantes e o Distrito Federal (ANVISA, 2006).

Para que o leitor tivesse uma idéia, dentro dos inúmeros aditivos químicos, foram descritos apenas, os conservantes. Outros aditivos alimentares são: Acidulantes, antioxidantes, aromatizantes, corantes, edulcorantes, estabilizantes, espessantes, umectantes, antiulectantes, espumíferos, antiespumíferos e clarificantes (BRASIL, 2001).

Com o passar dos tempos, técnicas diversas na conservação de alimentos foram utilizadas. Claro que isso, acompanhado da evolução do conhecimento científico. Das técnicas utilizadas, a mais recente delas, é o uso da irradiação.

No Brasil, as primeiras pesquisas com irradiação de alimentos aconteceram por volta da década de 50, pelo CENA (Centro de Energia Nuclear na Agricultura), em Piracicaba (SP) (ORNELLAS, 2006).

A legislação brasileira segue as recomendações internacionais sugeridas pela FAO (Food and Agriculture Organization), International Atomic Energy Agency (IAEA) e Codex Alimentarium, da Organização das Nações Unidas (ONU) (ORNELLAS *et al.*, 2006). Todas as normas para o emprego desta técnica estão descritas na resolução nº 21, segundo a qual, qualquer alimento pode ser irradiado desde que sejam observados os limites mínimos e máximos da dose aplicada, sendo que a dose mínima seja suficiente para alcançar a finalidade pretendida e a máxima, inferior àquela que comprometeria as propriedades funcionais e/ou atributos sensoriais do alimento (BRASIL, 2001; ORNELLAS *et al.*, 2006).

Está técnica hoje, é promissora no sentido de melhorar o processo de conservação de produtos alimentícios com uma redução significativa de doenças geradas por alimentos ingeridos contaminados por microorganismos (CAMPOS, 2003).

Segundo KUNSTADT *et al.* (1993), é crescente a quantidade de produtos processados por irradiação no âmbito mundial, sendo desde os anos 90 incluso diversos itens, como instrumentos médicos, frutas, vegetais, frutos do mar e especiarias.

De acordo com a EMBRARAD (Empresa Brasileira de Radiações) algumas propriedades empregadas pelo uso da irradiação podem ser citadas: redução e eliminação de microorganismos (fungos, bactérias e leveduras) e patógenos (*Salmonella*, *Listeria*, *E. coli* e *Campilobacter*); desinfestação de grão e cereais; aumento de vida útil ou shelf life; inibição de brotamento em bulbos e tubérculos; retardo na maturação de frutas e legumes.

Dentre as diversas técnicas citadas que foram e são utilizadas na preservação de alimentos, se faz necessário comentar sobre os processos que verificam e analisam se os alimentos estão dentro dos padrões aceitáveis pelas agências reguladoras após sofrerem algum tipo de tratamento. Nos parágrafos subseqüentes são descritos alguns métodos.

A cromatografia é uma técnica utilizada, dentre outras aplicações, para averiguação de alimentos com agrotóxicos. Esta técnica é um método físico químico de separação que se fundamenta na migração diferencial dos componentes de uma mistura devido a diferentes interações entre duas fases imiscíveis: uma estacionária (fixa) e outra móvel (COLLINS *et al.*, 1993).

A cromatografia pode ser utilizada para identificação de compostos, por comparação com padrões preexistente, para purificação de compostos, sendo possível separar as substâncias indesejáveis e também para separação dos componentes de uma mistura. Essa técnica pode ser subdividida dois tipos: cromatografia de coluna e planar. A primeira é referente à cromatografia líquida, gasosa e supercrítica e a outra no que diz respeito cromatografia centrífuga, em papel e camada delgada (COLLINS *et al.*, 1993).

Dentre as técnicas utilizadas, temos a termoluminescência (TL) que é uma importante técnica utilizada para detectar materiais irradiados, incluindo também alimentos, em particular: especiarias, ervas e frutas secas (BENEITEZ *et al.*, 2001; GÖKSU *et al.*, 2002).

Os alimentos de um modo geral não contêm em sua composição materiais termoluminescentes (TL) como, por exemplo, sílica, hepatita e outros cristais, porém ao longo do tempo em contato com o solo, eles contaminam-se com esses materiais. Ao serem expostos a radiação, absorvem certa quantidade de energia e com isso, alguns spins eletrônicos são levados a níveis excitados e permanecem lá até que são aquecidos

e retornam ao seu estado fundamental emitindo fótons de luz (RAFFI *et al.*, 2000; ALMEIDA, 2006).

Produtos alimentícios que são contaminados com restos de minerais, podem ser analisados pela técnica TL. A técnica é totalmente laboratorial desde que os minerais sejam separados do material orgânico possibilitando uma identificação precisa e fácil de minerais irradiados e não irradiados (SHARIFZADEF & SOHRABPOUR, 1993).

Outra técnica importante utilizada em larga escala há décadas e também presente neste trabalho é a difração de raios X. E para isso será feita uma retrospectiva, descrevendo um pouco da história, ou seja, como tudo começou. Após a descoberta dos raios X por Röntgen em 1895, houve uma corrida incessante em estudar tal tipo de radiação misteriosa. Em pleno século XXI, já se sabe a importância dos raios X, que além da sua utilização na área médica e industrial, é uma das ferramentas primordiais para obtenção de dados e conhecimento da estrutura que forma a matéria através do fenômeno de difração de raios X.

Somente a partir de 1912, com o estudo da difração de raios X em cristais por Max Von Laue foi possível descobrir a natureza dos raios X, sendo três anos mais tarde obtidos, pelos Braggs, as estruturas cristalinas do NaCl, do ZnS e do diamante. Esse fenômeno pode ser observado quando a radiação que incide sobre determinado material, possui comprimento de onda da ordem de grandeza das distâncias entre os planos que compõem o material. Os raios X possuem a capacidade de observarem o interior de materiais cristalinos, pois seus comprimentos de onda ( $\lambda$ ) são da ordem de Angstroms (Å) e as distâncias entre os planos são múltiplos dessa grandeza e com isso ocorre um efeito chamado de interferência construtiva, sendo possível observar tal fenômeno: Difração de raios X.

A difração de raios X (DRX) em materiais ditos cristalinos é uma ciência bem estabelecida em nosso século. Essa técnica permite que se conheça a estrutura microscópica do nosso mundo. Todo material cristalino tem a sua estrutura identificada pelo seu espectro de difração de raios X, na condição de Bragg, que dá uma caracterização única para cada cristal (GRANT *et al.*, 1993; CHAPMAN *et al.*, 1997; HARDING & SCHREIBER 1999 e CASTRO, 2006).

Esta técnica analítica não destrutiva é amplamente empregada em diversas áreas do conhecimento e é uma das mais importantes ferramentas de análise de estruturas e caracterização de materiais utilizada pela indústria e por grupos de pesquisa em todo o mundo. Para complementar as análises de caracterização de materiais, a DRX vem

sendo empregada juntamente com outras técnicas, como a fluorescência de raios X, a espectroscopia, a radiografia e a tomografia computadorizada (CIVAN, 2000).

AMORIM (2007), em sua tese de doutorado, observou através da técnica de difração de raios X que este método permite a quantificação eficiente de inchamento dos argilominerais.

KOSANETZKY *et al.* (1987) iniciaram a caracterização de tecidos biológicos, medindo a distribuição de espalhamento para diferentes espécies de tecidos de porco usando a linha  $K\alpha$  do cobalto ( $E = 6,395$  keV) para uma faixa de ângulos de espalhamento. De acordo com os dados obtidos, a gordura tem uma distribuição de espalhamento diferente da maioria dos outros tecidos, tendo um grau de ordenação elevado.

EVANS *et al.* (1991), fizeram comparações entre as formas da distribuição de espalhamento para 19 amostras de tecidos saudáveis e doentes da mama humana usando um espectro de raios X com energia média de 46 keV e largura a meia altura (FWHM) de 18 keV. Eles classificaram os espectros resultantes espalhados e concluíram que o tecido adiposo é claramente distinguido de todos os outros.

KIDANE *et al.* (1999) utilizaram a técnica de difração de raios X por energia dispersiva (EDXRD) colhendo medidas de espalhamento coerente de tecido mamário humano, normal e neoplásico, e avaliaram a possibilidade de aplicação clínica. Na experiência utilizou-se um tubo de raios X com ânodo de tungstênio com parâmetros de 80 kV e 10 mA. Os tecidos mamários saudáveis e neoplásicos foram classificados histologicamente. De acordo com os resultados, as assinaturas de espalhamento de tecido em combinação com a técnica de transmissão convencional aumentam o contraste na imagem obtida em mamografia.

DESOUKY *et al.* (2002) aplicaram satisfatoriamente a técnica LAXS na avaliação de especiarias irradiadas. Os resultados analisados mostram que para doses entre 10 e 30 kGy não houve desvios detectáveis em relação as amostras de controle (não irradiada), com exceção para doses de 40 kGy, o que está de acordo com as recomendações da FDA (Food and Drug Administration) que define dose máxima de 30 kGy para especiarias irradiadas. De acordo com DESOUKY, a técnica difração de raios X é útil na detecção de especiarias irradiadas com doses acima do limite máximo permitido, pois esse excesso pode induzir a danos a nível molecular.

Neste trabalho são levantados os perfis de difração de especiarias vendidas a granel, industrializadas e comparadas com as especiarias *in natura*. Foi feita a

comparação entre os perfis obtidos com o propósito de saber se o que é vendido é o mesmo que o colhido no campo. É válido ressaltar que esta pesquisa contribui para uma caracterização das especiarias como amostras de controle. Ou seja, para avaliar os efeitos dos processos que as especiarias sofrem, é preciso conhecer as características das amostras de controle. Isso faz com que qualquer que seja a modificação estrutural nas moléculas que compõem as especiarias por uso de qualquer produto adicionado a elas, seja identificado pela técnica difração de raios X.

No *capítulo II* os aspectos teóricos abordados neste trabalho são apresentados. No *capítulo III*, os materiais e a metodologia experimental serão apresentados. No *capítulo IV*, apresentam-se os resultados e a análise dos mesmos e por fim, no *capítulo V*, com os resultados analisados são feitas as considerações finais, com sugestões de trabalhos futuros.

## *CAPÍTULO II*

### **Fundamentos Teóricos**

Neste capítulo serão abordados alguns conceitos sobre a celulose presente nas paredes celulares dos vegetais e a técnica utilizada neste trabalho para obtenção de dados: difração de raios X.

#### **II.1 – Celulose**

Celulose é o componente orgânico mais comum na natureza, constituindo cerca de 40 a 50% de quase todas as plantas e o composto mais abundante na terra com produção anual em torno de 50 bilhões de toneladas. (ARAÚJO *et al.*, 2008). A estrutura das paredes celulares dos vegetais se dividem basicamente em três principais componentes macromoleculares: Celulose, hemiceluloses (polioses) e lignina.

Celulose é um polissacarídeo com estrutura linear com fórmula empírica  $(C_6H_{10}O_5)_n$  que possui peso molecular elevado sendo constituído de um monossacarídeo  $\beta$ -D-glucose, cujo peso molecular é 162 (ARAÚJO *et al.*, 2008), que se ligam através dos carbonos 1 – 4, possuindo uma estrutura organizada parcialmente cristalina, sendo a principal componente da parede celular dos vegetais (MILLER, 1999).

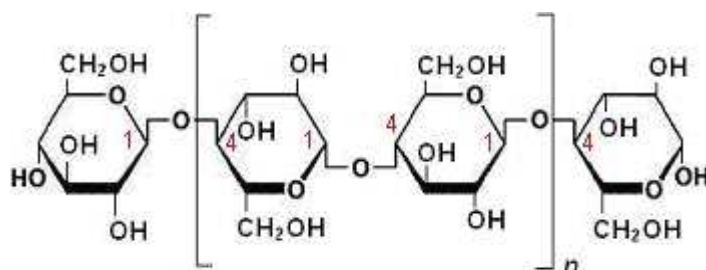
Esta unidade repetitiva também conhecida como celubiose, contém em sua estrutura seis grupos hidroxila que estabelece interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular (SILVA *et al.*, 2009). Devido a essas ligações de hidrogênio, existe uma forte tendência de a celulose formar cristais que a tornam completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (RAZERA, 2006).

As hemiceluloses (ou polioses) estão associadas à celulose, sendo formadas por cinco açúcares neutros: as hexoses (glucoses, manose e galactose) e as pentoses (xilose e arabinose). Quando comparadas com a celulose, possuem cadeias mais curtas, sendo possível existirem ramificações em alguns casos (MILLER, 1999).

A lignina possui uma estrutura macromolecular totalmente distinta dos polissacarídeos, pois são formadas por um sistema de compostos aromáticos (fenólicos). É polímero amorfo que durante o desenvolvimento das células, atua como uma

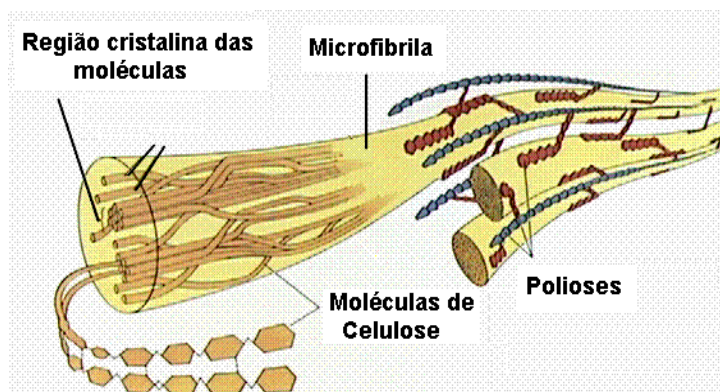
estrutura, que na parede celular, dá rigidez e fortalece as fibras de celulose (MILLER, 1999).

O grau de cristalinidade da celulose é variável de acordo com a origem e o processamento da mesma. A celulose contida no algodão, por exemplo, possui cadeias mais ordenadas, tendo uma cristalinidade em torno de 70%, enquanto a celulose presente em árvores possui um índice de cristalinidade em torno de 40% (ARAÚJO *et al.*, 2008). A *figura II.1* representa a estrutura da celulose.



*Figura II.1 – Estrutura da celulose (WATOWSKI, 2009).*

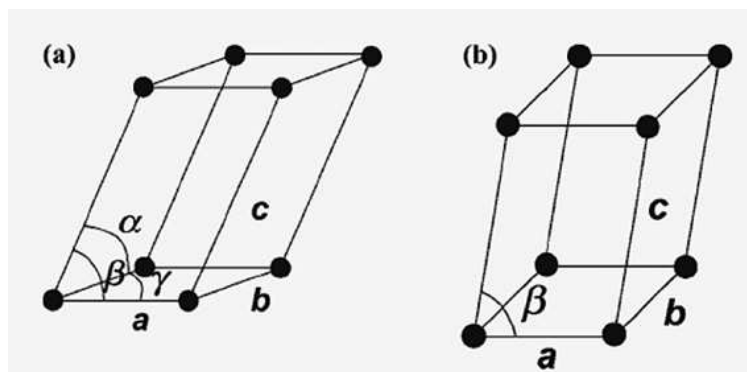
A *figura II.2* exemplifica como é o arranjo da celulose, hemicelulose e lignina no interior das paredes celulares dos vegetais.



*Figura II.2 – Estrutura do arranjo da celulose, hemicelulose e lignina no interior dos vegetais (KLOCK *et al.*, 2005).*

ATALLA e VANDERHART (1984), citados por KLEMM *et al.* (2002) e SAMIR *et al.* (2005), utilizaram espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de alta resolução, mostraram que a celulose nativa consiste em duas diferentes estruturas cristalinas, uma monoclínica (Celulose do tipo I<sub>β</sub>) e outra triclínica (Celulose do tipo

$I_\alpha$ ). A *figura II.3* mostra as estruturas para a celulose nativa, indicando a existência de diferentes arranjos cristalográficos na matriz, sendo para a estrutura triclínica ( $I_\alpha$ ), tem-se :  $a \neq b \neq c$ , com  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \pi/2$  e para a estrutura monoclínica ( $I_\beta$ ):  $a \neq b \neq c$ , com  $\alpha = \beta = \pi/2 \neq \gamma$  (SILVA e D'ALMEIRA, 2009).



*Figura II.3 – Estruturas propostas para a celulose: (a) Triclínica ( $I_\alpha$ ) e (b) monoclínica ( $I_\beta$ ) (SILVA e D'ALMEIRA, 2009).*

Dependendo o tipo de tratamento que a celulose nativa é submetida (químico ou térmico) há diferentes alterações nas dimensões da célula unitária e como consequência disso, a estrutura cristalina também se modifica, resultando em distintos polimorfos da celulose (SILVA e D'ALMEIRA, 2009).

Levando em conta que os condimentos são de origem vegetal e possuem em sua composição celulose, as especiarias utilizadas neste trabalho são: *alecrim* (*Rosmarinus officinalis*), *louro* (*Laurus nobilis*), *manjericão* (*Ocimum basilicum*), *manjerona* (*Origanum majorana*), *orégano* (*Origanum vulgares*) e *pimenta do reino* (*Piper Nigrum L.*). A *tabela II.1* abaixo contém o nome e a origem de algumas especiarias:



Tabela II.1 – Nome e origem de algumas especiarias. (Almeida, 2006).

Classificação	Nome científico	Parte da planta utilizada	Principais países produtores
<b>Especiarias fortes</b>			
<i>Pimenta</i>	<i>Piper nigrum</i>	<i>Fruto</i>	<i>Índia, Indonésia, Malásia, Madagascar, Sri Lanka e Brasil</i>
<i>Páprica</i>	<i>Capsicum annuum</i>	<i>Fruto</i>	<i>Índia, América do Sul e México</i>
<i>Cravo</i>	<i>Eugenia caryophyllata</i>	<i>Flor</i>	<i>Indonésia, Madagascar e Sri Lanka</i>
<i>Gengibre</i>	<i>Zingiber officinale</i>	<i>Rizoma</i>	<i>Índia e Jamaica</i>
<b>Frutos e sementes aromáticos</b>			
<i>Noz Moscada</i>	<i>Myristica fragans</i>	<i>Semente</i>	<i>Indonésia e Sri Lanka</i>
<i>Cardamomo</i>	<i>Elletaria cardamomum</i>	<i>Semente</i>	<i>Índia e Sri Lanka</i>
<i>Baunilha</i>	<i>Vanilla planifolia</i>	<i>Fruto</i>	<i>Indonésia, Madagascar e México</i>
<i>Coentro</i>	<i>Coriandrum sativum</i>	<i>Fruto</i>	<i>Índia</i>
<i>Cominho</i>	<i>Cuminum</i>	<i>Fruto</i>	<i>Índia, Indonésia e México</i>
<b>Cascas aromáticas</b>			
<i>Canela</i>	<i>Cinnamomum zeylanicum</i>	<i>Casca</i>	<i>Sri Lanka, Madagascar e Brasil</i>
<i>Canela da China</i>	<i>Cinnamomum cassia</i>	<i>Casca</i>	<i>China e Indonésia</i>
<b>Especiarias Corantes</b>			
<i>Páprica</i>	<i>Capsicum annum</i>	<i>Fruto</i>	<i>Índia, América do Sul e México</i>
<i>Açafrão</i>	<i>Crocus sativus</i>	<i>Rizoma</i>	<i>Índia, Sri Lanka e Jamaica</i>
<b>Folhas</b>			
<i>Manjeriçã</i>	<i>Ocimum basilicum L.</i>	<i>Folha</i>	<i>Índia</i>
<i>Manjerona</i>	<i>Origanum majorana L.</i>	<i>Folha</i>	<i>Turquia</i>
<i>Alecrim</i>	<i>Rosmarinus officinalis L.</i>	<i>Folha</i>	<i>Região Mediterrânea</i>
<i>Orégano</i>	<i>Origanum Vulgare</i>	<i>Folha</i>	<i>Europa, Ásia e África</i>
<i>Louro</i>	<i>Laurus nobilis L.</i>	<i>Folha</i>	<i>Ásia</i>

## II.2 - Raios X

Os raios X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen através de experimentos com os tubos catódicos que foram utilizados exaustivamente até fins do século XIX. Esse equipamento consistia em um tubo de vidro, ligado a uma bomba de vácuo, onde se aplicava uma diferença de potencial entre os extremos do tubo, gerando uma corrente no interior do mesmo (BLEICHER e SASAKI, 2000).

Desde então, Röntgen, passou a estudar exaustivamente a radiação que foi chamada de raios X por serem de natureza desconhecida, descobrindo algumas propriedades importantes: como a propagação em linha reta (formação de sombras bem delimitadas), alta capacidade de penetração, indiferença a campos magnéticos e a capacidade de impressionar chapas fotográficas. Dentre as descobertas, uma se destacou: a radiografia, sendo utilizada na medicina, e mais tarde, na área industrial. A repercussão do seu feito lhe rendeu o prêmio Nobel de Física em 1901 (BLEICHER e SASAKI, 2000).

Após anos de estudos sobre os raios X, somente em 1912 foi estabelecida a natureza exata desse tipo de radiação, com o estudo da difração de raios X em cristais por Von Laue (CULLITY, 2001). Esta técnica permite investigar a estrutura de materiais sólidos, podendo determiná-la quanto à organização dos átomos em materiais cristalinos.

## II.3) Tubos de raios X

Os raios X são produzidos quando elétrons em alta velocidade, ou seja, com elevada energia cinética, colidem com a matéria podendo remover, devido ao choque, um elétron da estrutura do átomo, gerando naquela camada, uma vacância, ficando esta ionizada. Um elétron de uma camada mais externa ao ocupar esta vacância libera uma quantidade de energia bem definida na forma de raios X característicos ( $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ , radiação branca, etc.) (BLEICHER e SASAKI, 2000).

A *figura II.4* é uma representação de um tubo de raios X, onde são produzidos artificialmente. Esse tubo possui um filamento metálico e uma placa metálica chamada de ânodo ou alvo, que pode ser formada por diversos elementos químicos. Os elementos

mais comuns utilizados como alvo (ou ânodo) nos tubos de raios X são: Cobre (Cu), Molibdênio (Mo), Cromo (Cr), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Ferro (Fe) e Tungstênio (W). O filamento ao ser percorrido por uma corrente elétrica se aquece e emite elétrons que vão em direção ao alvo (ânodo). Uma voltagem elevada (da ordem de milhares de volts) é aplicada entre o filamento e o alvo, sendo esta diferença de potencial, responsável pela velocidade com que os elétrons chegam ao ânodo. Os átomos do alvo metálico atuam como centros espalhadores, que instantaneamente, absorvem a energia dos elétrons e emitem em seguida essa energia como raios X espalhando-se em todas as direções. Os raios X produzidos pelo ânodo (alvo) são direcionados através de uma janela que poder ser constituída de vidro ou berílio metálico (Bleicher e Sasaki, 2000).

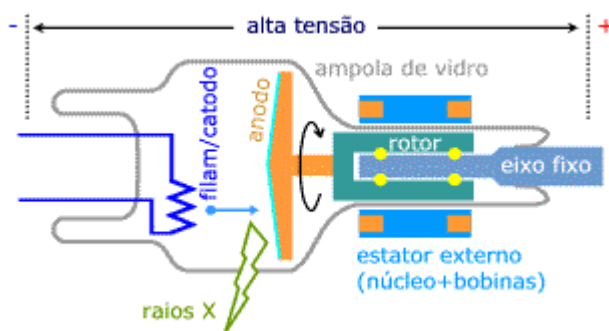


Figura II.4 – Representação de um tubo de raios X.

#### II.4 – Espectro contínuo de raios X

Quando um elétron com elevada energia cinética interage com um forte campo elétrico originado por um núcleo de um átomo com elevado número atômico, ele sofre um determinado desvio. Ao ser desviado, ele sofre uma desaceleração devido à interação, ocorrendo uma mudança na energia desse elétron. Essa diferença entre a energia inicial e a energia final surgirá ondas eletromagnéticas, denominadas de raios X com frequência ( $\nu$ ) bem definida chamada de radiação de frenamento ou *bremstrahlung*, que segue a seguinte relação:

$$\Delta E = h\nu \quad \text{II.1}$$

Onde  $h$  é constate de Planck. (CULLITY, 2001).

O elétron percorre um determinado caminho ao penetrar no material, ocorrendo decréscimos sucessivos de energia, originando fótons com comprimentos de ondas bem definidos. Com isso, o espectro referente à distribuição de energia gerada pela radiação de frenamento é contínua devido às sucessivas perdas energéticas. A energia dos raios X de frenamento depende essencialmente da energia da partícula que incide sobre o alvo metálico podendo variar de zero até um valor máximo (CULLITY, 2001).

