



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Teresinha Aparecida Soares Albuquerque

**APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE LENTE
TÉRMICA NA INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES
ÓPTICAS E TÉRMICAS DE ÓLEOS VEGETAIS
COMESTÍVEIS**

Este exemplar compreende a
redação final da Dissertação de
Mestrado defendida pela aluna
Teresinha Aparecida Soares
Albuquerque

Maringá, 05 de abril de 2002.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso – presidente



Prof. Dr. Ossamu Nakamura



Prof. Dr. Antonio José Palangana

Maringá-PR., Abril - 2002.



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Teresinha Aparecida Soares Albuquerque

*Aplicação da espectroscopia de lente térmica na
investigação das propriedades ópticas e térmicas de
óleos vegetais comestíveis*

Orientador: Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso

Dissertação apresentada ao
Departamento de Física da
Universidade Estadual de Maringá,
para a obtenção do título de Mestre em Física

Maringá, Abril de 2002

Dedico este trabalho:

*A Deus por ter me dado espírito de vontade e
força para concluir os meus objetivos.*

*A minha mãe e à memória de meu pai por terem
me ensinado a apreciar a beleza do mundo.*

“O maior milagre do universo é possivelmente o conhecimento humano. Como, porém, o homem adquire conhecimento e o faz crescer?”

POPPER, K.L.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado no laboratório de fototérmica da Universidade Estadual de Maringá, sob a orientação do Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso, ao qual expresso minha gratidão, pela valiosa colaboração, que com sua amizade, paciência, sabedoria e seu sólido suporte técnico ajudaram me a encontrar o caminho.

Ao meu esposo, Jaciel, desejo expressar minha profunda gratidão, pelo apoio, incentivo e carinho nas horas difíceis.

As minhas filhas: Camila, Cinthia e Carolina, por suportarem minhas ausências e a me ensinarem a olhar para o mundo sempre com os olhos e o coração aberto. Que com seus sorrisos, foram capazes de diluir as dificuldades que surgiram.

A todos os professores do curso de mestrado, pelo apoio e confiança.

Aos professores do grupo de fototérmica: Dr. Antonio Carlos Bento, Dr. Antonio Medina Neto e Dr. José Roberto Dias Pereira, pela confiança, paciência e atenção a mim dedicada.

Aos parceiros do grupo pela amizade e disposição em me auxiliar.

A todos os colegas de curso pela convivência, apoio e amizade.

A todos os funcionários do Departamento de Física, em especial a Akiko, pelo carinho, informações, elaboração de materiais e disposição em colaborar com meu trabalho.

Aos colegas do laboratório de Cristais Líquido pelo suporte técnico e empréstimo de material

A Marlus Rolemberg da Engenharia de alimentos da Unicamp pelas medidas de DSC.

À CAPES pelo suporte financeiro

A todos os familiares e amigos, que sempre estiveram ao meu lado torcendo pelo sucesso deste trabalho.

RESUMO

Os óleos vegetais comestíveis são compostos orgânicos constituídos por cadeias carbônicas longas, cujas propriedades físicas são de grande interesse para a indústria de alimentos, uma vez que se busca qualidade para satisfazer as exigências do mercado consumidor. A Espectroscopia de Lente Térmica (ELT), faz parte de uma família de técnicas fototérmicas que vem mostrando sua potencialidade no estudo das propriedades ópticas e térmicas de sólidos, líquidos e gases extremamente transparentes. Recentemente seu caráter remoto vem sendo explorado para estudos quantitativos das propriedades ópticas e térmicas de materiais em função da temperatura. Neste trabalho a ELT é empregada pela primeira vez para determinar as propriedades ópticas e térmicas de óleos comestíveis. Foram determinados os valores da difusividade térmica e do parâmetro θ , que descreve a amplitude do sinal de lente térmica, em temperatura ambiente e em função da temperatura. Foram realizadas ainda medidas complementares de DSC, absorção óptica, índice de refração e calor específico. Foram utilizadas no estudo amostras dos quatro óleos mais consumidos no Brasil: soja, milho, canola e girassol. Os experimentos de lente térmica foram realizados através da configuração descasada utilizando-se um laser de argônio em 514,5 nm como feixe de excitação e um laser de He-Ne em 632,8 nm como laser de prova. Os experimentos realizados em temperatura ambiente mostraram a ocorrência de efeito fotoquímico durante a iluminação da amostra, que foi maior no óleo de

soja, seguido pelo de milho, canola e girassol. Através do ajuste de curvas a partir do modelo teórico da lente térmica foi possível estimar a fração de luz absorvida que foi convertida em efeito fotoquímico. Como consequência as propriedades ópticas e térmicas das amostras puderam ser determinadas. Para as medidas em função da temperatura a cubeta com as amostras foi posicionada em um sistema de aquecimento, cuja variação foi de 18°C à 70°C. A escolha por este intervalo de temperaturas deve-se ao fato de serem temperaturas fáceis de serem alcançadas no transporte e ou estocagem dos produtos. Observaram-se variações significativas nos valores dos parâmetros medidos, que foram concordantes com o observado a partir das técnicas complementares de calor específico e DSC. Isto indica a ocorrência mudanças estruturais das amostras induzidas pelo processo de aquecimento. O emprego da ELT para o estudo de óleos comestíveis mostrou-se eficiente e vantajoso, sendo, portanto um novo método de investigação para estes produtos. Os resultados indicam ainda que a referida técnica pode ser aplicada em outros produtos ligados à área de alimentos, tais como sucos de frutas.

ABSTRACT

The edible oils are compounds formed by complex structure whose physical and chemical properties are of industrial interest once they can be used to monitor the quality of the commercialized products. Thermal Lens Spectrometry (TLS) is a photothermal technique that has been successfully applied to determine the thermo-optical properties of highly transparent solids, liquids and gases. Recently, the remote nature of the TL technique has been explored to determine the temperature dependence of the thermo-optical properties of transparent materials. The aim of this work is to apply the thermal lens technique as an alternative method to determine the thermo-optical properties of edible oils. The parameter, θ , which describes the thermal lens signal amplitude, and the thermal diffusivity were measured both at room temperature and as a function of the temperature. Complementary measurements as Differential Scanning Calorimetry (DSC), optical absorption coefficient, refractive index and specific heat were also performed. The studied samples were soya, corn, canola and sunflower oils. The TL experiments were performed with the mode mismatched experimental set up using an argon ion laser at 514.5 nm as the excitation beam and a He-Ne laser at 632.8 nm as the probe beam. The experiments performed at room temperature showed that the sample presented photochemical reaction as a consequence of the illumination with the laser beam. This effect was higher for soya, followed by corn, canola and sunflower oils. It was observed that, by performing the curve

fitting with the thermal lens theoretical model we were able to estimate the fraction of the absorbed energy, which was used by the sample to induce photochemical reaction. As a consequence of this procedure the thermo-optical properties of the samples were obtained. The experiments between 18 °C and 70°C showed the occurrence of variations in the measured parameters, which were in agreement with the complementary data from specific heat and DSC. This indicates that possible changes in the oil structure, induced by the heating processes, may occur. The results showed that the TL technique were successfully applied to study edible oils and indicates that the use of this method can be extended to study other foods stuffy such as fruit juices.

Índice Analítico

<i>Dedicatória</i>	<i>iii</i>
<i>Agradecimentos</i>	<i>iv</i>
<i>Resumo</i>	<i>vi</i>
<i>Abstract</i>	<i>viii</i>
Capítulo 1 Introdução.....	1
1.1 Oleaginosas	3
1.1.1 Canola	3
1.1.2 Girassol.....	4
1.1.3 Milho	5
1.1.4 Soja.....	6
1.2 Composição química das amostras	7
1.3 Óleos vegetais comestíveis.....	9
Capítulo 2 Objetivos.....	12
Capítulo 3 Espectroscopia de lente térmica	13
3.1 Espectroscopia de Lente Térmica (ELT).....	13
3.1.1 Desenvolvimento histórico	13
3.1.2 Lente térmica de feixe único.....	16
3.1.3 Lente térmica de dois feixes	19
3.1.4 Teoria da espectroscopia de lente térmica no modo descasado	22
3.1.5 Aumento de temperatura na amostra	23
3.1.6 Índice de refração.....	25
3.1.7 Propagação do laser de prova até o detector	26
Capítulo 4 Experimental.....	33

4.1	Preparação da amostras	33
4.2	Arranjo experimental de lente térmica	35
4.3	Procedimento experimental	38
4.4	Determinação dos parâmetros geométricos do sistema	39
4.5	Medidas Complementares	43
4.5.1	DSC	43
4.5.2	Absorção óptica	44
4.5.3	Índice de Refração	44
4.5.4	Calor Específico	44
Capítulo 5	Resultados e Discussão	50
5.1	Medidas de lente térmica	50
5.1.1	Medidas de lente térmica na temperatura ambiente	50
5.1.2	Óleo de soja	53
5.1.3	Óleo de milho, girassol e canola	68
5.2	Determinação das propriedades ópticas e térmicas dos óleos estudados na temperatura ambiente	79
5.3	Medidas em função da temperatura	81
5.3.1	Medidas de LT no óleo de soja em função da temperatura	81
5.3.2	Óleo de canola em função da temperatura	89
5.3.3	Óleo de girassol em função da temperatura	91
5.3.4	Óleo de milho em função da temperatura	95
Capítulo 6	Conclusão	99
	Perspectiva para estudos futuros	99
	Bibliografia	102

Lista de Figuras

Figura 1.1 Aspecto geral da cultura de canola[4].....	3
Figura 1.2: Plantação de girassol [4].....	4
Figura 1.3: Espigas de milho [4].....	5
Figura 1.4:Grãos de soja [4].....	6
Figura 1.5: Cadeia carbônica do ácido graxo linoléico. [3].....	8
Figura 3.1: Primeiro experimento que demonstrou a formação de lente térmica.....	14
Figura 3.2: Primeiros sinais de lente térmica observado.....	15
Figura 3.3: Configuração da ELT com apenas um Laser.....	16
Figura 3.4: Perfil da distribuição de intensidade de um laser TEM ₀₀	17
Figura 3.5: Amostra com o efeito de lente térmica.....	18
Figura 3.6: Formação de Lente térmica (a) divergente e(b) convergente.....	18
Figura 3.7: Configuração para ELT no modo casado.....	20
Figura 3.8: Configuração para ELT no modo descasado.....	21
Figura 3.9: Esquema representando os dois feixes laser na amostra na configuração descasada.....	22
Figura 4.1: Configuração experimental da lente térmica.....	35
Figura 4.2: Arranjo experimental para espectroscopia de lente térmica.....	37
Figura 4.3: Perfil de intensidade do Laser de argônio.....	40
Figura 4.4: Perfil de intensidade do laser de He-Ne.....	40
Figura 4.5: Arranjo experimental do calorímetro de relaxação térmica.....	45
Figura 4.6 Transiente térmico para o substrato e substrato-amostra.....	49
Figura 5.1: Transiente do sinal para óleo de soja.....	52
Figura 5.2: Transiente característico de LT.....	52
Figura 5.3: Transiente do sinal para o óleo mineral "Nujol".....	53
Figura 5.4: Transientes do óleo de soja para diferentes potências.....	54
Figura 5.5: Transiente do sinal para o óleo de soja.....	56
Figura 5.6: Transiente do sinal para o óleo de soja (obturador abeto até 3s).....	57
Figura 5.7: Transiente do sinal para o óleo de soja (obturados aberto até 5s).....	57
Figura 5.8: Transiente do sinal para o óleo de soja (obturador aberto até 6s).....	58
Figura 5.9: Transiente para a potência de 15mW, após a amostra ser iluminada por um minuto. a) um transiente; b) dois transientes consecutivos.....	59
Figura 5.10: Transientes consecutivos para potência de 22,5 mW, após a amostra ser iluminada por três minutos.....	60
Figura 5.11: Arranjo experimental de LT com polarizador e analisador.....	61
Figura 5.12: Transientes experimentais com seus respectivos ajustes teóricos realizados com a equação (3.29).....	63

<i>Figura 5.37: DSC, $(1/(\theta/P_e)d(\theta/P_e)/dT)$, calor específico e difusividade térmica do óleo de girassol em função da temperatura.</i>	94
<i>Figura 5.38: Amplitude do sinal, θ/P_e, em função da temperatura para o óleo de milho.</i>	95
<i>Figura 5.39: Derivada do parâmetro θ em função da temperatura para o óleo de milho</i>	96
<i>Figura 5.40: DSC, derivada de θ/P_e, calor específico e difusividade térmica do óleo de milho.</i>	97

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1.1: Componentes principais dos óleos vegetais [9].....</i>	<i>8</i>
<i>Tabela 4.1: Parâmetros geométricos da configuração experimental adotada.</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 5.1: Valores dos parâmetros θ e t_c em função da potência do laser de excitação.</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 5.2: Valores dos coeficientes angulares encontrados para o óleo de soja</i>	<i>68</i>
<i>Tabela 5.3: Valores dos parâmetros θ e t_c para o óleo de milho.....</i>	<i>76</i>
<i>Tabela 5.4: Valores dos parâmetros θ e t_c para o óleo de canola</i>	<i>76</i>
<i>Tabela 5.5: Valores dos parâmetros θ e t_c para o óleo de girassol</i>	<i>77</i>
<i>Tabela 5.6: Valores dos coef. angulares encontrados para o óleo de milho.</i>	<i>77</i>
<i>Tabela 5.7: Valores dos coef. angulares encontrados para o óleo de canola.</i>	<i>77</i>
<i>Tabela 5.8: Valores dos coef. angulares encontrados para o óleo de girassol</i>	<i>78</i>
<i>Tabela 5.9: Propriedades ópticas e térmicas dos óleos</i>	<i>80</i>

Capítulo 1

Introdução

O mercado de gorduras vegetais no Brasil teve início nos anos cinquenta, com a produção das primeiras gorduras e margarinas, visando substituir a banha e o sebo. Com a expansão da produção agrícola de oleaginosas e do desenvolvimento tecnológico de esmagamento e refino, passou-se a obter gorduras vegetais de melhor qualidade do que a gordura animal. Em meados da década de setenta, o mercado já se constituía quase que totalmente dos produtos de origem vegetal. [1]

A qualidade e digestibilidade dos óleos vegetais comestíveis são determinadas pelas características físico-químicas dos ácidos graxos insaturados que os compõem. Estas substâncias são encontradas na natureza de diferentes e variadas formas[2]. Dentre os insaturados, o ácido oléico é monoinsaturado, com apenas uma ligação carbono-carbono dupla e os ácidos linoléico (Ômega 6) e alfa linolênico (Ômega 3) são polinsaturados, com mais de uma ligação carbono-carbono dupla [3]. Os ácidos Ômega 6 e Ômega 3 fazem parte da família dos "ácidos graxos

essenciais” que são necessários para satisfazer as exigências nutricionais básicas dos seres humanos. Esses “ácidos graxos essenciais” são vitais para o equilíbrio orgânico, estando envolvidos nas funções do sistema nervoso, imunológico e cardiovascular, sendo também importantes no funcionamento das glândulas endócrinas e exócrinas [3]. Eles entram na constituição das membranas celulares, além de serem necessários para a produção de energia, síntese de prostaglandinas, utilização do oxigênio, funcionamento do cérebro, transporte de colesterol e produção de Hemoglobina [3]. Uma vez que não são produzidas por metabolismo próprio estas substâncias devem ser fornecidas ao organismo através da ingestão diária de alimentos, como por exemplo, os óleos vegetais [2]

Algumas oleaginosas, utilizadas como matéria prima na produção industrial de óleos comestíveis, como soja, milho e canola exercem grande influência nas atividades econômicas da região, sendo que o soja e o milho ocupam lugar de destaque no mercado agrícola, colocando Maringá e região como um dos maiores pólos produtores do Brasil.

A seguir descreve-se um breve histórico das oleaginosas utilizadas para a obtenção dos óleos vegetais comestíveis mais consumido no país: canola, girassol, milho e soja.

1.1 Oleaginosas

1.1.1 Canola



Figura 1.1 Aspecto geral da cultura de canola[4]

Os ramos do cereal são de cor amarelo ouro e se assemelham aos raios de sol. Vinda do Canadá, país de origem da cultura, desenvolvida a partir da colza e batizada como canola. O nome vem da denominação Canadion Oil Low Acid [5].

Historicamente o óleo começou a se expandir como um lubrificante e não como um produto para a alimentação humana. O desenvolvimento da canola como gênero alimentício foi resultado do trabalho de cientistas do Canadá, que

desenvolveram a canola geneticamente modificada a partir da colza para dela se obter qualidades nutritivas adequadas [4, 5, 6].

Os trabalhos de pesquisa com a cultura de colza no Brasil foram iniciados em 1974, na região sul. Em 1991, iniciou-se nova rede de pesquisa para avaliar os grãos de germoplasmas de colza padrão “canola”. Isto resultou na introdução dos híbridos no Brasil e a denominação canola foi, então utilizada para substituir a denominação colza [5].

1.1.2 Girassol



Figura 1.2: Plantação de girassol [4]

O girassol é uma belíssima planta originária da América do Sul, cujas flores têm a característica de voltar-se para o sol, acompanhando seu movimento diário, e era utilizada como alimento pelos índios americanos [4].

No século XVI, foi levada para a Europa e Ásia, onde tiveram início a produção de genótipos com altos teores de óleo na União Soviética. Deste então a produção de girassol tem evoluído, ocupando um lugar de destaque como fonte de óleo comestível e fonte protéica [7].

A grande importância da cultura do girassol no mundo se deve à excelente qualidade nutricional do óleo que se extrai de suas sementes.

1.1.3 Milho

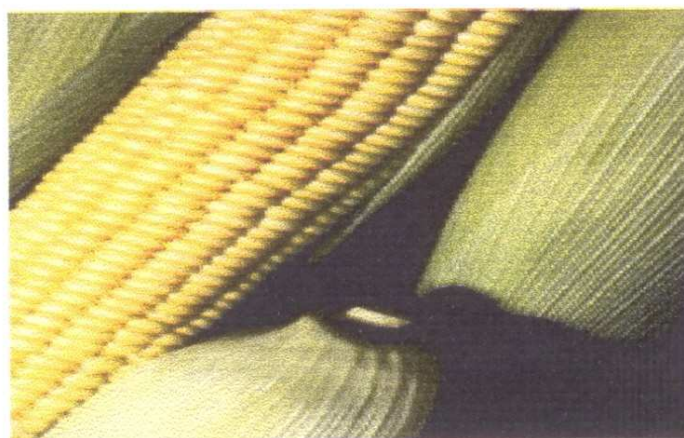


Figura 1.3: Espigas de milho [4]

Um dos alimentos mais antigos da América, foi durante muitos séculos a alimentação básica das civilizações históricas como os Maias, Astecas e Incas. Muitas das atividades indígenas eram ligadas ao cultivo do milho, inclusive a arte e a religião [4].

Sua cultura se expandiu para o resto do mundo com a descoberta da América e as grandes navegações do século XVI. Colombo levou as primeiras sementes à Europa, e os portugueses à Ásia [4].

Os índios do Brasil, principalmente os guaranis, já cultivavam o milho muito antes do seu descobrimento, tendo como um dos ingredientes mais importantes de sua dieta. Com a chegada dos portugueses, novos produtos à base de milho foram incluídos aos hábitos alimentares brasileiros [4].

O milho possui muitas qualidades nutricionais, sendo que o seu óleo é considerado de boa qualidade.

1.1.4 Soja

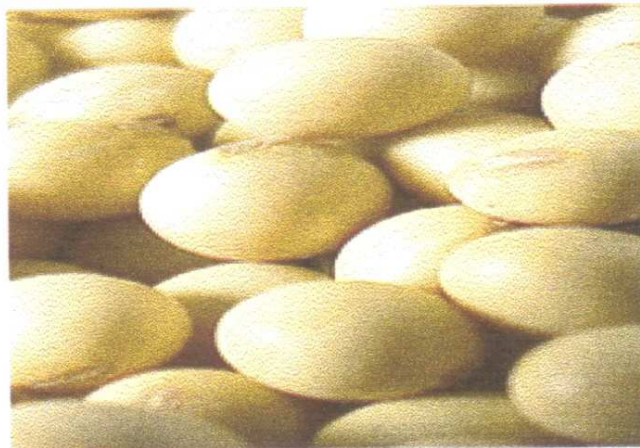


Figura 1.4: Grãos de soja [4]

A soja é uma leguminosa que foi domesticada pelos chineses a cerca de cinco mil anos, e dois mil anos depois começou a ser utilizada como alimento na Ásia. No século XX teve início o cultivo comercial nos Estados Unidos desencadeando um rápido crescimento na sua produção mundial [4, 7].

No Brasil, a primeira referência à cultura da soja data de 1882, na Bahia [8]. Nos anos 70 seu cultivo se expandiu devido ao interesse crescente da indústria de óleo e a necessidade do mercado internacional [4, 7, 8].

1.2 Composição química das amostras

Quando as sementes de oleaginosas amadurecem podem conter até 54% de gordura. As proporções dos diferentes ácidos graxos contidos nas gorduras vegetais variam de acordo com as plantas das quais foram obtidas, sendo que também dentro de uma espécie existem variações determinadas pelas condições climáticas e tipos de solo em que crescem. A tabela 1 mostra uma estimativa destas variações.

Tabela 1.1: Componentes principais dos óleos vegetais [9]

Composição de ácidos graxos (%m/m)	Canola	Girassol	Milho	Soja
C 14:0 mirístico	Max. 0,5	Max. 0,2	Max. 0,1	Max. 0,5
C 16:0 palmítico	3,0 – 10,0	2,5 – 6,5	9,0 – 14,0	7,0 – 14,0
C 18:0 esteárico	1,0 – 10,0	0,8 – 3,0	0,5 – 4,0	1,4 – 5,5
C 18:1 oléico	14,0 – 35,0	53,0 – 70,0	24,0 – 42,0	19,0- 26,0
C 18:2 linoléico	55,0 – 75,0	15,0 – 30,0	34,0 – 30,0	48,0 – 58,0
C 18:3 linolênico	Max. 0,8	5,0 – 13,0	Max. 2,0	5,0 – 9,0
C 20:0 araquídico	Max. 0,5	0,1 – 1,2	Max. 1,0	Max. 1,0
C 20:1 eicosenóico	Max. 0,5	0,1- 4,3	Max. 0,5	Max. 0,5
C 22:0 behênico	Max. 1,0	Max. 0,6	Max. 0,5	Max. 0,5
C22:1 erúico	Max. 0,5	Max. 2,5	Max. 0,2	Max. 0,2

Como exemplo a figura (1.5) mostra a cadeia carbônica do ácido graxo linoléico (Omega 6)



Figura 1.5: cadeia carbônica do ácido graxo linoléico. [3]

1.3 Óleos vegetais comestíveis.

Conforme observado na figura (1.5), os óleos vegetais comestíveis são compostos orgânicos de estrutura complexa constituídos por cadeias carbônicas longas, cujas propriedades físicas são de grande interesse para a indústria de alimentos, uma vez que se busca qualidade para satisfazer as exigências do mercado consumidor. Um dos problemas enfrentados pelas indústrias é a degradação destes óleos induzida tanto por variações na temperatura quanto pela exposição à luz. Até onde sabemos não há estudos detalhados sobre as possíveis mudanças físico-químicas que estes produtos podem sofrer quando submetidos a estas intempéries.

As propriedades físicas dos óleos vegetais têm sido amplamente estudadas tanto pelas indústrias quanto pelas instituições acadêmicas. Pois uma vez conhecidas e entendidas estas propriedades podem ser utilizadas para melhorar a qualidade destes produtos, assim como as condições de estocagem e transporte.

Numerosos métodos analíticos têm sido utilizados para o estudo das propriedades físicas de óleos vegetais. Os métodos freqüentemente utilizados são DSC (calorimetria de varredura diferencial), análise termogravimétrica, análise termomecânicas, além da técnica fototérmica que utiliza a detecção piroelétrica [10, 11]. Experimentos com calorimetria convencional no estado estacionário e no modo transiente são utilizados para medidas estáticas (calor específico) e medidas dinâmicas (difusividade, condutividade e efusividade térmica) [12].

Nos últimos anos tem-se observado uma crescente utilização das técnicas fototérmicas em vários campos da ciência. Estas técnicas consistem em detectar ondas térmicas que se propagam em uma amostra depois que a mesma gerou calor ao absorver radiação.