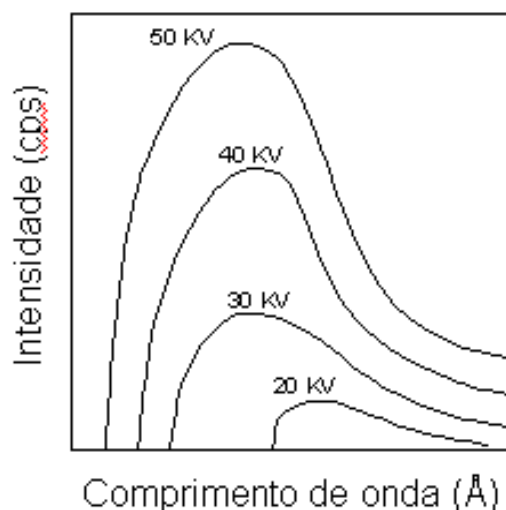


Figura II.5 – Espectro contínuo de raios X (Nelson, 2010).

## II.5 – Espectro de raios X característico

Na produção de raios X também são produzidos os raios X característicos que são provenientes do alvo metálico no qual a radiação está interagindo. Quando elétrons em alta velocidade colidem com a matéria podem remover, devido ao choque, um elétron da estrutura do átomo, gerando naquela camada uma vacância, ficando esta ionizada. A *figura II.6* mostra algumas linhas (comprimentos de onda) referente à transições decorrentes entre as camadas eletrônicas ao preencher uma determinada vacância.

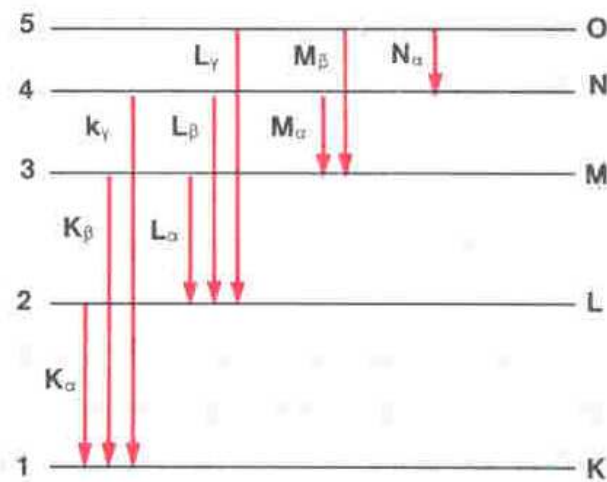


Figura II.6 – Linhas formadas (comprimentos de onda) ao ser preenchida uma vacância (USP - Instituto de Física, 2004).

Esses raios X recebem esse nome de característico devido aos fótons emitidos serem monoenergéticos revelando particularidades da estrutura do elemento químico que compõe o material. Sendo os fótons monoenergéticos, picos de máximos em determinados comprimentos de onda ficam superpostos ao espectro contínuo, formando o espectro característico. Esses comprimentos de onda específicos são característicos do material que compõe o alvo e mesmo sendo possível alterar a voltagem e a corrente do feixe incidente, esses comprimentos de onda não se alteram (CULLITY, 2001).

A figura II.7 representa o espectro de raios X com alvo de molibdênio com o espectro contínuo e seu espectro de raios X característico.

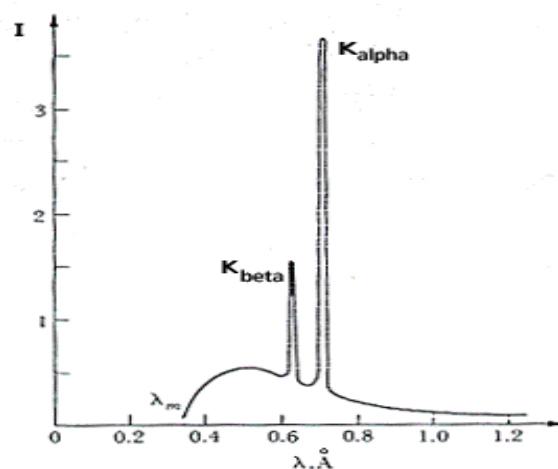


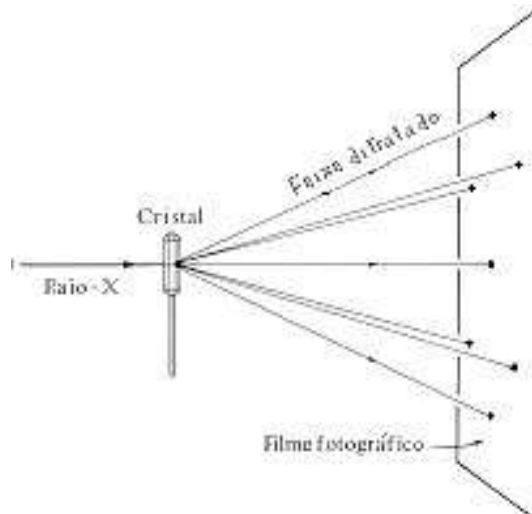
Figura II.7 – Espectro de distribuição de energia de raios X com alvo de molibdênio (USP - Instituto de Física, 2004).

## II.6 – Difração de Raios X

O fundamento básico sobre a Física dos raios X, dos cristais e suas estruturas assim como a Lei de Bragg, serve como preâmbulo para o entendimento do fenômeno de difração de raios X.

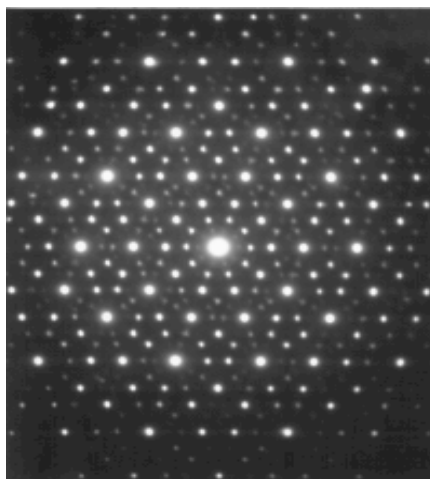
O estudo da difração de raios X se iniciou por volta 1912, assim que Max Von Laue se tornou professor da Universidade de Zúrick, onde iniciou seu trabalho para medição do comprimento de onda dos raios-X. As primeiras experiências foram feitas por dois alunos de Laue, Paul Knipping e Walter Friedrich. Laue formulou a teoria de difração de raios X para cristais baseado nos seus conhecimentos sobre difração da luz por grades de uma e duas dimensões, nos experimentos de Roentgen e no modelo teórico de P.P. Edwald para cristais. Com esse feito, Laue ganhou o premio Nobel de Física em 1912 (MOHAN K.K; FOGLER H.S., 1997).

Por volta de 1914, Laue montou um aparato experimental, onde um monocristal foi colocado em frente a um feixe de raios X e como anteparo havia uma chapa fotográfica. A *figura II.8* mostra um exemplo desse aparato experimental.



*Figura II.8 – Experimento de Laue (CULLITY, 2001).*

LAUE ao verificar a chapa fotográfica, observou que se formava um padrão de difração, onde havia um conjunto de pontos luminosos ao redor de um feixe central, como mostrado na *figura II.9* (MOHAN K.K; FOGLER H.S., 1997).



*Figura II.9 – Padrão de difração em um cristal (CULLITY, 2001).*

Em 1915, os Bragg receberam o prêmio Nobel de Física por terem determinado as estruturas cristalinas do NaCl, do ZnS e também do diamante. William Lawrence Bragg e seu pai, Willam Henry Bragg, desenvolveram uma equação que aplicada em nível atômico mostra os ângulos onde se encontram os picos máximos de intensidade de difração. Esses máximos ocorrem por conta da superposição de ondas gerando interferência construtiva, sendo esse fenômeno primordial para que ocorra a difração de raios X (BLEICHER e SASAKI, 2000).

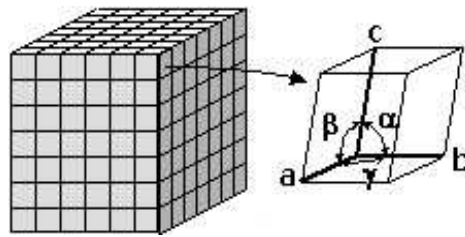
A técnica de difração de raios X é utilizada para estudar a estrutura de substâncias cristalinas, distâncias interatômicas e inter-moleculares, pois os picos de difração são característicos para cada tipo de material.

### **II.6.1 – Cristais e suas estruturas**

Para um melhor entendimento do fenômeno de difração de raios X se torna necessário conhecer a geometria e a estrutura dos cristais, assim como sua classificação. É válido ressaltar que os materiais sólidos podem ser classificados em cristalinos ou amorfos. Uma definição simples de uma composição de átomos cristalinos é uma estrutura no espaço (arranjos) de átomos ou moléculas que se organizam de maneira padronizada e se repetem de forma periódica em três dimensões (CULLITY, 2001). Os sólidos amorfos não apresentam uma ordenação em sua estrutura ao longo das moléculas ou átomos que compõem o material (AZÁROF, 1968).

Um cristal é formado por pequenas estruturas chamadas de células unitárias que arranjas de forma periódica e tridimensional formam a rede cristalina. A célula

unitária tem um papel fundamental, pois constitui uma estrutura matriz que quando vista de qualquer ângulo sua aparência continua da mesma forma. A forma e o tamanho da célula unitária podem ser definidos por três vetores  $a$ ,  $b$  e  $c$ , sendo originados em um dos vértices da célula, e são designados de eixos cristalográficos da célula. A *figura II.10* representa a célula unitária e os parâmetros de rede. Esses parâmetros caracterizam a célula pelos comprimentos dos vetores  $a$ ,  $b$  e  $c$  e os ângulos entre eles ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) (KITTEL, 2005).



*Figura II.10 – Célula unitária e seus parâmetros de rede vista tridimensionalmente (CULLITY, 2001).*

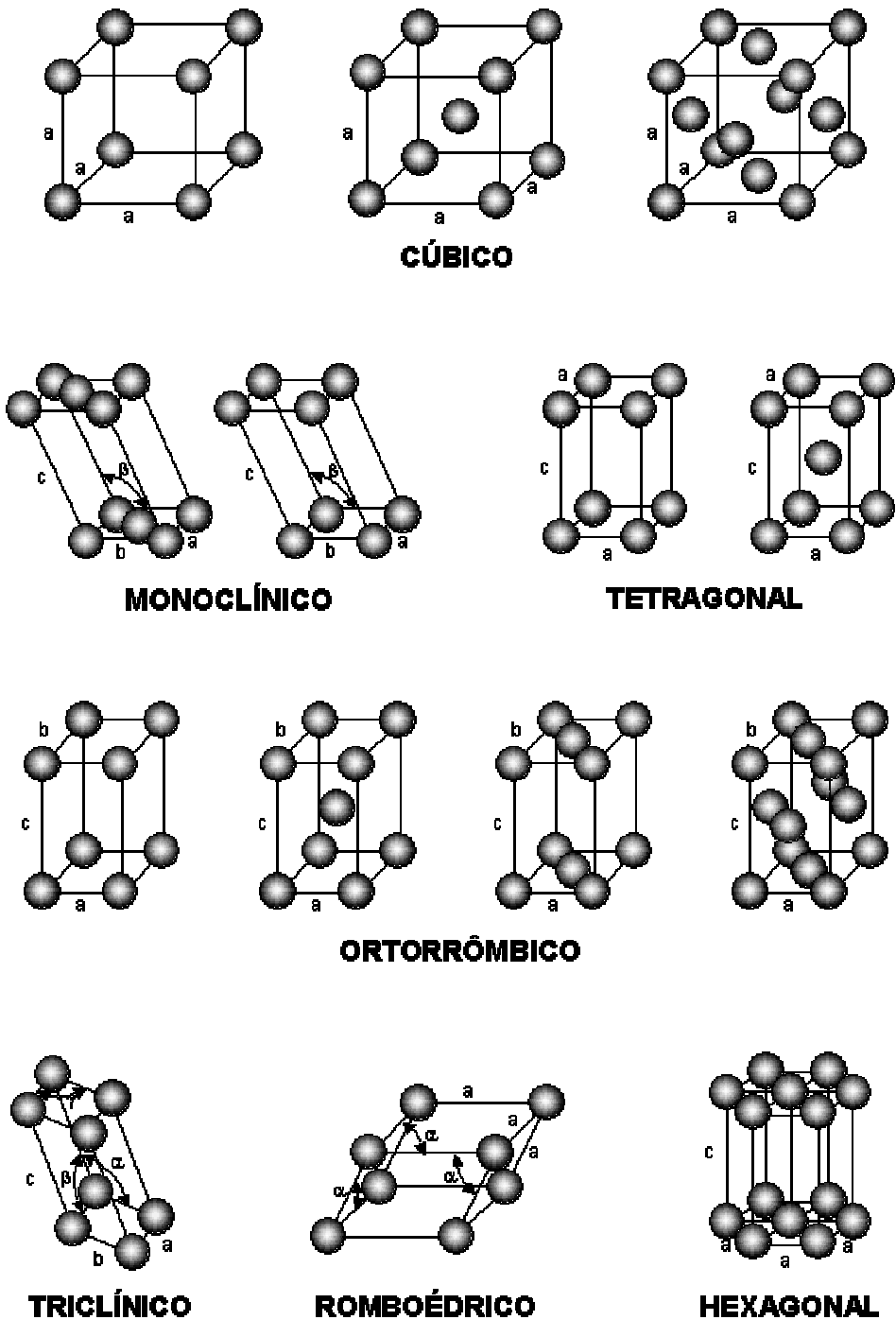
São sete os tipos de simetria da célula unitária, sendo diferenciadas umas das outras, pela relação entre seus parâmetros de rede. A *tabela II.2* a seguir mostra tais sistemas cristalinos e os respectivos parâmetros de rede das células unitárias.

Tabela II.2 – Sistemas cristalinos e os parâmetros de rede das células unitárias (CULLITY, 2001).

SISTEMA CRISTALINO	PARÂMETROS DE REDE
<u>Cúbico</u>	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<u>Tetragonal</u>	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<u>Ortorrômico</u>	$a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<u>Hexagonal</u>	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
<u>Romboédrico</u>	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
<u>Monoclínico</u>	$a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
<u>Triclínico</u>	$a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



Em 1848, o cristalógrafo francês A. Bravais, com base nesses sete sistemas apresentados na *tabela II.2*, demonstrou matematicamente que só existem 14 redes cristalinas. Na *figura II.11* pode-se observar as possíveis redes bravais.



*Figura II.11 – Célula unitária dos arranjos cristalinos representando as 14 redes Bravais.*

A simplificação para representação de planos cristalinos é feita através do espaço recíproco. Cada conjunto de planos é feita através de três índices,  $h$ ,  $k$  e  $l$ , denominados índices de Miller. Esses índices correspondem ao inverso do valor em que o plano corta os eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$  (GUINIER, 1963; AZÁROFF, 1968; CULLITY, 2001).

Os índices de Miller de um determinado plano arbitrário são obtidos através de coordenadas fracionárias:  $u$ ,  $v$  e  $w$ , dos pontos em que o plano intercepta os eixos cristalográficos, sendo possível tomar o recíproco desses valores:

$$(h\ k\ l) = (1/u\ 1/v\ 1/w) \quad \text{II.1}$$

A representação de planos cristalográficos através dos índices de Miller se torna prática por não fazer uso de expressões geométricas e utilizam apenas três números, para representação dos planos cristalinos. Existe uma distância entre os conjuntos de planos que compõem cristal que é denominada de distância interplanar, sendo função dos índices de Miller ( $h$ ,  $k$  e  $l$ ) e dos parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). Essa relação é dependente do sistema cristalino (GUINIER, 1963; AZÁROFF, 1968; CULLITY, 2001). A *tabela II.3* possui alguns exemplos desses sistemas.

Tabela II.3 – Sistemas cristalinos e suas respectivas equações para o cálculo das distâncias interplanares (CULLITY, 2001).

SISTEMA	DISTÂNCIA INTERPLANAR
Cúbico	$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$
Tetragonal	$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2(a^2/c^2)}}$
Ortorrômico	$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal	$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
Monoclínico	$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$

## II.6.2 – Lei de Bragg

O fenômeno de difração de raios X é consequência do espalhamento que ocorre quando a radiação interage com a matéria, podendo ser analisado em diferentes níveis. O espalhamento mais básico ocorre na interação dos raios X com um elétron. Esse espalhamento pode ser coerente ou incoerente e será explicado nos parágrafos subsequentes (BULL *et al.*, 1997).

Um feixe de raios X monocromático ao incidir num cristal, sob ângulos distintos e, provocando espalhamento, o feixe difratado é captado por um detector de raios X que fica posicionado de forma adequada, sendo possível obter um gráfico chamado de difratograma ou perfil de difração.

Esse gráfico (perfil de difração) está relacionado à intensidade da radiação medida pelo detector e o ângulo de espalhamento  $2\theta$ , sendo esse, o ângulo entre o feixe incidente e o feixe espalhado. O levantamento de um determinado perfil de difração é único para cada tipo de cristal, sendo muitas vezes designado como uma assinatura de determinados materiais. Quando se tem uma mistura, o perfil de difração é a soma dos perfis das partes constituintes.

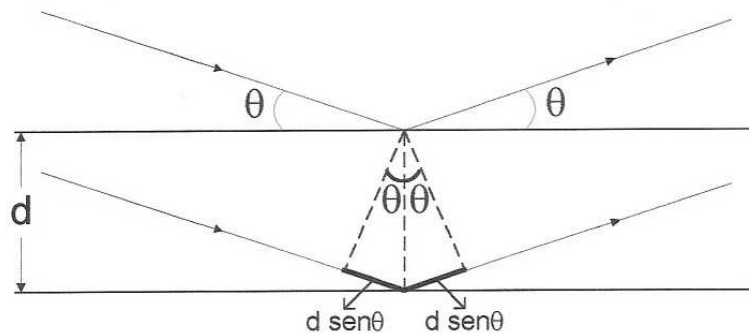
Levando em conta essas características citadas da difração de raios X é possível aplicá-la na identificação de minérios, ligas metálicas, fármacos, produtos de corrosão, produtos de desgaste de peças, poeiras industriais, pigmentos, tecidos biológicos, especiarias, etc (AMORIM, 2006). A aplicação desse método não altera a estrutura molecular do material ou composição que se pretende estudar (exceto quando há interação com células reprodutivas) e também se torna propensa por ser rápida na obtenção de dados para análise.

A difração de raios X é devido à existência de determinada relação de fase entre duas ou mais ondas. Para que ocorra o fenômeno de difração de raios X é necessário que haja interferência construtiva das ondas espalhadas, sendo obedecida a equação abaixo:

$$n\lambda = 2d \sin\theta; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad \text{II.2}$$

Esta *equação II.2* é conhecida como a lei de Bragg, onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  a distância entre os planos cristalográficos,  $\theta$  é o ângulo de espalhamento e  $n$  é um número inteiro (CULLITY, 2001).

A lei de Bragg pode ser representada através da *figura II.12*. Um conjunto de planos espaçados uniformemente que ao ser atingido por um feixe de raios X monocromático fazendo um determinado ângulo  $\theta$  e sendo a diferença de caminho entre as ondas espalhadas pelos planos um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente, haverá um reforço na intensidade espalhada numa certa direção (CULLITY, 2001).



*Figura II.12 – Lei de Bragg.*

A difração de raios X em materiais ditos cristalinos é uma ciência bem estabelecida em nosso século. Essa técnica permite que se conheça a estrutura microscópica do nosso mundo. Todo material cristalino tem a sua estrutura identificada pelo seu espectro de difração de raios X, na condição de Bragg, que dá uma caracterização única para cada cristal. (GRANT *et al.*, 1993; CHAPMAN *et al.*, 1997; HARDING & SCHREIBER, 1999).

Os raios X ao interagirem com um material podem ser espalhados ou absorvidos pelos elétrons dos átomos podendo ocorrer espalhamento coerente ou incoerente. A probabilidade de ocorrência dos diferentes processos depende, em grande parte, da energia dos fótons que incidem sobre o material. (BULL *et al.*, 1997).

No caso do espalhamento incoerente a onda espalhada não possui direção definida, nem fase e energia referente à onda incidente (Colisão inelástica). Nesse caso, ocorre o efeito Compton e a diferença de energia referente à onda incidente e a onda espalhada resulta num ganho de temperatura, ou seja, vibração molecular (BULL *et al.*,

1997). Neste tipo de espalhamento não é possível observar o fenômeno de interferência construtiva entre as ondas espalhadas. Apesar de o efeito Compton ser um componente presente no processo de espalhamento quando o feixe de raios X interage com a matéria, ele não será levado em conta, por não contribuir na formação do perfil de difração.

Sendo o espalhamento coerente ou elástico, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia da onda incidente ou bem próximo dela, sendo possível observar o fenômeno de difração de raios-X. Nesse tipo de espalhamento ocorre uma mudança no momento linear o que também pode ser observado no espalhamento inelástico ou incoerente. O espalhamento elástico de fótons por elétrons livres é denominado de espalhamento Thomson e o espalhamento elástico de fótons por elétrons atômicos é designado de espalhamento Rayleigh (KANE *et al.*, 1986).

# ***CAPÍTULO III***

## **Materiais e Métodos**

### **III – Materiais e Métodos**

Neste capítulo serão descritos os procedimentos adotados na preparação das amostras e a descrição do equipamento de difração utilizado nesta experiência.

#### **III.1 – Preparação das amostras**

Para o desenvolvimento deste trabalho foram escolhidas seis especiarias: alecrim (*Rosmarinus officinalis*), louro (*Laurus nobilis*), manjerição (*Ocimum basilicum*), manjerona (*Origanum majorana*), orégano (*Origanum vulgares*) e pimenta do reino (*Piper Nigrum L.*). A *figura III.1* mostra como são essas especiarias na forma *in natura*.



*Figura III.1 – Especiarias utilizadas.*

As especiarias foram obtidas de três fontes distintas que serão descritas por grupos. As especiarias do grupo um foram compradas a granel em um mercado atacadista especializado em especiarias e condimentos em geral; No grupo dois, as especiarias foram compradas empacotadas comercialmente na rede de supermercados e no grupo três foram compradas as respectivas plantas em lojas especializadas em vegetais e outras obtidas em hortas.

As especiarias, a granel e as industrializadas, foram compradas no formato de pó. Porém, as plantas tiveram um processo de preparação para serem transformadas em pó. Elas foram divididas em partes, antes do processo de secagem na radiação ultravioleta, em seguidas moídas, peneiradas (diâmetro de aproximadamente 0.50 mm) e depois peneiradas no laboratório de química localizado no LIN (Laboratório de Instrumentação Nuclear – COPPE/UFRJ).

O alecrim, louro, manjeriço, manjerona e orégano foram divididos em folha e caule e a pimenta do reino em fruto, folha e caule. Após a secagem, as especiarias foram moídas com o auxílio de um pilão, um recipiente de cerâmica, e um liquidificador portátil (chamado de MIX).

As especiarias moídas foram colocadas em recipientes plásticos assim como, as especiarias a granel e as industrializadas, sendo mantidas a temperatura ambiente A *figura III.2* mostra as especiarias em recipientes plásticos.



*Figura III.2 – Especiarias armazenadas em recipientes plásticos.*

Os três grupos foram analisados pela técnica de difração de raios X com o objetivo de ser feita uma comparação entre os difratogramas das respectivas especiarias obtidas pelas plantas (*in natura*), a granel e industrializada.

### III.2 – Difratômetro de Raios X.

Para análise das amostras foi utilizado o equipamento de difração de raios X da Shimadzu XRD – 6000 que é composto por três partes principais: Unidade principal ou câmara de análise, sistema de processamento e do sistema de arrefecimento (resfriamento) do tubo de raios X. A *figura III.3* representa a unidade principal e o sistema de processamento.



*Figura III.3 – Difratômetro XRD-6000 – Sistema de processamento de dados e unidade principal.*

A unidade principal possui um disjuntor lateral para acionamento do equipamento, um painel frontal (com duas (2) lâmpadas indicativas e um botão) e uma porta deslizante. A porta possui uma janela de vidro plumbífero (blinda a radiação ionizante) e um sistema de travamento automático assim que o tubo de raios X entra em funcionamento. As lâmpadas no painel frontal indicam se o aparelho está ligado (luz verde), se o tubo de raios X está em funcionamento (luz amarela) e em caso de emergência um botão de desligamento do tubo de raios X (botão vermelho).

O sistema de processamento de dados é composto por um microcomputador, uma impressora e softwares que operam o equipamento DRX e que fazem diversas análises dos perfis de difração.



A unidade principal (*figura III.4*) é composta pelo tubo de raios X, por um invólucro em torno do tubo de raios X, goniômetro com ajuste de altura, um detector de radiação (Cintilador de Iodeto de sódio (NaI) ativado com tálio (Tl)), uma lâmpada para iluminação interna, um botão de regulagem de potência máxima.

O tubo de raios X possui um alvo de cobre (Cu), sendo a ampola refrigerada a água e sua temperatura é controlada pelo sistema de refrigeração (Cooler). O tubo possui um invólucro, onde dois fatores importantes podem ser citados: O primeiro é manter ao redor da ampola uma circulação contínua de água, refrigerando o tubo de raios X e o segundo é aplicação da alta tensão nos seus eletrodos.

O goniômetro é formado por um conjunto de sistemas que controlam os movimentos, tanto do porta amostra quanto do braço de detecção. Na parte central do goniômetro está localizado um suporte, onde é colocado o porta amostra metálico. A altura do porta-amostra pode ser ajustada por um parafuso situado na parte inferior do goniômetro.

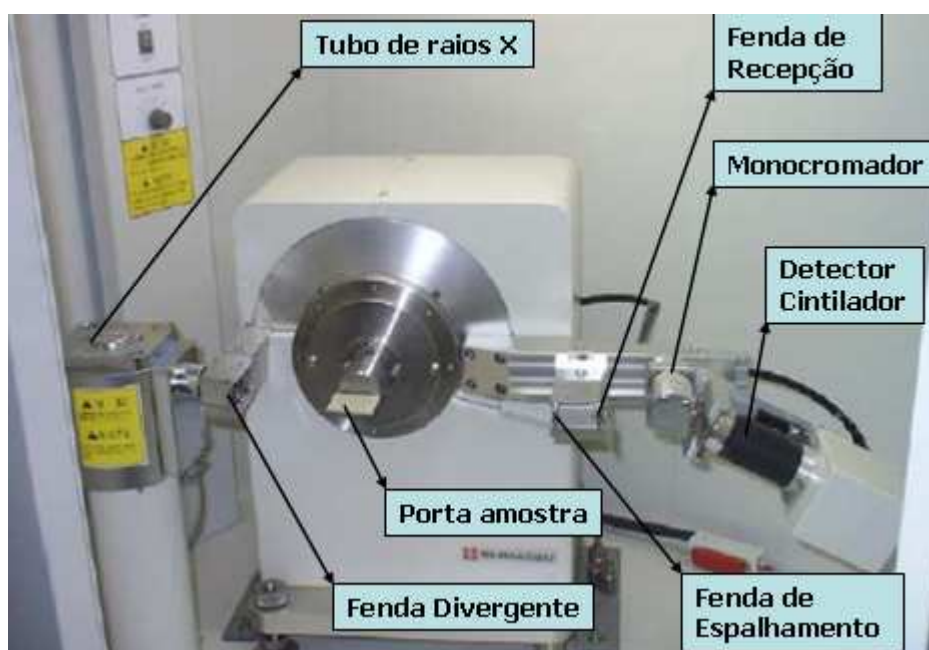


Figura III.4 – Unidade principal do Difratorômetro XRD-6000.

O goniômetro mede precisamente os ângulos dos raios X que incidem sobre a amostra e também o ângulo e a intensidade dos raios X que são difratados. Há dois modos de medição do goniômetro: contínuo e de passo. No primeiro modo as contagens são armazenadas em cada ângulo específico através do movimento contínuo do

goniômetro. No segundo modo, em um determinado ângulo específico (step) é enviado para operar o contador durante certo intervalo de tempo pré-determinado. Neste trabalho o modo utilizado foi o contínuo.

Assim que os raios X são produzidos, percorrem um caminho que contém: uma fenda de divergência (F1) que deflete o feixe incidente em direção a amostra. Ao sair da amostra, os raios X defletidos, chegam à fenda de espalhamento (F2) passam pela fenda de recepção, em seguida pelo monocromador de grafite até chegarem ao detector cintilador de iodeto de sódio (NaI) ativado com Tálcio (Tl). A tensão máxima de operação é de 60 kV e a corrente máxima é de 80 mA, não sendo ultrapassado de 2 kW o produto tensão-corrente.

Os parâmetros adotados para obtenção dos perfis de difração foi: fendas de divergência e espalhamento de 1° (antes e depois do porta-amostra), fenda de recepção de 0,30 mm (antes do detector), um feixe de raios X de 8,04 keV (Alvo de Cu -  $\lambda = 1,54186 \text{ \AA}$ ) com tensão de 40 kV e 30 mA. A velocidade adotada foi de 0,5° por minuto com passo angular de 0,06° a cada 7,2 segundos. Os parâmetros foram escolhidos após a realização de diversos testes no equipamento e se encontram na *tabela III.1*.

Tabela III.1 - Parâmetros experimentais para o levantamento dos perfis de difração.

Parâmetros experimentais	Valores
Alvo (Cu)	$\lambda = 1,54186 \text{ \AA}$
Tensão (kV)	40
Corrente (mA)	30
Fenda de divergência (graus)	1
Fenda de espalhamento (graus)	1
Fenda de recepção (mm)	0,3
Ângulo inicial (graus)	5
Ângulo final (graus)	35
Passo angular (graus)	0,06
Tempo (segundos)	7,2
Velocidade (graus/minuto)	0,5

### III.3 – Teste de calibração do difratômetro

Para a utilização do equipamento é preciso que sejam feitas calibrações em alguns parâmetros para o sucesso nas realizações das medidas. Os testes serão descritos no item subsequente.

Dois testes de alinhamento do equipamento foram realizados: o ajuste de  $\theta$  (ajuste do porta amostra), que é o ângulo em que o feixe incidente faz com a horizontal ao atingir a amostra e o ajuste do braço detector (ajuste  $2\theta$ ) que é o ângulo formado entre o feixe difratado em direção ao detector e o prolongamento do feixe incidente sobre a amostra.

Para os testes de  $\theta$  e  $2\theta$  foram utilizadas as seguintes fendas: Divergência –  $0,05^\circ$  reduzindo a intensidade do feixe de raios X produzido e de recepção –  $0,15\text{mm}$ , limitando a radiação que chega ao detector evitando danos ao mesmo.

Para o ajuste de  $2\theta$ , além das fendas citadas, utiliza-se o monocromador que controla o feixe de raios X produzidos. Ao colocar a opção de calibração  $2\theta$  e as devidas fendas, o teste é feito automaticamente pelo equipamento ao clicar em “start”. É disparado um feixe entre  $-2^\circ$  e  $2^\circ$ , sendo formada nesse intervalo uma curva (Formato de uma Gaussiana). Se a posição do pico estiver em zero o braço detector está alinhado e caso não esteja por uma diferença maior do que  $0,005^\circ$  (o equipamento mostra o erro após a calibração), basta fazer uma nova verificação que o próprio equipamento corrige automaticamente. Esse procedimento deve ser feito quantas vezes necessário até que o erro seja inferior a  $0,005^\circ$ . A *figura III.5* mostra o pico de  $2\theta$  após o ajuste do braço detector e a tela gerada pelo software do equipamento. De acordo com a figura, o pico  $2\theta$ , está deslocado do centro  $0,0027^\circ$ , sendo esse valor menor do que  $0,0050^\circ$  e com isso não é necessário calibrar o equipamento novamente.

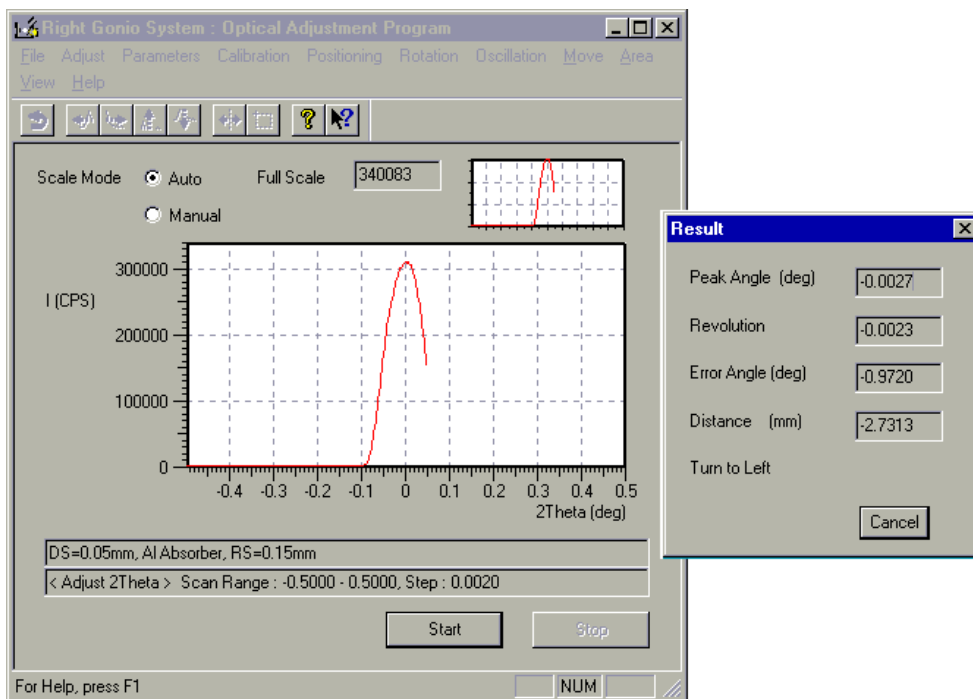


Figura III.5 – Ajuste do braço detector (ajuste  $2\theta$ ).

O passo seguinte é realizar o alinhamento do porta amostra (ajuste de  $\theta$ ). Devem-se adotar os mesmos parâmetros do ajuste  $2\theta$ , porém para essa calibração é necessário a utilização do “Jig” colocada no porta-amostra. Após clicar em start, um feixe é lançado no intervalo de  $-0,5^\circ$  a  $0,5^\circ$ , onde é observado um pico do feixe incidente. A figura III.6 exemplifica um dos testes realizados no equipamento e mostra o pico na posição de  $0,095^\circ$ . Para correção do pico para zero (ou próximo de zero) é necessário repetir o alinhamento que é feito pelo *software* de operação do equipamento.

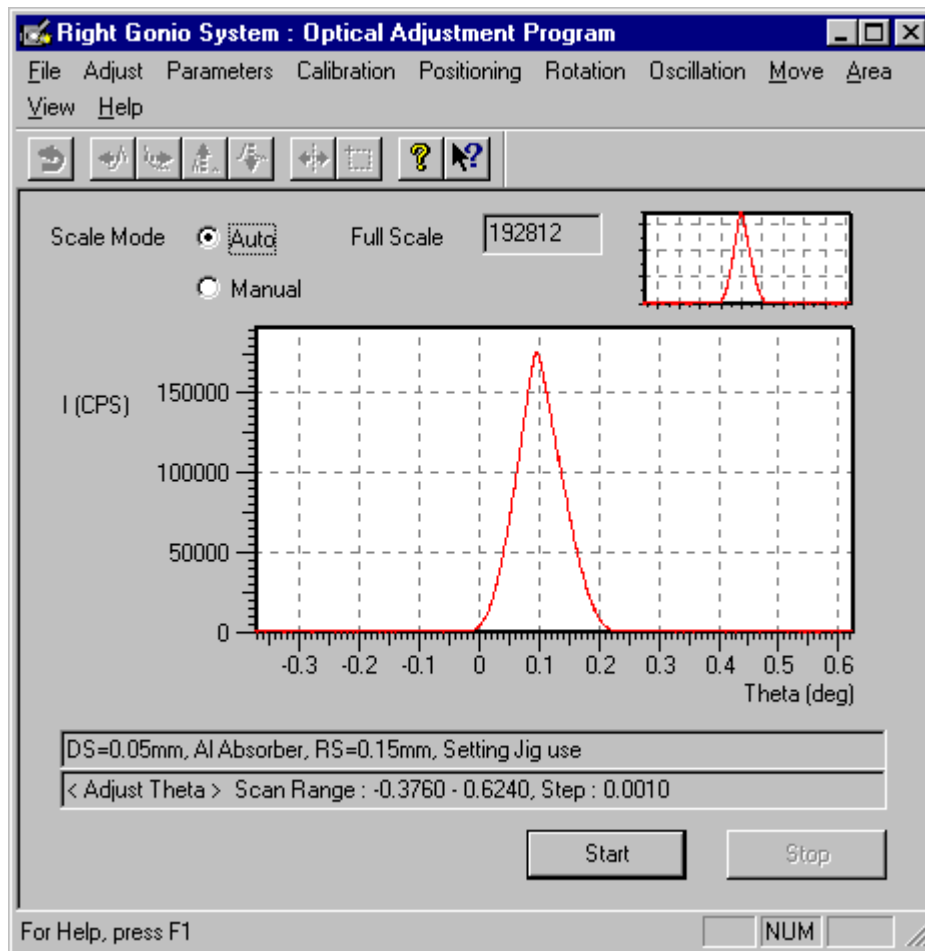
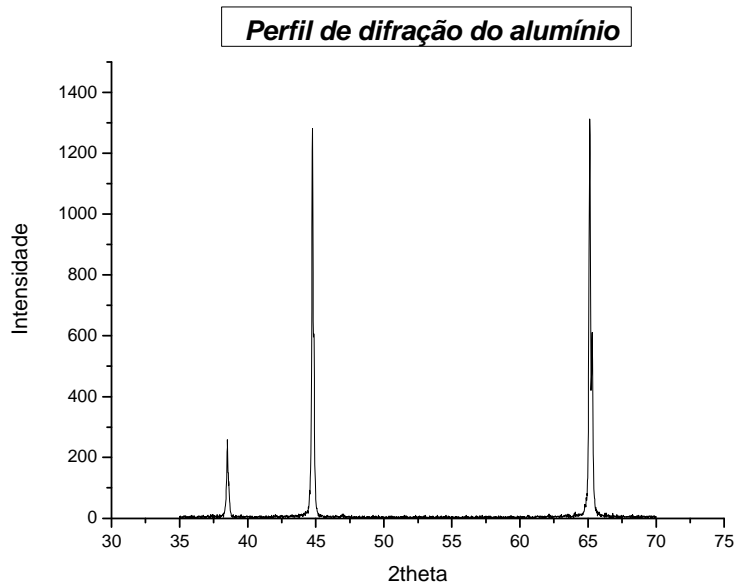


Figura III.6 – Ajuste do porta-amostra (alinhamento de  $\theta$ ).

Além dos alinhamentos efetuados no equipamento é necessário ajustar a alta voltagem (HV) e a janela de operação do detector (PHA). Esses ajustes são oferecidos pelo *software* de operação do equipamento.

Após a realização desses ajustes necessários para que os dados obtidos no levantamento dos perfis de difração tenham confiabilidade são feitos testes com materiais cristalinos (Silício e alumínio são exemplos desses materiais) conhecidos, verificando a posição dos picos. Esse procedimento é padrão após a instalação, manutenção ou calibração de equipamento de difração de raios X. As *figuras III.7* representam um dos testes efetuados após a calibração do equipamento.



*Figura III.7 – Perfil de difração do alumínio após calibração do equipamento.*

O perfil de difração do alumínio obtido após a calibração do equipamento está de acordo com a literatura (ALMEIDA *et al.*, 2004).

#### **III.4 – Obtenção dos Perfis de Difração das amostras**

Os porta-amostras utilizados nesta experiência são placas retangulares de alumínio com dimensões aproximadas de 3,3 cm de largura, 5,3 cm de comprimento com a altura de 0,2 cm. Eles possuem um círculo de 2,5 cm de diâmetro e 0,1 cm de profundidade com um volume de aproximadamente  $0,5 \text{ cm}^3$  (figura III.8) onde são depositadas as amostras a serem analisadas.



*Figura III.8 – Porta - amostras.*

As especiarias foram colocadas de forma homogênea sem desníveis de modo que a superfície das amostras ficassem planas em relação ao próprio porta amostra, já que essas condições são essenciais para medidas de difração em pó. Em seguida, antes do levantamento de cada perfil de difração, mediu-se (3 vezes e foi feito uma média dos valores) a massa do porta-amostra vazio e depois com ele cheio, das respectivas especiarias, sendo possível obter o valor da massa de cada uma delas que é apresentando na *tabela III.2*.

Tabela III.2 - Massas das especiarias (gramas).

Especiarias	A granel	Industrializado	Caule	Folha	Fruto
<b>Alecrim</b>	0,153 ± 0,001	0,149 ± 0,001	0,139 ± 0,001	0,124 ± 0,001	----
<b>Louro</b>	0,202 ± 0,001	0,154 ± 0,001	0,211 ± 0,001	0,158 ± 0,001	----
<b>Manjeriço</b>	0,127 ± 0,001	0,133 ± 0,001	0,122 ± 0,001	0,120 ± 0,001	----
<b>Manjerona</b>	0,196 ± 0,001	0,187 ± 0,001	0,133 ± 0,001	0,130 ± 0,001	----
<b>Orégano</b>	0,133 ± 0,001	0,107 ± 0,001	0,122 ± 0,001	0,118 ± 0,001	----
<b>P. do Reino</b>	0,196 ± 0,001	0,303 ± 0,001	0,140 ± 0,001	0,153 ± 0,001	0,231 ± 0,001

As especiarias foram analisadas por um equipamento de difração da Shimadzu XRD-6000, que será descrito no próximo tópico, assim como o processo de calibração e escolha dos parâmetros utilizados nesta experiência.

## ***CAPÍTULO IV***

### **Apresentação e Análise dos Resultados**

Neste capítulo são apresentados os perfis de difração das especiarias analisadas: a granel, industrializada e das respectivas partes que compõem a planta (Fruto, folha e caule). Além da comparação feita dentro de cada especiaria, foram comparadas também as especiarias industrializadas, a granel e as partes de todas as plantas (Caules e folhas, pois somente a pimenta do reino possui fruto, não sendo possível à comparação com as outras especiarias). Os dados e gráficos apresentados a seguir foram obtidos da média de 5 perfis de uma mesma amostra, cujas intensidades foram normalizadas com o auxílio do programa Excel e OriginPro<sup>®</sup> 7.5 no Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN/COPPE/UFRJ). São analisados, nessa ordem, os perfis de difração das especiarias: Alecrim, louro, manjerição, manjerona, orégano e pimenta do reino. Para maiores detalhes sobre a análise quantitativa feita com os ângulos obtidos de para as especiarias consultarem o anexo I (pág. 77).

#### **IV.1 - Alecrim**

A *figura IV.1* mostra a sobreposição dos 5 perfis levantados da amostra do caule do alecrim *in natura* a fim de verificar a confiabilidade do equipamento nos perfis levantados.



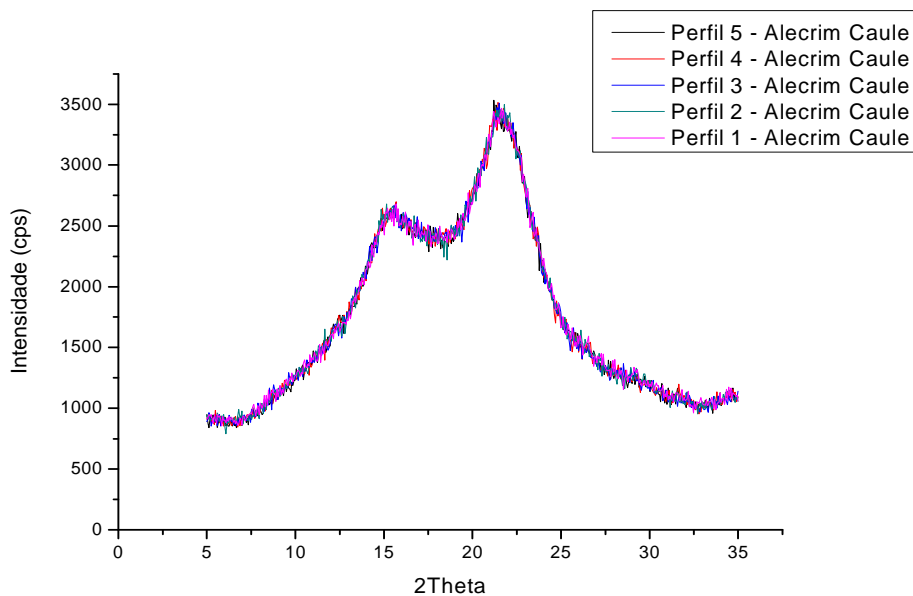


Figura IV.1 – Sobreposição dos cinco perfis do caule da especiaria alecrim in natura.

Analisando os 5 perfis levantados na figura IV.1, verificou-se que o sistema é confiável de acordo com o processo de repetibilidade. Nas figuras IV.2, IV.3, IV.4 e IV.5 mostram-se somente os perfis médios de cada amostra estudada para o alecrim in natura (Folha e caule), industrializada e a granel, respectivamente.

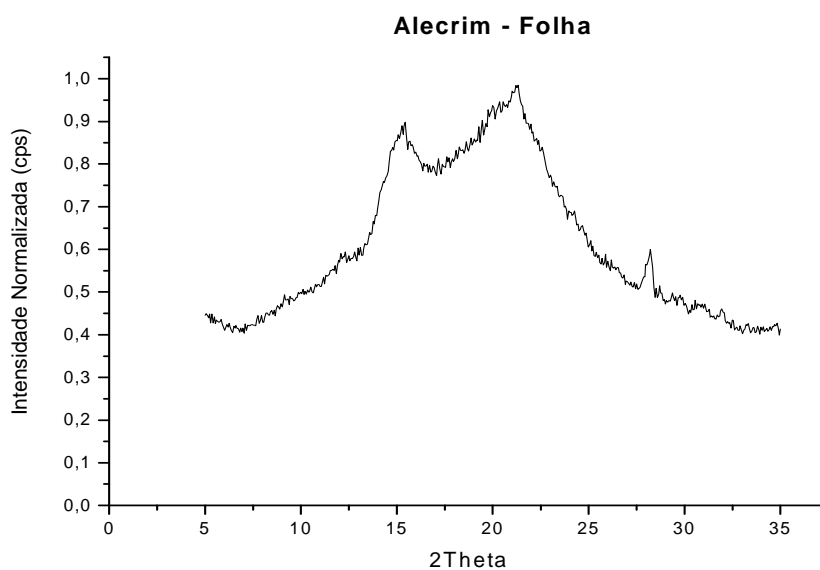


Figura IV.2 – Perfil de difração normalizado da folha da especiaria alecrim in natura.

Na análise do perfil médio de difração da folha do alecrim *in natura*, 3 picos importantes podem ser observados:  $\Theta_1 = 15,40^\circ$ ,  $\Theta_2 = 21,30^\circ$  e  $\Theta_3 = 28,24^\circ$ .

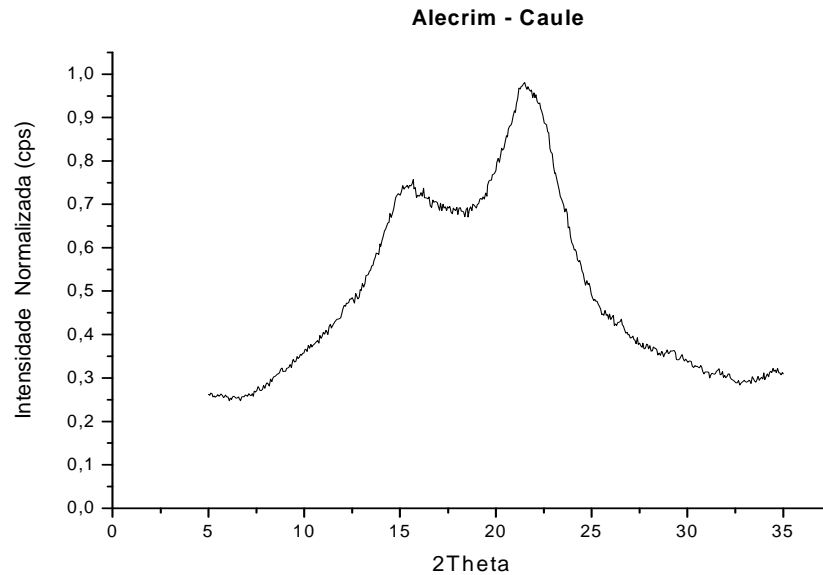


Figura IV.3 – Perfil de difração normalizado do caule da especiaria alecrim *in natura*.

Na análise do perfil médio de difração do caule do alecrim *in natura*, 2 picos importantes ser observados:  $\Theta_1 = 15,40^\circ$  e  $\Theta_2 = 21,49^\circ$ .