A técnica denominada Espectroscopia de Lente Térmica (ELT) é a mais vantajosa no estudo de materiais líquidos, por sua alta sensibilidade e por não exigir qualquer contato físico com a amostra. Sua característica remota permite que a amostra seja aquecida durante o experimento, sendo, portanto possível realizar as medidas em função da temperatura. Esta técnica vem sendo utilizada com sucesso em estudos de soluções com baixa concentração de impurezas, alcançando um limite de detecção para o coeficiente de absorção óptica da ordem de 10^{-7} cm^{-1} , quatro ordens de grandeza mais sensível do que o obtido através da espectroscopia de transmissão convencional (10^{-3} cm^{-1}) [13].

A ELT também tem sido ainda utilizada na determinação das propriedades ópticas e térmicas de vidros ópticos [14-24] e polímeros [25-28]. Recentemente, a ELT foi utilizada pela primeira vez para: a determinação das propriedades ópticas e térmicas de vidros em função da temperatura [29], a detecção da presença de adulterantes na bebida do café [30,31], a detecção de carotenóides [32], o estudo dos constituintes dos óleos comestíveis [33], a análise da transição vítrea de polímeros [25-28] e para o estudo da transição de fase de cristais líquidos [34-37]. Uma das vantagens atuais da técnica é o fato de se ter uma expressão analítica para descrever quantitativamente os dados experimentais, o que permite a

obtenção das propriedades ópticas e térmicas das amostras. Isto tem permitido ampliar a aplicação da técnica para o estudo de outros materiais transparentes.

Considerando a importância da investigação das propriedades físico-químicas dos óleos vegetais e sua correlação com a qualidade nutricional; a importância econômica destes produtos para nossa região; a falta de estudos quantitativos sobre a degradação induzida pela exposição a diferentes temperaturas e à luz e o potencial da espectroscopia de lente térmica no estudo de alimentos, nossa hipótese para este trabalho é que esta técnica poderá ser empregada para a determinação quantitativa das propriedades ópticas e térmicas de óleos vegetais comestíveis. Este seria um novo método de investigação das possíveis mudanças estruturais que podem ocorrer durante o transporte e a armazenagem destes óleos.

Capítulo 2

Objetivos

O objetivo deste trabalho é introduzir a Espectroscopia de Lente Térmica para determinar as propriedades ópticas e térmicas de óleos vegetais comestíveis: óleos de soja, canola, girassol e de milho.

Os objetivos específicos são:

- Determinar o sinal de lente térmica em temperatura ambiente e em função da temperatura;
- Determinar os valores da difusividade térmica destes óleos em função da temperatura;
- Determinar, através do método calorímetro de relaxação térmica, o valor do calor específico em função da temperatura;
- Correlacionar os dados obtidos com a LT com medidas complementares de DSC, calor específico e índice de refração.

Capítulo 3

Espectroscopia de Lente Térmica

3.1 Espectroscopia de Lente Térmica (ELT)

Como a espectroscopia de lente térmica é o principal método utilizado neste trabalho, sua descrição e desenvolvimento do modelo teórico para o tratamento dos dados experimentais são apresentados neste capítulo.

3.1.1 Desenvolvimento histórico

Com a descoberta do laser (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) nos anos 60 [38], os estudos sobre a interação da radiação com a matéria foram ampliados, levando muitos pesquisadores a utilizá-lo no desenvolvimento de novos métodos de investigação.

Em 1964, um grupo de pesquisadores da *Bell Telephone (USA)*, entre eles os brasileiros Prof. Dr. Sérgio P. S. Porto e o Prof. Dr. Rogério C. Cerqueira Leite, ao introduzirem substâncias orgânicas dentro da cavidade de um laser de He-Ne observaram variações na intensidade e no modo de emissão deste laser em

função do tempo. Os autores relacionaram o efeito observado com a formação de uma lente térmica na solução. A evolução temporal da referida lente térmica foi da ordem de milisegundos, sendo o tempo necessário para que o equilíbrio térmico fosse alcançado. [39] Observou-se que o efeito poderia ser utilizado como um novo e sensível método de análise de meios extremamente transparentes. Deste modo foi descoberto a atual ELT.

A figura (3.1) mostra o primeiro diagrama experimental para a espectroscopia de lente térmica intracavidade utilizado pelos referidos pesquisadores.

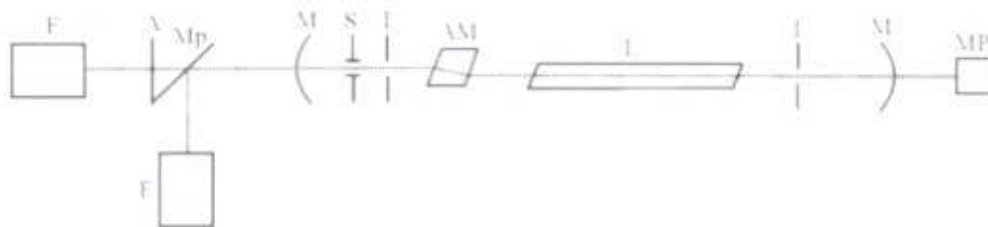
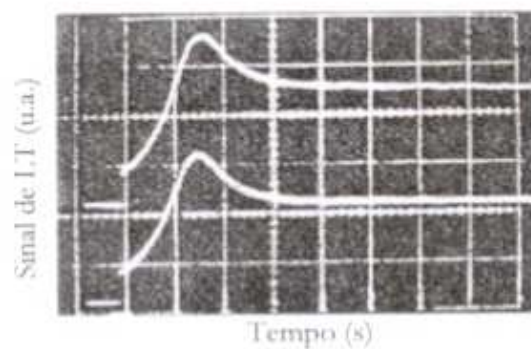


Figura 3.1: Primeiro experimento que demonstrou a formação de lente térmica

Onde: F são fotodiodos; A é uma abertura; Mp é um espelho de reflexão parcial; M são espelhos; os Is são as íris; S é um obturador; L é o tubo do laser; AM é a amostra e MP é o medidor de potência.

A figura (3.2) mostra o transiente que representa a mudança de intensidade no centro do feixe do laser de He-Ne durante a formação da lente térmica.



*Figura 3.2. Primeiros sinais de lente térmica observado.
(Escala de tempo 0,5 s/div.)*

Usando a geometria de intracavidade o problema físico de formação e relaxação do gradiente de temperatura e de índice de refração foi resolvido, assumindo que:

- O meio de propagação de calor é infinito em relação ao diâmetro do feixe de luz;
- A amostra é suficientemente fina de forma que o diâmetro do feixe é constante ao longo da espessura;
- Que a condução radial de calor é o efeito predominante (desprezando-se a condução axial de calor e o fluxo de matéria através de convecção);
- O perfil do gradiente de índice de refração é parabólico (válido somente para as vizinhanças do centro da lente térmica).

A intensidade do efeito aumenta com o tempo de excitação até o momento em que a quantidade de calor depositado no meio é igual a quantidade de calor dissipada. Esta é a condição de estado estacionário.

3.1.2 Lente térmica de feixe único.

Embora a geometria de intracavidade seja sensível o suficiente para que o método possa ser empregado para o estudo de amostras transparentes, ela é inconveniente devido a dificuldade de se alinhar a cubeta dentro da cavidade do laser.

Hu e Whinnery [40], em 1973, demonstraram que o efeito de lente térmica gerado com a amostra fora da cavidade do laser, além de ser mais simples oferecia vantagens em relação ao intracavidade, se tornando um método muito sensível para ser empregado em estudos de amostras extremamente transparentes.

A figura (3.3) mostra o diagrama experimental para a Espectroscopia de lente térmica extra-cavidade de feixe único.

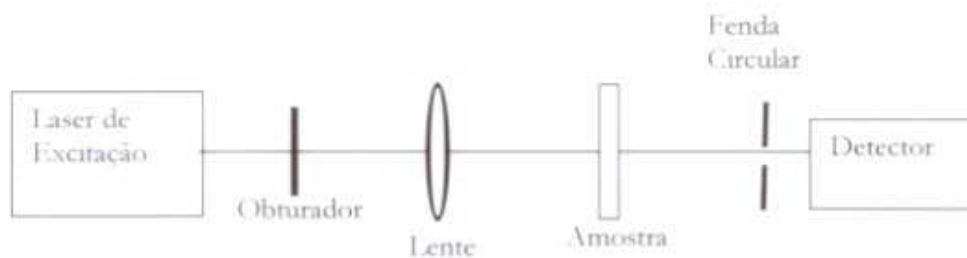


Figura 3.3: Configuração da ELT com apenas um Laser

O princípio físico que descreve a lente térmica pode ser interpretado da seguinte forma: Seja a luz proveniente de um feixe laser, que denominamos de feixe de excitação, com um perfil de distribuição de intensidade do tipo gaussiana TEM_{00} , como mostra a figura (3.4). Ao passar por uma amostra, parte da energia deste laser pode ser absorvida e convertida em calor. Como resultado desse processo, é induzido na amostra um perfil de temperatura radial ao longo do feixe com uma distribuição espacial gaussiana de índice de refração semelhante a uma lente. Esse é o denominado efeito de Lente Térmica. Como consequência, a propagação do laser através da lente térmica gerada é afetada, provocando mudança em seu caminho óptico, como mostra a figura (3.5). Esta mudança depende do coeficiente de absorção óptica, do coeficiente de temperatura da polarizabilidade eletrônica, do coeficiente de expansão térmica e da condutividade térmica do material analisado.

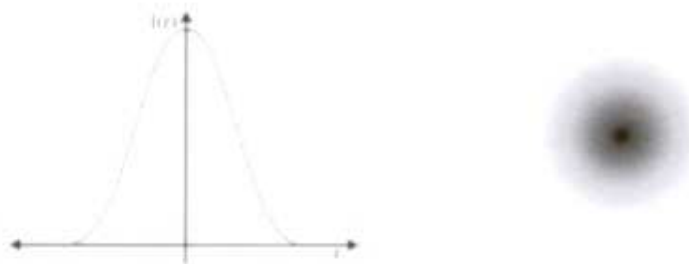


Figura 3.4: Perfil da distribuição de intensidade de um laser TEM_{00} .

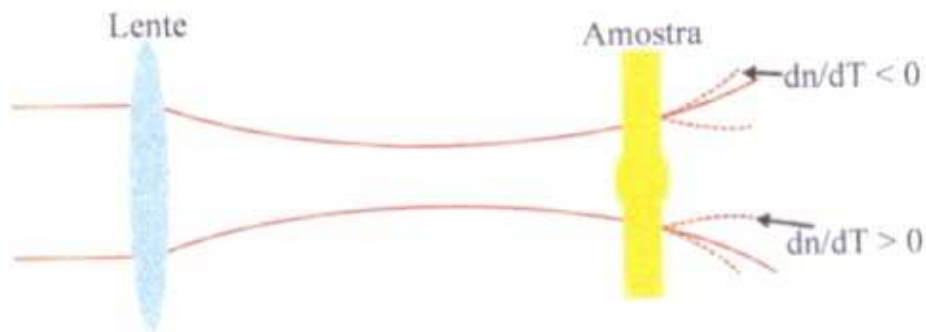


Figura 3.5: Amostra com o efeito de lente térmica

Este efeito pode ser observado em sólidos, líquido e em gases, mesmo quando estes materiais são extremamente transparentes.

Quando o coeficiente de temperatura do índice de refração (dn/dT) é negativo tem-se uma lente divergente, como mostra a figura (3.6.a) e quando for positiva a lente é convergente, figura (3.6.b)

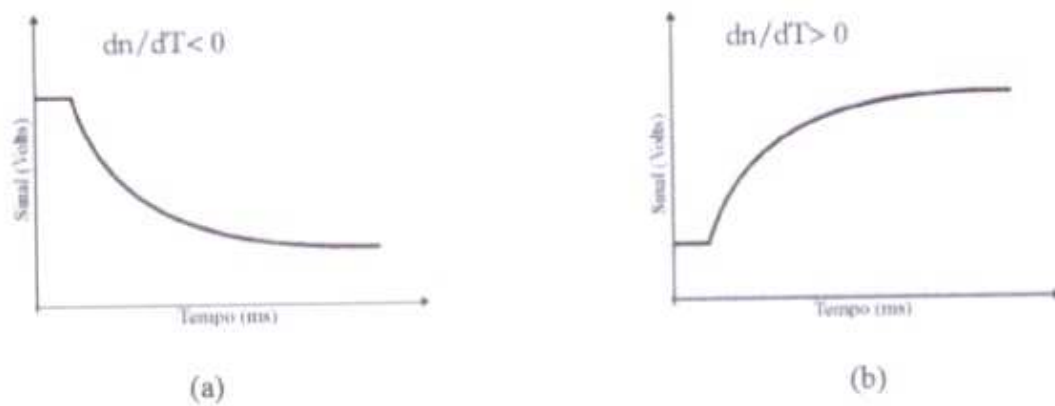


Figura 3.6: Formação de Lente térmica (a) divergente e (b) convergente

Gordon e outros [39], em 1964, desenvolveram o primeiro modelo teórico para o efeito de lente térmica. Este modelo considera a lente térmica como uma lente fina e ideal e é chamado de modelo parabólico. Porém, em 1967, Whinnery e outros observaram a presença de anéis de interferência formados durante o experimento de lente térmica, o que evidenciou sua natureza aberrante. Em 1982, Sheldon e outros [41], desenvolveram um modelo teórico que considera as aberrações esféricas na lente térmica, tratando a propagação do feixe laser através da teoria de difração de Fresnel.

Embora a LT de feixe único possa oferecer alta sensibilidade para estudos analíticos, observou-se posteriormente que a utilização de dois feixes laser, um para gerar e outro para provar a lente térmica era mais vantajosa.

3.1.3 Lente térmica de dois feixes

A figura (3.7) mostra a configuração experimental que utiliza dois feixes laser no modo casado, desenvolvido por Long e outros em 1976 [13]. Neste caso os dois feixes têm o mesmo diâmetro na amostra.

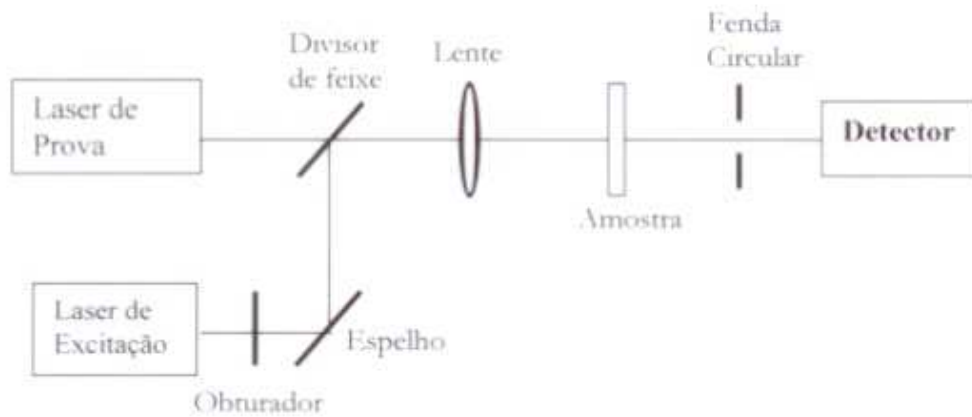


Figura 3.7: Configuração para ELT no modo casado.

A figura (3.8) mostra a configuração denominada descasada que consiste na utilização de dois feixes laser [40], uma para excitação com a cintura na amostra onde a densidade de potência é máxima, e o outro para provar a lente criada em função da absorção, com a amostra geralmente posicionada na sua posição confocal. Neste caso é conveniente utilizar o diâmetro do feixe de prova na amostra maior do que o do laser de excitação. Isso aumenta a sensibilidade do método se comparado tanto ao modo casado quanto ao de feixe único.

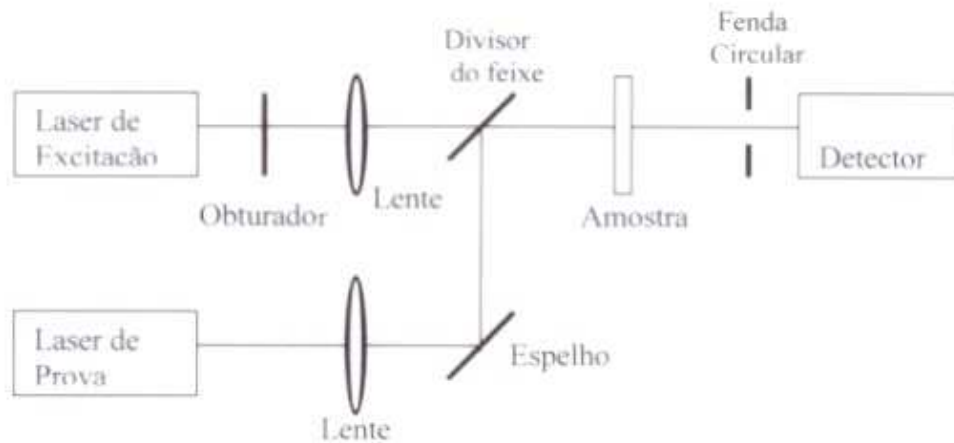


Figura 3.8: Configuração para ELT no modo descasado

Esta configuração passou a ser utilizada para estudos quantitativos somente quando o modelo teórico que descreve a lente térmica aberrante foi desenvolvido, em 1992, por Shen *e outros*[42]. Esse tratamento foi considerado somente para o caso de amostras líquidas. Posteriormente, Baesso e Shen [43] generalizaram esse modelo para que pudesse ser adotado no estudo de amostras sólidas. Enfatizo que o Prof. Dr. Mauro L. Baesso foi o responsável pela introdução dessa técnica no Brasil. Uma vez que neste trabalho utilizamos a configuração experimental descasada, apresentaremos a seguir os passos principais utilizados no desenvolvimento do modelo teórico aberrante para a referida configuração.

3.1.4 Teoria da espectroscopia de lente térmica no modo descasado

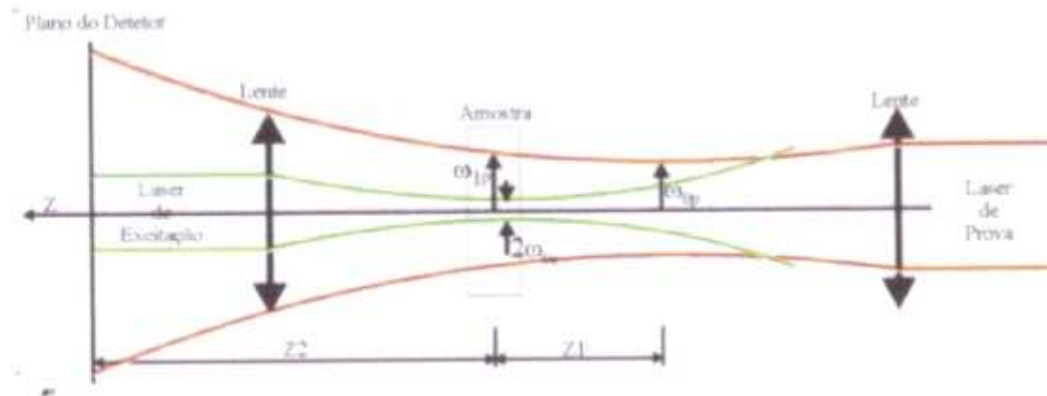


Figura 3.9: Esquema representando os dois feixes laser na amostra na configuração descasada. ω_{lp} e ω_{le} são respectivamente os raios do laser de prova e de excitação na amostra; ω_{lp} é o raio da cintura do laser de prova; Z_2 é a distância do centro da amostra até o detector e Z_1 é a distância da cintura do laser de prova até o centro da amostra.

Este modelo foi desenvolvido fazendo-se as seguintes considerações[41]:

1. A espessura da amostra deve ser menor que a distância confocal do laser de prova;
2. As dimensões da amostra devem ser maiores do que o raio de excitação;
3. A potência absorvida pela amostra deve ser baixa, para evitar correntes de convecção (no caso de amostras fluidas),
4. O parâmetro dn/dT deve ser constante no interior da amostra;
5. A potência do laser de prova deve ser baixa, evitando-se a formação de uma lente térmica estacionária adicional.

Para o desenvolvimento do modelo teórico de lente térmica que considera a teoria de difração de Fresnel, foram utilizados três passos principais [41]:

- Calcular o aumento de temperatura na amostra induzida pela lente térmica;
- Obter a mudança do índice de refração causada pelo aumento de temperatura;
- Usar a teoria de difração de Fresnel para calcular a distribuição de intensidade do campo elétrico do feixe de prova no detector.

3.1.5 Aumento de temperatura na amostra

A quantidade de calor gerada por unidade de comprimento e por unidade de tempo pelo feixe de excitação na amostra entre r e $r + dr$ pode ser expressa por [39, 44]:

$$Q(r) = 2\pi A_c I(r) dr \quad (3.1)$$

Em que A_c é o coeficiente de absorção óptica da amostra no comprimento de onda do feixe de excitação; $I(r)$ descreve a intensidade do feixe de excitação (modo TEM_{00}), ou seja,

$$I(r) = \frac{2P_e}{\pi\omega_e^2} \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega_e^2}\right) \quad (3.2)$$

Em que P_e é a potência do laser de excitação.

A equação de difusão de calor na amostra pode ser escrita como [39, 45]:

$$Q(r) = c\rho \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r, t)] - k\nabla^2 [\Delta T(r, t)] \quad (3.3)$$

c é o calor específico; ρ é a densidade; k é a condutividade térmica e ΔT é a variação de temperatura na amostra induzida pelo laser de excitação.

As condições de contorno consideradas pelo modelo para a solução da equação de difusão acima são:

$$\text{a) } \Delta T(r, 0) = 0 \quad \text{para } r < \infty$$

$$\text{b) } \Delta T(\infty, t) = 0 \quad \text{para } t > 0$$

Com essas condições de contorno o modelo é denominado de radial infinito, uma vez que a temperatura induzida pelo laser só vai a zero quando $r \Rightarrow \infty$. Esta condição é satisfeita quando as dimensões da amostra, tanto radial quanto de espessura, são muito maiores do que o raio de feixe de prova. Essas condições de contorno fornecem a solução para a equação de difusão de calor, dada por Gordon [39] como:

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A_e}{\pi \rho c \omega_{0e}^2} \int_0^t \frac{1}{1 + \left(\frac{2t'}{t_e}\right)} \exp\left(\frac{-2r^2 / \omega_{0e}^2}{1 + \left(\frac{2t'}{t_e}\right)}\right) dt' \quad (3.4)$$

Em que:

$$T_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D} \quad (3.5)$$

Com:

$$D = K/\rho c \quad (3.6)$$

T_c é o tempo característico de formação da lente térmica;

D é a difusividade térmica da amostra.

Definindo que :

$$\theta = -\frac{P_e A l}{K \lambda_p} \left(\frac{dn}{dT} \right)_p \quad (3.7)$$

λ_p é o comprimento de onda do laser de prova (nm);

θ é aproximadamente a diferença de fase do feixe de prova entre $r = 0$ e $r = \sqrt{2} \omega_{0e}$ induzida pela lente térmica.

3.1.6 Índice de refração

A mudança do índice de refração da amostra induzida pela lente térmica pode ser definida como:

$$n(r,t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r,t) \quad (3.8)$$

n_0 é o índice de refração na temperatura inicial, T_0

Que se comporta como um elemento óptico causando uma diferença de fase do feixe de prova ao passar pela lente térmica.

3.1.7 Propagação do laser de prova até o detector

A amplitude complexa do campo elétrico do feixe de prova gaussiano no modo TEM_x antes de incidir na amostra é dada por :

$$U_p(r, Z_1) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp \left[-j \frac{\pi}{\lambda_p} \left(2Z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}} \right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2} \right] \quad (3.9)$$

P_p é a potência total do feixe de prova (m W);

R_{1p} é o raio de curvatura do feixe de prova em Z_1 (cm);

A amplitude complexa do campo elétrico para o feixe de prova que sai da amostra, após passar pela lente térmica pode ser expressa como:

$$U_r(r, Z_1) = B \exp \left[-j \left(\frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{R_{1p}} + \Phi \right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2} \right] \quad (3.10)$$

Em que

$$B = \sqrt{\frac{2P_r}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp \left(-j \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_1 \right) \quad (3.11)$$

e Φ é a diferença de fase total induzida pela lente térmica.

A amplitude complexa de campo elétrico, incidente no detector, é uma superposição das ondas provenientes de todos os pontos do plano de saída da amostra.