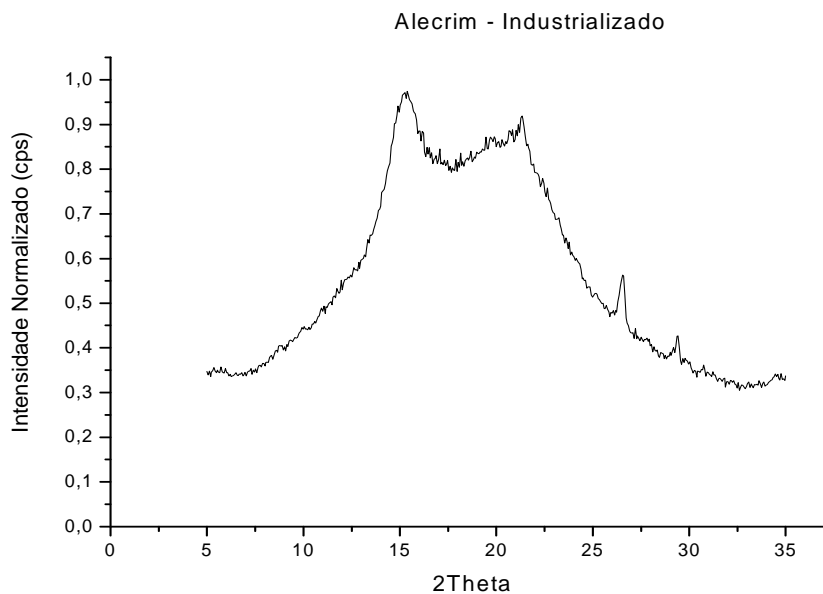
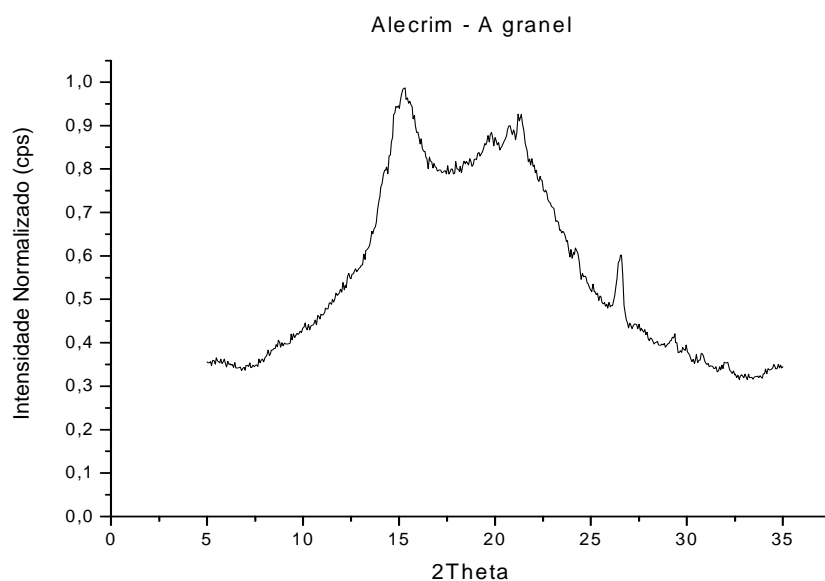


Figura IV.4 – Perfil de difração normalizado do alecrim empacotado (industrializado).

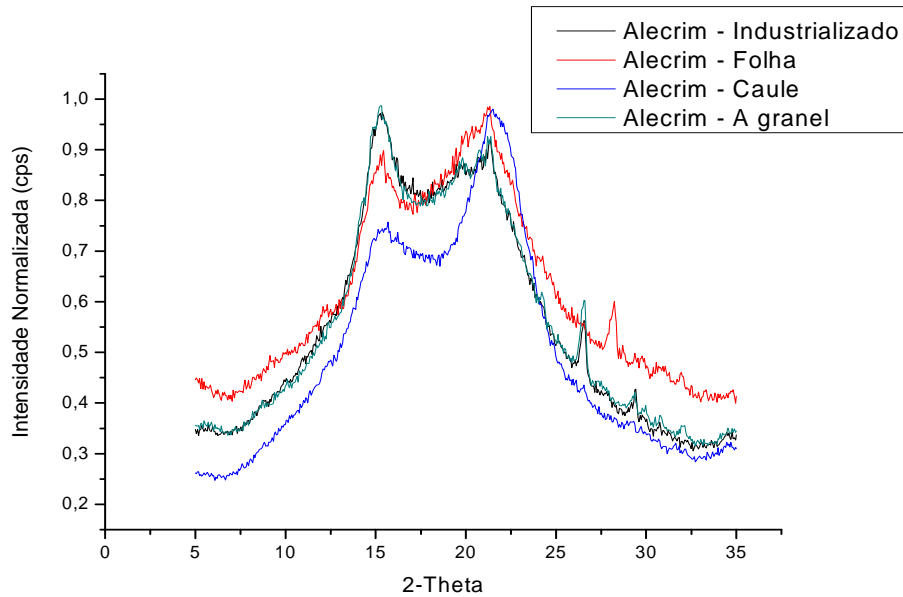
Na análise do perfil médio de difração do alecrim industrializado, 4 picos importantes ser observados:  $\Theta_1 = 15,31^\circ$ ,  $\Theta_2 = 21,30^\circ$ ,  $\Theta_3 = 26,57^\circ$  e  $\Theta_4 = 29,39^\circ$ .



*Figura IV.5 – Perfil de difração normalizado do alecrim a granel.*

Na análise do perfil médio de difração do alecrim a granel, 6 picos importantes podem ser observados:  $\Theta_1 = 15,24^\circ$ ,  $\Theta_2 = 19,73^\circ$ ,  $\Theta_3 = 20,74^\circ$ ,  $\Theta_4 = 21,30^\circ$ ,  $\Theta_5 = 26,57^\circ$  e  $\Theta_6 = 29,39^\circ$ .

Para uma melhor visualização e análise dos perfis do alecrim, a figura IV.6, mostra todos os perfis levantados para as amostra de alecrim *in natura* (caule e folha), a granel e industrializado.



*Figura IV.6 – Sobreposição dos perfis do alecrim: Caule, folha, a granel e industrializado.*

Nota-se que os perfis da especiaria a granel e industrializada são semelhantes ao perfil da folha do alecrim *in natura* quando comparamos somente os valores dos 3 picos ( $\Theta_1$ ,  $\Theta_2$  e  $\Theta_3$ ), mas como apresentado anteriormente os perfis de difração do alecrim, industrializado e a granel apresentam outros picos (4 e 6 picos, respectivamente) que não aparecem nos perfis de difração do alecrim *in natura* (folha e caule), os quais não conseguimos justificar sua presença.

## **IV.2 - Louro**

A figura IV.7 mostra a sobreposição dos 5 perfis levantados da amostra do caule do louro *in natura* a fim de verificar a confiabilidade do equipamento nos perfis levantados.

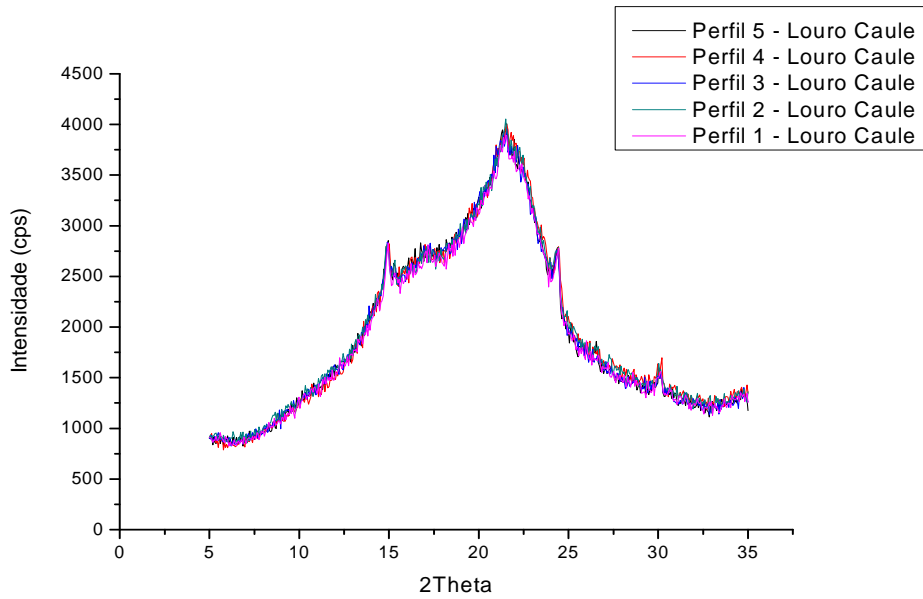


Figura IV.7 – Sobreposição dos cinco perfis do caule do louro in natura.

Analisando os 5 perfis levantados na Figura IV.7, verificou-se que o sistema é confiável de acordo com o processo de repetibilidade. Nas figuras IV. 8, IV. 9, IV. 10 e IV.11 mostram-se somente os perfis médios de cada amostra estudada para o louro in natura (Folha e caule), industrializado e a granel.

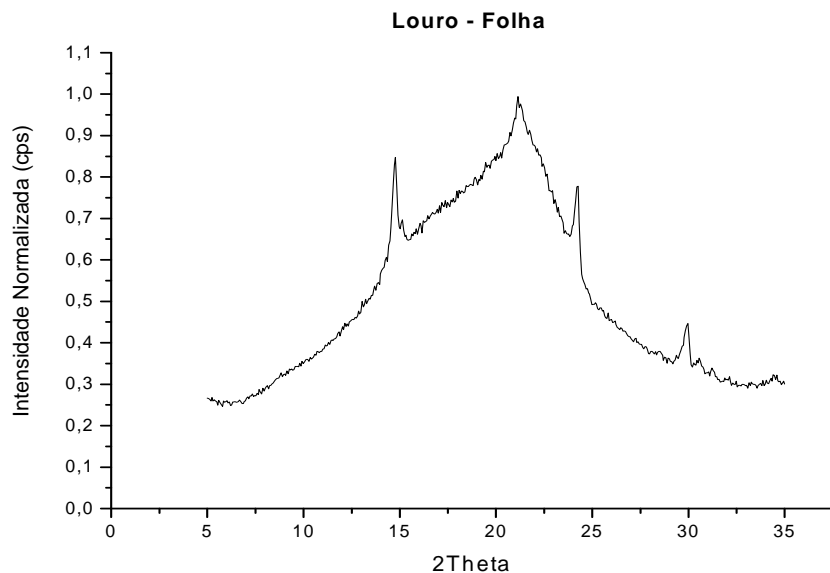


Figura IV.8 – Perfil de difração normalizado da folha da especiaria louro in natura.

Na análise do perfil médio de difração da folha do louro *in natura*, 4 picos importantes podem ser observados:  $\Theta_1 = 14,81^\circ$ ,  $\Theta_2 = 21,14^\circ$ ,  $\Theta_3 = 24,21^\circ$  e  $\Theta_4 = 29,98^\circ$ .

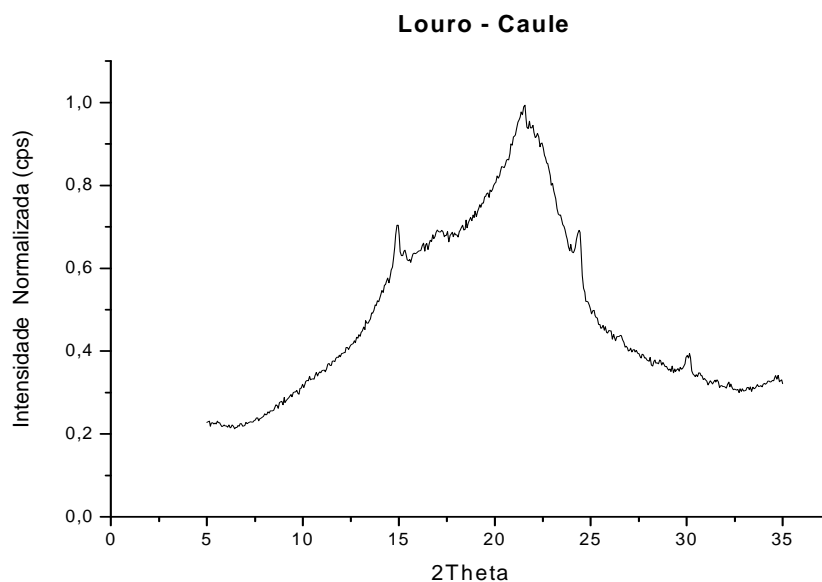


Figura IV.9 – Perfil de difração normalizado do caule da especiaria louro *in natura*.

Na análise do perfil médio de difração do caule do louro *in natura*, 4 picos importantes podem ser observados:  $\Theta_1 = 14,91^\circ$ ,  $\Theta_2 = 21,49^\circ$ ,  $\Theta_3 = 24,40^\circ$  e  $\Theta_4 = 30,14^\circ$ .

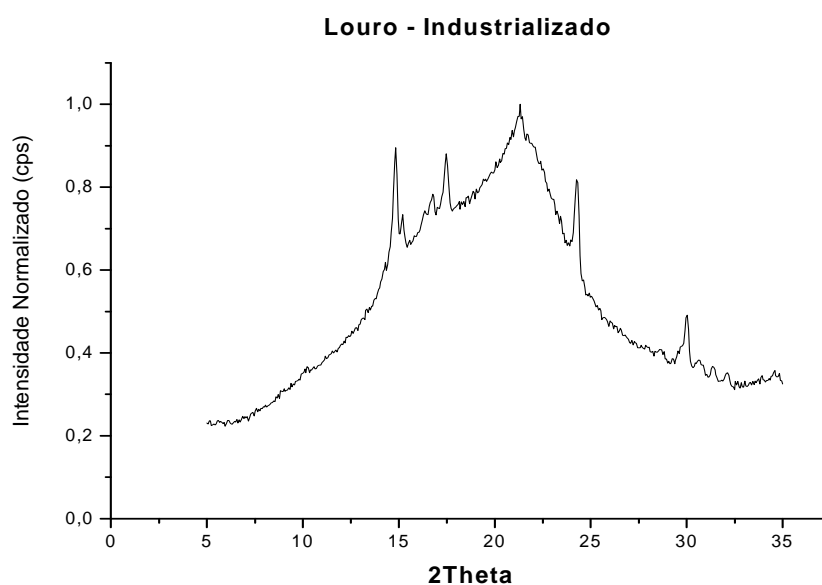
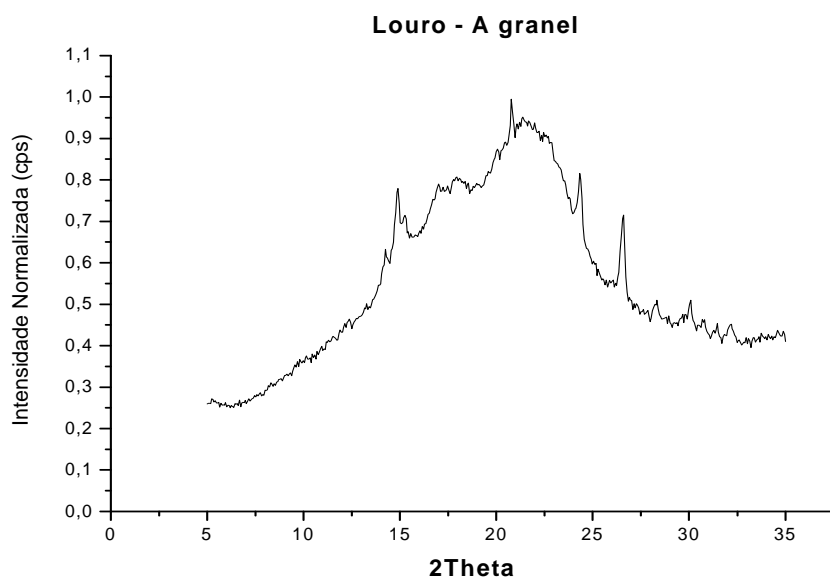


Figura IV.10 – Perfil de difração normalizado do louro empacotado (industrializado).

Na análise do perfil médio de difração do louro industrializado, 6 picos importantes podem ser observados:  $\Theta_1 = 14,81^\circ$ ,  $\Theta_2 = 16,74^\circ$ ,  $\Theta_3 = 17,47^\circ$ ,  $\Theta_4 = 21,30^\circ$ ,  $\Theta_5 = 24,22^\circ$  e  $\Theta_6 = 29,98^\circ$ .



*Figura IV.11 – Perfil de difração normalizado do louro a granel.*

Na análise do perfil médio de difração do louro a granel, 13 picos importantes podem ser observados:  $\Theta_1 = 14,22^\circ$ ,  $\Theta_2 = 14,91^\circ$ ,  $\Theta_3 = 16,97^\circ$ ,  $\Theta_4 = 18,01^\circ$ ,  $\Theta_5 = 20,81^\circ$ ,  $\Theta_6 = 21,30^\circ$ ,  $\Theta_7 = 24,31^\circ$ ,  $\Theta_8 = 26,57^\circ$ ,  $\Theta_9 = 28,31^\circ$ ,  $\Theta_{10} = 30,07^\circ$ ,  $\Theta_{11} = 30,75^\circ$ ,  $\Theta_{12} = 31,46^\circ$  e  $\Theta_{13} = 32,16^\circ$ .

Para uma melhor visualização e análise dos perfis do louro, a *figura IV.12*, mostra todos os perfis levantados para as amostra de louro *in natura* (caule e folha), a granel e industrializado.

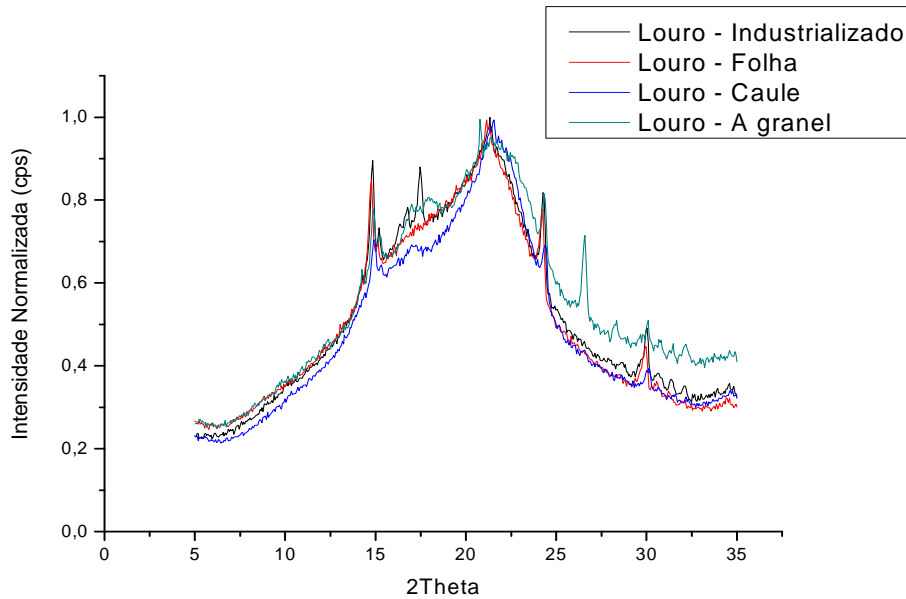


Figura IV.12 – Sobreposição dos perfis do louro: Caule, folha, a granel e industrializado.

Os perfis das especiarias, a granel e industrializada são semelhantes ao perfil da folha do louro *in natura* quando comparamos somente os valores dos 3 picos ( $\Theta_1$ ,  $\Theta_2$  e  $\Theta_4$ ), mas como apresentado anteriormente os perfis de difração do louro industrializado e a granel apresentam outros picos (6 e 13 picos, respectivamente) que não aparecem nos perfis de difração do louro *in natura* (folha e caule), os quais não conseguimos justificar sua presença.

### IV.3 - Manjericão

A figura IV.13 mostra a sobreposição dos 5 perfis levantados da amostra do caule do manjericão *in natura* a fim de verificar a confiabilidade do equipamento nos perfis levantados.



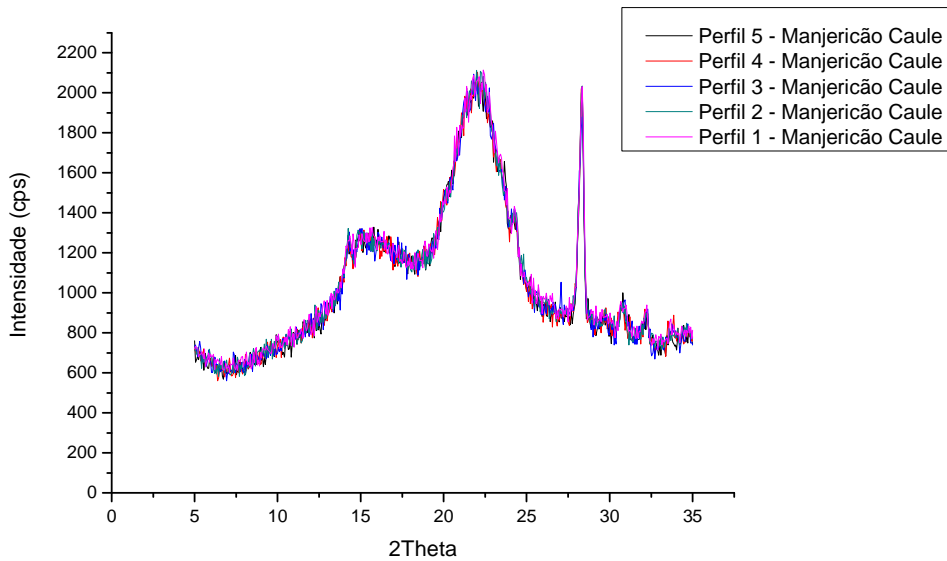


Figura IV.13 – Sobreposição dos cinco perfis do caule especiaria manjeriçao in natura.

Analisando os 5 perfis levantados na Figura IV.13, verificou-se que o sistema é confiável de acordo com o processo de repetibilidade. Nas figuras IV.14, IV.15, IV.16 e IV.17 mostram-se somente os perfis médios de cada amostra estudada para o manjeriçao in natura (Folha e caule), industrializado e a granel.

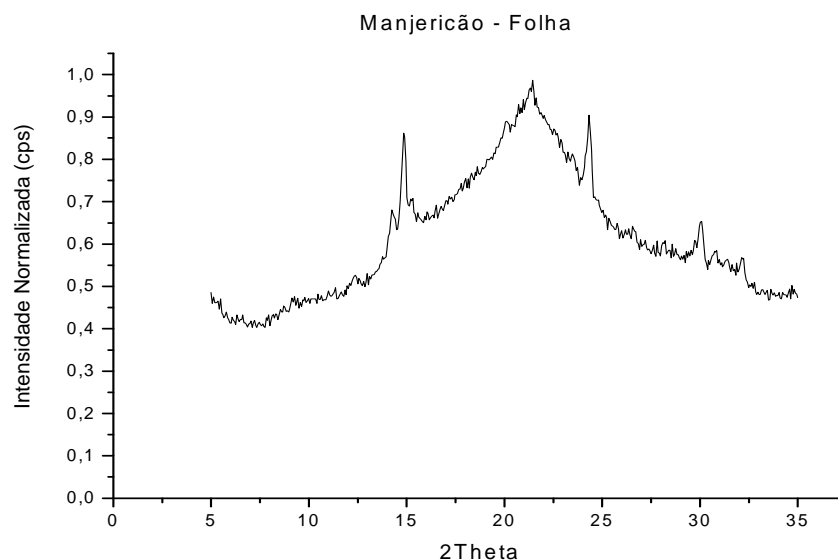
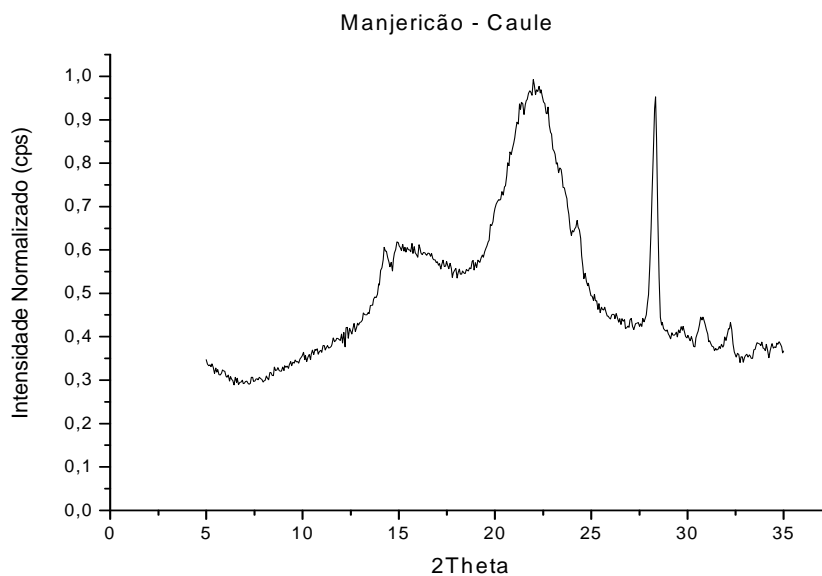


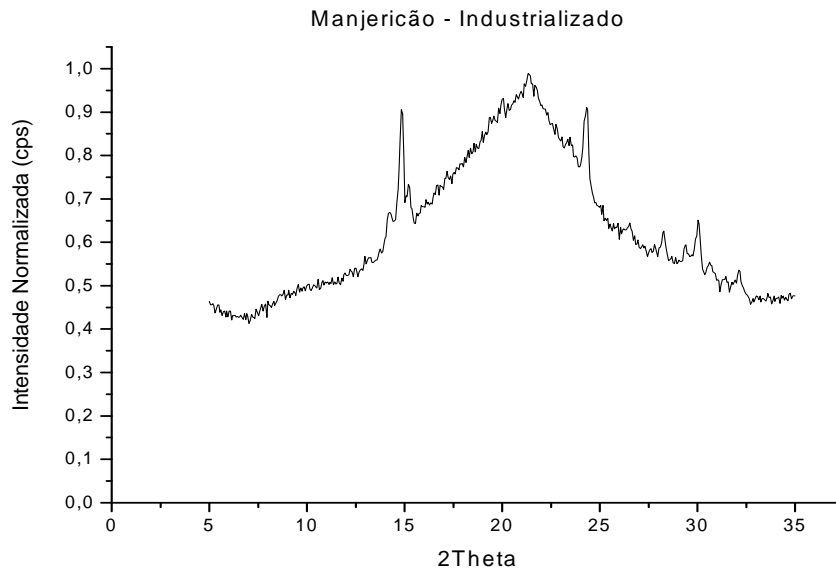
Figura IV.14 – Perfil de difração normalizado da folha da especiaria manjeriçao in natura.

Na análise do perfil médio de difração da folha do manjericão *in natura*, 7 picos importantes podem ser observados:  $\Theta_1 = 14,22^\circ$ ,  $\Theta_2 = 14,81^\circ$ ,  $\Theta_3 = 21,39^\circ$ ,  $\Theta_4 = 24,31^\circ$ ,  $\Theta_5 = 30,07^\circ$ ,  $\Theta_6 = 30,80^\circ$  e  $\Theta_7 = 32,23^\circ$ .

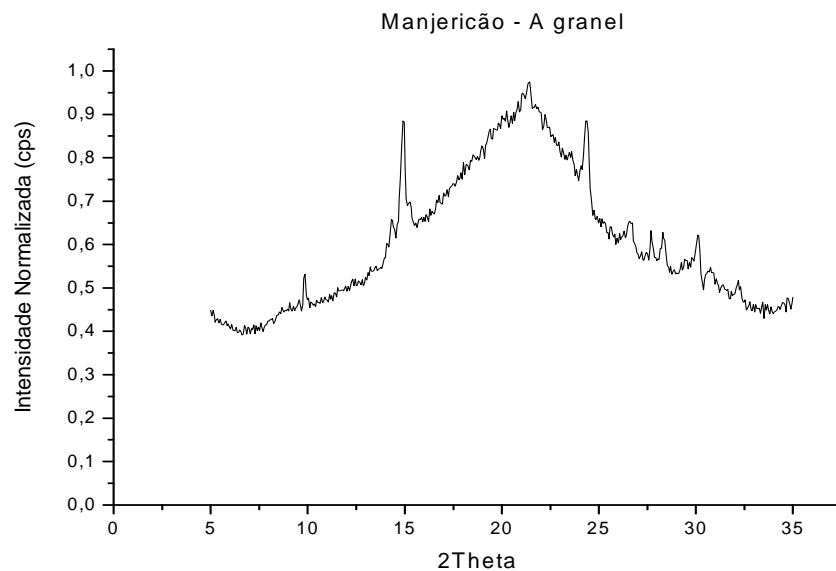


*Figura IV.15 – Perfil de difração normalizado do caule da especiaria manjericão in natura.*

Na análise do perfil médio de difração do caule do manjericão *in natura*, 8 picos importantes podem ser observados:  $\Theta_1 = 14,22^\circ$ ,  $\Theta_2 = 14,91^\circ$ ,  $\Theta_3 = 21,98^\circ$ ,  $\Theta_4 = 24,22^\circ$ ,  $\Theta_5 = 28,31^\circ$ ,  $\Theta_6 = 29,72^\circ$ ,  $\Theta_7 = 30,73^\circ$  e  $\Theta_8 = 32,23^\circ$ .



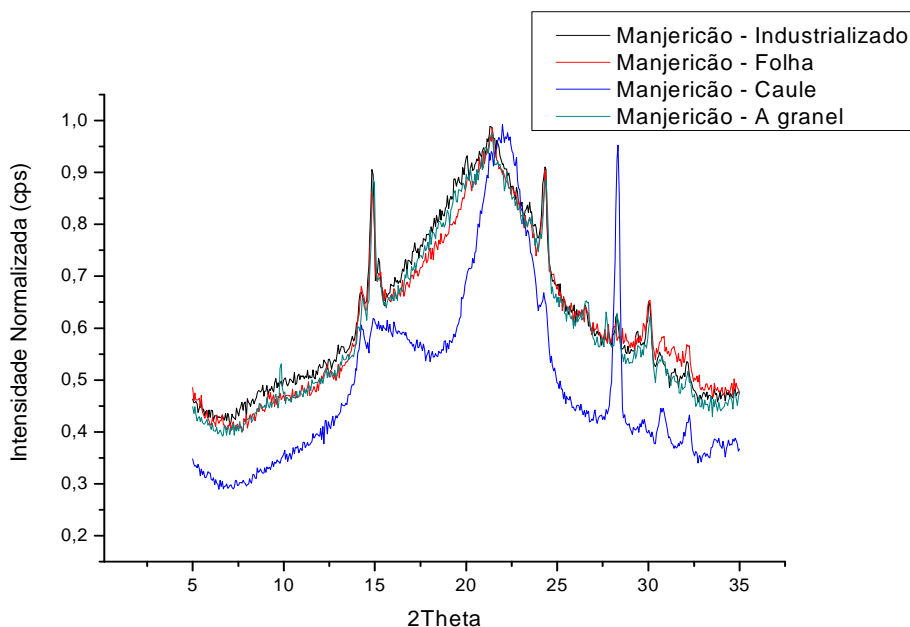
*Figura IV.16 – Perfil de difração normalizado do manjericão empacotado (industrializado).*



*Figura IV.17 – Perfil de difração normalizado do manjericão a granel.*

Na análise do perfil médio de difração do manjericão a granel, 11 picos importantes podem ser observados:  $\Theta_1 = 9,80^\circ$ ,  $\Theta_2 = 14,22^\circ$ ,  $\Theta_3 = 14,91^\circ$ ,  $\Theta_4 = 21,39^\circ$ ,  $\Theta_5 = 24,31^\circ$ ,  $\Theta_6 = 26,64^\circ$ ,  $\Theta_7 = 27,65^\circ$ ,  $\Theta_8 = 28,31^\circ$ ,  $\Theta_9 = 30,07^\circ$ ,  $\Theta_{10} = 30,73^\circ$  e  $\Theta_{11} = 32,23^\circ$ .

Para uma melhor visualização e análise dos perfis do manjericão, a *figura IV.18*, mostra todos os perfis levantados para as amostra do manjericão *in natura* (caule e folha), a granel e industrializado.



*Figura IV.18 – Sobreposição dos perfis do manjericão: Caule, folha, industrializado e a granel.*

Os perfis da especiaria a granel e industrializada são semelhantes ao perfil da folha do manjericão *in natura* quando comparamos todos os picos, exceto apenas o pico 5 que consta somente no caule, conforme pode ser observado na *figura IV.18*, mas como apresentado anteriormente, os perfis de difração do manjericão industrializado e a granel apresentam outros picos (9 e 11 picos, respectivamente) que não aparecem nos perfis de difração do manjericão *in natura* (folha e caule), os quais não conseguimos justificar sua presença.

#### **IV.4 - Manjerona**

A *figura IV.19* mostra a sobreposição dos 5 perfis levantados da amostra do caule da manjerona *in natura* a fim de verificar a confiabilidade do equipamento nos perfis levantados.

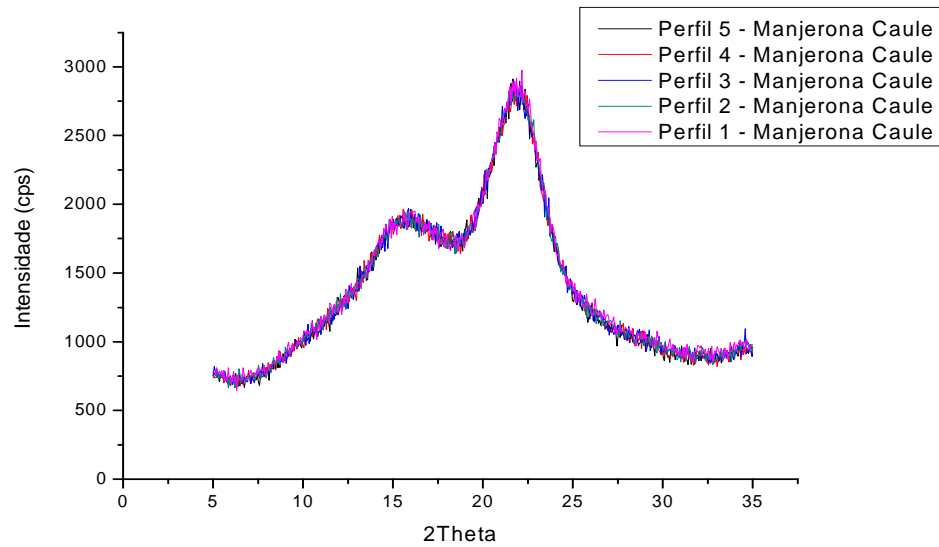


Figura IV.19 – Sobreposição dos cinco perfis do caule da especiaria manjerona.

Analisando os 5 perfis levantados na figura IV.19, verificou-se que o sistema é confiável de acordo com o processo de repetibilidade. Nas figuras IV.20, IV.21, IV.22 e IV.23 mostram-se somente os perfis médios de cada amostra estudada para a manjerona *in natura* (Folha e caule), industrializado e a granel.

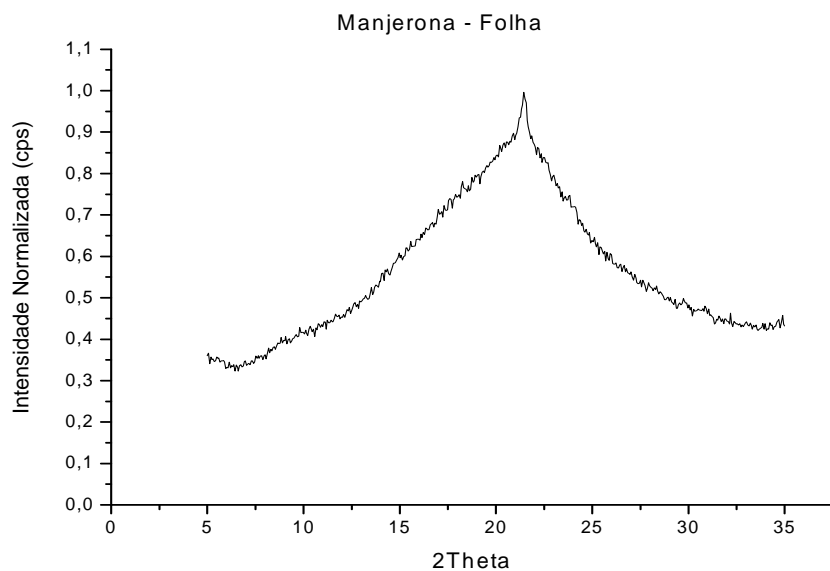


Figura IV.20 – Perfil de difração normalizado da folha da especiaria manjerona *in natura*.

Na análise do perfil médio de difração da folha da manjerona *in natura* é possível observar apenas um pico importante:  $\Theta_1 = 21,49^\circ$ .

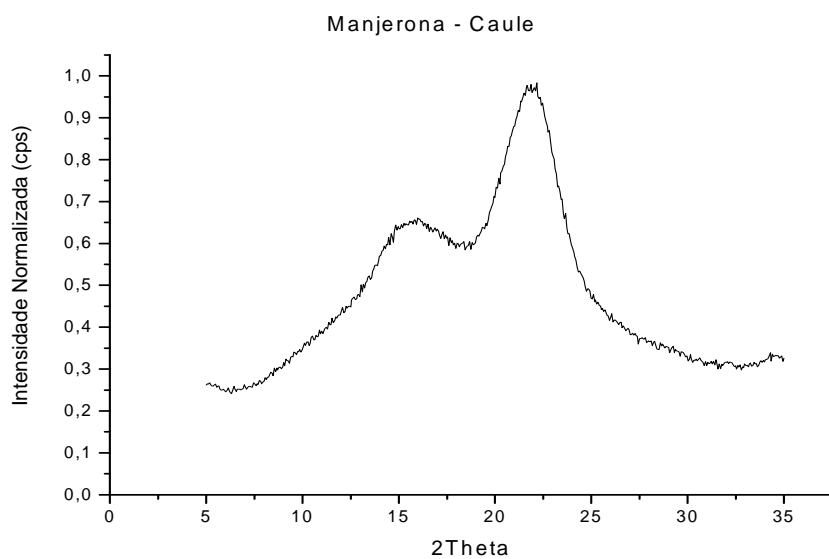


Figura IV.21 – Perfil de difração normalizado do caule da especiaria manjerona *in natura*.

Na análise do perfil médio de difração do caule da manjerona *in natura*, 2 picos importantes podem ser observados:  $\Theta_1 = 15,72^\circ$  e  $\Theta_2 = 21,87^\circ$ .

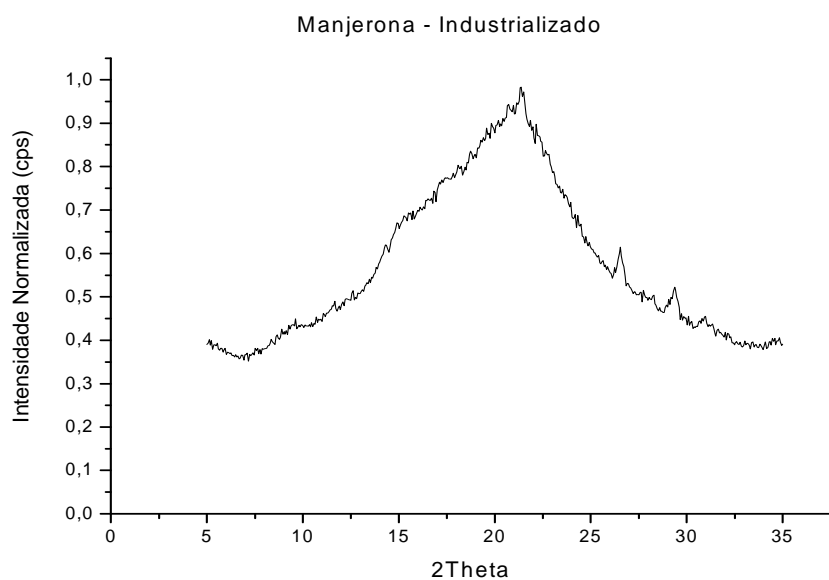
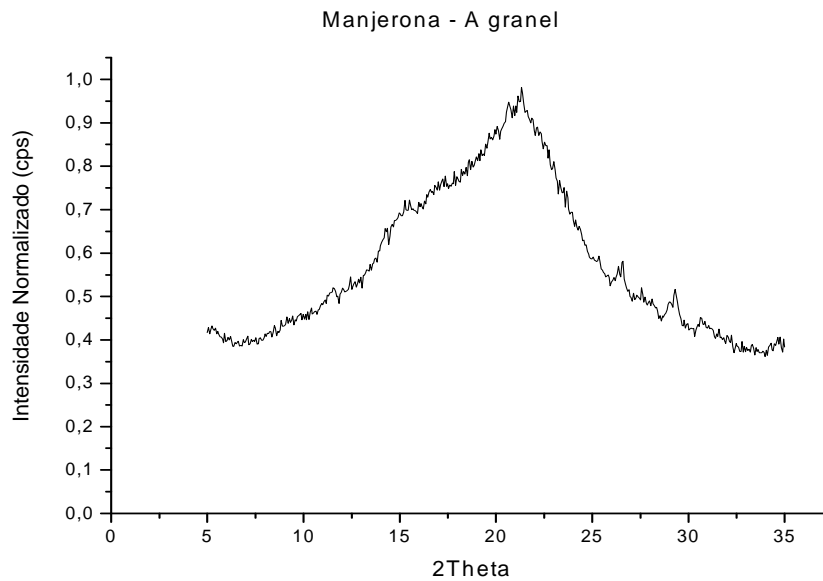


Figura IV.22 - Perfil de difração normalizado do caule da manjerona empacotado (industrializado).

Na análise do perfil médio de difração da manjerona industrializada, 3 picos importantes podem ser observados:  $\Theta_1 = 21,30^\circ$ ,  $\Theta_2 = 26,47^\circ$  e  $\Theta_3 = 29,32^\circ$ .



*Figura IV.23 - Perfil de difração normalizado do caule da manjerona a granel.*

Na análise do perfil médio de difração da manjerona a granel, 3 picos importantes podem ser:  $\Theta_1 = 21,30^\circ$ ,  $\Theta_2 = 26,47^\circ$  e  $\Theta_3 = 29,32^\circ$ .

Para uma melhor visualização e análise dos perfis da manjerona, a *figura IV.24*, mostra todos os perfis levantados para as amostras da manjerona *in natura* (caule e folha), a granel e industrializado.

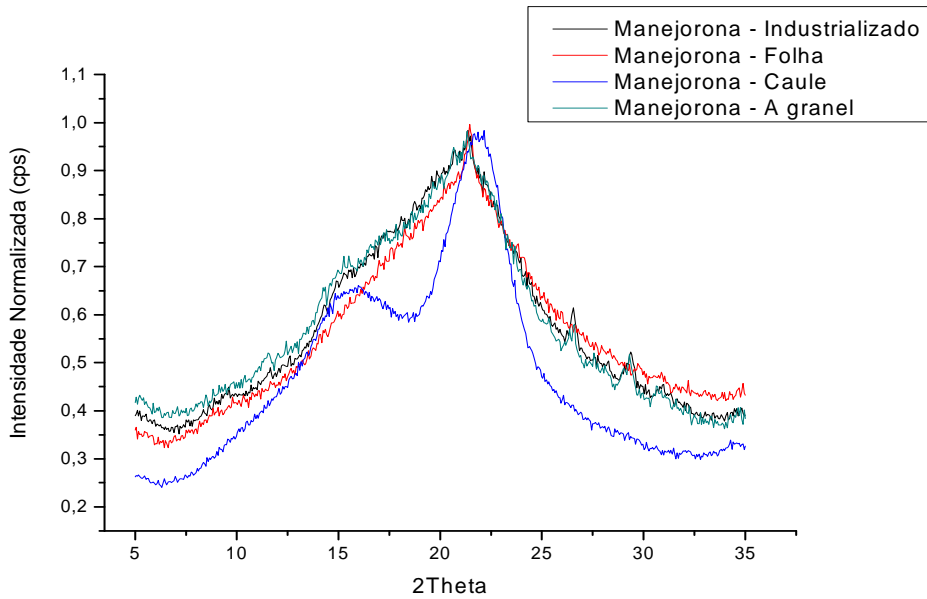


Figura IV.24 – Sobreposição dos perfis do manjericão: Caule, folha, a granel e industrializado.

Os perfis da especiaria a granel e industrializada são semelhantes visualmente ao perfil da folha da manjericão *in natura*, mas não existem picos em comum que comprovem tal semelhança. A semelhança existe somente entre os perfis das especiarias a granel e industrializada através da presença dos picos ( $\Theta_1$ ,  $\Theta_2$  e  $\Theta_3$ ). De acordo com essa análise, não se pode dizer que essas especiarias, a granel e industrializada são naturais em função de outros picos existentes (3 picos nos dois perfis, respectivamente) que não aparecem nos perfis de difração da manjericão *in natura* (folha e caule), os quais não conseguimos justificar sua presença.

#### IV.5 - Orégano

A figura IV.25 mostra a sobreposição dos 5 perfis levantados da amostra do caule do orégano *in natura* a fim de verificar a confiabilidade do equipamento nos perfis levantados.



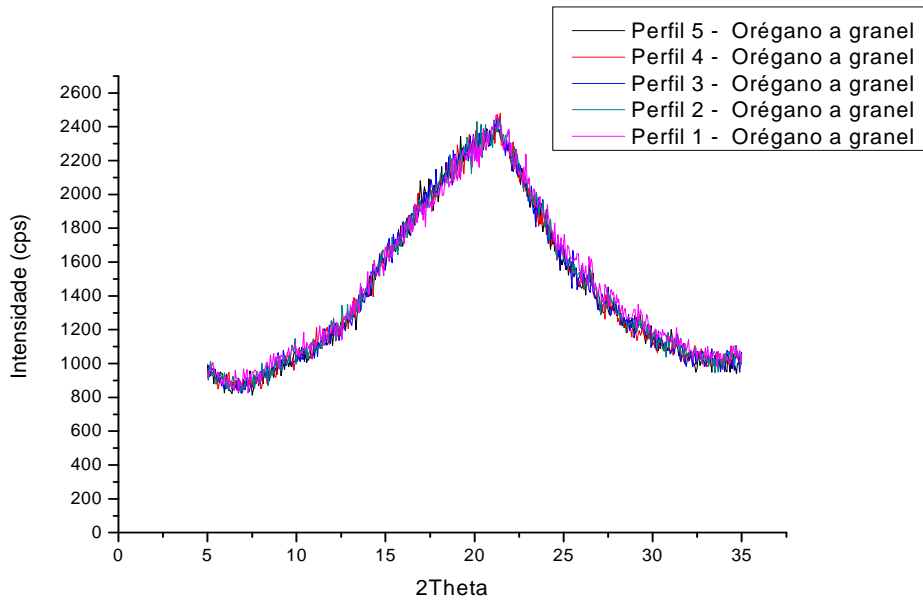


Figura IV.25 – Sobreposição dos cinco perfis do orégano a granel.

Analisando os 5 perfis levantados na *figura IV.25*, verificou-se que o sistema é confiável de acordo com o processo de repetibilidade. Nas *figuras IV.26, IV.27, IV.28 e IV.29* mostram-se somente os perfis médios de cada amostra estudada para o orégano *in natura* (Folha e caule), industrializado e a granel.

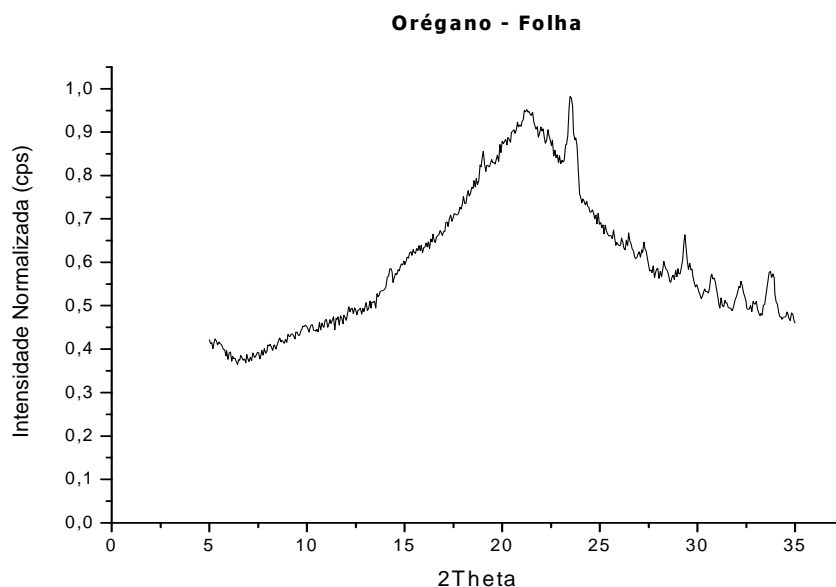
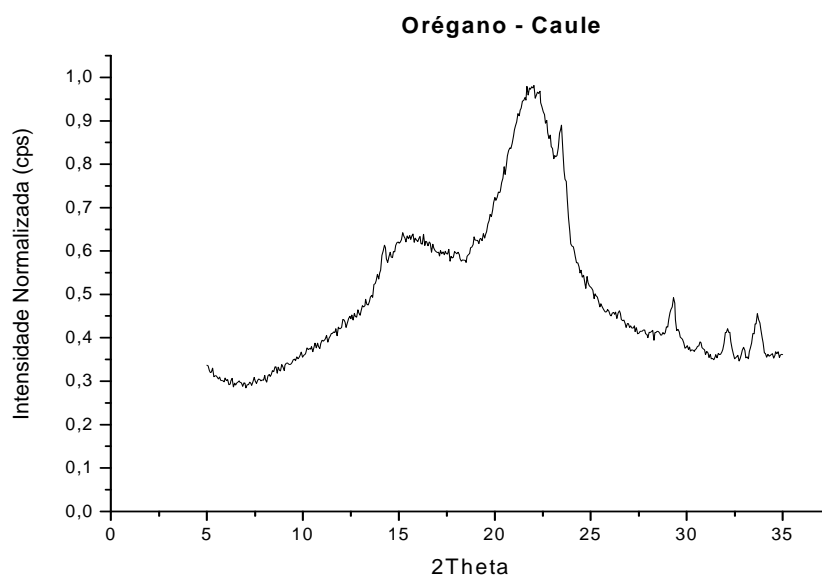


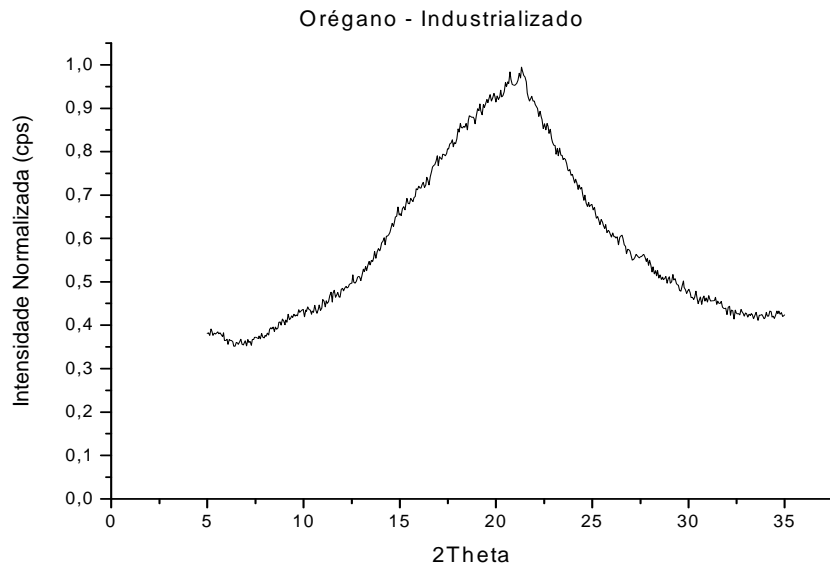
Figura IV.26 – Perfil de difração normalizado da folha da especiaria orégano *in natura*.