Considerando apenas o centro do feixe de prova no detector temos que o campo elétrico fica [13.41]:

$$U_r(Z_1 + Z_2, t) = \frac{j2\pi}{\lambda_p Z_2} \exp \left(-j \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2 \right) \int_0^r U_r(r, Z_1) \exp \left(-j \frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{Z_2} \right) r dr \quad (3.12)$$

Usando a integral de difração de Fresnel - Kirchoff, e fazendo a mudança de variável:

$$g = \left(\frac{r}{\omega_{1p}} \right)^2 \longrightarrow dg = \frac{2r}{\omega_{1p}^2} dr \quad (3.13)$$

Pode-se obter a intensidade do feixe de prova no detector como:

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^\infty \exp \left\{ -g - j \left[\frac{\pi}{\lambda_p} \left(\frac{\omega_{1p}}{R_p} + \frac{\omega_{1p}^2}{Z_2} g + \Phi \right) \right] \right\} dg \quad (3.14)$$

Em que:

$$C = B \frac{j\pi\omega_{1p}^2}{\lambda_p Z_2} \exp \left(-j \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2 \right) \quad (3.15)$$

Da óptica de propagação de feixes gaussianos, temos que ω_{1p} , R_{1p} e Z_c podem ser relacionados por:

$$\omega_{1p}^2 = \omega_{0p}^2 \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (3.16)$$

$$R_{1p} = \frac{(Z_1^2 + Z_c^2)}{Z_1} \quad (3.17)$$

$$Z_c = \pi \omega_{0p}^2 / \lambda_p \quad (3.18)$$

Substituindo as equações (3.16), (3.17) e (3.18) no segundo termo da exponencial da equação (3.14), pode-se fazer a seguinte simplificação:

$$\frac{\pi}{\lambda_p} \omega_{1p}^2 \left(\frac{1}{R_{1p}} + \frac{1}{Z_2} \right) = \frac{Z_1}{Z_1} + \frac{Z_1}{Z_2} \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_2} \right)^2 \right] = V'' + \frac{Z_1}{Z_2} (V''^2 + 1) = V' \quad (3.19)$$

Com:

$$V' = Z_1 / Z_2 \quad (3.20)$$

Considerando o detector na posição $Z_2 \gg Z_c$ encontramos que $V \cong V'$.

O que permite simplificar a integral de difração na seguinte forma:

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^x \exp[-(1 + jV)g] e^{-j\phi} dg \quad (3.21)$$

Esta integral é difícil de ser resolvida analiticamente. No entanto, considerando-se $\Phi \ll 1$ pode-se expandir o termo de fase da exponencial para obter uma expressão da forma:

$$\text{Exp}(-j\Phi) \approx 1 - j\Phi \quad (3.22)$$

Assim, substituindo a equação (3.22) na integral de difração dada pela equação (3.21), temos que:

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^{\infty} (1 - j\Phi) \exp[-(1 + jV)g] dg \quad (3.23)$$

Na configuração descasada, onde o diâmetro do laser de prova é maior que o diâmetro do laser de excitação, toma-se a seguinte razão:

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_{1e}} \right)^2 \quad (3.24)$$

como uma variável para representar a razão entre os raios dos feixes laser de prova e de excitação na amostra. De (3.13) obtém-se a relação:

$$mg = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_1} \right)^2 \left(\frac{r}{\omega_{1p}} \right)^2 = \left(\frac{r}{\omega_1} \right)^2 \quad (3.25)$$

Substituindo o termo r/ω_1 da Eq. $\Phi = \frac{\theta}{t_e} \int_0^{t_e} \frac{1}{1 + 2t'/t_e} \left[1 - \exp\left(\frac{-2r^2/\omega_{1e}^2}{1 + 2t'/t_e} \right) \right] dt'$ por mg

tem-se que a diferença de fase das frentes de onda do laser de prova é dada por:

$$\Phi = \frac{\theta}{t_e} \int_0^{t_e} \frac{1}{1 + 2t'/t_e} \left[1 - \exp\left(\frac{-2mg}{1 + 2t'/t_e} \right) \right] dt \quad (3.26)$$

Em outras palavras o parâmetro Φ descreve o deslocamento de fase do feixe de prova durante a formação da L.T.

Substituindo a Eq. (3.23) em (3.26) e realizando a integração primeiro em g e depois em r' , e tendo que a intensidade total no centro de detector é dada tomando-se o módulo quadrado do campo elétrico, pode se obter a expressão analítica para $I(t)$ que descreve a variação de intensidade no centro do laser de prova no detector, como [46]:

$$I(t) = I(0) \left\{ \left[1 - \frac{\theta}{2} a \tan \left(\frac{2mV}{\left[(1+2m)^2 \left(\frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2 \right] + \sqrt{2}} \right) \right]^2 + \left[\frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{[1 + 2m(1 + 2t/t_c)]}{(1+2m)^2 + V^2} \right) \right]^2 \right\} \quad (3.27)$$

$$I(0) = \left| \frac{C}{1 + jV} \right|^2 \quad (3.28)$$

Como o segundo termo da equação vem da aproximação realizada na integral de Fresnel, pode-se mostrar, pelo método de cálculo numérico, que ele pode ser desprezado. Assim, deve-se considerar somente o primeiro termo desta equação, como sendo:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} a \tan \left[\frac{2mV}{\left[(1+2m)^2 + V^2 \right] \bullet \left(\frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (3.29)$$

Esta é a expressão que descreve a evolução temporal do sinal de lente térmica no detector. Portanto é a que deve ser utilizada para a realização dos ajustes teóricos dos dados experimentais obtidos com a configuração descasada, tendo θ e t_c como parâmetros ajustáveis.

Capítulo 4

Experimental

4.1 Preparação das amostras

Os óleos comestíveis podem ser produzidos por dois processos principais: extração a frio que é realizada através da prensagem dos grãos das oleaginosas e através de processos químicos que exigem que tanto os grãos quanto o óleo obtido sejam submetidos a variações de temperatura que pode atingir até aproximadamente 180 °C. Uma das vantagens do processo a frio é que o não aquecimento evita a transformação dos ácidos graxos de configuração espacial *cis* presentes no óleo, os quais são importantes para manter a bioatividade das moléculas do isômero tipo *cis-cis*. Estudos demonstram que estes isômeros quando presentes nos ácidos graxos diminuem os níveis de colesterol do organismo humano [3]. Ao contrário, no processo industrial em que os grãos são aquecidos, pode ocorrer mudança nas ligações químicas do produto obtido, com possível transformação das moléculas de *cis* para *trans*. Em outras palavras isso significa

que parte do óleo seria transformado em gordura saturada, que não são recomendáveis para consumo humano.

Os experimentos foram realizados em amostras de óleo comerciais adquiridas em supermercado. Dentre esses óleos, o de girassol, marca Natura, foi obtido pelo processo a frio, enquanto os óleos de canola e soja, marca Cocamar e de milho, marca Mazola, foram obtidos no processo industrial a quente. Todos esses óleos são comercializados em embalagens transparentes na região do visível do espectro, confeccionadas a partir de polietileno.

Para a realização dos experimentos de LT as amostras foram introduzidas em uma cubeta de quartzo de dois milímetros de espessura, seguindo sempre o mesmo procedimento, ou seja: uma pipeta graduada era introduzida até o meio da embalagem de óleo que estava em repouso, colhia-se a amostra desta região, sempre com o mesmo volume de 0,5 ml que corresponde a três quartos do volume total da cubeta. Em seguida a cubeta com a amostra era posicionada no foco do laser de excitação, conforme mostra a figura (4.1). Em seguida os experimentos eram realizados.

4.2 Arranjo experimental de lente térmica

A figura (4.1) mostra o esquema do arranjo experimental para lente térmica no modo descasado utilizado neste trabalho. O laser de argônio, *Coherent modelo Innova 90 Plus*, com seis miliwatts de potência, no comprimento de onda de $514,5 \text{ nm}$ foi utilizado como feixe de excitação (LE); O laser de He-Ne, *JDS Uniphase* com dois miliwatts de potência, no comprimento de onda de $632,8 \text{ nm}$, foi empregado como feixe de prova (LP).

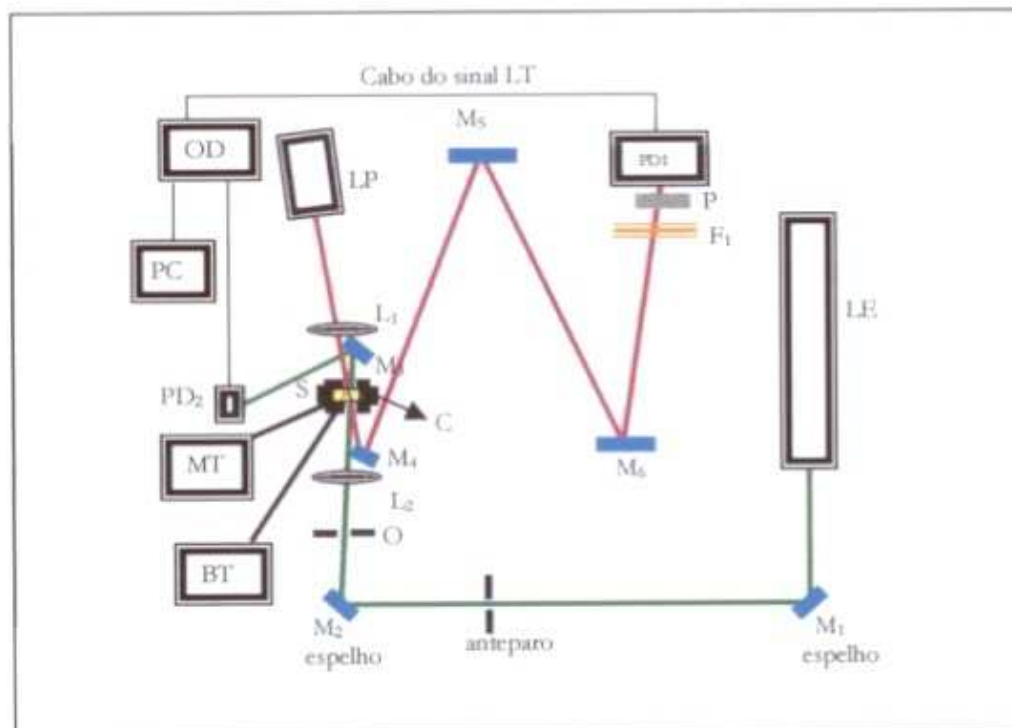


Figura 4.1: Configuração experimental da lente térmica

Os fotodiodos PD_1 e PD_2 apresentam resposta linear para a variação de intensidade da luz com tempo de resposta na ordem de nanosegundos. O fotodiodo PD_2 foi utilizado como gatilho para o osciloscópio (OD), *Hewlett Packard 54615B, 500MHz*, para a transferência do sinal de lente térmica detectado no fotodiodo PD_1 . Este osciloscópio é equipado com memória para armazenamento de dados. Os dados são transferidos para um microcomputador (PC), munido de uma placa de comunicação do tipo *GPB (Ziathec padrão IEEE488)* comandada por instruções de código executadas no ambiente gráfico windows.

As lentes convergentes (L_1 e L_2) foram dispostas sobre transladares XY permitindo um perfeito alinhamento dos feixes. A incidência do laser de excitação na amostra é controlada por um obturador (O), *Melles Griot*, constituído de cinco lâminas que se abrem radialmente e são acionadas por sinais provenientes da porta de comunicação paralela do microcomputador.

O laser de prova foi posicionado com um ângulo de inclinação de aproximadamente dois graus em relação ao feixe de excitação, permitindo que um espelho seja utilizado para desviá-lo até o fotodiodo PD_1 , que está conectado ao sistema de aquisição de dados (osciloscópio). Um filtro (F_1) com banda passante em 632.8 nm foi posto em frente ao fotodiodo PD_1 , impedindo que a luz ambiente ou do laser de excitação interferisse na intensidade do sinal. Um diafragma de dois milímetros foi posto sobre o PD_1 possibilitando detectar e analisar somente o centro do feixe de prova.

Todo o arranjo foi montado sobre uma mesa óptica *Melles Griot* (1,8m x 2,0m), conforme figura (4.2).

Para o estudo do comportamento da amostra em função da temperatura, usamos como unidade de aquecimento um suporte de alumínio (S) revestido de tecnil, com um orifício permitindo a passagem dos feixes de prova e de excitação. Quando acoplado a um Banho Térmico (BT), do tipo *MQBMP.01 da Microquímica Equipamentos Ltda*, esta unidade de aquecimento pode ser utilizada para obter-se temperaturas no intervalo entre 12 °C até aproximadamente 95 °C.

Uma junção de termopar *cobre-constantan* ligado a um nanovoltímetro *2182 Keithley* foi introduzido dentro da cubeta (C) para monitorar a temperatura da amostra.



Figura 4.2: Arranjo experimental para espectroscopia de lente térmica.

4.3 Procedimento experimental

Para iniciar o processo de aquisição de dados, primeiro posicionou-se a amostra na cintura do laser de excitação de modo que ela ficasse perpendicular a este feixe e a aproximadamente 10 cm da cintura do laser de prova. Com o laser de excitação interrompido por um anteparo posicionado entre os espelhos M_1 e M_2 , passou-se a alinhar o laser de prova que após passar pela amostra foi refletido em três espelhos, figura (4.1). Com o ajuste do espelho M_6 o feixe passará pela abertura do diafragma (P) posicionado antes do fotodiodo PD_1 . Desta forma maximiza-se o sinal detectado. A distância de aproximadamente seis metros entre a amostra e o detector, mostrado na figura (4.1), tem por objetivo aumentar o diâmetro do feixe de prova, permitindo assim que apenas o centro do feixe seja detectado. Esta condição está de acordo com a aproximação feita durante o desenvolvimento do modelo teórico, $Z_2 \gg Z_c$, que permite simplificar a integral de difração, conforme descrito na seção (3.1.7).

Feito o alinhamento do laser de prova, remove-se o anteparo permitindo que o laser de excitação incida na amostra. Com a lente L_2 , através de um translador XY, alinha-se o laser de excitação para passar pelo centro do feixe de prova. Isto provoca um aumento de temperatura radial, responsável pela geração da lente térmica, conforme descrito na seção (3.1.5).

Se a amostra apresentar dn/dT positivo, a lente térmica formada será convergente e a intensidade de luz no centro do feixe de prova aumentará, fazendo

com que o sinal de lente térmica no detector aumente. Ao contrário, se dn/dT for negativo, a lente térmica será divergente e o sinal diminuirá, conforme mostra a figura (3.6)

Após o alinhamento do sistema pode-se iniciar a medida de lente térmica no modo transiente usando o controle eletrônico do obturador. O sinal gerado no detector é armazenado em função do tempo e a curva característica de formação da LT é transferida para o microcomputador.

Uma vez obtida a curva experimental para o transiente de lente térmica, a equação (3.29) pode ser utilizada para o ajuste teórico a fim de se determinar os parâmetros θ e t_c que são correlacionados com as propriedades ópticas e térmicas da amostra. Os parâmetros geométricos do sistema m , V , Z_c , ω_p e ω_e devem ser determinados a partir da medida do perfil de intensidade dos lasers de prova e de excitação, conforme descrito na próxima seção.

4.4 Determinação dos parâmetros geométricos do sistema

Para determinar os parâmetros geométricos do sistema é necessário determinar o perfil de intensidade tanto do laser de prova quanto do de excitação utilizados. Neste experimento, o feixe laser, após passar por uma lente convergente, incide em um orifício de 25 μm de diâmetro que está acoplado na frente de um fotodetector. Deste modo determinamos a mudança de intensidade do feixe ao

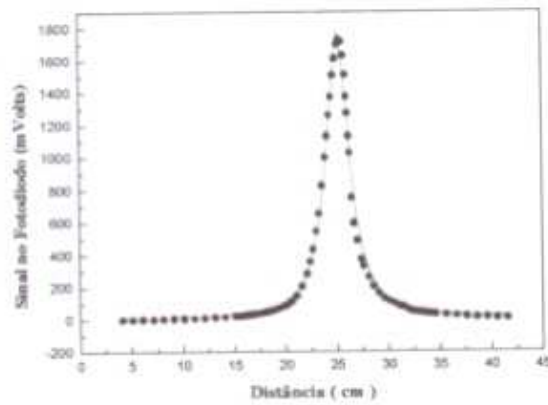


Figura 4.3: Perfil de intensidade do Laser de argônio

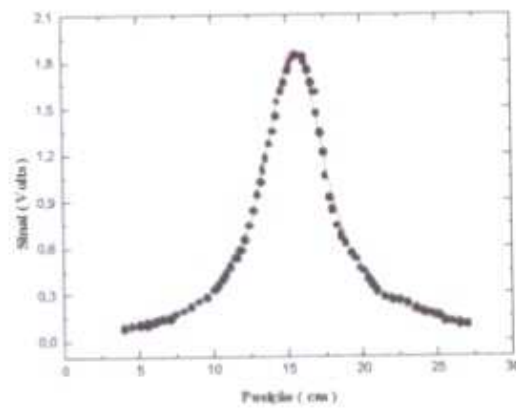


Figura 4.4: Perfil de intensidade do laser de He-Ne

A intensidade de um feixe gaussiano no modo TEM_{00} ao longo do eixo z pode ser expressa pela equação abaixo [41]:

$$I(r) = \frac{2P}{\pi\omega(Z)^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega(Z)^2}\right) \quad (4.1)$$

O raio do feixe na posição Z é dado por:

$$\omega(Z)^2 = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{Z}{Z_0} \right)^2 \right] \quad (4.2)$$

Em que: P é a potência do feixe laser, ω_0 é o raio na cintura ($Z = Z_0$) e r é a coordenada radial.

A potência no detector pode ser expressa por:

$$P_{\text{det}} = 2\pi \int_0^{\delta} I(r) r dr \approx \frac{2P\delta^2}{\omega(Z)^2} \quad (4.3)$$

Para $\delta^2 \ll \omega^2$, em que δ é o raio do orifício.

Substituindo Z por $(Z - Z_0)$, as equações (4.2) e (4.3) podem ser escritas como se segue:

$$\omega(Z - Z_0)^2 = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{Z - Z_0}{Z_0} \right)^2 \right] \quad (4.4)$$

e

$$P_{det} \approx \frac{2P\delta^2}{\omega(Z - Z_0)^2} \quad (4.5)$$

Para $\delta^2 \ll \omega(Z - Z_0)^2$

Substituindo a equação (4.4) em (4.5) temos a expressão para a potência no detector como função da posição:

$$P_{det}(Z - Z_0) \approx \frac{2P\delta^2}{\omega_0^2} \left[1 + \left(\frac{Z - Z_0}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (4.6)$$

Com $\frac{2P\delta^2}{\omega_0^2}$ sendo uma constante que depende do feixe laser utilizado no experimento e da área de incidência no detector. Z_0 é a posição da cintura do feixe, ω_0 é o raio da cintura do feixe laser e Z_c é a distância confocal do laser devido à lente (posicionada em $Z = 0$).

A equação (4.6) é empregada para fazer o ajuste dos dados experimentais obtidos ao longo do eixo Z , fornecendo os valores de Z_0 , Z_c e $\frac{2P\delta^2}{\omega_0^2}$.

A distância confocal pode ser escrita como:

$$Z_c = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda} \quad (4.7)$$

Sendo λ , o comprimento de onda do laser. Assim ω_0 , m e V podem ser obtidos.

Na tabela (4.1) encontra-se os valores obtidos para os parâmetros geométricos da configuração adotada.

Tabela 4.1: Parâmetros geométricos da configuração experimental adotada.

Comprimento de onda do feixe de excitação	514,5 nm
Comprimento de onda do feixe de prova	632,8 nm
Distância confocal do feixe de excitação (Z_c)	$1,32 \pm 0,02$ cm
Distância confocal do feixe de prova (Z_p)	$2,40 \pm 0,02$ cm
Raio do feixe de excitação na amostra (ω_{0e})	$(4,60 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$ cm
Raio do feixe de prova na amostra (ω_{1p})	$(13,73 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$ cm
m	$8,9 \pm 0,3$
V	$1,7 \pm 0,2$

4.5 Medidas Complementares

4.5.1 DSC

Para as medidas de DSC (Calorimetria de Varredura Diferencial) contamos com a colaboração da Engenharia de alimentos da Unicamp, onde as mesmas foram realizadas utilizando se um Calorímetro de Varredura Diferencial *Perkin Elmer Corp., Norwalk, CT.*

4.5.2 Absorção óptica

As medidas de absorção óptica foram realizadas no laboratório de espectroscopia do departamento de Química da UEM, utilizando um espectrofotômetro modelo *B380-184 Micronal* e como porta amostra uma cubeta de quartzo de dois milímetros de espessura.

4.5.3 Índice de Refração

As medidas do índice de refração foram realizadas no departamento de Física da UEM, utilizando-se um *Refratômetro Abbe*, modelo *Atago 3T*, com precisão de quatro casas decimais.

4.5.4 Calor Específico

O calor específico das amostras foi determinado com um calorímetro de relaxação térmica construído em nosso laboratório. A figura (4.5) mostra a montagem experimental utilizada.

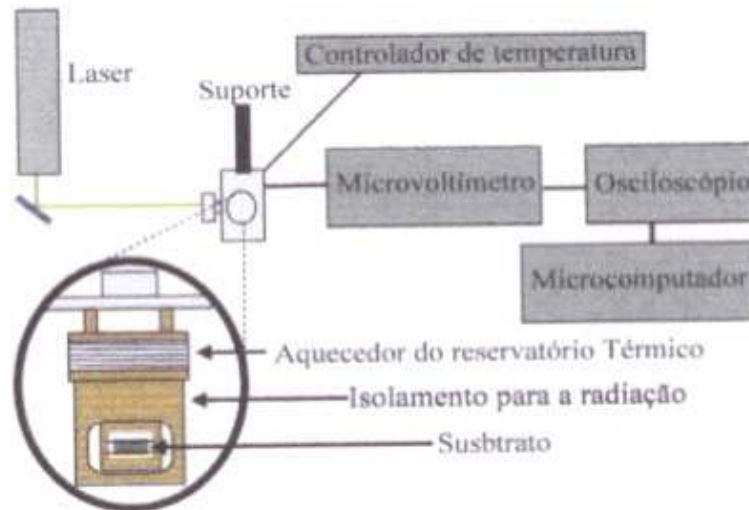


Figura 4.5: Arranjo experimental do calorímetro de relaxação térmica.

O calorímetro é constituído por um substrato de prata que é utilizado como suporte da amostra, sendo sustentado por fios presos a um reservatório térmico. Todo o conjunto é protegido por uma blindagem térmica com uma abertura para permitir a passagem do feixe laser, que é vantajoso porque fornece uma melhor uniformidade da temperatura do sistema. O isolamento externo é feito com uma segunda blindagem em aço inox, que tem uma janela óptica para a passagem do laser.

As amostras foram postas em cápsulas de índio ou alumínio e fixadas no substrato com pasta térmica para permitir um bom contato térmico. Este conjunto possui calor específico muito baixo. Para fornecer um pulso de calor ao sistema utilizamos o mesmo laser de argônio usado nos experimento de LT. A

Após um intervalo de tempo de aproximadamente um minuto, o sistema entra em regime estacionário, e assim a diferença de temperatura mantém-se estável. Deste modo tem-se:

$$P_{\nu} = K\Delta T_{\nu} \max \quad (4.9)$$

No instante em que se interrompe a incidência de luz e considera-se $t = 0$, os fios conduzirão apenas a energia que ficou acumulada no substrato ($C_{\nu}\Delta T_{\nu}$). Desta forma faz-se $P = 0$ na equação (4.8), tendo:

$$C_{\nu} \frac{d\Delta T_{\nu}}{dt} + K\Delta T_{\nu} = 0 \quad (4.10)$$

Conforme os fios conduzem calor para o reservatório térmico a diferença de temperatura diminui de acordo com a solução da equação (4.10). Assim tem-se:

$$\Delta T_{\nu} = \Delta T_{\nu \max} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\nu}}\right) \quad (4.11)$$

Onde definimos o tempo de relaxação como:

$$\tau_s = \frac{C_s}{K} \quad (4.12)$$

Conhecendo a potência dissipada no substrato e medindo a diferença de temperatura máxima ΔT_{\max} obtém-se a condutância térmica K usando a equação (4.9). Uma vez tendo a curva experimental de decaimento $\Delta T(t) \times t$ podemos determinar o valor da constante de tempo τ_s . Assim utilizando-se as equações (4.9) e (4.12) pode-se determinar a capacidade térmica C_s do substrato :

$$C_s = \tau_s K = \frac{\tau_s P_d}{\Delta T_{\text{cr max}}} \quad (4.13)$$

Fixando a amostra no substrato (com pasta térmica), obtém-se ΔT_s e τ_s a partir da curva de decaimento. Assim conhecendo a capacidade térmica do substrato, determina-se o calor específico da amostra por meio da seguinte relação:

$$C_{\text{amostra}} = \frac{C_{\text{amostra}} - C_s}{M_{\text{amostra}}} = \frac{P\tau_{\text{amostra}} - P\tau_s}{M_{\text{amostra}} \Delta T_s} \quad (4.14)$$

Como exemplo de utilização do método, a figura (4.6) mostra duas curvas típicas de decaimento da temperatura para o substrato e para o substrato + alumínio + amostra de óleo de soja na temperatura de 22 °C.