Na análise do perfil médio de difração da folha do orégano *in natura*, 11 picos importantes podem ser observados:  $\Theta_1 = 14,22^\circ$ ,  $\Theta_2 = 18,97^\circ$ ,  $\Theta_3 = 21,30^\circ$ ,  $\Theta_4 = 23,49^\circ$ ,  $\Theta_5 = 26,47^\circ$ ,  $\Theta_6 = 27,27^\circ$ ,  $\Theta_7 = 28,31^\circ$ ,  $\Theta_8 = 29,39^\circ$ ,  $\Theta_9 = 30,73^\circ$ ,  $\Theta_{10} = 32,23^\circ$  e  $\Theta_{11} = 33,81^\circ$ .



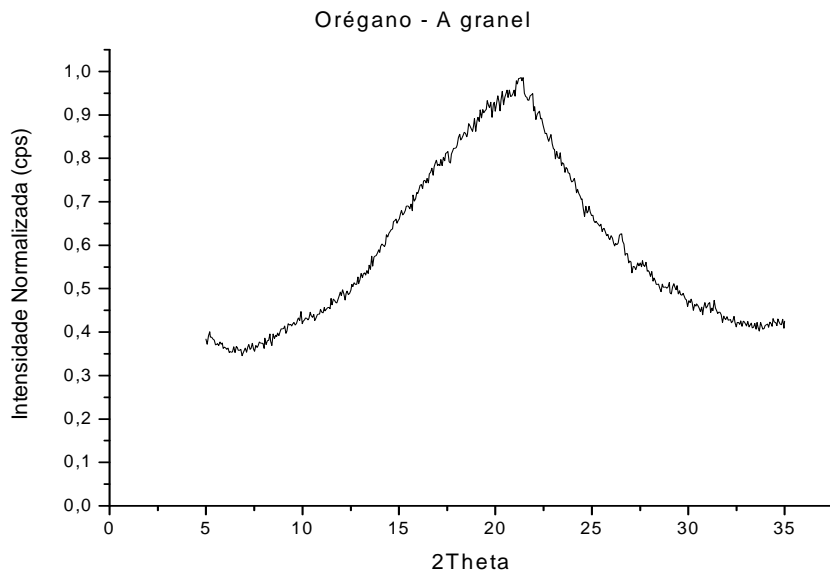
*Figura IV.27 – Perfil de difração normalizado do caule da especiaria orégano.*

Na análise do perfil médio de difração do caule do orégano *in natura*, 8 picos importantes podem ser observados:  $\Theta_1 = 14,22^\circ$ ,  $\Theta_2 = 15,47^\circ$ ,  $\Theta_3 = 21,94^\circ$ ,  $\Theta_4 = 23,49^\circ$ ,  $\Theta_5 = 29,32^\circ$ ,  $\Theta_6 = 30,63^\circ$ ,  $\Theta_7 = 32,14^\circ$  e  $\Theta_8 = 33,71^\circ$ .



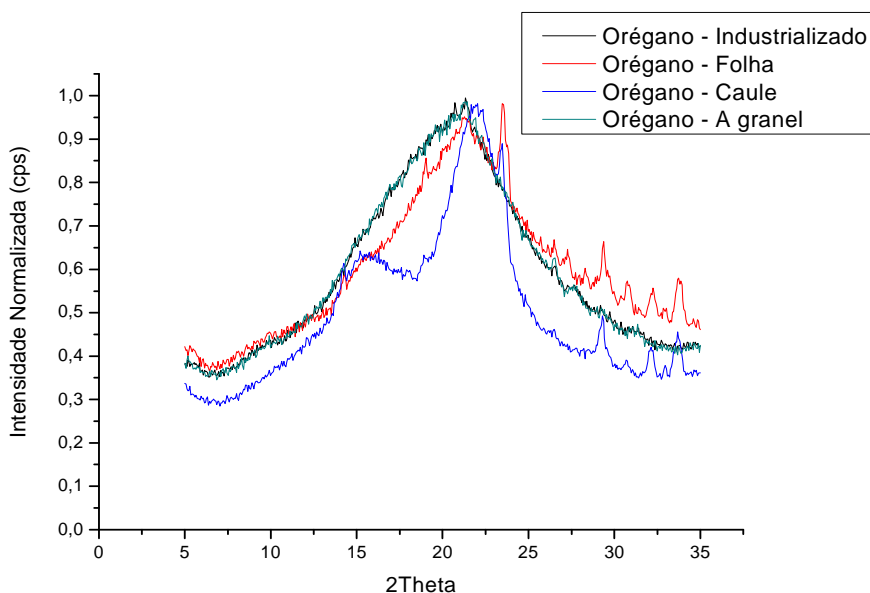
*Figura IV.28 – Perfil de difração normalizado do orégano empacotado (industrializado).*

Na análise do perfil médio de difração do orégano industrializado, apenas 1 pico importante pode ser observado:  $\Theta_1 = 21,30^\circ$ .



*Figura IV.29 – Perfil de difração normalizado do orégano a granel.*

Para uma melhor visualização e análise dos perfis do orégano, a *figura IV.30* mostra todos os perfis levantados para as amostra do orégano *in natura* (Folha e caule), a granel e industrializado.



*Figura IV.30 – Sobreposição dos perfis do orégano: Caule, folha, a granel e industrializado.*

Os perfis das especiarias, a granel e industrializada são semelhantes ao perfil da folha do orégano *in natura* visualmente, mas como apresentado anteriormente, os perfis de difração do orégano, a granel e industrializado não possuem picos (2 e 1 picos, respectivamente) que aparecem no perfis de difração do orégano *in natura* (Folha (11 picos) e caule (7 picos)).

#### **IV.6 - Pimenta do Reino**

A *figura IV.31* mostra a sobreposição dos 5 perfis levantados da amostra do folha da pimenta do reino *in natura* a fim de verificar a confiabilidade do equipamento nos perfis levantados.

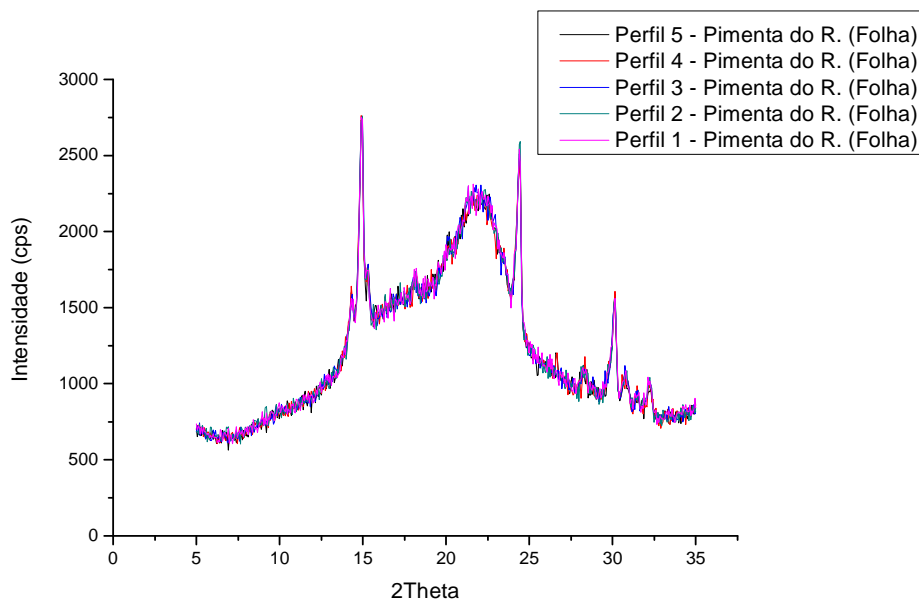


Figura IV.31 – Sobreposição dos cinco perfis da folha especiaria pimenta do reino *in natura*.

Analisando os 5 perfis levantados na *figura IV.31*, verificou-se que o sistema é confiável de acordo com o processo de repetibilidade. Nas *figuras IV.32, IV.33, IV.34* e *IV.35* mostram-se somente os perfis médios de cada amostra estudada para a pimenta do reino *in natura* (Fruto, folha e caule), industrializado e a granel.

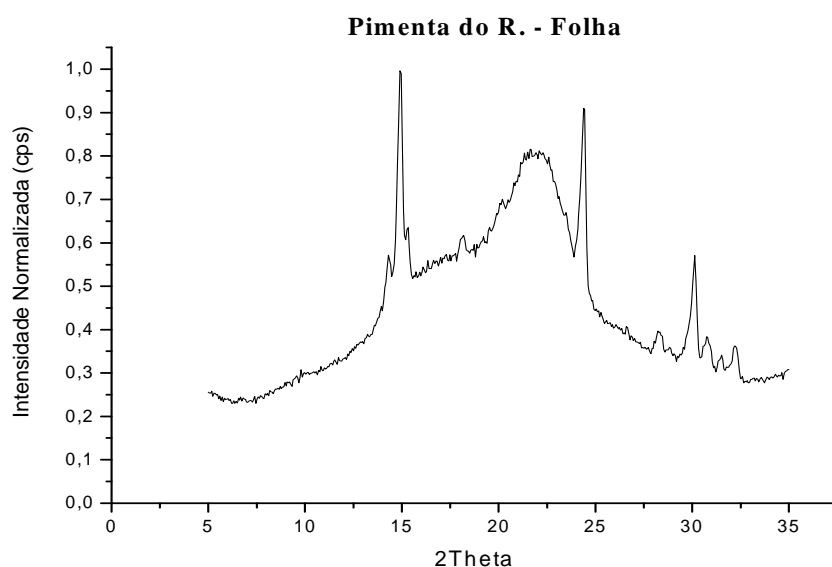


Figura IV.32 – Perfil de difração normalizado da folha da pimenta do reino *in natura*.

Na análise do perfil médio de difração da folha da pimenta do reino *in natura*, 10 picos importantes podem ser observados:  $\Theta_1 = 14,29^\circ$ ,  $\Theta_2 = 14,91^\circ$ ,  $\Theta_3 = 18,08^\circ$ ,  $\Theta_4 = 21,87^\circ$ ,  $\Theta_5 = 24,40^\circ$ ,  $\Theta_6 = 28,24^\circ$ ,  $\Theta_7 = 30,07^\circ$ ,  $\Theta_8 = 30,75^\circ$ ,  $\Theta_9 = 31,46^\circ$  e  $\Theta_{10} = 32,14^\circ$ .

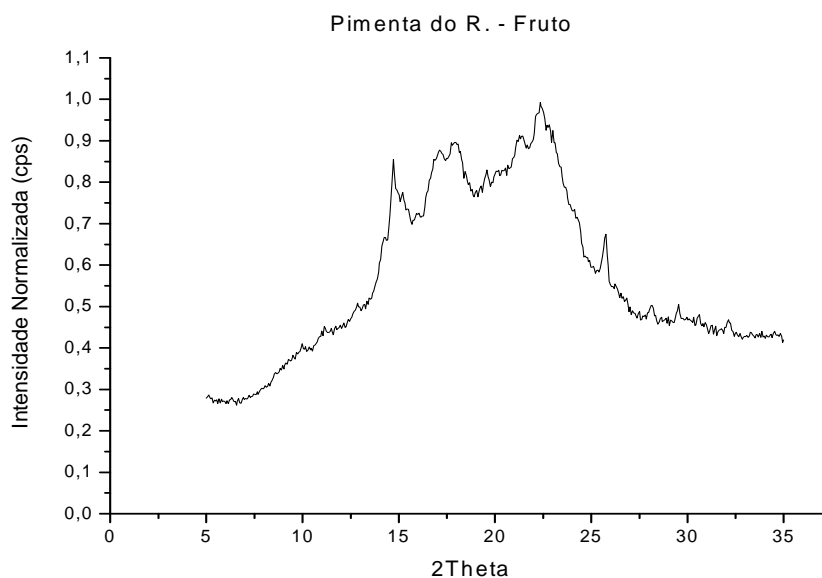
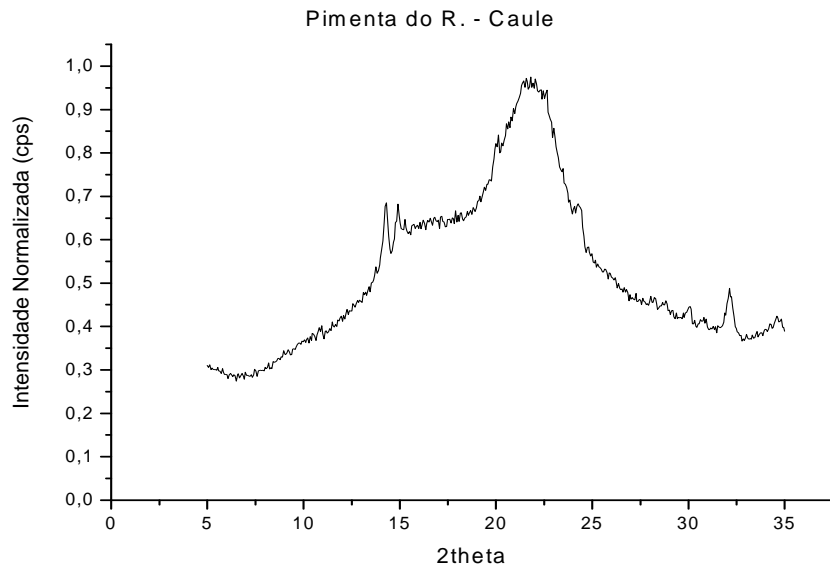


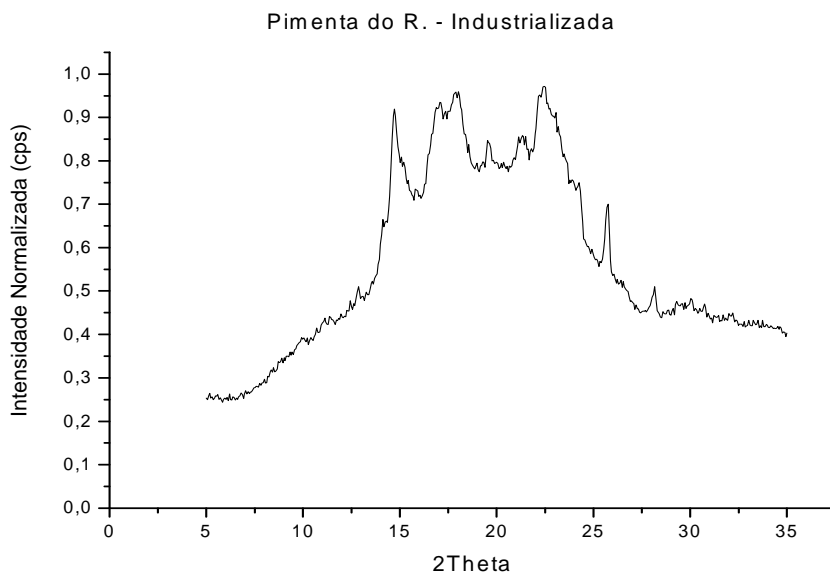
Figura IV.33 – Perfil de difração normalizado do fruto da especiaria pimenta do reino *in natura*.

Na análise do perfil médio de difração do fruto da pimenta do reino *in natura*, 10 picos importantes podem ser observados:  $\Theta_1 = 14,72^\circ$ ,  $\Theta_2 = 17,05^\circ$ ,  $\Theta_3 = 17,93^\circ$ ,  $\Theta_4 = 19,58^\circ$ ,  $\Theta_5 = 21,30^\circ$ ,  $\Theta_6 = 22,31^\circ$ ,  $\Theta_7 = 25,72^\circ$ ,  $\Theta_8 = 28,14^\circ$ ,  $\Theta_9 = 29,55^\circ$  e  $\Theta_{10} = 32,14^\circ$ .



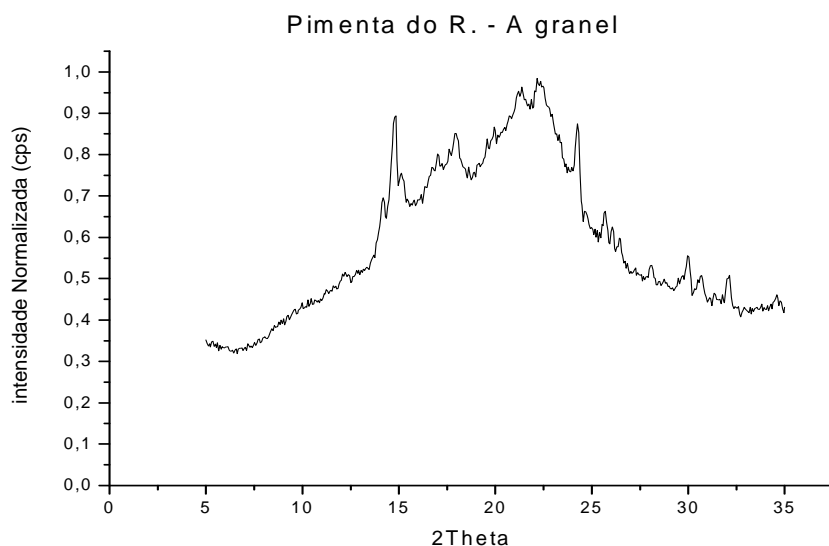
*Figura IV.34 – Perfil de difração normalizado do caule da especiaria pimenta do reino in natura.*

Na análise do perfil médio de difração do caule da pimenta do reino *in natura*, 7 picos importantes podem ser observados:  $\Theta_1 = 14,22^\circ$ ,  $\Theta_2 = 14,91^\circ$ ,  $\Theta_3 = 20,05^\circ$ ,  $\Theta_4 = 21,87^\circ$ ,  $\Theta_5 = 24,31^\circ$ ,  $\Theta_6 = 30,07^\circ$  e  $\Theta_7 = 32,14^\circ$ .



*Figura IV.35 – Perfil de difração normalizado da pimenta do reino empacotada (industrializada).*

Na análise do perfil médio de difração da pimenta do reino industrializada, 11 picos importantes podem ser observados:  $\Theta_1 = 14,72^\circ$ ,  $\Theta_2 = 17,05^\circ$ ,  $\Theta_3 = 17,89^\circ$ ,  $\Theta_4 = 19,56^\circ$ ,  $\Theta_5 = 21,30^\circ$ ,  $\Theta_6 = 22,41^\circ$ ,  $\Theta_7 = 24,38^\circ$ ,  $\Theta_8 = 25,72^\circ$ ,  $\Theta_9 = 28,14^\circ$ ,  $\Theta_{10} = 30,82^\circ$ ,  $\Theta_{11} = 32,14^\circ$ .

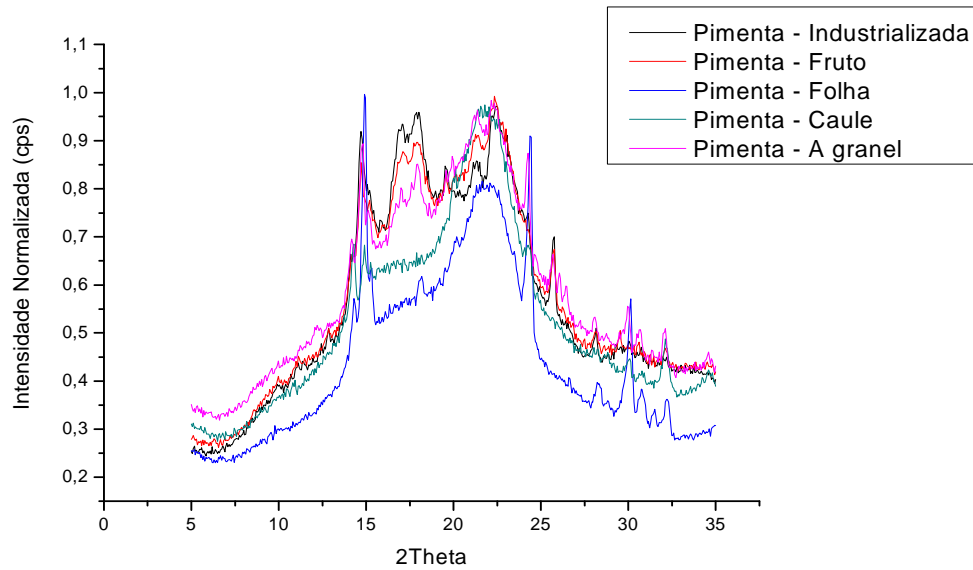


*Figura IV.36 – Perfil de difração normalizado da pimenta do reino a granel.*

Analisando os perfis de difração da pimenta do reino *in natura*, fruto, folha e caule, nota-se que os perfis obtidos são diferentes mostrando características diferentes, apesar de apresentarem picos semelhantes.

Para uma melhor visualização e análise a *figura IV.37* mostra todos os perfis levantados para as amostras da pimenta do reino *in natura* (caule, fruto e folha), a granel e industrializado.





*Figura IV.37 – Sobreposição dos perfis da pimenta do reino: Caule, folha, a granel e industrializado.*

Os perfis da especiaria a granel e industrializada são semelhantes ao perfil do fruto da pimenta do reino *in natura* visualmente e também por apresentarem picos semelhantes, como era de se esperar.

#### **IV.7 - Sobreposição dos perfis de todas as folhas, caules, especiarias industrializadas e a granel.**

##### **IV.7.1 - Sobreposição dos perfis das folhas das especiarias *in natura*.**

A *figura IV.38* apresenta a sobreposição dos perfis das folhas de todas as especiarias *in natura*.

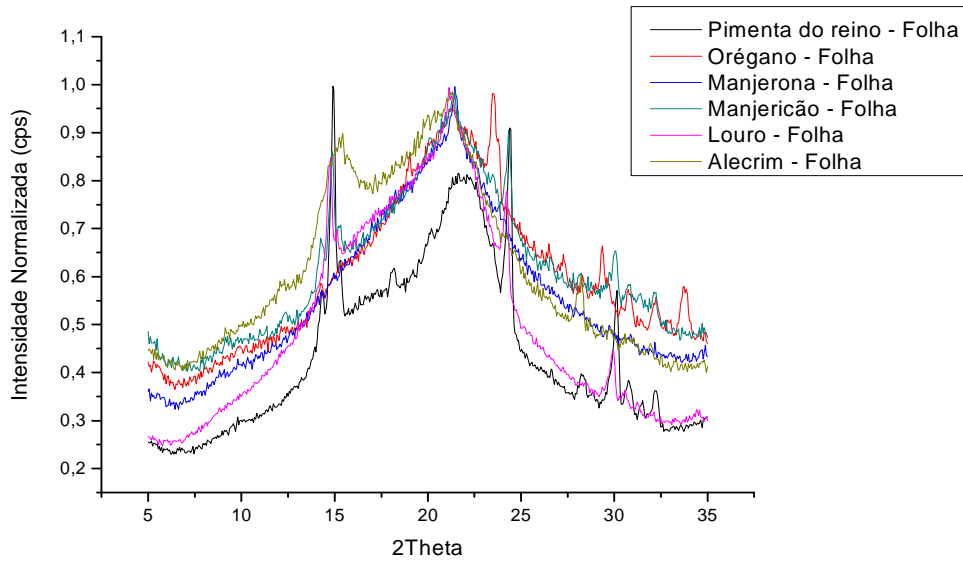
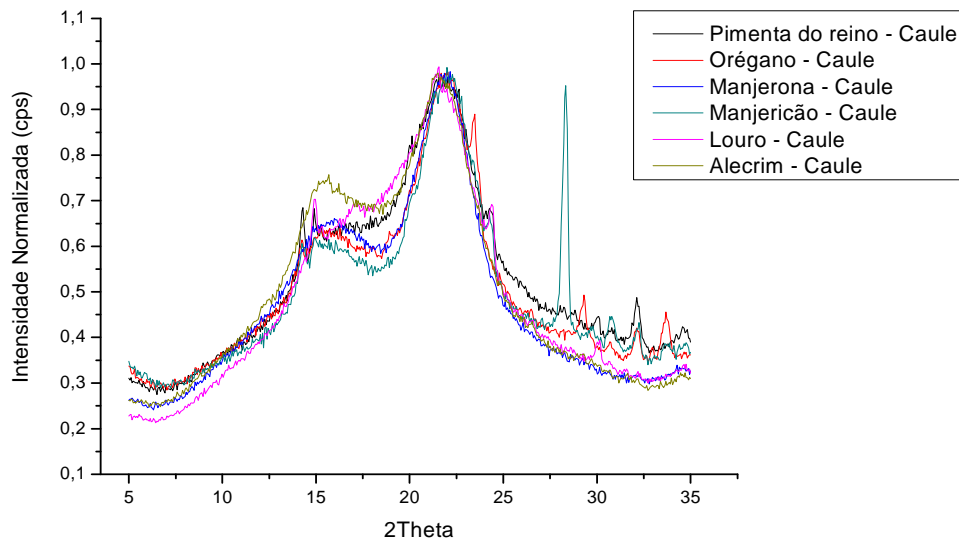


Figura IV.38 – Sobreposição dos perfis das folhas das especiarias *in natura*.