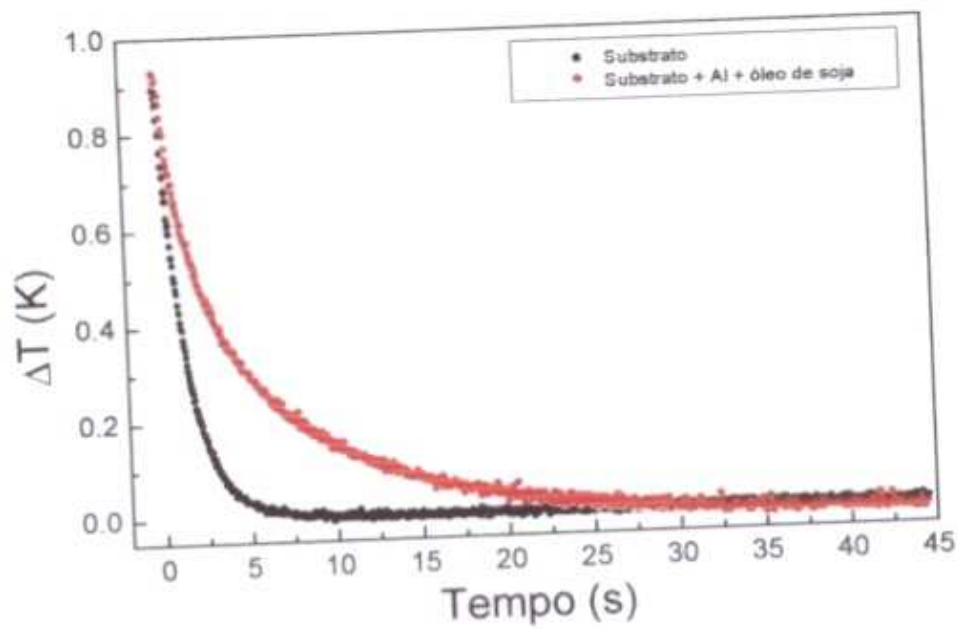


Figura 4.6 Transiente térmico para o substrato e substrato-amostra.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5.1 Medidas de lente térmica

Iniciaremos a apresentação dos resultados com as medidas de lente térmica realizadas na temperatura ambiente (23°C). Nesta primeira fase do trabalho foi realizada uma investigação sistemática do comportamento do sinal da LT em função da potência do laser de excitação e também do tempo de geração e detecção do sinal obtido. Este procedimento é recomendável sempre que uma dada amostra é estudada pela primeira vez com a LT. Isto porque se deve encontrar as condições experimentais adequadas para que possíveis efeitos fotoquímicos ou não-lineares, que podem ocorrer durante a iluminação da amostra, não interfiram no sinal obtido.

5.1.1 Medidas de lente térmica na temperatura ambiente

Como um exemplo, a figura (5.1) mostra a curva do transiente para o óleo de soja obtido com uma potência de 15 mW para o laser de excitação. Pode-se observar que no início da curva ocorre um decréscimo significativo na amplitude do sinal detectado que atinge um mínimo em aproximadamente 200 ms. A partir deste

instante ocorre uma inversão no comportamento da curva que mostra um aumento do sinal em função do tempo de detecção. A forma desta curva difere do transiente característico que descreve uma dada L.T. conforme ilustra a figura (5.2). Isto indica que a energia do laser absorvida pela amostra de óleo de soja não está sendo totalmente convertida em calor, indicando que este óleo provavelmente deve ser foto-sensível.

Repetindo este procedimento para os outros óleos vegetais comestíveis estudados neste trabalho, verificou-se que este efeito embora com intensidades diferentes estava sempre presente. No entanto, para o óleo mineral "Nujol" o sinal não apresentou qualquer mudança de tendência durante o transiente mesmo quando intervalos de tempo e potências maiores foram utilizados, conforme demonstra a figura (5.3). Isto indica que o óleo "Nujol" não deve ser foto-sensível em 514.5 nm.

Para investigar este fenômeno observado realizou-se um estudo sistemático do comportamento do sinal tanto para diferentes potências do laser de excitação quanto para vários intervalos de tempo de medida. Neste procedimento tínhamos também como objetivo encontrar as condições em que a equação que descreve o sinal de L.T no detector (Eq. 3.29) pudesse ser utilizada para a determinação dos parâmetros θ e τ_c e conseqüentemente das propriedades ópticas e térmicas das amostras.

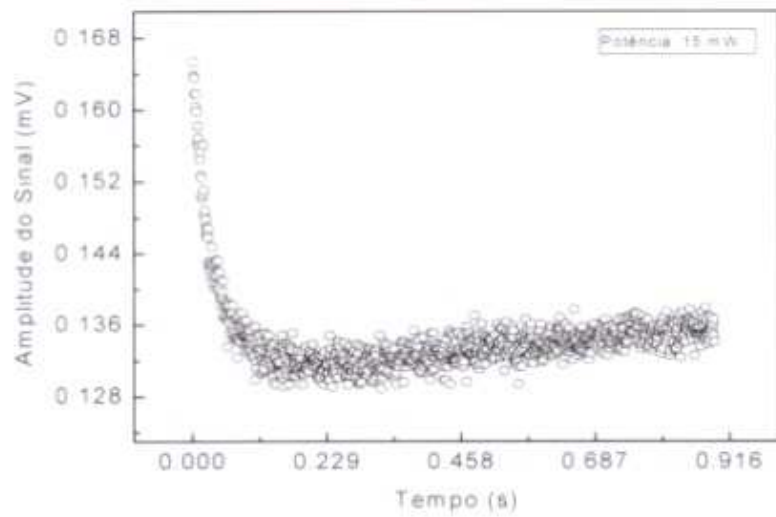


Figura 5.1: Transiente do sinal para óleo de soja

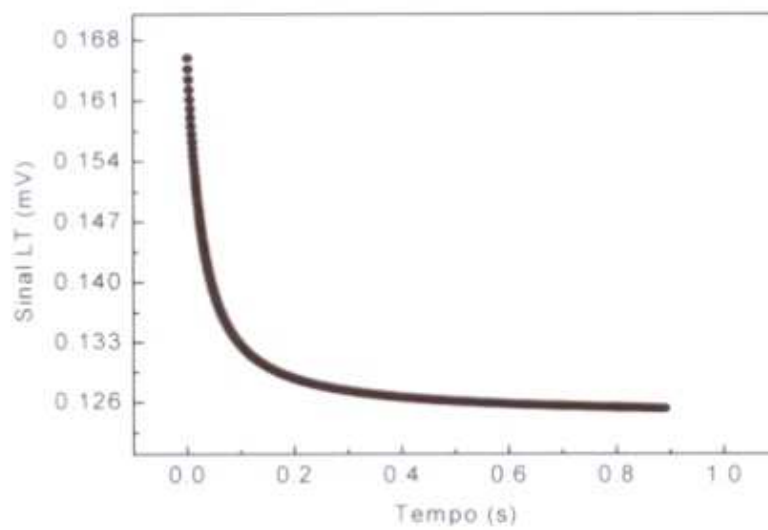


Figura 5.2: Transiente característico de LT

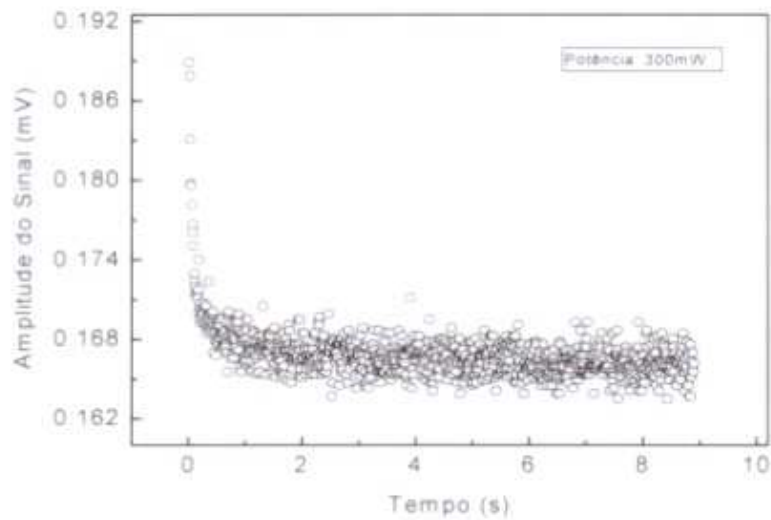


Figura 5.3: Transiente do sinal para o óleo mineral "Nujol"

5.1.2 Óleo de soja

Para as medidas no óleo de soja foram enfrentadas dificuldades logo no alinhamento dos dois lasers, pois quando se abria o obturador e o laser de excitação atingia a amostra verificava-se que o sinal no detector não era estável, impossibilitando assim a maximização do mesmo. Para obter-se o alinhamento desejado, iluminava-se continuamente a amostra com o laser de excitação por aproximadamente cinco minutos, numa potência de 2.3 mW, desta forma conseguia-se um sinal estável no detector e o alinhamento pode ser realizado.

A figura (5.4) mostra o comportamento do transiente obtido para diferentes potências do laser de excitação. Nota-se que a medida em que a potência do laser é aumentada a forma da curva vai sendo modificada tendendo para um

transiente característico da LT. Isto indica a ocorrência de uma possível saturação do efeito fotoquímico em função da potência utilizada.

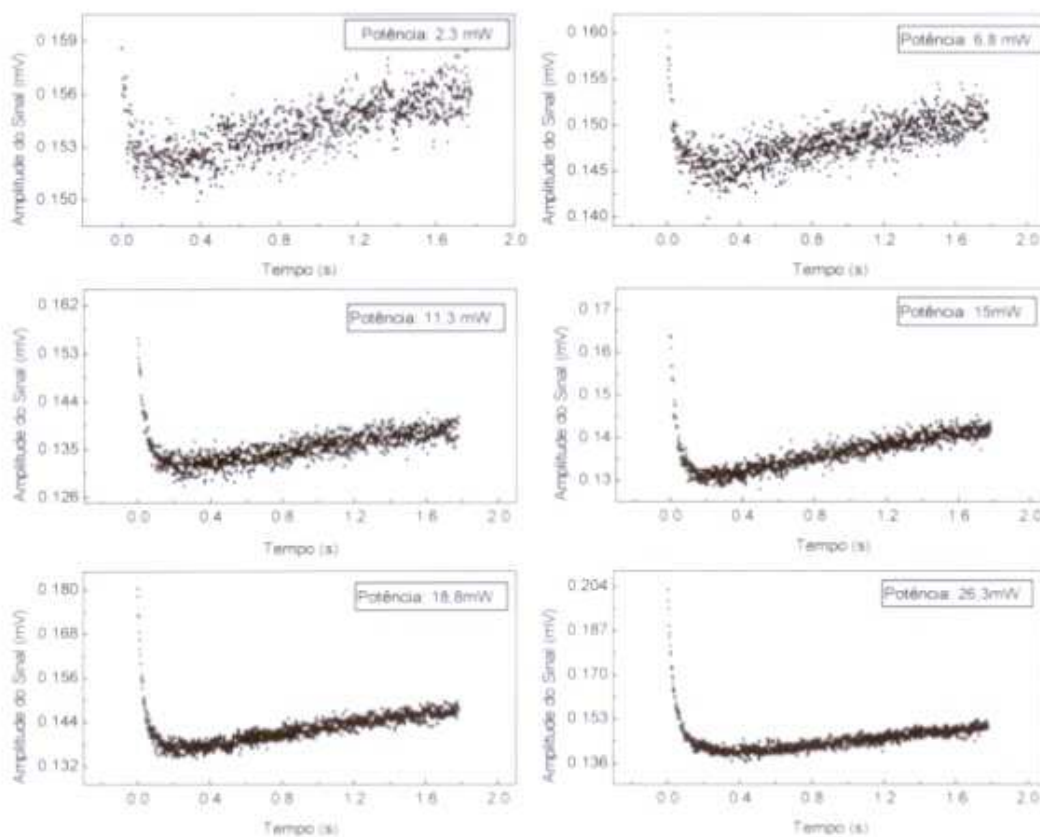
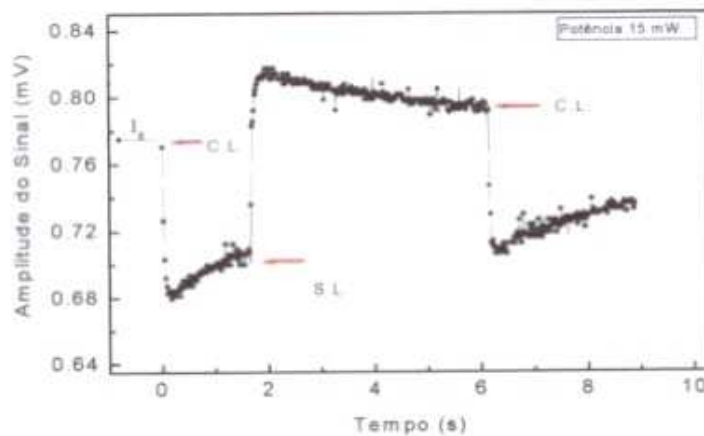


Figura 5.4: Transientes do óleo de soja para diferentes potências

Em seguida, escolheu-se a potência de 15mW para o laser de excitação e passou-se a investigar o comportamento do sinal em função do tempo de iluminação. Os dados mostrados na figura (5.5) foram obtidos da seguinte forma:

-
- em $t = 0$ o laser de excitação estava interrompido pelo obturador e, portanto, o sinal no detector era I_0 ;
 - em seguida o obturador foi aberto permitindo a incidência do laser de excitação na amostra até aproximadamente dois segundos. Neste intervalo vê-se claramente a inversão na tendência do comportamento do sinal acima de 200ms;
 - em torno de dois segundos o obturador foi fechado para permitir o início da relaxação da amostra. Vê-se que a relaxação ocorreu e o sinal no detector não voltou ao valor inicial I_0 (em $t = 0$) conforme o esperado, atingindo um patamar muito maior. Isto indica que a região da amostra que foi iluminada pelo laser deve ter sido submetida a mudanças físico-químicas que modificaram momentaneamente a transmissão desta região. Provavelmente trata-se da ocorrência de reações fotoquímicas induzidas pela luz do laser de excitação. Vê-se ainda que durante o intervalo de tempo em que o laser de excitação ficou interrompido, entre dois e seis segundos, o sinal no detector diminuiu continuamente sugerindo que o referido efeito pode ser reversível;
 - em torno de $t = 6s$, abriu-se novamente o obturador e a lente térmica foi gerada, voltando a repetir o comportamento da região entre 0 s e 2s.



C.L. - Laser de excitação incidindo na amostra
S.L. - Sem laser de excitação incidindo na amostra

Figura 5.5: Transiente do sinal para o óleo de soja. De 0 s a 2s com LE incidindo na amostra; de 2s a 6s com L.E. interrompido e a partir de 6s com LE novamente incidindo na amostra.

Repetiu-se este procedimento para varias escalas de tempo, como mostram as figuras (5.6, 5.7 e 5.8). Entre as medidas que forneceram essas figuras, teve-se sempre o cuidado de esperar que o valor de I_0 voltasse ao nível inicial, condição esta que foi atingida cinco minutos após a interrupção do laser de excitação.

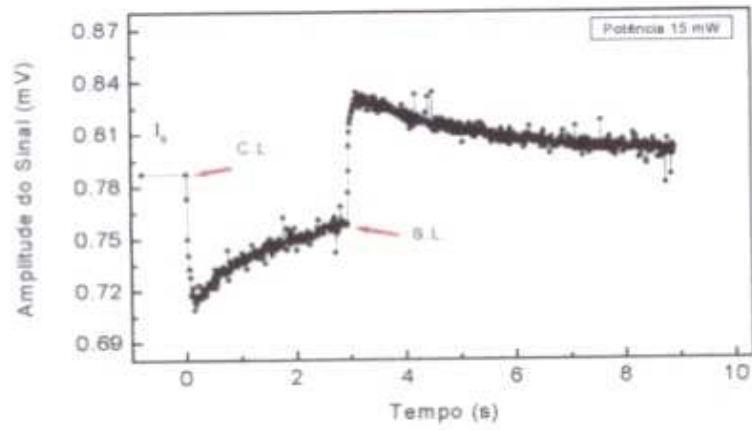


Figura 5.6: Transiente do sinal para o óleo de soja (obturador aberto até 3s)

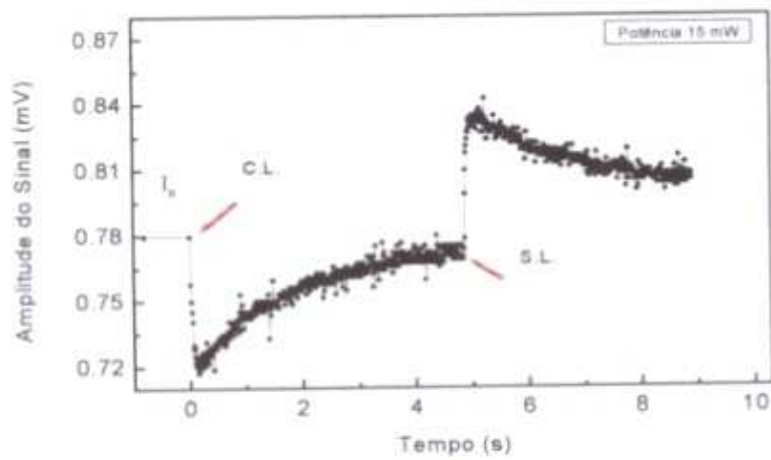


Figura 5.7: Transiente do sinal para o óleo de soja (obturador aberto até 5s)

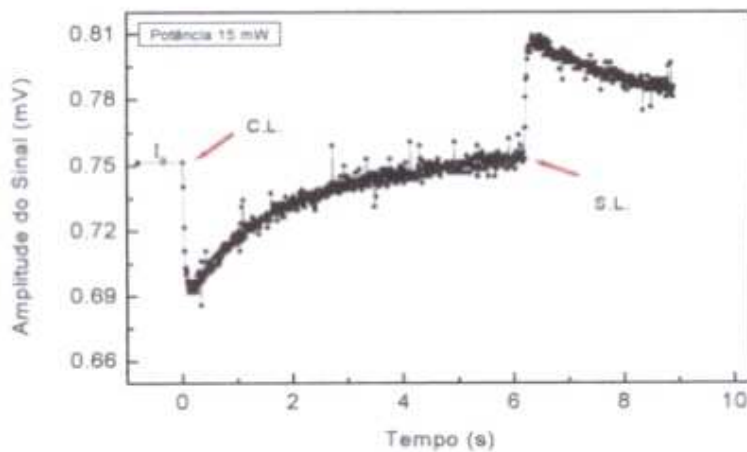


Figura 5.8: Transiente do sinal para o óleo de soja (obturador aberto até 6s)

Para melhor explorar a correlação entre os efeitos fotoquímicos e de lente térmica, deixamos o laser de excitação aberto por seis segundos, conforme mostra a figura (5.8). Pode-se observar que a mudança fotoquímica na amostra é tão intensa que seis segundos após o início da incidência do laser o sinal proveniente do detector é muito próximo ao valor de I_0 . Após seis segundos inicia-se o processo de relaxação destes fenômenos, uma vez que o laser de excitação foi interrompido. Nota-se que a relaxação dos dois fenômenos ocorre em intervalos de tempo bem distintos, sendo da ordem de 200 ms para a LT e de aproximadamente cinco minutos para o efeito fotoquímico. Este último foi por nós adotado com sendo o tempo necessário para que o sinal no detector retornasse para o valor de I_0 (em $t = 0$), que provavelmente revela a reversibilidade do efeito fotoquímico.

Com o objetivo de investigar o processo de saturação deste efeito fotoquímico foi realizado um teste adicional em que a amostra foi iluminada continuamente pelo laser de excitação. Como um exemplo, utilizou-se uma potência

incidente de 15 mW durante um intervalo de tempo de um minuto. Imediatamente após interromper o feixe abriu-se novamente o obturador para a obtenção do transiente, mostrado na figura (5.9.a). Nota-se que este transiente não apresenta o mínimo em torno de 200 ms, observado na figura (5.1). Isto indica que a iluminação da amostra por um minuto provocou a saturação do efeito fotoquímico. Em seguida abriu-se e fechou-se o obturador duas vezes e o resultado ilustrado na figura (5.9.b) mostra também que o efeito fotoquímico foi significativamente minimizado. Usando o mesmo procedimento para uma potência de 22,5 mW e um tempo de iluminação de três minutos obteve-se o gráfico da figura (5.10) que demonstra mais uma vez a saturação do referido efeito fotoquímico.

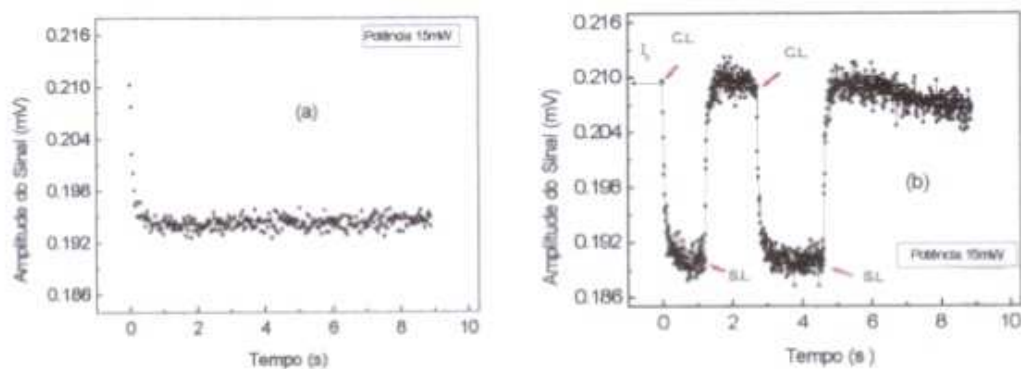


Figura 5.9: Transiente para a potência de 15mW, após a amostra ser iluminada por um minuto. a) um transiente; b) dois transientes consecutivos.

incidente de 15 mW durante um intervalo de tempo de um minuto. Imediatamente após interromper o feixe abriu-se novamente o obturador para a obtenção do transiente, mostrado na figura (5.9.a). Nota-se que este transiente não apresenta o mínimo em torno de 200 ms, observado na figura (5.1). Isto indica que a iluminação da amostra por um minuto provocou a saturação do efeito fotoquímico. Em seguida abriu-se e fechou-se o obturador duas vezes e o resultado ilustrado na figura (5.9.b) mostra também que o efeito fotoquímico foi significativamente minimizado. Usando o mesmo procedimento para uma potência de 22,5 mW e um tempo de iluminação de três minutos obteve-se o gráfico da figura (5.10) que demonstra mais uma vez a saturação do referido efeito fotoquímico.

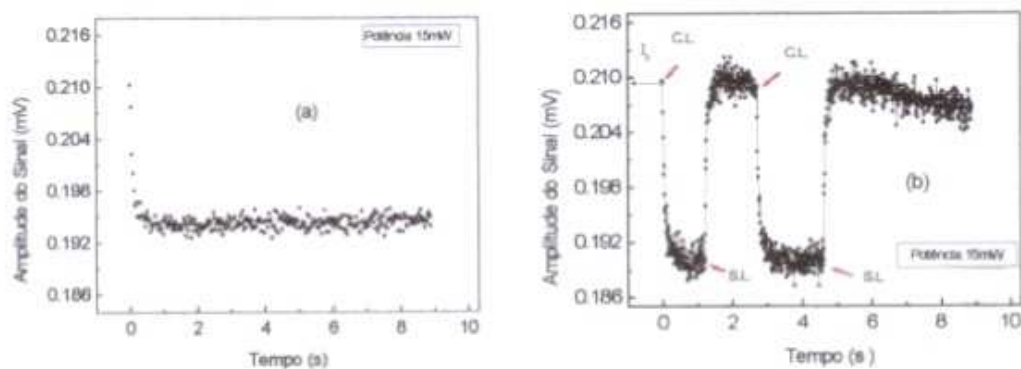


Figura 5.9: Transiente para a potência de 15mW, após a amostra ser iluminada por um minuto. a) um transiente; b) dois transientes consecutivos.

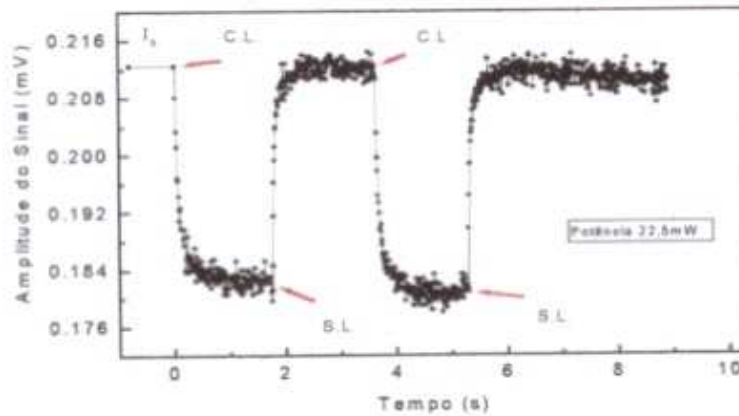


Figura 5.10: Transientes consecutivos para potência de 22,5 mW, após a amostra ser iluminada por três minutos.

Estes resultados mostram que tanto a intensidade quanto o tempo de exposição da amostra à luz podem provocar saturação no efeito fotoquímico, o que pode explicar o fato de conseguirmos alinhar o sistema após algum tempo em que a amostra foi submetida à exposição da luz do laser. As observações anteriores mostram que é extremamente importante a escolha da escala de tempo e da potência adequada para a realização dos experimentos de modo que se possa utilizar a equação (3.29) para o ajuste dos dados experimentais, e assim obter as propriedades ópticas e térmicas da amostra.

Uma hipótese para explicar a origem do efeito fotoquímico observado seria a possível influência da polarização dos lasers utilizados, visto que quando um feixe de luz linearmente polarizado passa através de uma solução contendo moléculas orgânicas o plano de polarização das moléculas pode sofrer rotação [47], o que poderia estar interferindo na intensidade do sinal detectado. Para verificar essa hipótese

colocamos um polarizador e um analisador com varias combinações angulares, como mostra a figura (5.11). Em todas estas configurações a forma dos transientes não se alterou permanecendo similar ao da figura (5.1). Isso indica que o efeito provocado não é dependente da polarização dos lasers utilizados.

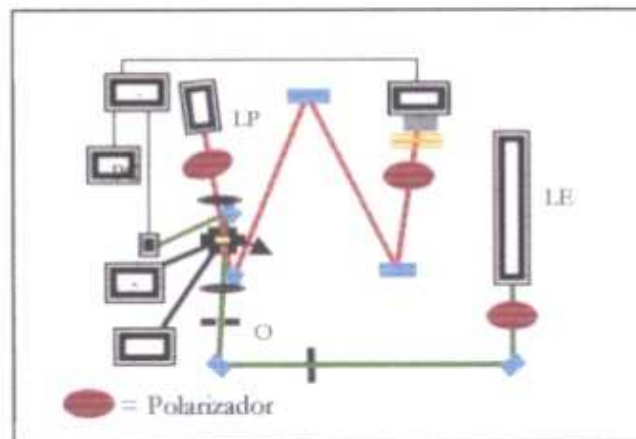


Figura 5.11: Arranjo experimental de LT com polarizador e analisador

Relembrando que nosso objetivo é encontrar um meio de determinar os parâmetros θ e t_c através dos dados experimentais, o desafio é encontrar uma forma de minimizar a contribuição do efeito fotoquímico e assim, determinar as propriedades ópticas e térmicas relacionadas à LT.

Para ajustar os dados experimentais naqueles transientes determinados em escalas de tempo consideradas longas para este estudo, em que observamos a mudança da tendência de intensidade curva na região em torno de 200 ms, tentou-se

adicionar termos de correção na equação (3.29), que contemplassem o efeito fotoquímico presente nos dados experimentais. Uma das tentativas foi adicionar na expressão de $I(t)$ uma função com dependência tipo exponencial crescente. No entanto, provavelmente devido ao número de parâmetros ajustáveis, em todas as tentativas não foi possível obter um ajuste que fornecesse as propriedades físicas desejadas. Assim, optou-se por realizar os transientes em tempos curtos, na ordem de milisegundos, de modo que o efeito fotoquímico fosse minimizado. A figura (5.12) mostra os transientes para a amostra de óleo de soja obtidos para diferentes potências do laser de excitação e com escala temporal até 50 ms. Nesta condição experimental os ajustes puderam ser realizados com a utilização da equação (3.29), apresentando uma boa correlação entre a curva teórica e os dados experimentais.

A tabela (5.1) mostra os valores dos parâmetros ajustados, θ e τ_c , em função da potência do laser de excitação. No entanto, observou-se que o parâmetro τ_c para as potências acima de 11,3 mW apresentou valores aproximadamente 20 % superiores aos das potências até 11,3 mW. No caso do parâmetro θ , mostrado na figura (5.13), pode-se observar que a dependência com a potência é linear. Esta é a dependência prevista pela equação (3.7). Estes resultados indicam que além de se fazer os experimentos em escalas de tempo curto, é necessário que as medidas sejam realizadas com baixa potência para o laser de excitação. Desta forma, determinamos o valor médio de τ_c para as potências de 2,3 mW, 6,8 mW e 11,3 mW, sendo $\tau_c = (4,7 \pm 0,2) \times 10^{-3}$ s. Com este valor determinamos a difusividade térmica da amostra. O valor obtido foi: $D = (1,1 \pm 0,1) \times 10^{-3}$ cm²/s. Este valor está em bom acordo com o encontrado na literatura, determinado pela técnica de fotopiroelétrico [10], indicando, portanto que nesta escala

de tempo curto até 50 ms e ainda no intervalo de potência até 11,3 mW, o efeito fotoquímico do óleo de soja é significativamente minimizado. Lembramos ainda que estas condições são válidas para o raio do feixe de excitação utilizado, que foi de $(4,60 \pm 0,01) \times 10^{-3}$ cm. Isto significa uma densidade de potência incidente na amostra da ordem de $1,6 \times 10^2$ W/cm².

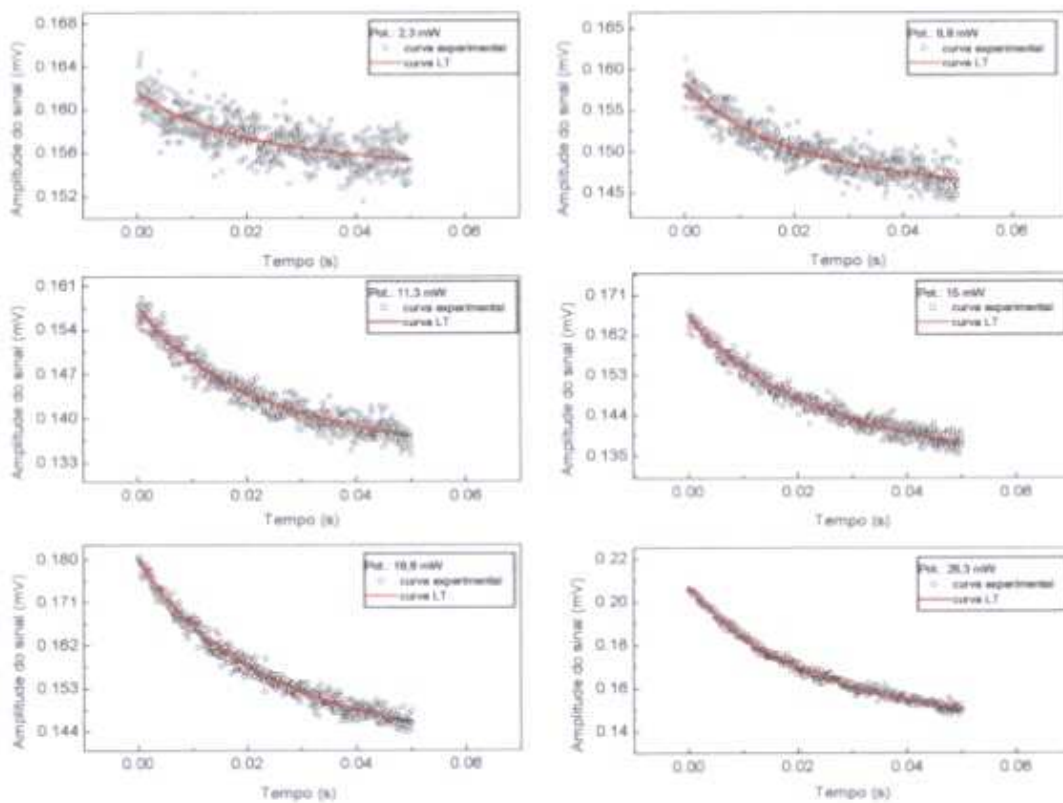


Figura 5.12: Transientes experimentais com seus respectivos ajustes teóricos realizados com a equação (3.29).

Tabela 5.1: Valores dos parâmetros θ e t_c em função da potência do laser de excitação.

Potência (mW)	2,3	6,8	11,3	15	18,8	26,3
$\theta (\pm 0,0003)$	0,0570	0,1078	0,2014	0,2779	0,3066	0,4616
$t_c (10^{-3})(s) (\pm 0,2)$	4,6	4,5	5,0	5,5	5,4	5,6

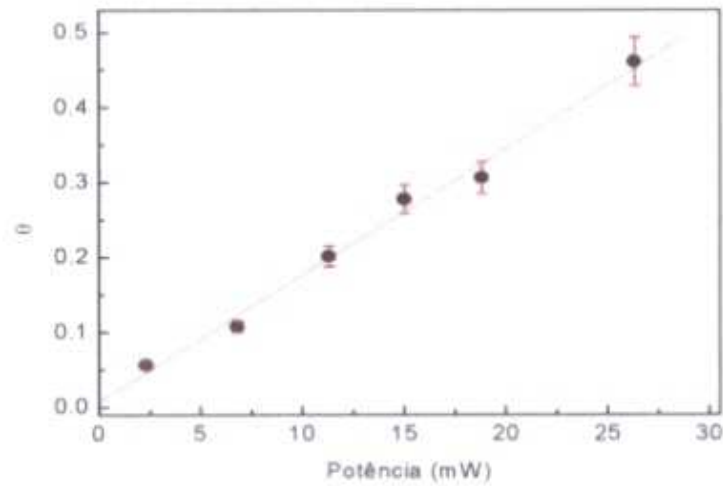


Figura 5.13: Dependência do parâmetro θ em função da potência do LE para o óleo de soja

Um outro desafio proposto no trabalho foi estimar a intensidade do efeito de foto-sensibilidade das amostras. Usando-se o mesmo procedimento de ajuste adotado anteriormente desenvolveu-se uma maneira alternativa para avaliar a fração de luz absorvida que era utilizada para a reação fotoquímica. Isto foi feito prolongando-se a curva ajustada com a equação de $I(t)$ para a região de intervalos de tempo maiores (500 ms para o óleo de soja) onde o referido efeito é significativo. As curvas em vermelho na figura (5.14) mostram estes prolongamentos. Desta forma, a fração da luz que foi utilizada pela amostra para gerar o efeito fotoquímico pode ser estimada subtraindo-se a curva ajustada dos dados experimentais. Os resultados estão mostrados na figura (5.15).

A partir do ajuste linear das diferenças calculadas, obteve-se o coeficiente angular em função da potência do laser utilizada, mostrados na tabela (5.2) e na figura (5.16). Trata-se de um resultado relevante, que revela a dependência não-linear do efeito fotoquímico em função da potência.

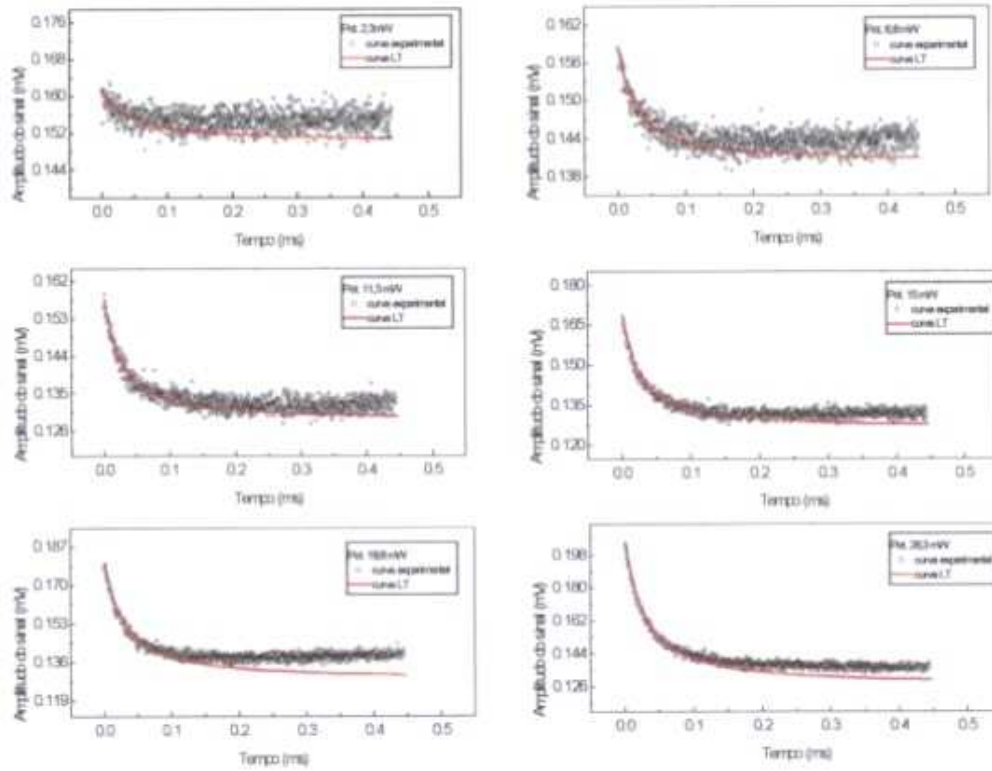


Figura 5.14: Transiente do sinal para diferentes potências para o óleo de soja

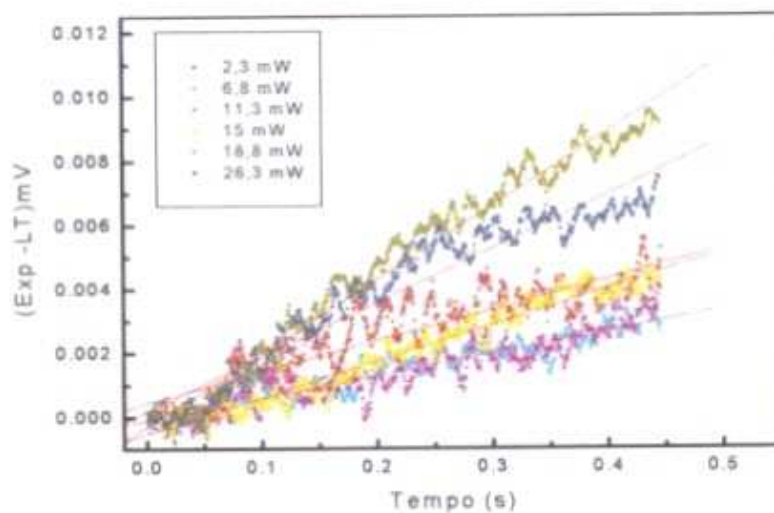


Figura 5.15: Diferenças entre os resultados experimentais e as curvas de LT simuladas e seus respectivos ajustes lineares

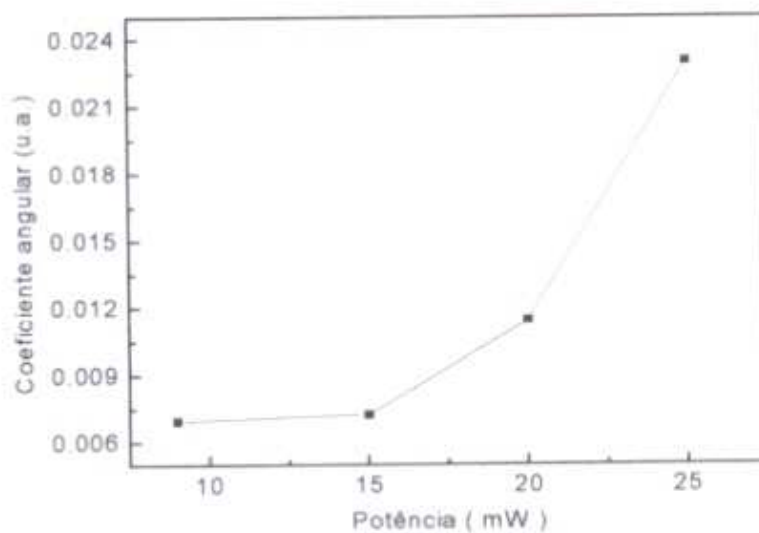


Figura 5.16: Estimativa da quantidade de energia luminosa utilizada no efeito de foto-sensibilidade para o óleo de soja.

Tabela 5.2: Valores dos coeficientes angulares encontrados para o óleo de soja

Potência (mW)	6,8	11,3	15	18,8	26,3
Coef. Ang.(10 ⁻³)	6,7	7,2	11,4	17,0	23,0

Ressaltamos que o procedimento de realizar os experimentos no modo transiente e com baixa potência para o laser de excitação, adotado pela primeira vez neste trabalho, permitiu a obtenção não só das propriedades ópticas e térmicas da amostra de óleo de soja, mas também a realização de uma avaliação da fração da energia absorvida que foi convertida em calor ou em reação fotoquímica. Em seguida utilizaremos o mesmo procedimento tanto experimental quanto de ajuste teórico para avaliar as amostras de óleo de milho, girassol e canola.

5.1.3 Óleo de milho, girassol e canola.

Os óleos de milho, girassol e canola apresentaram melhor estabilidade no sinal, se comparados com o óleo de soja. Isto facilitou a obtenção do alinhamento do sistema.

Uma vez realizado o alinhamento, passamos a investigar o comportamento das amostras. As figuras (5.17, 5.18 e 5.19) mostram os gráficos dos transientes do óleo de milho, canola e girassol, respectivamente, obtidos para diferentes potências do laser de excitação.

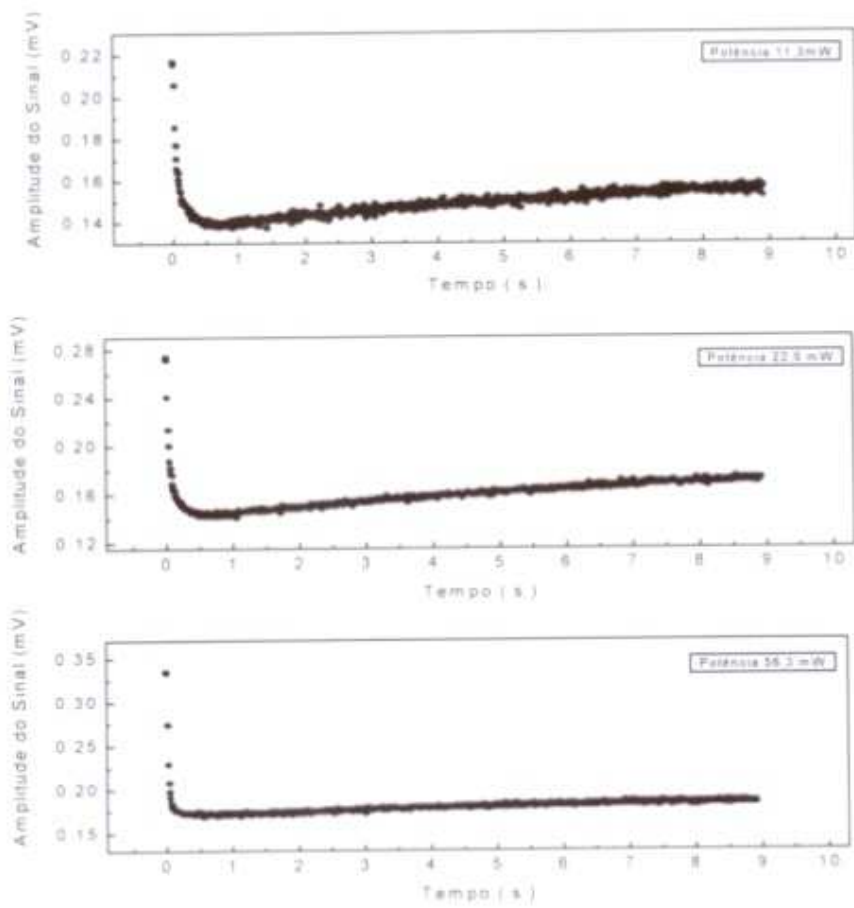


Figura 5.17: Transientes do sinal do óleo de milho para diferentes potências do L.E.

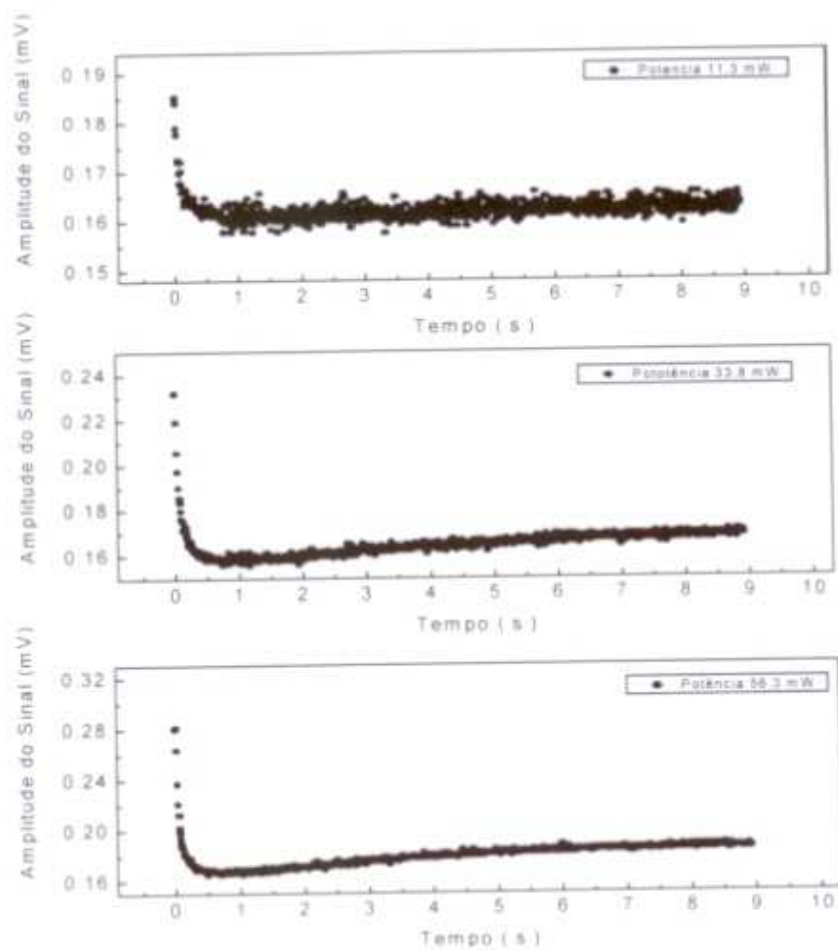


Figura 5.18: Transientes do sinal do óleo de canola para diferentes potências do L.E.

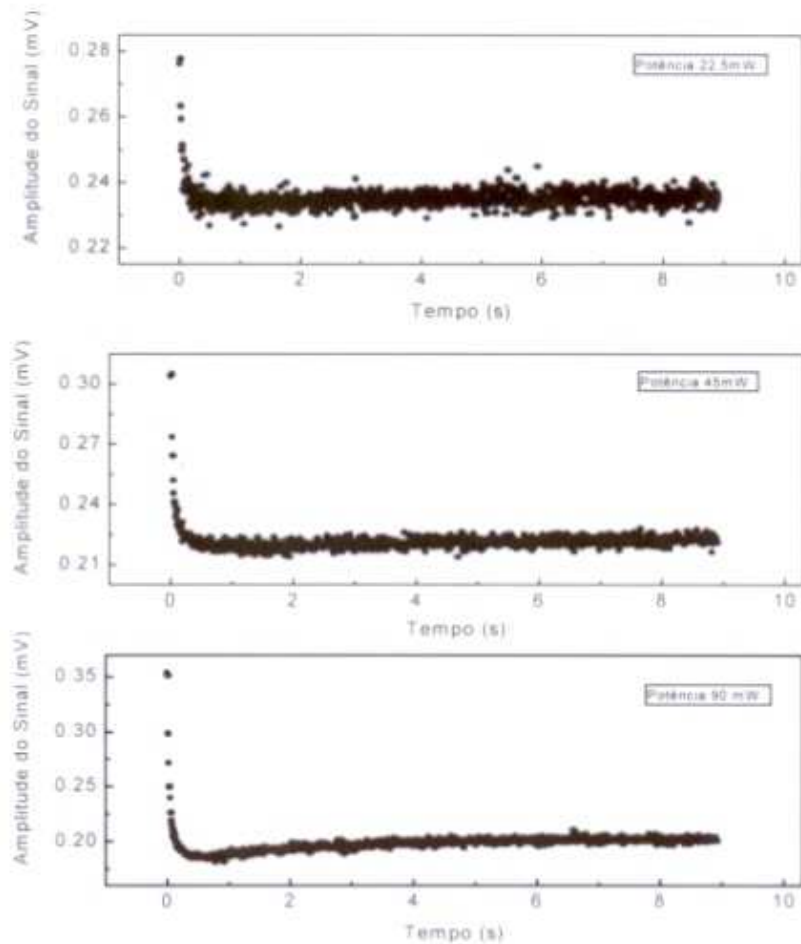


Figura 5.19: Transientes do sinal do óleo de girassol para diferentes potências do L.E.