As especiarias, manjericão e orégano possuem um pico com o mesmo valor de  $14,22^\circ$ . As especiarias, louro e manjericão possuem um pico com o valor em comum de  $14,81^\circ$ . O manjericão e a pimenta do reino possuem um pico com o mesmo valor de  $30,07^\circ$  e por fim, o manjericão e o orégano possuem o mesmo valor de  $32,23^\circ$ . Essas são as semelhanças encontradas nos perfis das folhas das especiarias.

#### IV.7.2 - Sobreposição dos perfis dos caules das especiarias *in natura*.

A figura IV.39 apresenta a sobreposição dos perfis dos caules de todas as especiarias *in natura*. Algumas semelhanças puderam ser observadas nos perfis dos caules. O manjericão, orégano e a pimenta do reino apresentam em comum o pico de  $14,22^\circ$ . O louro, manjericão e a pimenta do reino possuem o mesmo pico de valor  $14,91^\circ$  e por fim o alecrim e louro com valor de  $21,49^\circ$ . Essas são as semelhanças encontradas nos perfis dos caules das especiarias.



*Figura IV.39 – Sobreposição dos perfis dos caules das especiarias in natura.*

Os perfis de difração dos caules das especiarias (mais evidentes nos perfis do alecrim e da manjerona) possuem regiões semelhantes ao perfil da celulose microcristalina. Isso ocorre nos intervalos entre 12° e 17° e mais evidente entre 20° e 25° onde se observa um pico em torno de 23°.

Diante da sobreposição dos perfis de difração dos caules das especiarias na *figura IV.39* algumas observações podem ser feitas devido a presença de celulose na composição dos mesmos. Como visto na introdução teórica a estrutura das paredes celulares dos vegetais se dividem basicamente em três principais componentes macromoleculares: Celulose, hemiceluloses (polioses) e lignina. A *figura IV.40* mostra através de uma microscopia eletrônica de uma fibra vegetal o arranjo da celulose, hemicelulose e lignina.

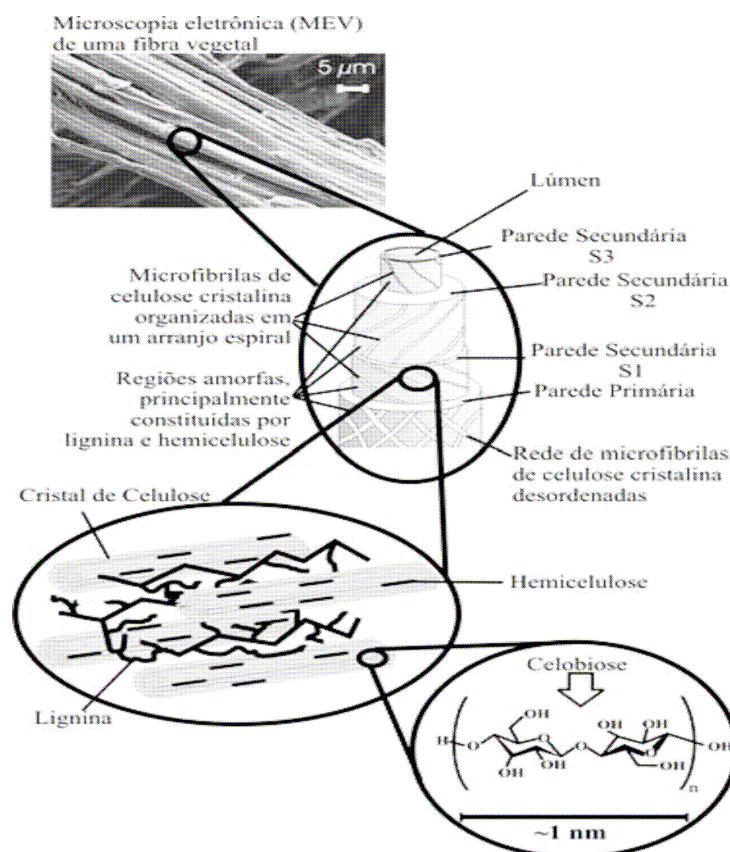


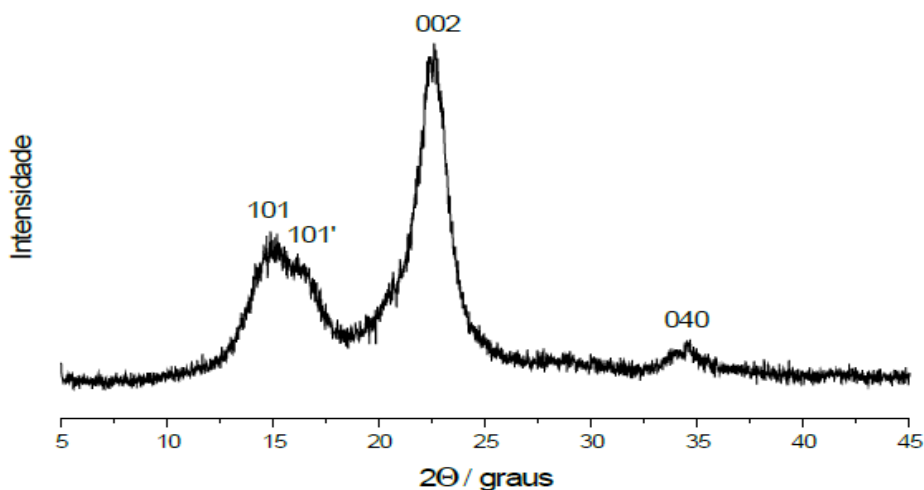
Figura IV.40 - Estrutura de uma fibra de vegetal referente a fibra de Eucalipto (Silva et al., 2009).

A celulose nativa (ou tipo I) é parcialmente cristalina e o grau de cristalinidade medido por difração de raios X varia de 50 a 70%, também medidas pelo mesmo processo indicam que a cada ~ 500 Angstrons de celulose cristalina, a estrutura apresenta regiões amorfas (Muniz et. al., 2005; Wastowski, 2009). A *tabela IV.1* mostra os tipos de celulosas cristalinas existentes.

**Tabela IV.1 – Formas cristalinas da celulose.**

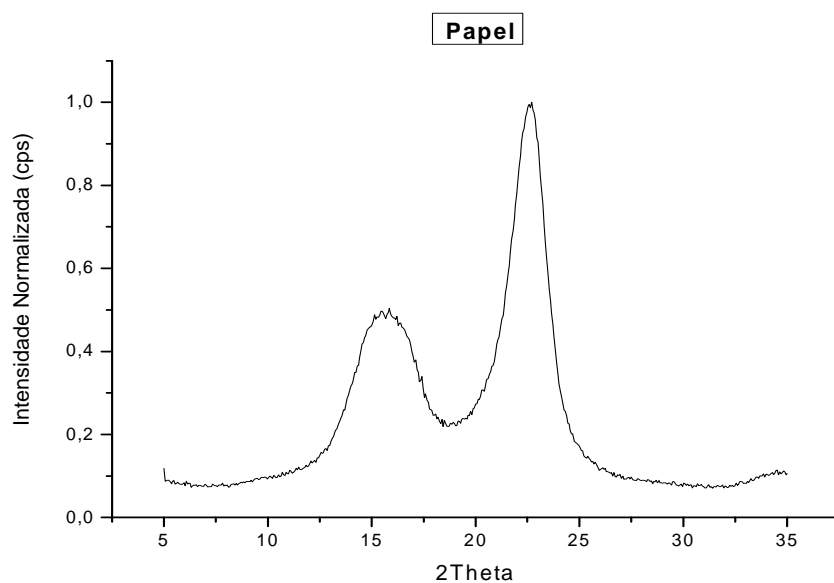
Tipos de Celulose	Formas e tratamentos de celulose
<b>Celulose I</b>	Forma nativa da celulose, encontrada somente na natureza.
<b>Celulose II</b>	Celulose regenerada, não pode ser convertida em celulose I.
<b>Celulose III</b>	Formada com tratamento de amônia líquida.
<b>Celulose IV</b>	Formada com aquecimento a alta temperatura num líquido polar, sendo muito semelhante à celulose I.

A celulose nativa (ou tipo I) apresenta perfil de difração com 4 picos distintos 14,8°, 16,3°, 22,6° e 34,5° conforme mostrado na *figura IV.41*. O perfil foi obtido nas mesmas condições do trabalho em estudo (Tubo de raios X com alvo de cobre (Cu-K $\alpha$ ), voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA) (Melo, 2007).



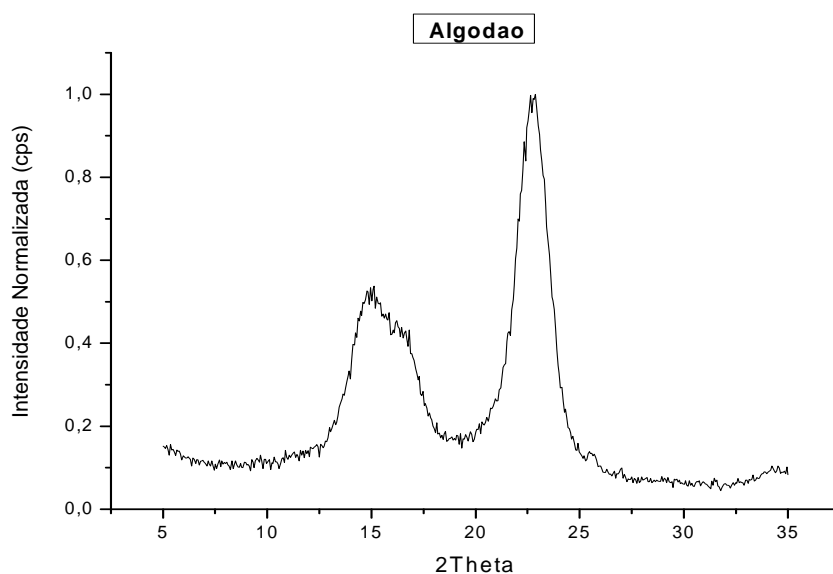
*Figura IV.41 – Perfil de difração da celulose microcristalina (CMC) (Melo, 2007).*

Com a finalidade de se verificar as possíveis semelhanças entre os perfis do caule *in natura* com o perfil da celulose, foram levantados os perfis de difração de alguns materiais teoricamente constituídos de celulose. As *figuras IV.42 e IV.43* apresentam os perfis de difração do papel e algodão, respectivamente.



*Figura IV.42 – Perfil de difração de uma amostra de papel.*

A amostra de papel não foi triturada e sim envolvida no porta amostra e com isso levantado o perfil de difração obtido de acordo com a *figura IV.42*.



*Figura IV.43 – Perfil de difração de uma amostra de algodão.*

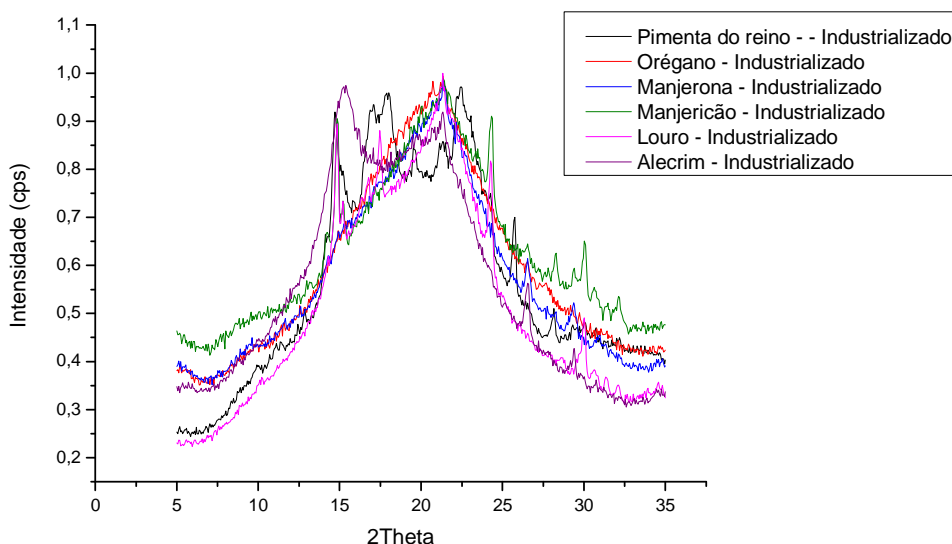
A amostra de algodão não foi triturada, mas colocada uma quantidade sobre o porta amostra e com isso levantado o perfil de difração obtido de acordo com a *figura IV.43*.

Os perfis levantados nas *figuras IV.42 e IV.43* são difratogramas de amostras de materiais que possuem um percentual elevado de celulose. Na amostra de algodão, por exemplo, possui de 95 a 99% de celulose (MUNIZ *et. al.*, 2005; WASTOWSKI, 2009), é nítida a semelhança com o perfil da celulose microcristalina. Os perfis dos caules das especiarias são semelhantes aos perfis levantados, porém deve-se levar em conta que a quantidade de celulose existentes nos caules é menor comparado com materiais como o algodão. Logo, não se tem o perfil cristalino, mas apresentam regiões semelhantes, sendo possível dizer que existe um percentual de celulose contida nos caules.

### **IV.7.3 - Sobreposição dos perfis das especiarias industrializadas (empacotadas).**

Diante dos perfis encontrados para as especiarias industrializadas alguns picos em comum puderam ser observados. A especiaria manjeriço e o louro possuem o

mesmo valor de  $14,81^\circ$ . O valor de  $21,30^\circ$  está presente nas especiarias alecrim, louro, manjerona, orégano e pimenta do reino (apenas o manjeriço não apresenta esse valor). O louro e a manjerona possuem um pico em comum de  $26,57^\circ$ . Essas são as semelhanças encontradas nos perfis das especiarias industrializadas.

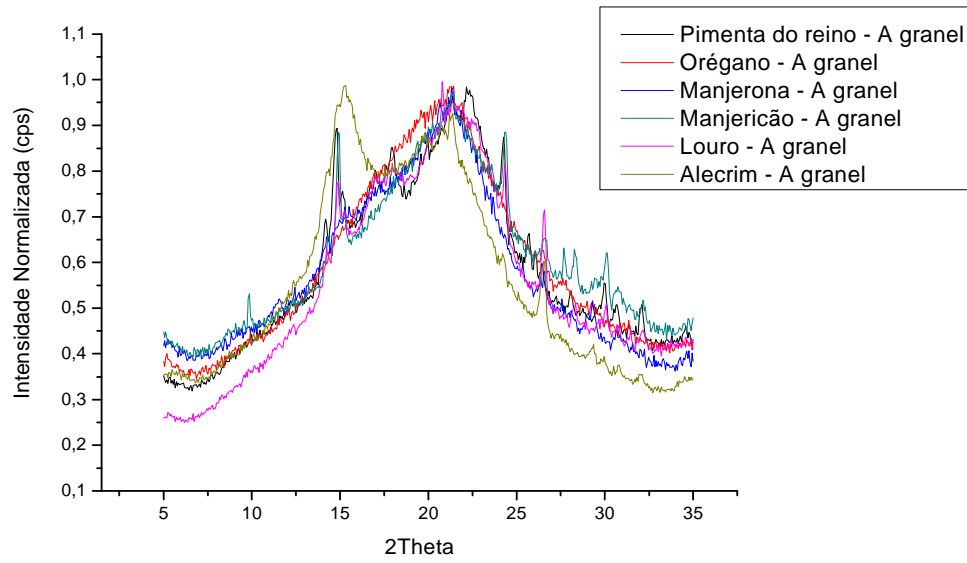


*Figura IV.44 – Sobreposição dos perfis das especiarias industrializadas (empacotadas).*

A *figura IV.44* representa a sobreposição dos perfis encontrados para as especiarias industrializadas.

#### **IV.7.4 - Sobreposição dos perfis das especiarias a granel.**

Diante dos perfis encontrados para as especiarias a granel, temos para o louro e manjeriço o pico em comum de  $14,91^\circ$ . O valor de  $21,30^\circ$  está presente nas especiarias alecrim, manjerona, orégano e pimenta do reino (apenas a manjerona e o manjeriço não constam esse valor). O louro e o manjeriço apresentam o mesmo valor de  $24,31^\circ$ . O alecrim, louro e a manjerona possuem um pico em comum de  $26,57^\circ$ .



*Figura IV.45 – Sobreposição dos perfis das especiarias a granel.*

A *figura IV.45* representa a sobreposição dos perfis encontrados para as especiarias a granel.



## ***CAPÍTULO V***

### **Considerações Finais e Sugestões**

No estudo da especiaria *alecrim in natura* (Folha) apresenta 03 picos, dos quais os picos 1 e 2 são comum tanto no alecrim a granel como no industrializado com desvio padrão associado menor que  $0,09^\circ$ . O pico 3 da especiaria *alecrim in natura* (folha) apresenta desvio padrão associado de  $\pm 0,96^\circ$  quando comparado com os valores do pico 3 da especiaria, a granel e industrializada, não sendo compatíveis os valores devido ao elevado desvio padrão. Na comparação da especiaria *alecrim*, a granel e industrializado com a especiaria *in natura* (caule), não apresentou semelhanças, indicando que tanto a especiaria a granel quanto a industrializada são provenientes da folha do alecrim, como era de se esperar.

Para a especiaria louro *in natura* (Folha) apresenta 04 quatro picos, dos quais os picos 1, 3 e 4 são comuns, tanto no louro a granel, como no industrializado com desvio padrão associado menor que  $0,09^\circ$ . O pico 2 da especiaria louro *in natura* (folha e caule) apresenta desvio padrão associado de  $\pm 0,14^\circ$  quando comparado com os valores do pico 2 das especiarias, a granel e industrializada, não sendo compatíveis os valores entre si pelo desvio entre as medidas.

Quanto a especiaria manjeriço *in natura* (Folha) apresenta 07 picos, sendo os picos 1, 2, 3, 4, 6, 7 e 8 são comuns (Excluso o pico 5, que só foi observado no caule da especiaria manjeriço), tanto no manjeriço a granel como no industrializado com desvio padrão associado menor que  $0,07^\circ$ . Os valores encontrados para os picos 3, 6 e 8 são idênticos tanto para a especiaria *in natura* (folha), a granel e industrializado. Comparando os valores pico 5 da especiaria manjeriço *in natura* caule, observou-se um desvio padrão associado de  $\pm 0,04^\circ$ , indicando a presença de caule nos perfis de difração das especiarias, a granel e industrializada.

Na análise da especiaria manjerona *in natura* (Folha e caule) apresenta somente 01 pico sendo que, não há semelhança dos picos observados, da folha ou caule da especiaria *in natura*, com os encontrados para as especiarias, a granel e industrializada. Analisando os perfis das especiarias, a granel e industrializada são semelhantes visualmente, ou seja, qualitativamente ao perfil da folha da manjerona *in natura*, mas quantitativamente não, pois não apresentam picos em comum.

A especiaria orégano *in natura* (Folha) possui 11 picos, sendo que os picos 1, 4, 8, 9, 10 e 11 são semelhantes entre a folha e o caule. O orégano a granel é semelhante à folha do orégano *in natura* apenas em relação aos picos 3 e 5. O orégano industrializado apresenta semelhança apenas em relação ao pico 3. Alguns picos no perfil da folha do orégano *in natura* possuem valores iguais ou bem próximos aos picos do caule. Isso se deve por conta da folha de orégano ser uma continuidade do caule, e na sua preparação (trituração), além da folha, o caule se faz presente, sendo natural apresentarem composições semelhantes e conseqüentemente picos iguais ou bem próximos.

No estudo da especiaria pimenta do reino *in natura* (fruto) possui 10 picos, sendo que os picos 1, 2, 3, 5, 6, 7 e 8 são comuns as especiarias *in natura* (fruto), a granel e industrializado. O pico 4 apresentou um desvio padrão de  $0,25^\circ$ , sendo que o valor encontrado para a especiaria industrializada é mais próximo ao valor do fruto da especiaria *in natura* do que o valor encontrado para a especiaria a granel. Uma observação feita em relação à especiaria pimenta do reino é que o perfil encontrado para o fruto é mais semelhante aos perfis das especiarias, industrializada e a granel, do que quando feita a mesma comparação dentro das outras especiarias analisadas, quando comparadas às partes *in natura* (Folha), a granel e industrializada. Isso se deve por conta da parte utilizada da pimenta do reino para fazer o condimento ser o fruto, e ao ser extraído, ter uma menor probabilidade da folha ou caule irem juntos no processo de moagem.

### ➤ **Considerações finais**

Através da técnica de espalhamento coerente de raios X foi possível a caracterização das especiarias *in natura*, a granel e industrializada utilizadas neste trabalho, mostrando a potencialidade desta ferramenta no estudo e na qualidade de especiarias.

Na análise dos difratogramas de todas as especiarias analisadas (alecrim, louro, manjeriço, manjerona, orégano e pimenta do reino), a granel e industrializada, foram observados outros picos que não foram encontrados no fruto, folha ou caule das especiarias *in natura* (Exceto para a especiaria *in natura* orégano, que apresentou número de picos em quantidade menor nas especiarias, a granel e industrializadas, comparadas com a folha da especiaria *in natura*), que pode ser devido a flutuações estatísticas, impurezas ou algum contaminante. Essas impurezas ou contaminantes

presentes nas amostras das especiarias, a granel e industrializada, podem estar relacionadas com a qualidade dessas especiarias (formas de estocagens, aplicação de aditivos químicos, agrotóxicos, condições higiênicas, irradiação gama, etc.).

Um aspecto interessante nos resultados obtidos é que as especiarias a granel apresentaram maiores variações dos picos (somente em alguns picos de determinadas especiarias) quando comparadas com os picos da base *in natura* que é utilizada para a sua obtenção. Isso mostra que pelo fato das especiarias a granel serem comercializadas em recipientes abertos, estão mais propensas às impurezas e/ou contaminantes.

Outro ponto importante observado de acordo com a análise feita na sobreposição dos perfis dos caules é a semelhança deles com o perfil de difração de materiais que contém celulose, como é o caso dos difratogramas obtidos para o papel e o algodão. Porém deve-se levar em conta que a quantidade de celulose existentes nos caules é menor comparado com materiais como o algodão, por exemplo. Logo, não se tem o perfil cristalino, mas apresentam regiões semelhantes, sendo possível dizer que existe um percentual de celulose contida nos caules.

#### ➤ **Trabalhos futuros**

Em função dos resultados obtidos na análise de especiarias *in natura*, a granel e industrializada, sugere-se para dar continuidade ao trabalho, aumentar o número de especiarias para se ter uma maior variedade de caracterizações possíveis (banco de dados) sobre as plantas (fruto, folha e caule) que dão origem aos diversos condimentos usados na culinária. Outro interesse seria um estudo sobre as diferenças entre as especiarias a granel com as *in natura*, tentando identificar que fator (impurezas e/ou contaminantes, aditivo agrotóxico, conservantes, etc.) que contribui para estas diferenças em alguns picos. Também podemos estudar modificações que possam ocorrer devido ao processo de irradiação gama de especiarias *in natura*, a granel e industrializada.

## ***CAPÍTULO VI***

### **Referências Bibliográficas**

- AMORIM, C. G., 2006, *Estudo do efeito das interações água-argila no inchamento de argilominerais através da Técnica de Difração de Raios X*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ALMEIDA, A. P. G., 2006, *Avaliação da influência do processo de irradiação em especiarias utilizando da Técnica de Difração de Raios X*. Dissertação de Mestrado, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ALMEIDA, G. B.; AMBROZIO, F.; COELHO, R. E., 2004, “Caracterização de Ligas de Alumínio por Metalurgia do Pó”, *Revista Matéria*, v. 9, n. 4, PP. 325 – 333.
- ANVISA, 2006, “Resíduos de agrotóxicos em alimentos”. *Revista Saúde Pública*, 40(2):361-3.
- ANVISA, 2009, Programa de Análises de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos – PARA. Relatório de atividades de 2009. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/d214350042f576d489399f536d6308db/RELAT%C3%93RIO+DO+PARA+2009.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso 18 de junho 2011.
- ARAÚJO, J. R.; WALDMAN, W. R.; DE PAOLI, M. A., 2008, *Polym. Degrad. Stab.*, 93, 1770.
- AZÁROFF, L. V., 1968, *Elements of x-ray crystallography*. McGraw-Hill Book Company, Inc.
- ATALLA R. H., VANDERHART D. L., 1984, “Native cellulose. A composite of two distinct crystalline forms”. *Science*, 223, 283–285.
- BEDIN, C. *et al.*, 1999, “Atividade antimicrobiana das especiarias: Higiene Alimentar”, v.13, n.65, p. 26- 29.