Pode-se observar que o efeito de foto-sensibilidade, para esses óleos é menor se comparado com o óleo de soja. Para uma comparação quantitativa mostramos na figura (5.20) as curvas dos transientes normalizados das quatro amostras analisadas na condição de potência em que todas apresentaram em torno de 15% de sinal, quando

as medidas foram realizadas no estado estacionário. Desta forma, pode-se observar ainda com maior clareza que além do efeito de foto-sensibilidade ser bem maior para o óleo de soja o tempo em que ocorre a inversão na tendência da curva é diferente para cada óleo estudado.

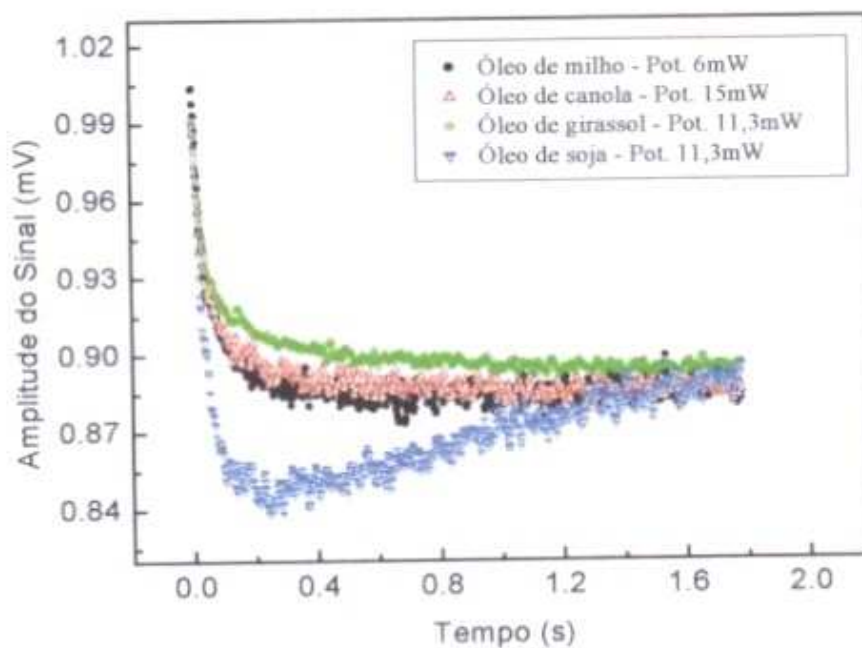


Figura 5.20: Transiente do sinal para os quatro óleos estudados. Potência para 15% de sinal no estado estacionário.

Para realizar os ajustes que permitem encontrar os valores dos parâmetros θ e t_c utilizamos o mesmo procedimento adotado para o óleo de soja, diferenciando apenas nos intervalos de tempo de ajuste que para o óleo de milho foi até 450 ms, figura (5.21), e para os óleos de canola e girassol até 600 ms, figuras (5.22 e

5.23) respectivamente. A figura (5.24) mostra os dados obtidos para θ em função da potência, enquanto os valores de t_c estão representados nas tabelas (5.3, 5.4 e 5.5).

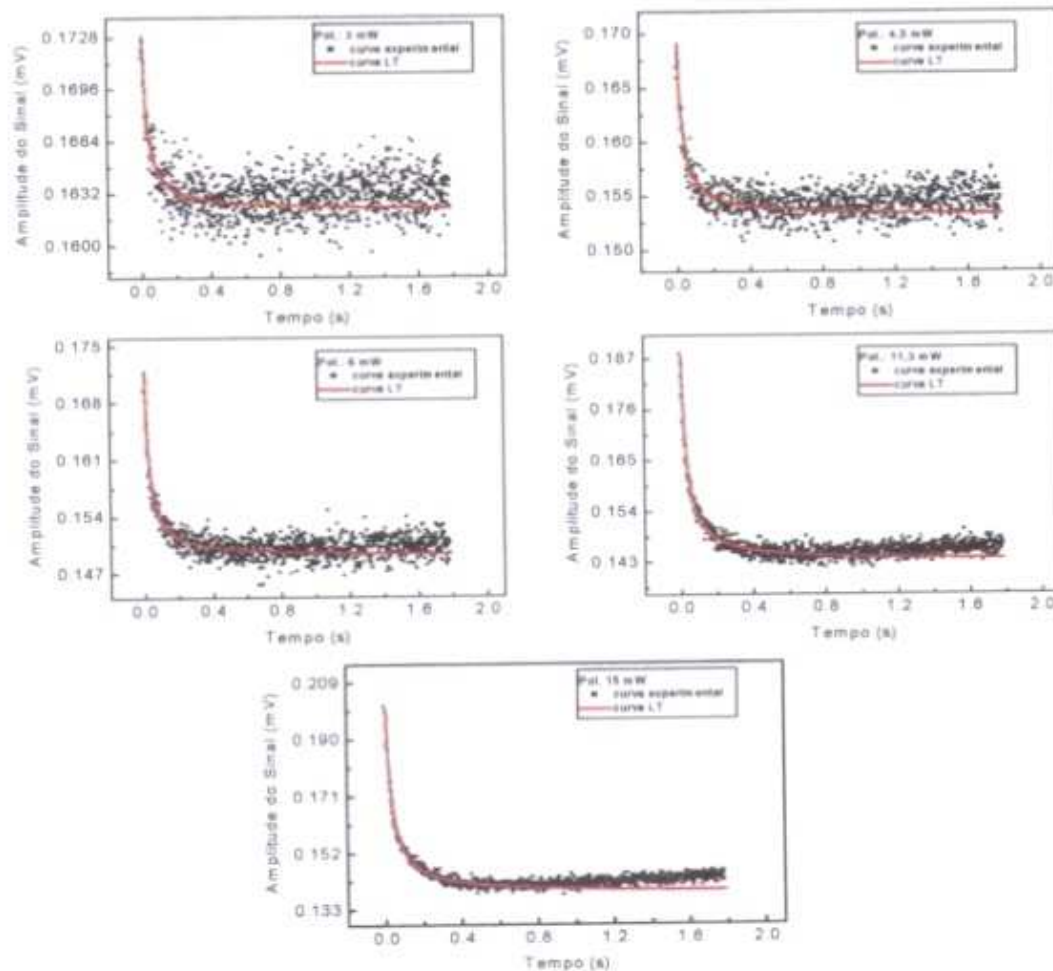


Figura 5.21: Transientes do sinal do óleo de milho com os respectivos ajustes. O ajuste foi realizado até 450 ms e o prolongamento até 1,8 s.

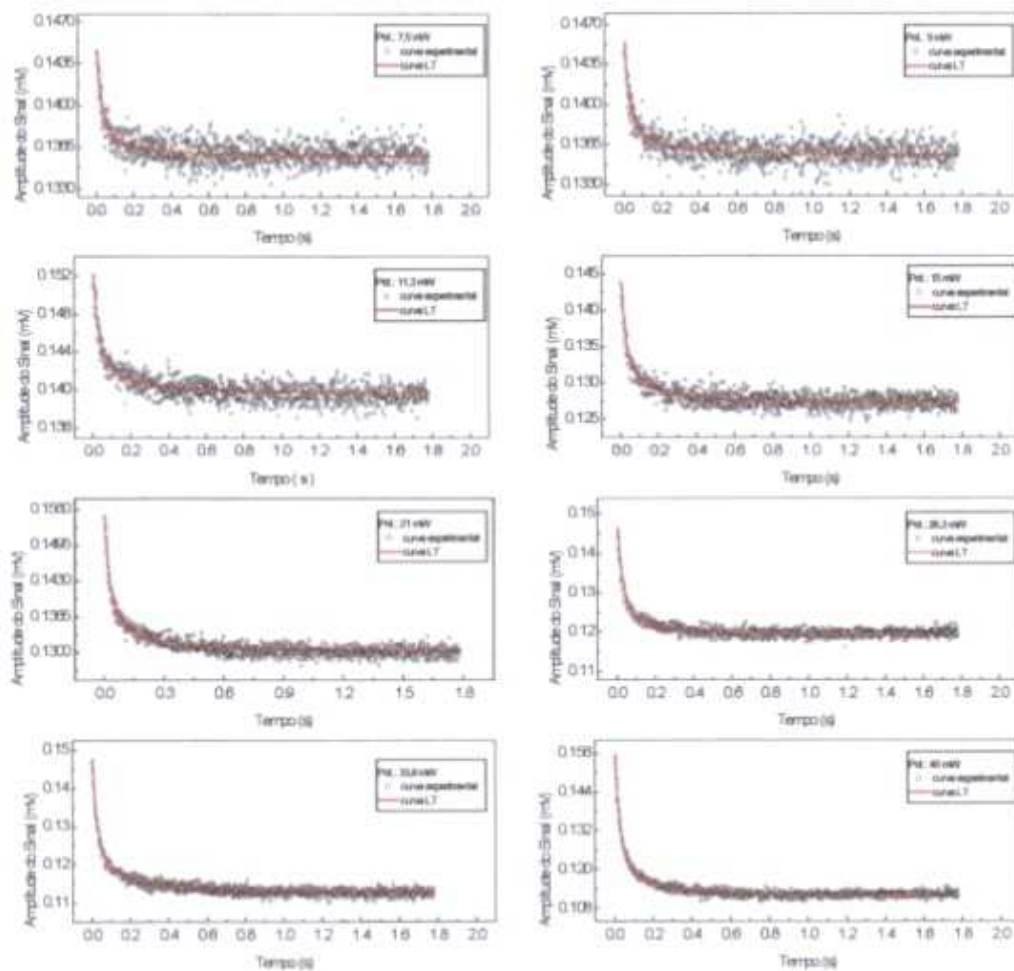


Figura 5.22: Transientes do sinal do óleo de canola com os respectivos ajustes. O ajuste foi realizado até 600 ms e o prolongamento até 1,8 s.

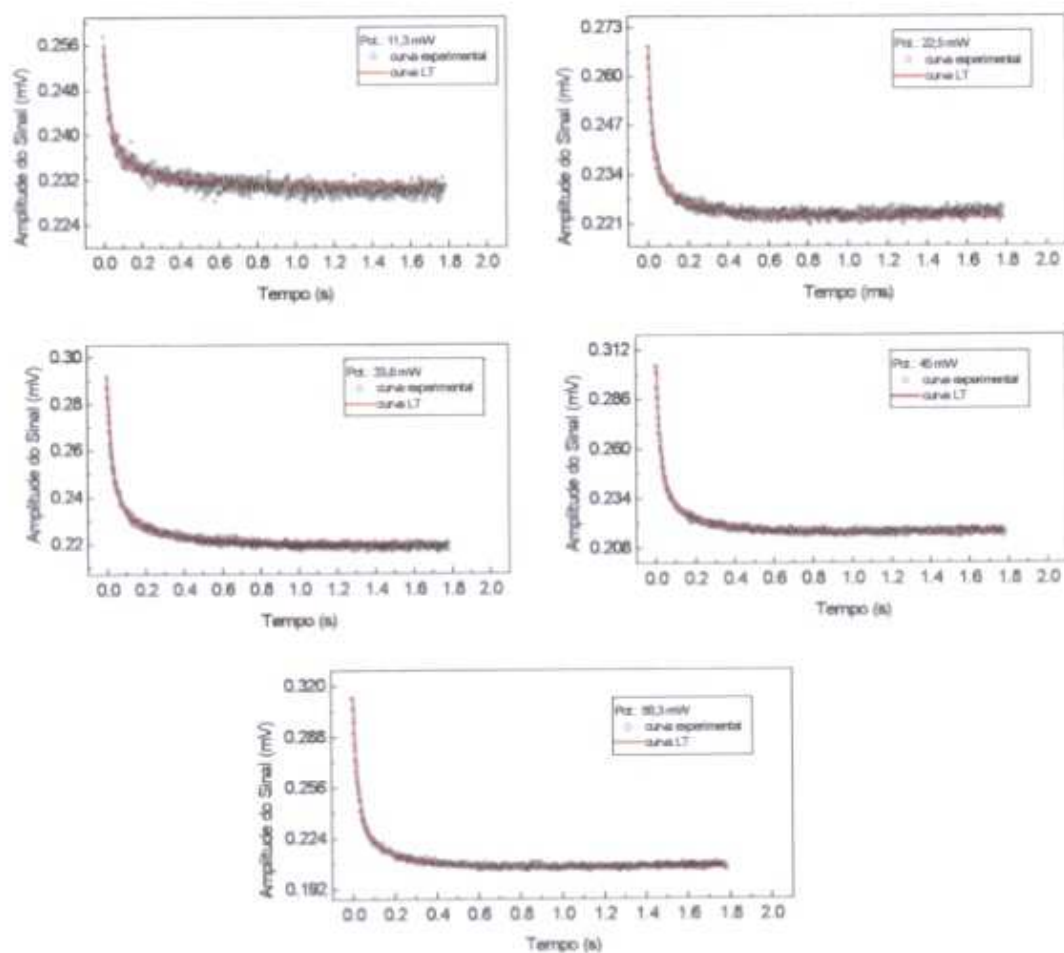


Figura 5.23: Transientes do sinal do óleo de girassol com os respectivos ajustes. O ajuste foi realizado até 600 ms e o prolongamento até 1,8 s.

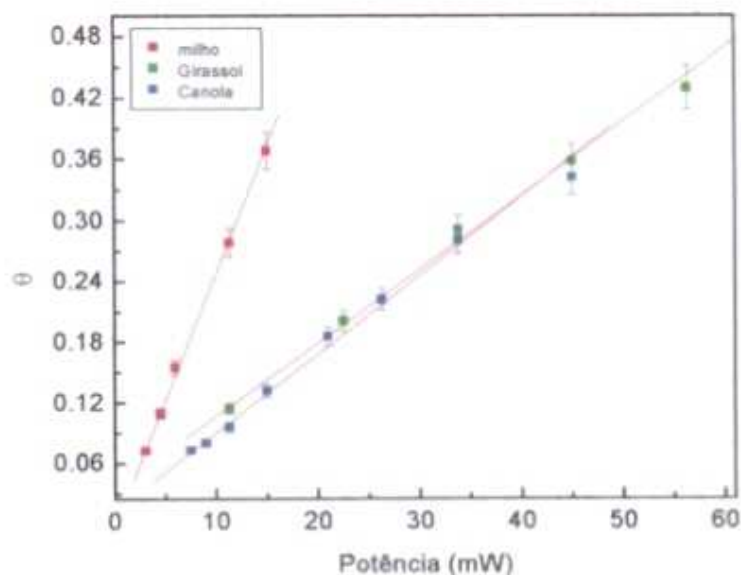


Figura 5.24: Dependência do parâmetro θ com a potência para os óleos de milho, canola e girassol

Tabela 5.3: Valores dos parâmetros θ e t_c para o óleo de milho

Potência mW	3	4,5	6	11,3	15
$\theta (\pm 0,0002)$	0,0704	0,1075	0,1531	0,2761	0,3661
$t_c(10^{-3})s (\pm 0,2)$	5,7	5,8	5,3	6,3	7,0

Tabela 5.4: Valores dos parâmetros θ e t_c para o óleo de canola

Potência(mW)	7,5	9	11,3	15	21	26,3	33,8	45
$\theta (\pm 0,0002)$	0,0714	0,0781	0,0938	0,1300	0,1841	0,2201	0,2792	0,3399
$t_c(10^{-3})s (\pm 0,2)$	5,0	5,5	6,7	6,0	5,8	5,3	5,6	5,6

Tabela 5.5: Valores dos parâmetros θ e t_c para o óleo de girassol

Potência (mW)	11,3	22,5	33,8	45	56,3
$\theta (\pm 0,0002)$	0,1125	0,1991	0,2888	0,3556	0,4275
$t_c (10^{-3})s (\pm 0,2)$	6,6	4,8	6,0	4,9	4,7

Da mesma forma como para o óleo de soja subtraímos a curva ajustada dos dados experimentais para estimar a fração da luz absorvida que foi convertida em efeito fotoquímico. As tabelas (5.6, 5.7 e 5.8) e a figura (5.25) mostram os resultados finais para os quatro óleos estudados neste trabalho. A figura (5.25) demonstra claramente que o efeito de foto-sensibilidade é muito mais intenso para o óleo de soja, seguido pelo óleo de milho, canola e girassol.

Tabela 5.6: Valores dos coeficientes angulares encontrados para o óleo de milho.

Potência (mW)	3,0	4,5	6,0	11,3	15,0
Coef. Ang. (10^{-4})	8,14	9,99	10,3	23,2	37,2

Tabela 5.7: Valores dos coeficientes angulares encontrados para o óleo de canola.

Potência (mW)	7,5	9,0	15,0	26,3	33,8	45,0
Coef. Ang. (10^{-4})	4,89	1,67	3,01	2,22	1,8	1,91

Tabela 5.8: Valores dos coeficientes angulares encontrados para o óleo de girassol

Potência (mW)	11,3	22,5	33,8	45,0	56,3
Coef. Ang. (10^{-4})	0,6	8,7	2,7	11,9	20,7

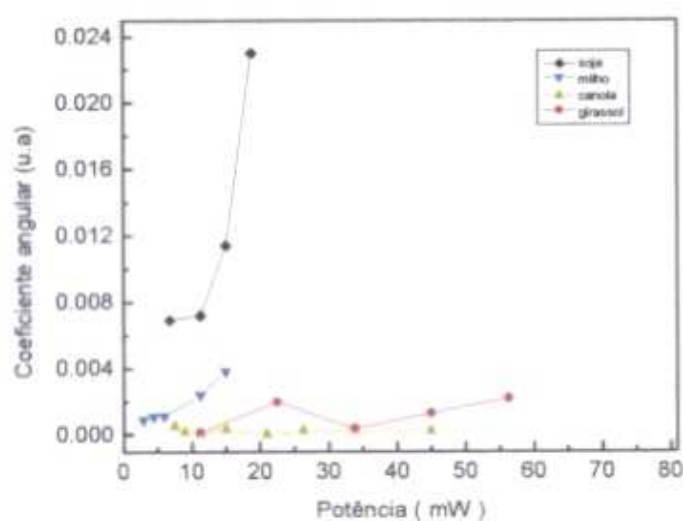


Figura 5.25: Efeito de foto-sensibilidade observado nos óleos. As linhas são guias visuais.

Trata-se de um resultado extremamente relevante porque indica que novos estudos devem ser realizados para uma avaliação detalhada do processo de degradação destes óleos durante a armazenagem, especialmente aqueles que são comercializados em embalagens transparentes. Lembramos que a foto-sensibilidade mostrada em nosso estudo foi avaliada em 514,5 nm, comprimento de onda que tem alta intensidade de emissão pelas lâmpadas utilizadas na iluminação dos ambientes em que os produtos são expostos. Além disso, se considerarmos que as amostras não

apresentam bandas de absorção óptica na região de 514,5 nm, conforme mostra a figura (5.26), o efeito observado indica que é necessária a realização destes estudos sistemáticos em diferentes comprimentos de onda da luz, especialmente na região das bandas de absorção, em torno de 300 nm.

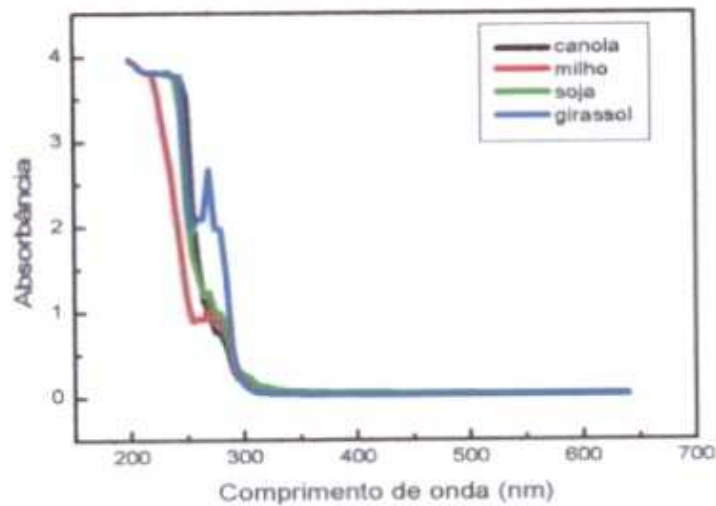


Figura 5.26: Absorbância das amostras estudadas.

5.2 Determinação das propriedades ópticas e térmicas dos óleos estudados na temperatura ambiente.

Finalmente, lembrando que as medidas de LT forneceram os valores dos parâmetros D e θ , e a partir de medidas complementares de calor específico, densidade de massa e índice de refração e utilizando a relação $k = \rho c D$, a condutividade

térmica k das amostras em temperatura ambiente foram obtidas. Os valores do calor específico foram determinados com o calorímetro de relaxação térmica, descrito na seção (3.5.4). Os valores da densidade de massa foram obtidos através de métodos convencionais usando a relação $\rho = m/V$ e os valores do índice de refração e dn/dT , com o uso do refratômetro de *Abbe*. A tabela (5.9) mostra os resultados obtidos. Não foi possível obter dn/dT a partir dos dados de LT porque não se conseguiu determinar o coeficiente de absorção óptico da amostra.

Tabela 5.9: Propriedades ópticas e térmicas dos óleos

Óleos	Canola	Girassol	Milho	Soja
D ($\text{cm}^2/\text{s})(10^{-3})(\pm 0,1)$	1,1	1,0	0,9	1,1
c ($\text{J/gK})(\pm 3\%)$	2,69	2,33	2,37	2,31
ρ (g/cm^3)	0,88	0,89	0,93	0,92
K (J/K/cms)	2,65	1,99	2,02	2,59
n	1,4700	1,4720	1,4710	1,4720
dn/dT ($10^{-4})(\text{K}^{-1})$	-3,7	-3,7	-3,8	-3,7

Demonstrou-se até aqui que a espectroscopia de LT é uma técnica sensível o suficiente para detectar o efeito de foto-sensibilidade que ocorre nas amostras de óleo, feito este não investigado por qualquer outra técnica até o momento, indicando assim a potencialidade deste método.

5.3 Medidas em função da temperatura.

Uma vez encontrada as condições experimentais e de ajuste teórico adequadas para a utilização da ELT na investigação das amostras de óleos vegetais comestíveis na temperatura ambiente, passaremos a apresentar os resultados obtidos para estas amostras em função da temperatura. Os valores de θ e t_c foram determinados realizando-se os experimentos em escalas de tempo na ordem de milisegundos e com baixa potência para o laser de excitação, de modo a minimizar os possíveis efeitos fotoquímicos que podem ocorrer na amostra. Os experimentos foram realizados variando-se a temperatura da amostra no intervalo entre 18 °C e 70 °C, que é a região que contempla as variações de temperatura que os respectivos óleos podem ser submetidos durante o transporte e a armazenagem.

5.3.1 Medidas de lente térmica no óleo de soja em função da temperatura.

Uma das variáveis importantes para as medidas em função da temperatura é a taxa de aquecimento das amostras. Como na maioria dos materiais, ela pode influenciar significativamente nos resultados obtidos. Assim, iniciamos nosso estudo verificando o comportamento dos parâmetros determinados com a LT para uma temperatura fixa e em função do tempo de aquecimento. Escolhemos a região de temperatura em torno de 40 °C porque observamos que nesta região os dados obtidos tanto com a LT como com as técnicas complementares utilizadas mostraram a

ocorrência de variações significativas nos valores dos parâmetros medidos, sugerindo que nesta região a amostra deve passar por mudanças estruturais.

A figura (5.27) mostra a variação da amplitude do sinal de LT, θ / P_e , e da difusividade (D) em função do tempo para a amostra de óleo de soja. Observa-se que durante os 90 minutos em que as medidas foram realizadas na temperatura de 40°C , o valor de θ / P_e teve um acréscimo de 7%, enquanto que a difusividade térmica diminuiu aproximadamente 23%. As variações nesses parâmetros mostram que com o passar do tempo devem ocorrer variações na estrutura da amostra, demonstrando assim que a taxa de aquecimento a ser utilizada para as medidas é extremamente importante e deve ser considerada na análise dos resultados.

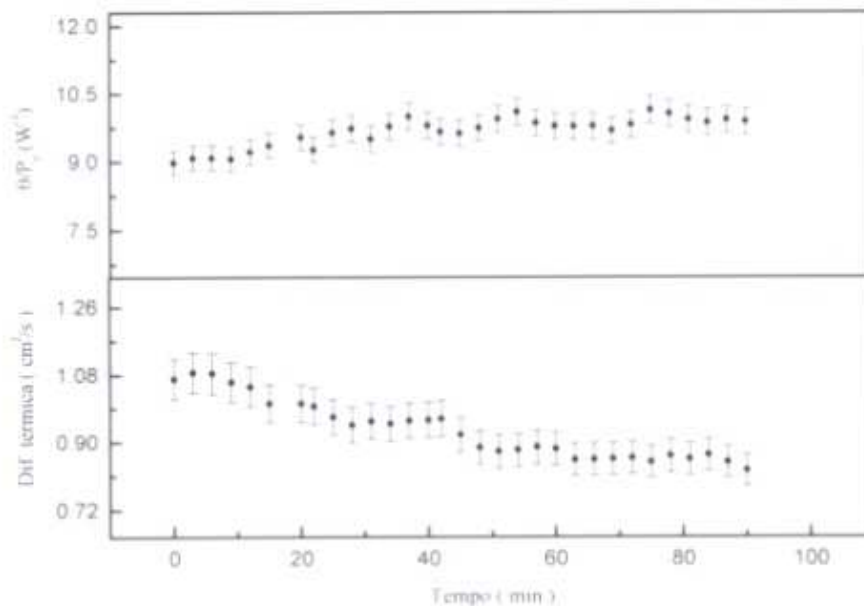


Figura 5.27: Amplitude do sinal, θ / P_e , e difusividade térmica em função do tempo para a amostra de óleo de soja.

Os resultados para θ/P e para a difusividade térmica em função da temperatura estão mostrados nas figuras (5.28) e (5.29). Essas medidas foram realizadas em três etapas, como segue: na primeira, entre 18 °C e 30 °C, os experimentos foram feitos em um intervalo de tempo de oito horas de duração, com uma variação de temperatura de 0,3 °C, sendo que cada ponto apresentado é uma média de três transientes. O tempo médio de espera em cada temperatura foi em torno de 10 minutos. Este critério também foi empregado para a segunda etapa de 30 °C até 45 °C, enquanto que para a terceira, de 45°C até 70°C, a taxa de variação na temperatura foi de 1 °C. Vale ressaltar que para cada etapa foram utilizadas amostras novas, uma vez que, conforme mostrado acima, a taxa de aquecimento influencia nos valores absolutos das propriedades medidas.

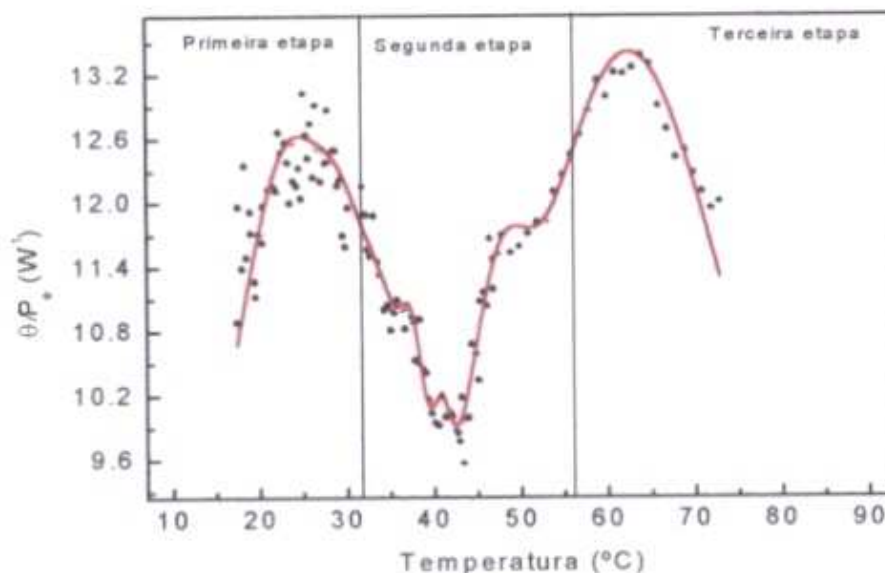


Figura 5.28: Amplitude do sinal, θ/P_e , em função da temperatura para o óleo de soja.

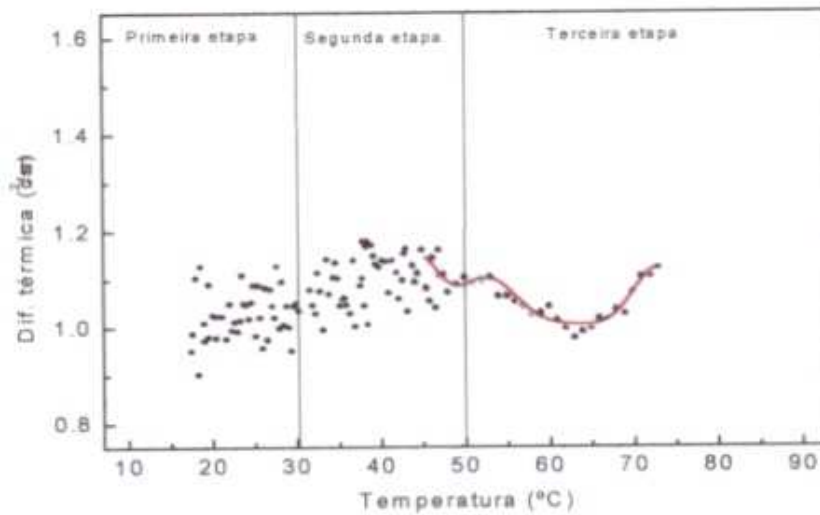


Figura 5.29: Difusividade térmica em função da temperatura para o óleo de soja.

Com o objetivo de se obter informações sobre o comportamento da amostra em determinadas temperaturas nas quais os parâmetros medidos sofrem variações em seus valores, realizamos um ajuste teórico dos dados experimentais a fim de se obter uma curva contínua e diferenciável (curva sólida das figuras (5.28 e 5.29)). Utilizou-se uma função tipo gaussiana, equação (5.1), que foi a que melhor descreveu os dados experimentais.

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-2\frac{(x-x_0)^2}{w^2}} \quad (5.1)$$

A figura (5.30) mostra a derivada em relação a temperatura da curva contínua que descreve θ/P , da forma:

$$\left[\frac{1}{\theta/P_c} \frac{d(\theta/P_c)}{dT} \right] \quad (5.2)$$

Pode-se observar em (5.30) que entre 35 °C e 50 °C os picos de máximo estão posicionados em torno de 36,4 °C, 40,3 °C e 44,5 °C, e os picos de mínimo em torno de 38,3 °C, 41,7 °C e 50,3 °C. No caso da difusividade térmica, embora tenha sido possível encontrar variações em seu valor nas mesmas regiões de temperatura, a flutuação nos resultados é praticamente da ordem das mudanças de intensidades observadas, dificultando a análise dos resultados. Nas temperaturas, como por exemplo, em torno de 63 °C, é possível ver que D apresenta um comportamento invertido aos de θ/P , ou seja, onde se tem θ/P máximo, a difusividade térmica apresenta um mínimo. Este comportamento pode ser entendido ao se considerar que a difusividade térmica é diretamente proporcional a condutividade térmica ($D=k/\rho c$) que é inversamente proporcional ao parâmetro θ (equação 3.7). Esta mesma análise pode ser feita ao se comparar D com o calor específico, pois ambos são inversamente proporcionais. Assim, pode-se utilizar a curva que representa $(1/(\theta/P_c)d(\theta/P_c)/dT)$ e a difusividade térmica para definir possíveis mudanças estruturais em óleos comestíveis a partir dos dados de LT. Estes resultados são concordantes com os dados obtidos com a calorimetria

diferencial de varredura (DSC) e de calor específico mostrados na figura (5.31). Nesta figura, para maior clareza, mostramos na mesma escala de temperatura os dados de DSC, $(1/(\theta/P_c)d(\theta/P_c)/dT)$, calor específico e difusividade térmica. Vale lembrar que como são resultantes de medidas com diferentes técnicas, as escalas de temperatura podem não ser exatamente iguais.

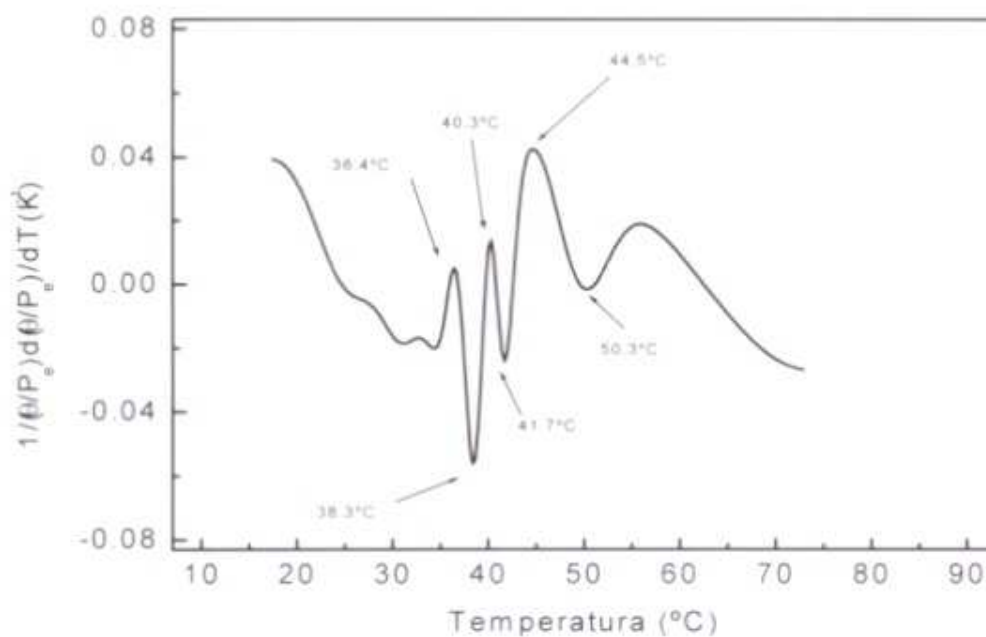


Figura 5.30: Derivada do parâmetro θ em relação a temperatura

Pode-se observar que o comportamento de $(1/(\theta/P_c)d(\theta/P_c)/dT)$ em função da temperatura parece apresentar mais informações do que os dados obtidos com o calor específico e DSC. Provavelmente isto deve ocorrer porque no experimento de DSC a amostra foi submetida a uma taxa de aquecimento de 10 graus/min e um sistema eletrônico foi utilizado para manter a amostra e a referência com a mesma temperatura, permitindo assim determinar a diferença de potência de aquecimento necessária para manter a amostra e o material de referência com temperaturas equivalentes, ou seja, tem-se um dT/dt fixo, e a amostra é submetida essencialmente a dQ/dT . No caso da LT não é necessário utilizar amostra referência, o que permite uma melhor resolução na temperatura ajustada para a medida, além de evitar que se tenha diferença de temperatura entre a amostra e a referência, como pode ocorrer nas medidas de DSC. Além disso, ressaltamos que a LT fornece os valores absolutos das propriedades ópticas e térmicas da amostra. A resolução em temperatura que se pode obter na medida com a LT está relacionada com o intervalo de tempo necessário entre dois transientes, que é da ordem de 300 ms. Assim, a escolha da taxa de aquecimento definirá a resolução experimental da técnica.

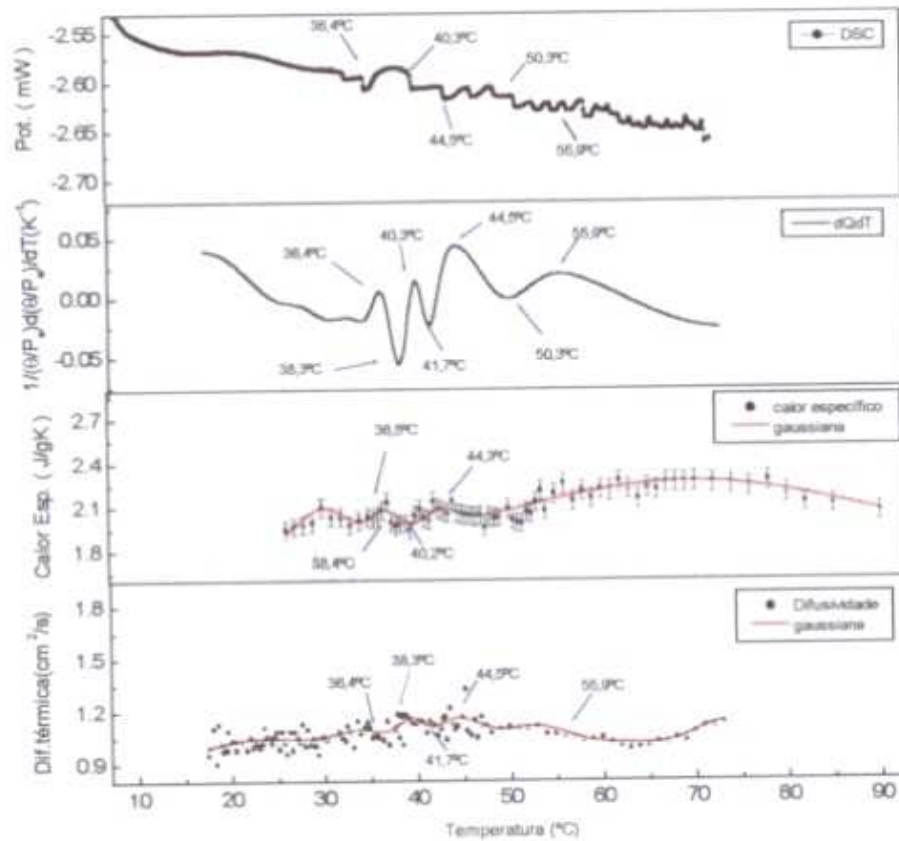


Figura 5.31: DSC, $(1/(\partial P) d(\partial P)/dT)$, calor específico e difusividade térmica do óleo de soja em função da temperatura.

Uma vez feita a análise em função da temperatura do óleo de soja e usando das mesmas condições empregadas, foram estudados os óleos de canola, girassol e milho. Como estes óleos apresentaram uma melhor estabilidade do sinal durante a iluminação do laser se comparado com o óleo de soja, não foi necessário

dividir os experimentos em etapas. Para os três óleos, os dados foram adquiridos em intervalos de temperatura de 1 °C.

5.3.2 Óleo de canola em função da temperatura.

O gráfico da figura (5.32) mostra a amplitude do sinal, θ/P_e , do óleo de canola.

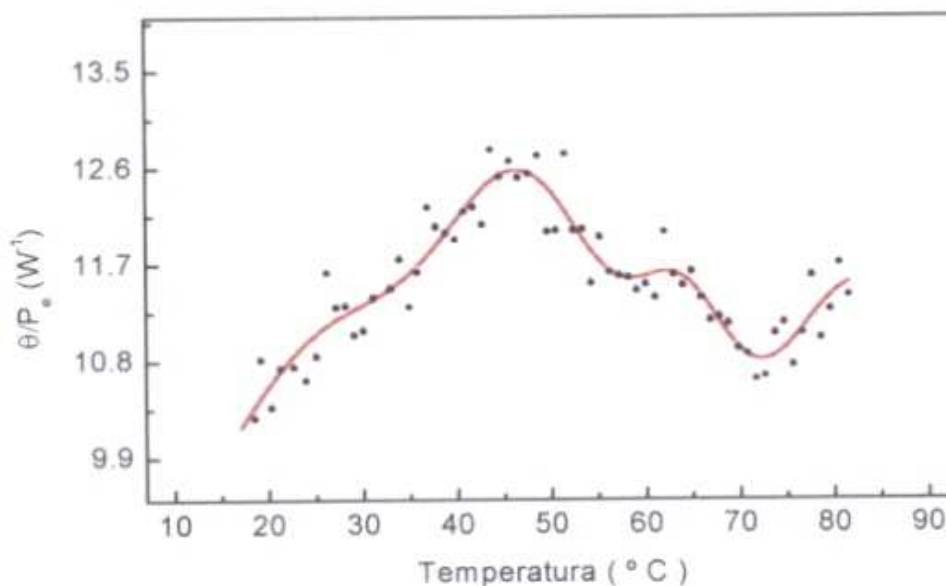


Figura 5.32: Amplitude do sinal, θ/P_e , em função da temperatura para o óleo de canola.

A figura (5.33) mostra a derivada da curva contínua, onde se pode observar picos de máximo em torno de 39,4 °C, 60,5 °C e 77 °C e picos de mínimo em 52,4 °C e 68 °C, que indicam possíveis mudanças estruturais na amostra. Vê-se na figura (5.34), para o DSC, que os referidos picos são pouco perceptíveis. Nota-se ainda

nesta figura que para todos os dados obtidos com as diferentes técnicas ocorrem variações de intensidade nesses parâmetros para as mesmas regiões de temperatura. Neste caso $(1/(\theta/P_e)d(\theta/P_e)/dT)$ também parece ter sido mais adequado para avaliar as mudanças da amostra provocadas pelo aquecimento.

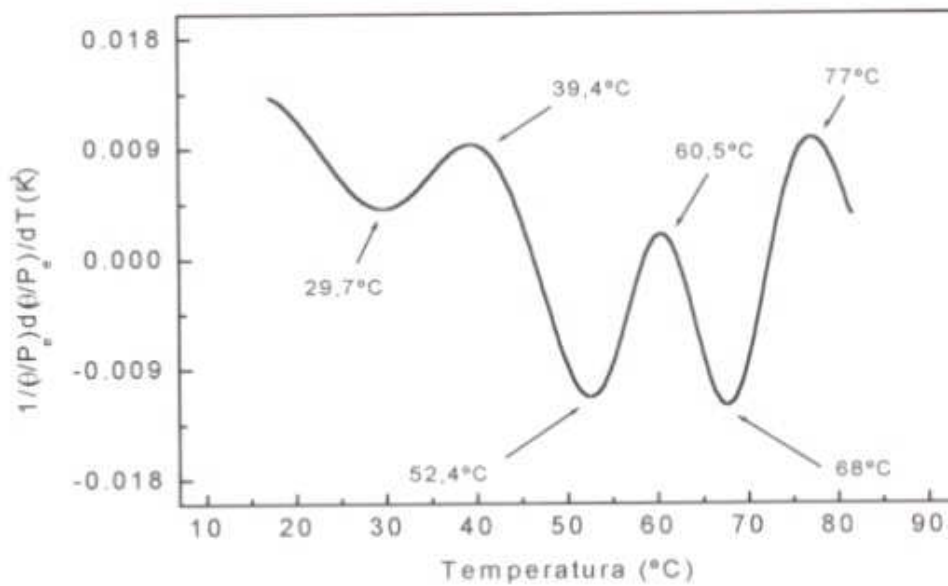


Figura 5.33: Derivada do parâmetro θ em função da temperatura do óleo de canola

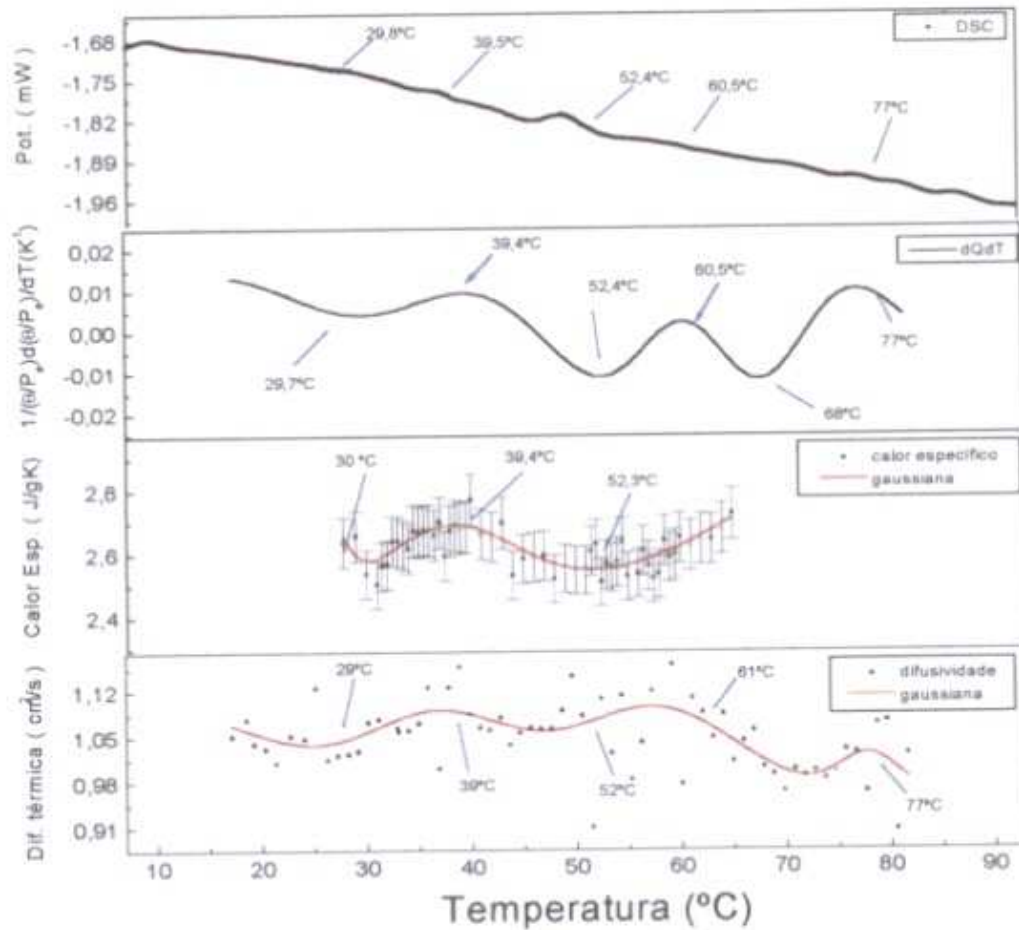


Figura 5.34: DSC, $(1/(\theta P_e)d(\theta P_e)/dT)$, calor específico e difusividade térmica do óleo de canola em função da temperatura.

5.3.3 Óleo de girassol em função da temperatura

A figura (5.35) mostra a amplitude do sinal, θ/P_e , do óleo de girassol e na figura (5.36) tem-se a derivada dos dados ajustados. Os picos de máximo ocorrem em 28,4 °C, 39,2 °C e 56,2 °C e os picos de mínimo em 33,3 °C, 49 °C e 63,7 °C. O óleo

de girassol é o mais estável dos óleos analisados neste trabalho, o que pode estar relacionado com a geometria das ligações químicas de sua estrutura, pois ele é o único dos analisados que apresenta ligações do tipo cis-cis. Esta propriedade, que se conserva quando o produto é extraído por prensagem a frio [4], mantém a bioatividade das moléculas e parece tornar a amostra mais estável do ponto de vista de fotossensibilidade. Na verdade observamos que o óleo de girassol é também o que sofre menor variação nos parâmetros obtidos por todas as técnicas utilizadas, como pode ser visto nas curvas da figura (5.37).