- BENEITEZ, P.; CORRECHER, V.; MILLÁN, A.; & CALDERÓN, T., 1994. “Thermoluminescence analysis for testing the irradiation of spices”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 185, p. 401–410.
- Bleicher L. e Sasaki J. M., “Introdução à difração de raios X em cristais”, disponível em: <http://www.fisica.ufc.br/raiosX>. Acesso em: Abril de 2010.
- BRASIL, Lei nº 55871, de 26 de Março de 1965. Referente a Normas Reguladoras do Emprego de Aditivos para Alimentos. Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 09 de abril de 1965.
- BRASIL, 2001, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução nº 21, de 26 janeiro 2001. Disponível em: <[http://anvisa.gov.Br/legis/resol/21\\_01rdc.htm](http://anvisa.gov.Br/legis/resol/21_01rdc.htm)> Acesso em: 12 maio 2011.
- BRUL, S.; COOTE, P., 1999, “Preservative agents in foods: mode of action and microbial resistance mechanisms”. *International Journal of Food Microbiology, Amsterdam*, v. 50, n. 1/2, p. 1-17.
- BULL, C.R.; ZWIGGELAAR, R.; SPELLER, R.D., 1997, “Review of inspection techniques based on the elastic and inelastic scattering of X-rays and their potential in the food and agricultural industry”, *Journal of Food Engineering*. v.33, p.167-179.
- CAMPOS, S., *Radiação Ambiental – Irradiação de alimentos*, 2003. Disponível em: <[www.drashirleydecampos.com.br](http://www.drashirleydecampos.com.br)>, acesso em: 12 maio 2011.
- CASTRO, C. A. F. de, 2006, *Tomografia por Difração de Raios X em Tecidos Biológicos utilizando Radiação Síncrotron*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CIVAN, F., 2000, “Reservoir formation damage: fundamentals, modeling, assessment, and mitigation”. *Gulf Publishing Company*, Houston, Texas, USA.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L., BONATO, P. S., 1993, *Introdução a métodos Cromatográficos*. 5ª ed. Campinas: Editora da Unicamp.

- CHAPMAN, D. *et al.*, 1997, “Diffraction Enhanced X-Ray Imaging”, *Phys. Med. Biol.* 42, pp. 2015-2025.
- CULLITY, B. D., 2001, *Elements of x-ray diffraction*. 3 ed., Prentice Hall, Inc., U. S. A.
- DESOUKY, O.S.; ASHOUR, A.H.; ABDULLAH, M.I.; ELSHEMEY, W., 2002, “Low-angle X-ray scattering from spices”, *Radiation Physics and Chemistry*. v.64, pp.267-271.
- EMBRARAD, Empresa Brasileira de Radiações, *Alimentos*. Disponível em: <http://www.embrarad.com.br/alimentos>>. Acesso em 16 de maio de 2011.
- EN 1788 (2001), Foodstuffs-Thermoluminescence detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated. Brussels: European Committee of Standardization.
- EPLEY, R. J.; ADDIS, P.B.; WARTHESEN, J. J., 1992, Nitrite in meat. University of Minnesota. Extension Service. Disponível em: <http://www.extension.umn.edu/distribution/nutrition/DJ0974.html>>. Acesso em: 10 de março. 2011.
- EVANS, S.H. *et al.*, 1991, “Measurement of Small-Angle Photon Scattering for Some Breast Tissues and Tissue Substitute Materials”, *Phys. Med. Biol* 36 (1), 7-18.
- Farrel, K.T., 1998, *Spices, Condiments and Seasoning*, second edition, Gaithersburg, Maryland, Springer.
- FDA, 2009, “Guidance for Industry: Recommendations for Submission of Chemical and Technological Data for Direct Food Additive Petitions”. Disponível em: <http://www.fda.gov/Food/GuidanceComplianceRegulatoryInformation/GuidanceDocuments/FoodIngredientsandPackaging/ucm094921.htm>>. Acesso em: 18 junho de 2011.
- GERMANO, P. M. L; GERMANO, M. I. S., 1998, “Importância e riscos das especiarias”. *Higiene Alimentar*, v. 12, n. 57, p. 23 – 31.

- GÖKSU, H. Y., REGULLA, D. F., HIETEL, B., & POPP, G., 1990, “Thermoluminescent dust for identification of irradiated spices”. *Radiation Protection Dosimetry*, 34, 319–322.
- GRANT, J. A., *et al.*, 1993, “X-Ray Diffraction Microtomography”, *Meas. Sci. Tech.* 4, 83-87.
- GUINIER, A., 1963, *X-ray diffraction*. W. H. Freeman and Co.
- HARDING, G. & SCHREIBER, B., 1999, “Coherent X-Ray Scatter Imaging and Its Applications in Biomedical Science and Industry”, *Rad. Phys. Chem.* 56 (1-2), 229-245.
- RAZERA, A. T., 2006, *Fibras Lignocelulósicas como Agente de Reforço de Matriz Fenólica e Lignofenólica*. Tese de Doutorado, IQSC-USP – São Carlos, SP, Brasil.
- KITTEL, C., 2005, *Introduction to Solid State Physics*, 8 ed. California, John Wiley & Sons, Inc.
- KANE, P. P.; KISSEL, L.; PRATT, R. H.; ROY, S. C., 1986, “Elastic scattering of  $\gamma$ -rays and X-rays by atoms”, *Phys. Rep.*, v. 140, n. 2, p. 75-159.
- KHAN, H. M.; BHATTI, I. A.; DELINCÉE, H., 2002, “Thermoluminescence of Contaminating Minerals for the Detection of Radiation Treatment of Dried Fruits”. *Radiation Physics and Chemistry*, 63, 403–406.
- KIDANE, G. *et al.*, 1999, “X-Ray Scattering Signatures for Normal and Neoplastic Breast Tissues”. *Phys. Med. Biol.* 44, 1791-1802.
- KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B. DE; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. de, 2005, “*Química da Madeira*”, 3 ed., Curitiba, Universidade Federal do Paraná.
- KLEMM, D.; SCHMAUDER, H.P.; HEINZE, T., 2002, *Biopolymers. In polysaccharides II – Polysaccharides from Eukaryotes*. Vol. 6. Ed. Vandamme, E.J. Bates, S.D. and Steinbüchel, WILEY-VCH Weinheim, pp:275-319.

- KOSANETZKY, J. *et al.*, 1987, “X-Ray-Diffraction Measurements of Some Plastic Materials and Body-Tissues”, *Med. Phys.* 14 (4), 526-532.
- KUNSTADT, P., COLYN, S., BEAULIEU, D., 1993, “Economics of food irradiation”, *Radiation Physics and Chemistry*. v.42, pp.259-268.
- LEE, E.J.; AHN, D.U., 2003, “Production of Volatiles from Fatty Acids and Oils by Irradiation”, *J. Food Science*, 68(1), 70-75.
- LOPES, R. L. T., 2007, *Conservação de Alimentos*. In: Dossiê Técnico. Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC). Minas Gerais, MG, Brasil.
- LUCK, E.; JAGER, M., 1997, *Antimicrobial food additives: characteristics, uses, effects*. 2 ed. Berlin, Springer-Verlag.
- MARCHIONI, E.; HORVATOVICH, P.; CHARON, H.; KUNTZ, F., 2005, “Detection of Irradiated Ingredients Included in Low Quantity in Non-irradiated Food Matrix. 2. ESR. Analysis of Mechanically Recovered Poultry Meat and TL Analysis of Spices”, *J. Agric. Food Chem.* v.53, pp. 3774-3778.
- MELO, J. C. P. de., 2007, *Síntese e caracterização de derivados da celulose modificada com anidridos orgânicos – Adsorção e termodinâmica de interação com cátions metálicos*. Dissertação de Mestrado. Unicamp, São Paulo, SP, Brasil.
- MILLER, R. B., 1999, *Structure of in Wood handbook – Wood as an engineering material*, 1º ed, U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison.
- MOHAN, K. K; FOGLER, H. S., 1997, “Colloidally induced smectitic fine migration the existence of microquakes”, *AICHEJ.*, v. 43, n. 3, p. 565-576.
- NELSON, S. A., 2010, “X-Ray Crystallography”, disponível em: <http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/x-ray.htm>, acesso em: 13 set 2011.
- ORNELLAS, C.B.D.; GONÇALVES, M.P.J.; SILVA, P.R.; MARTINS, R.T., 2006, “Atitude do consumidor frente à irradiação de alimentos”, *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.26, pp. 211-213.



- PETER, K.V., 2001, *Handbook of herbs and spices*. 1 ed. England, Woodhead Publishing Limited.
- PRUTHI, J. S., 1980, “Spices and condiments: chemistry, microbiology, technology”, *Advances in Food Research*, Supplement N° 4, New York.
- RAFFI, J.; YORDANOV, N.D.; CHABANE, S. *et al.*, 2000, “Identification of irradiation treatment of aromatic herbs, spices and fruits by electron paramagnetic resonance and thermoluminescence”, *Spectrochimica Acta Part A*, v.56, pp. 409-416.
- SAMIR, M.A.S.A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A., 2005, “Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field”. *Biomacromolecules*, 6: 612-626.
- SILVA R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F., 2009, “Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos”, 32, 3, 661-671.
- Silva, D. J.; D’Almeida, M. L. O., 2009, “Nanocristais de Celulose”, *O PAPEL*, v. 70, n. 07 (Jul), PP. 34 – 52.
- SHARIFZADEH, M.; SOHRABPOUR, M., 1993, “Identification of irradiated spices by the use of thermoluminescence method (TL)”, *Radiation Physics and Chemistry*, v.42, pp.401-405.
- Schulke, W., 1989, “Inelastic X-ray scattering”, *Nucl. Instr. and Meth.*, A 280, p. 338-348.
- TAUTATA L.; SALATI P. A.; PRINZIO R.DI.; PRINZIO M. A. R. R. DI, 2003, *Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos*. 5º revisão, IRD/CNEN, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- USP - Instituto de Física, 2004, “*Lab. de Estrutura da matéria*”. Disponível em: <http://www.geocities.ws/raioxusp/index-2.html>> Acesso em: 06 out. 2011.

WATOWSK, A. D., 2009, *Química da Madeira*, In: Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul, RS.

ZUGENMAIER, P., 2001, "Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers". *Progress in polymer science*, 26, p. 1341-1417.

## ANEXO I

### Análise Quantitativa das Especiarias

#### ✓ Alecrim

Para a comparação entre os perfis de difração do alecrim *in natura* (folha e caule), industrializado e a granel foi utilizado os 3 picos encontrados no perfil de difração da folha de alecrim *in natura*, visto que esta seria a base da especiaria tanto a granel como industrializada. A *tabela IV.2* mostra os valores dos picos 1, 2, 3 e a média com o desvio padrão associado para as especiarias analisadas.

**Tabela IV.2 – Picos importantes da especiaria alecrim.**

Alecrim	Pico 1 (°)	Pico 2 (°)	Pico 3 (°)
<b>A granel</b>	15,24	21,30	26,57
<b>Caule</b>	15,40	21,49	-
<b>Folha</b>	15,40	21,30	28,24
<b>Industrializado</b>	15,31	21,30	26,57
<b>Média</b>	15,31	21,35	27,12
<b>Desvio Padrão</b>	0,08	0,09	0,96

Analisando os perfis de difração do alecrim *in natura*, folha e caule, nota-se uma semelhança entre os perfis para os valores dos picos 1 e 2. Comparando os valores do pico 1 para o alecrim *in natura* (folha e caule), a granel e industrializado, nota-se que não apresentam valores de  $\Theta_1$  discrepantes entre eles, com desvio padrão menor que  $0,08^\circ$ . O mesmo ocorre para os valores do pico 2, não tendo valores de  $\Theta_2$  discrepantes entre si com desvio padrão menor que  $0,09^\circ$ . Os valores dos picos 1 e 2 são compatíveis com as especiarias *in natura* (folha e caule), a granel e industrializada.

O valor do pico 3 da folha do alecrim *in natura* é  $28,24^\circ$  e o alecrim a granel e industrializado é  $26,57^\circ$ , cuja média desses valores em torno de  $27,12^\circ$  com um desvio padrão associado de  $\pm 0,96^\circ$  e possuem uma diferença de  $1,67^\circ$  entre eles. Nesta análise podemos observar que os valores do pico 3, do alecrim industrializado, a granel e a

especiaria *in natura* não são compatíveis, por consequência do elevado desvio padrão calculado.

✓ **Louro**

Para a comparação entre os perfis de difração do louro *in natura* (folha e caule), industrializado e a granel, foi utilizado os 4 picos encontrados no perfil de difração da folha de louro *in natura* (folha), visto que esta seria a base da especiaria, tanto a granel como industrializada. A *tabela IV.3* mostra os valores dos picos 1, 2, 3 e 4 e a média com o desvio padrão associado para as especiarias analisadas.

**Tabela IV.3– Picos importantes da especiaria louro.**

Louro	Pico 1 (°)	Pico 2 (°)	Pico 3 (°)	Pico 4 (°)
<b>A granel</b>	14,91	21,30	24,31	30,07
<b>Caule</b>	14,91	21,49	24,40	30,14
<b>Folha</b>	14,81	21,14	24,22	29,98
<b>Industrializado</b>	14,81	21,30	24,22	29,98
<b>Média</b>	14,86	21,31	24,29	30,04
<b>Desvio Padrão</b>	0,05	0,14	0,09	0,08

Analisando os valores encontrados (tabela acima) dos perfis de difração do louro *in natura*, folha e caule, nota-se uma semelhança entre os perfis para os valores dos picos 1, 3 e 4. Comparando os valores do pico 1 para o louro *in natura* (folha e caule), a granel e industrializado, observa-se que não apresentam valores de  $\Theta_1$  discrepantes entre eles, com desvio padrão menor que  $0,05^\circ$ .

Com relação ao pico 2, pode-se dizer que os valores de  $\Theta_2$  são discrepantes entre si, não sendo compatíveis. O valor para o caule do louro é de  $21,49^\circ$ , a folha  $21,14^\circ$ , industrializado e a granel mesmo valor de  $21,30^\circ$ , cuja média desses valores é em torno de  $21,31^\circ$  com um desvio padrão associado de  $\pm 0,14^\circ$ .

Comparando os valores do pico 3 para o louro *in natura* (folha e caule), a granel e industrializado, nota-se que não apresentam valores de  $\Theta_3$  discrepantes entre eles, com desvio padrão menor que  $0,09^\circ$  e o mesmo ocorre com os valores do pico 4, não apresentando valores de  $\Theta_4$  discrepantes entre si com desvio associado menor que  $0,08^\circ$ .

Alguns picos no perfil da folha do louro *in natura* são próximos aos picos do caule. Isso se deve por conta da folha do louro ser uma continuidade do caule e na sua preparação (trituração), além da folha, o caule se faz presente, sendo natural apresentarem composições semelhantes e conseqüentemente picos bem próximos.

#### ✓ Manjericão

Para a comparação entre os perfis de difração do manjericão *in natura* (folha e caule), industrializado e a granel, foi utilizado os 7 picos encontrados no perfil de difração da folha manjericão *in natura*, visto que esta seria a base da especiaria, tanto a granel como industrializada. A *tabela IV.4* mostra os valores dos picos de 1 à 8 (Excluso o pico 5, sendo apenas do caule e por isso usou-se 7 picos para o comparativo) com a média e o desvio padrão associado para as especiarias analisadas.

**Tabela IV.4 – Picos importantes da especiaria manjericão.**

Manjericão	Pico 1 (°)	Pico 2 (°)	Pico 3 (°)	Pico 4 (°)	Pico 5 (°)	Pico 6 (°)	Pico 7 (°)	Pico 8 (°)
<b>A granel</b>	14,32	14,91	21,39	24,31	28,31	30,07	30,73	32,23
<b>Caule</b>	14,22	14,91	21,98	24,22	28,31	29,72	30,73	32,23
<b>Folha</b>	14,22	14,81	21,39	24,31	-	30,07	30,80	32,23
<b>Industrializado</b>	14,22	14,81	21,39	24,31	28,24	30,07	30,63	32,23
<b>Média</b>	14,25	14,86	21,54	24,29	28,28	29,98	30,72	32,23
<b>Desvio Padrão</b>	0,05	0,05	0,29	0,05	0,04	0,18	0,07	-

Analisando os valores dos perfis de difração do manjericão *in natura*, folha e caule, mostrados na *tabela IV.3*, nota-se uma semelhança entre os perfis para os valores dos picos 1, 2, 3, 4, 6, 7 e 8.

Na análise comparativa entre o manjericão *in natura* (caule e folha), a granel e industrializado, nota-se que não apresentam valores de  $\Theta_1$ ,  $\Theta_2$ ,  $\Theta_4$ ,  $\Theta_7$  e  $\Theta_8$  discrepantes entre eles, com desvio padrão menor que  $0,07^\circ$ . Em relação aos valores dos picos 3, 6 e 8, nota-se que as especiarias a granel e industrializada apresentam valores de  $\Theta_3$ ,  $\Theta_6$  e  $\Theta_8$  idênticos aos valores observados para a folha do manjericão *in natura*, o que não

ocorre quando comparado com o valores encontrados para os  $\Theta_3$  e  $\Theta_6$  do caule, como era de se esperar.

O pico 5 apresenta resultados que não são discrepantes entre si com desvio padrão menor que  $0,04^\circ$ , mas com relação ao valor de  $\Theta_5$  da folha do manjericão *in natura* não foi possível sua identificação devido a variação estatística presente neste perfil dificultando sua visualização.

### ✓ **Manjerona**

Para a comparação entre os perfis de difração da manjerona *in natura* (folha e caule), industrializado e a granel, foi utilizado apenas 1 pico encontrado no perfil de difração da folha da manjerona *in natura*, visto que esta seria a base da especiaria, tanto a granel como industrializada. Convém ressaltar que apesar do perfil do caule da manjerona apresentar 2 picos ( $\Theta_1 = 15,72^\circ$  e  $\Theta_2 = 21,87^\circ$ ) usaremos somente para análise o valor do  $\Theta_2 = 21,87^\circ$  que aqui chamaremos de  $\Theta_1$ . A *tabela IV.5* mostra os valores dos picos 1, 2 e 3 e a média com o desvio padrão associado para as especiarias analisadas, sendo apenas o pico 1 utilizado para o comparativo.

**Tabela IV.5 – Picos importantes da especiaria manjerona.**

Manjerona	Pico 1 (°)	Pico 2 (°)	Pico 3 (°)
<b>A granel</b>	21,30	26,57	29,32
<b>Caule</b>	21,87	-	-
<b>Folha</b>	21,49	-	-
<b>Industrializado</b>	21,30	26,47	29,32
<b>Média</b>	21,49	26,52	29,32
<b>Desvio Padrão</b>	0,27	0,07	-

Analisando os perfis de difração da manjerona *in natura*, folha e caule, nota-se que não existe semelhança entre os perfis obtidos por não apresentarem picos em comum. Comparando os valores do pico 1 da manjerona *in natura* (folha e caule), a granel e industrializado, nota-se que valores de  $\Theta_1$  são discrepantes entre eles, com

média em torno de  $21,49^\circ$  e desvio padrão  $\pm 0,27^\circ$ , sendo possível dizer que esses resultados não são compatíveis entre si, pelo elevado desvio entre as medidas.

Com relação aos picos 2 e 3 (que não aparecem nas amostras da manjerona *in natura*), pode-se dizer que os valores de  $\Theta_2$  e  $\Theta_3$  não são discrepantes entre si, mas somente encontrados nas especiarias, a granel e industrializada.

### ✓ Orégano

Na análise do perfil médio de difração do orégano a granel, 2 picos importantes podem ser observados:  $\Theta_1 = 21,30^\circ$  e  $\Theta_2 = 26,47^\circ$ .

Para a comparação entre os perfis de difração do orégano *in natura* (Folha e caule), industrializado e a granel, foram utilizados 11 picos no perfil de difração da folha do orégano *in natura*, visto que esta seria a base da especiaria, tanto a granel como industrializada. A *tabela IV.6* mostra os valores dos picos de 1 a 11 e a média com o desvio padrão associado para as especiarias analisadas.

**Tabela IV.6 – Picos importantes da especiaria orégano.**

Orégano	Pico 1 (°)	Pico 2 (°)	Pico 3 (°)	Pico 4 (°)	Pico 5 (°)	Pico 6 (°)	Pico 7 (°)	Pico 8 (°)	Pico 9 (°)	Pico 10 (°)	Pico 11 (°)
<b>A granel</b>	-	-	21,30	-	26,47	-	-	-	-	-	-
<b>Caule</b>	14,22	-	21,94	23,49	-	-	-	29,32	30,63	32,14	33,71
<b>Folha</b>	14,22	18,97	21,30	23,49	26,47	27,27	28,31	29,39	30,73	32,23	33,81
<b>Industrializado</b>	-	-	21,30	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Média</b>	14,22	18,97	21,46	23,49	26,47	27,27	28,31	29,35	30,68	32,19	33,76
<b>Desvio Padrão</b>	-	-	0,32	-	-	-	-	0,05	0,07	0,07	0,07

Analisando os perfis de difração do orégano *in natura*, folha e caule, nota-se uma semelhança entre os perfis para os valores dos picos 1, 4, 8, 9, 10 e 11. Comparando os valores dos picos obtidos para o orégano *in natura* (Folha e caule), com os picos do orégano a granel, verifica-se que são semelhantes os valores para os picos 3 e 5 ( $\Theta_3 = 21,30^\circ$  e  $\Theta_5 = 26,47^\circ$ ) do perfil da folha do orégano *in natura* enquanto o orégano industrializado, apresenta somente 1 pico com valor idêntico para o pico 3 ( $\Theta_3 = 21,30^\circ$ ) do perfil da folha do orégano *in natura*.

Alguns picos no perfil da folha do orégano *in natura* possuem valores iguais ou bem próximos aos picos do caule. Isso se deve por conta da folha de orégano ser uma continuidade do caule e na sua preparação (trituração), além da folha, o caule se faz presente, sendo natural apresentarem composições semelhantes e conseqüentemente picos iguais ou bem próximos.

#### ✓ **Pimenta do reino**

Na análise do perfil médio de difração da pimenta do reino a granel, 12 picos importantes podem ser observados:  $\Theta_1 = 14,15^\circ$ ,  $\Theta_2 = 14,72^\circ$ ,  $\Theta_3 = 16,97^\circ$ ,  $\Theta_4 = 17,89^\circ$ ,  $\Theta_5 = 19,96^\circ$ ,  $\Theta_6 = 21,30^\circ$ ,  $\Theta_7 = 22,22^\circ$ ,  $\Theta_8 = 24,22^\circ$ ,  $\Theta_9 = 25,65^\circ$ ,  $\Theta_{10} = 28,05^\circ$ ,  $\Theta_{11} = 29,98^\circ$ ,  $\Theta_{12} = 30,63^\circ$  e  $\Theta_{13} = 32,07^\circ$ .

Para a comparação entre os perfis de difração da pimenta do reino *in natura* (Folha e caule), industrializado e a granel, foram utilizados os 10 picos do perfil de difração do fruto da pimenta do reino *in natura*, visto que esta seria a base da especiaria, tanto a granel como industrializada. A *tabela IV.7* mostra os valores dos picos de 1 a 10 e a média com o desvio padrão associado para as especiarias analisadas.

**Tabela IV.7 – Picos importantes da especiaria pimenta do reino.**

Pimenta do Reino	Pico 1 (°)	Pico 2 (°)	Pico 3 (°)	Pico 4 (°)	Pico 5 (°)	Pico 6 (°)	Pico 7 (°)	Pico 8 (°)	Pico 9 (°)	Pico 10 (°)
A granel	14,72	16,97	17,89	19,96	21,30	22,22	25,65	28,05	-	32,07
Caule	14,91	-	-	20,05	-	-	-	-	-	32,14
Folha	14,91	-	18,08	-	-	-	-	28,24	-	32,14
Fruto	14,72	17,05	17,92	19,58	21,30	22,31	25,72	28,14	29,55	32,14
Indust.	14,72	17,05	17,89	19,56	21,30	22,41	25,72	28,14	-	-
<b>Média</b>	14,79	17,02	17,94	19,79	21,30	22,31	25,70	28,14	29,55	32,12
<b>Desvio Padrão</b>	0,10	0,04	0,09	0,25	-	0,09	0,04	0,08	-	0,04

Comparando os valores de todos os picos das especiarias, a granel e industrializada com os valores dos picos da pimenta do reino *in natura*, observa-se que apresentam resultados que são bem próximos, exceto para o pico 4 que apresentou um



desvio padrão de 0,25, sendo o pico da especiaria industrializada bem próximo ao valor observado para a folha da especiaria *in natura*. Com relação ao pico 9 não foi “bem visualizado” devido as flutuações estatísticas, valores para as especiarias, industrializada e a granel. Analisando o pico 10, não foi possível observar valor para especiaria industrializada. Essas observações feitas com relação aos picos 9 e 10 podem ser atribuídas às variações estatística (que podem ser observadas nos gráficos IV.35 e IV.36) nos perfis dessas especiarias que impossibilitaram uma boa definição desses picos.