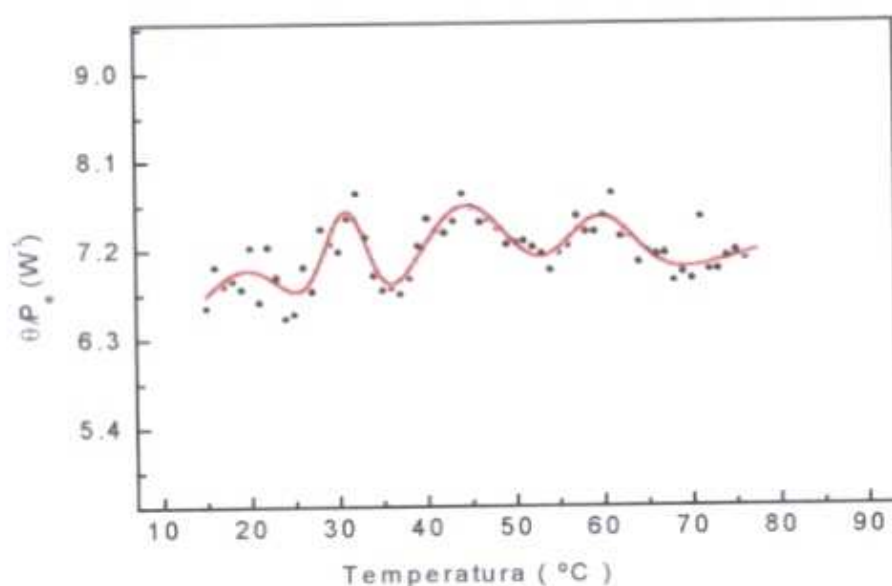


Figura 5.35: Amplitude do sinal θP_e em função da temperatura para o óleo de girassol.

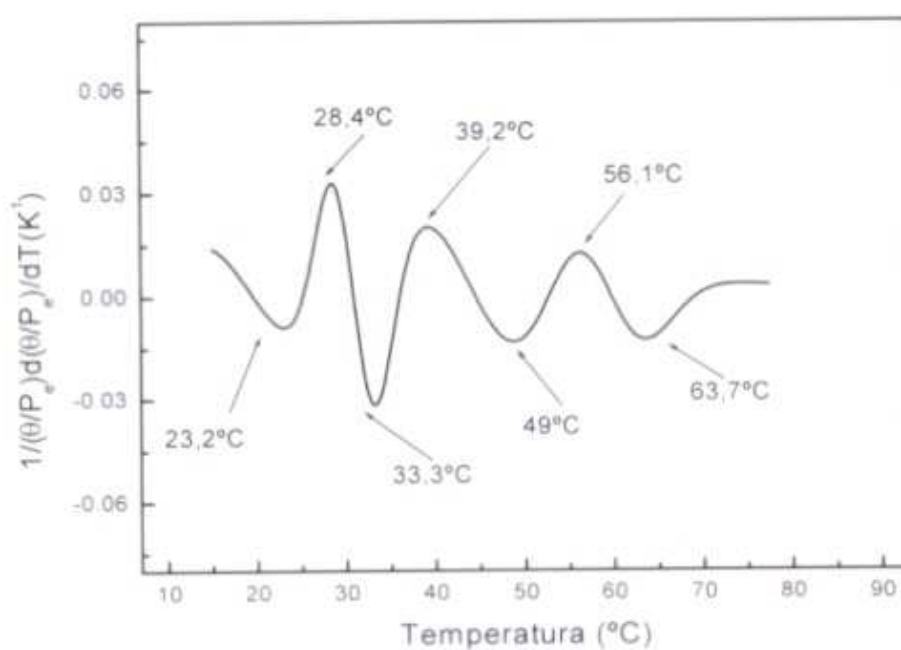


Figura 5.36: Derivada do parâmetro θ em função da temperatura para o óleo de girassol

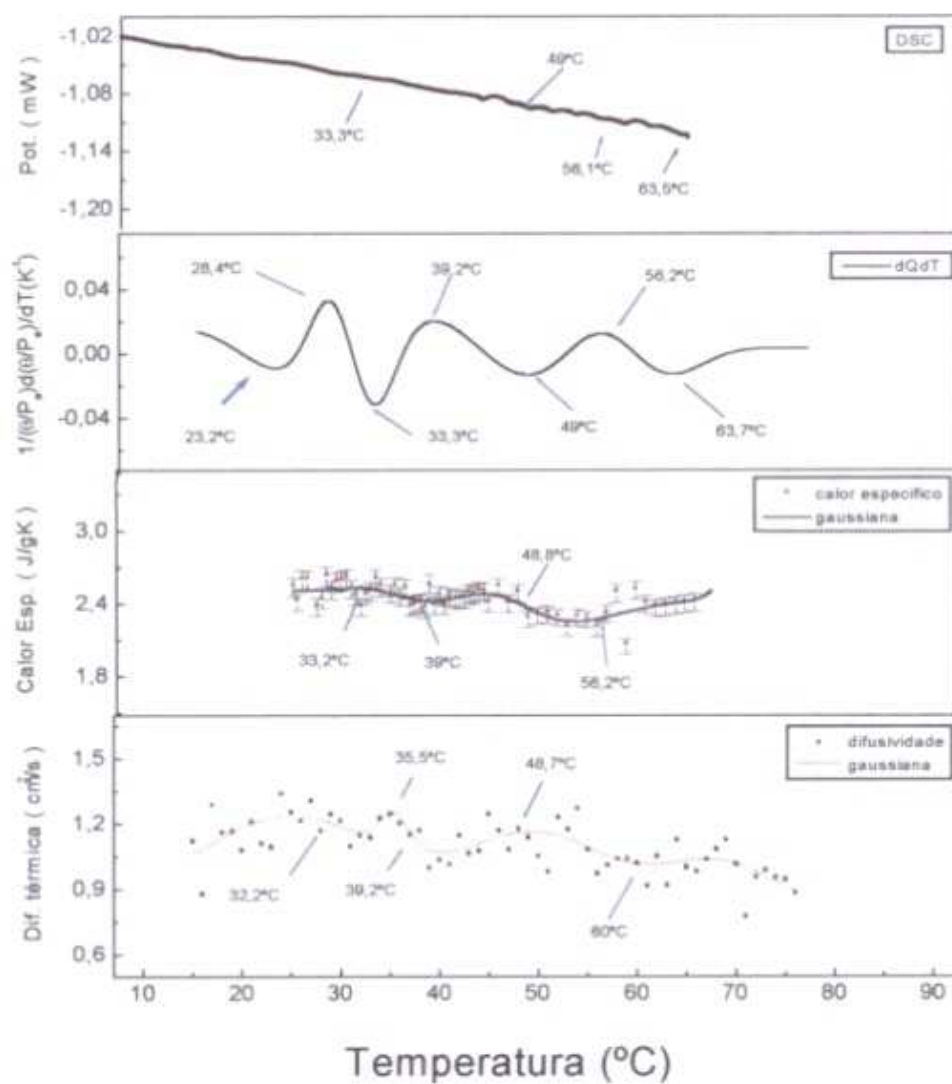


Figura 5.37: DSC, $1/(\theta P)d(\theta P)/dT$, calor específico e difusividade térmica do óleo de girassol em função da temperatura.

5.3.4 Óleo de milho em função da temperatura

A figura (5.38) mostra a amplitude do sinal, θ/P_e , do óleo de milho.

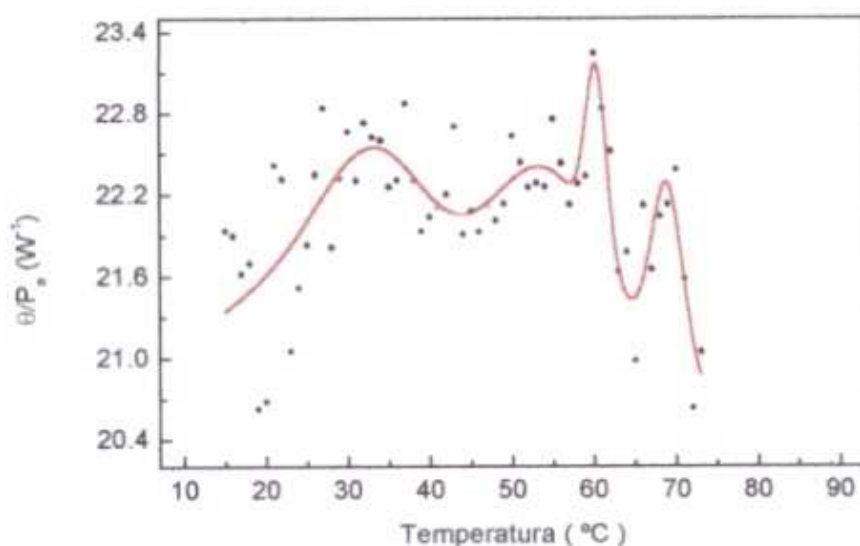


Figura 5.38: Amplitude do sinal, θ/P_e , em função da temperatura para o óleo de milho.

A derivada de θ/P_e do óleo de milho está mostrada na figura (5.39). Observam-se picos de máximo em torno de 61,1 °C e 68,5 °C e picos de mínimo em torno de 63,4 °C e 72,3 °C, indicando que as possíveis mudanças estruturais para o óleo de milho são mais intensas para as temperaturas acima de 55°C. A similaridade entre as técnicas empregadas pode ser observada na figura (5.40).

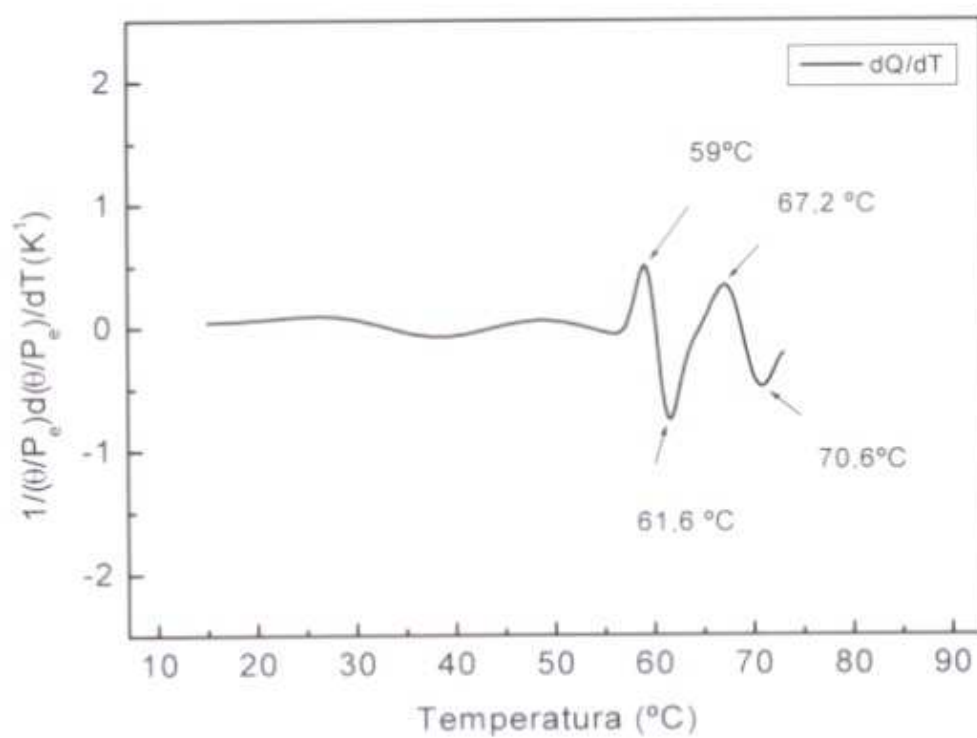


Figura 5.39: Derivada do parâmetro θ em função da temperatura para o óleo de milho

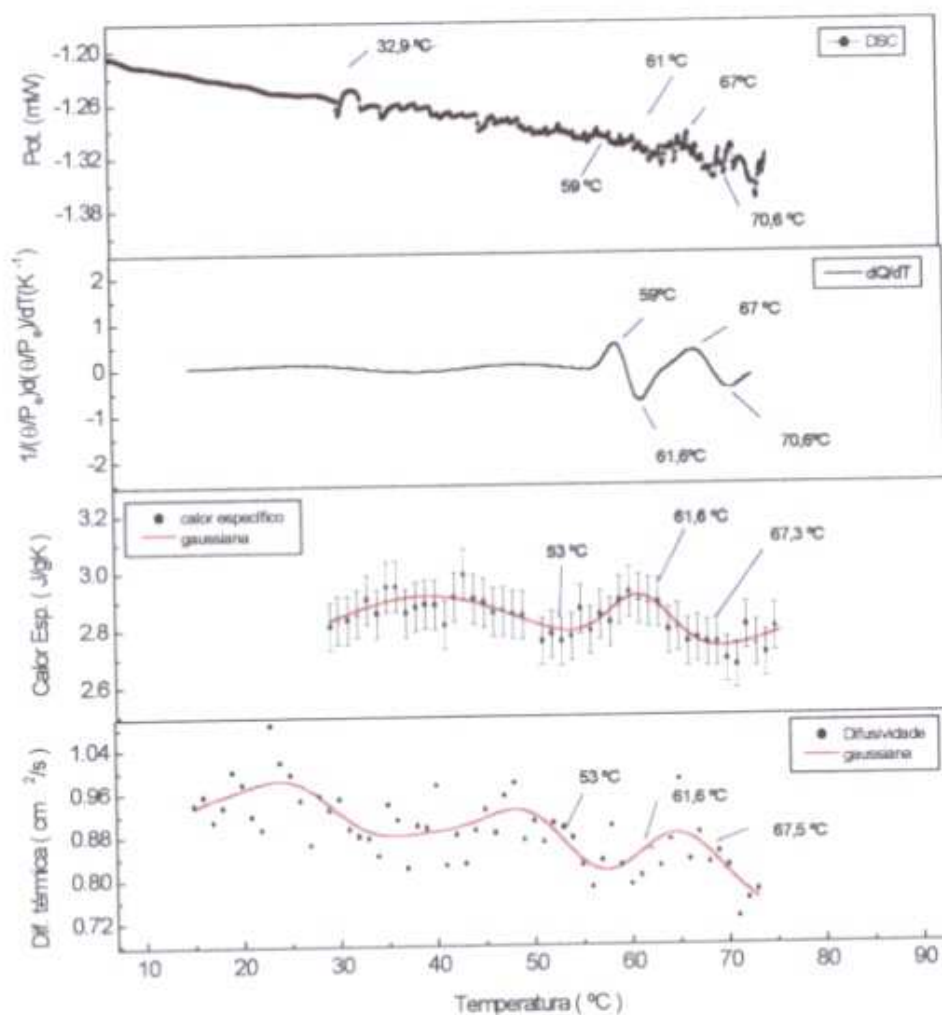


Figura 5.40: DSC, derivada de θP , calor específico e difusividade térmica do óleo de milho

Assim, os resultados obtidos para as quatro amostras estudadas sugerem também que a técnica ELT pode ser empregada para avaliar as possíveis mudanças estruturais que podem ocorrer em óleos comestíveis, quando os mesmos são submetidos a variações de temperatura, no intervalo entre a temperatura ambiente e 70°C.

Capítulo 6

Conclusão

Neste trabalho introduziu-se a ELT para a determinação quantitativa das propriedades ópticas e térmicas de óleos vegetais comestíveis (canola, milho, girassol e soja). A ELT foi utilizada pela primeira vez para determinar os valores da difusividade térmica e do parâmetro θ , em temperatura ambiente e em função da temperatura destes óleos. Os resultados em temperatura ambiente mostraram a ocorrência de efeito fotoquímico, que foi mais intenso no óleo de soja, seguido pelo de milho, de canola e de girassol. Foi demonstrado que esse efeito fotoquímico provavelmente é reversível, porque a relaxação da amostra ocorre aproximadamente cinco minutos após a iluminação ser interrompida. Foi demonstrado ainda que o referido efeito pode sofrer saturação, tanto com a intensidade do laser de excitação quanto com o tempo de exposição da amostra à luz.

Para se obter as propriedades ópticas e térmicas das amostras, foi de extrema importância a escolha da escala de tempo e da potência do laser de excitação para a realização dos experimentos, uma vez que esta foto-sensibilidade deveria ser minimizada. A realização dos experimentos no modo transiente, com tempo curto e

baixa potência para o laser de excitação, permitiram obter valores para a difusividade térmica que é coerente com os encontrados na literatura.

Foi possível, também estimar a intensidade do efeito de foto-sensibilidade das amostras utilizando um prolongamento da curva ajustada da equação de $I(t)$ para intervalos de tempo superiores a 500ms, onde o referido efeito é significativo. Assim a fração de luz utilizada pela amostra para gerar o efeito foi estimada subtraindo a curva ajustada dos dados experimentais. Estes resultados são extremamente relevantes porque indicam que novos estudos devem ser realizados para avaliar o processo de degradação destes óleos durante a armazenagem.

Os resultados obtidos com a LT em função da temperatura, no intervalo entre 18 °C e 70 °C, mostraram variações nos parâmetros medidos que foram concordantes com o observado a partir das técnicas complementares de calor específico e DSC. Devido a complexidade estrutural das amostras, não foi possível associar estas mudanças a um determinado componente da estrutura da amostra, indicando que novos estudos devem ser realizados, uma vez que se trata de produtos largamente consumidos pela população.

6.1. Perspectivas para estudos futuros

Diante dos resultados alcançados neste trabalho destacamos as possíveis aplicações futuras da ELT em óleos vegetais comestíveis:

- Investigar o efeito de foto-sensibilidade em outros comprimentos de onda;

-
- Ampliar o estudo para outros óleos comestíveis;
 - Fazer a separação de alguns dos componentes dos óleos para investigar a origem do efeito de foto-sensibilidade.

- [1] Pelaez-Alvarez, V., Szmrecsányi, M., T. and Tango, J., S., Proceedings, International meeting on Fats & Oils technology symposium and exhibition 1991, Campinas State University.
- [2] Andrade, D.A., "Ácidos Graxos Omega-3 em peixes, óleos de peixes e óleos vegetais comestíveis", Tese de Mestrado apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá (1994)
- [3] Publicação privada, Vital Átman, Uchoa, São Paulo
<http://www.vitalatman.com.br/>
- [4] Publicação privada, Caramuru Alimentos, Apucarana, Paraná,
<http://www.caramuru.com/home.htm>
- [5] Publicação privada, Centro Nacional de Pesquisa de Trigo, Passo Fundo, Rio Grande do Sul, <http://www.cnpt.embrapa.br/>
- [6] Publicação privada, Canbra Foods Ltda, Toronto, Canadá,
<http://www.canola.com>.
- [7] Publicação privada, Aboissa Óleos Vegetais, São Paulo, São Paulo,
<http://www.aboissa.com.br>
- [8] Grande Enciclopédia Larousse Cultural, Ed.Plural, São Paulo, (1998), 5442 p.
- [9] Publicação privada, Cargill Agrícola S.A., São Paulo, São Paulo,
<http://www.cargill.com.br/>
- [10] Dadarlat, D., Gilbes, J., Bicanic, D. e Pasça, A., J.Food Engineering, **30**, 155 (1996)
- [11] Frandas, A. e Bicanic, D., Sci Food Agric, **79**, 1361 (1999)
- [12] Dadarlat, D., Bicanic, D., Visser, H., Mercuri, F., Frandas, A., JAOCS, **72**, 273 (1995)
- [13] Shen, J., "Theoretical Modelling of Photothermal Lens Spectrometry and Its Experimental Applications", Tese de doutoramento apresentada a University of Manchester – Inglaterra, (1993)
- [14] Baesso, M.L., Bento, A.C., Andrade, A.A., Catunda, T., Sampaio, J.A., Gama, S., J.of Non-Crystalline solids, **219**, 165 (1997)
- [15] Lima, S.M., "Aplicação de técnica de Lente térmica em materiais ópticos", tese de mestrado apresentada ao Instituto de Física da USP, (1999)

- [16] Baesso, M.L., Bento, A.C., Duarte, A.R., Neto, A.M., Miranda, C.M., Sampaio, J.A., Catunda, T., Gama, S., Gandra, F.C.G., *J. Appl. Phys.* **85**, 8112 (1999)
- [17] Stone, J., *J. of the optical Society of América*, **62**, 327 (1972)
- [18] Lima, S.M., Andrade A.A., Lebullenger R., Hernandez A.C., Catund, T., Baesso M.L., *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3220 (2001).
- [19] Lima, S.M., Sampaio, J.A., Catunda, T., Bento, A.C., Miranda, L.C.M., Baesso, M.L., *J.Non-Cryst. Solids*, **273**, 215 (2000).
- [20] Andrade, A.A., Catunda, T., Lebullenge, R., Hernandez, A.C., Baesso, M.L., *J.Non-Cryst. Solids*, **284**, 255 (2001).
- [21] Lima, S.M., Andrade, A.A., Catunda, T., Lebullenger, R., Smektala, F., Jestin, Y., Baesso, M.L., *J.Non-Cryst Solids*, **284**, 274 (2001).
- [22] Sampaio, J.A., Catunda, T., Gama, S., Baesso, M.L., *J.Non-Cryst. Solids*, **284**, 210, (2001).
- [23] Lima, S.M., Sampaio, J.A., Catunda, T., Camargo, A.S.S., Nunes, L.A.O., Baesso, M.L., Hewak D.W., *J.Non-Cryst. Solids*, **284**, 274 (2001).
- [24] Baesso, M.L., Peliçon, E., Rohling, J.H., Medina, A.N., Bento, A.C., Miranda, L.C.M., Lima, S.M., Sampaio, J.A., Catunda, T., *Analytical Sciences*, **17**, s106 (2001).
- [25] Rohling, J.H., "Aplicação da Espectroscopia de Lente Térmica no estudo de polímeros em função da temperatura" - Monografia Referente ao trabalho de graduação apresentada ao departamento de física da UEM (2000)
- [26] Rohling, J.H., "Lente térmica diferencial: um novo método para a análise da transição vítrea de polímeros", Tese de mestrado apresentada ao Departamento de Física da UEM (2001)
- [27] Rohling, J.H., Medina, A.N., Bento, A.C., Pereira, J.R.D., Rubira, A.F., Baesso, M.L., Miranda, L.C.M., *J. Appl. Phys.* **89**, 2220 (2001).
- [28] Rohling, J.H., Medina, A.N., Bento, A.C., Pereira, J.R.D., Rubira, A.F., Baesso, M.L., Miranda, L.C.M., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 407 (2001)
- [29] Lima, S.M., Catunda, T., Lebullenger, R., Hernandez, A.C., Baesso, M.L., Bento, A.C., Miranda, L.C.M., *Physical Review B*, **60**, 22 (1999)
- [30] Fontes, A., S., "Efeito de LT produzido por laser para a avaliação das propriedades ópticas e térmicas e da presença de adulterantes na bebida do café", Tese de mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (2000)
- [31] Fontes, A.S., Bento, A.C., Miranda, L.C.M., Baesso, M.L., *Anal Sci* **17**, s526 (2001).
- [32] Franko, M., Sikovec, M., Kozar-Logar, J., Bicanic, D., *Anal Sci.*, **17**, S 515 (2001)

- [33] Bicanic, D., Dhka, O., Luterotti, S., et.al. *Anal. Sci.* **17**, S547 (2001)
- [34] Pereira, J.R.D., Palangana, A.J., Mansanares, A.M., Silva, E.C., Bento, A.C., Baesso, M.L., *Phys. Rev. E.* **61**, 5410 (2000).
- [35] Pereira, J.R.D., Mansanares, A.M., Palangana, A.J., Baesso, M.L., *Phys. Rev. E.* **64**, 12701 (2001).
- [36] Pereira, J.R.D., "Espectroscopia de LT: propriedades térmicas de cristais líquidos", Tese de mestrado apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas (1997)
- [37] Pereira, J.R.D., Mansanares, A.M., Palangana, A.J., Baesso, M.L., Barbosa, A.A., Fernandes, P.R.G., *Phys. Rev. E.* **64**, 62701 (2001).
- [38] Maimam, T.H., *Nature*, 187 493 (1960)
- [39] Gordon, J.P., Leite, R.C.C., Moore, R.S., Porto, S.P.S. and Whinnery, J.R., *Bull. Am. Phys. Soc.* **9** 501 (1964)
- [40] Hu, C., Whinnery, J.R., *Appl. Opt.* **12** 72 (1973)
- [41] Sheldon, S.J., Knight, L.V., Thorne, J.M., *Appl. Opt.* **21** 1663 (1982).
- [42] Shen, J., Lowe, R.D., Snook, R.D., *Chem. Phys.* **165** 385 (1992)
- [43] Baesso, M.L., Shen, J., Snook, R.D., *J. Appl. Phys.* **75** 3732 (1994)
- [44] Gordon, J.P., Leite, R.C.C., Moore, R.S., Porto, S.P.S. and Whinnery, J.R., *J. Appl. Phys.* **36** 3 (1965)
- [45] Carslaw, H.S., Jaeger, J.C., "Conduction of heat in solids", 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford, (1959)
- [46] Swofford, R.L., Long, M. E., Albrecht, A. C., *Chem. Phys.* **65** 179 (1976)
- [47] Mc Murry, J., "Química orgânica", 4^o Ed., LTC editora S.A., Rio de Janeiro, (1997), 288p.