



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
Pós Graduação em Física

ELTON DE LIMA SAVI

**Aplicação da espectroscopia de lente térmica para a avaliação da
fotoestabilidade de óleos vegetais**

Orientador: Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath

Maringá

2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
Pós Graduação em Física

ELTON DE LIMA SAVI

TÍTULO: Aplicação da espectroscopia de lente térmica para a avaliação da fotoestabilidade de óleos vegetais

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

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath - UEM (Orientador)

Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso - UEM

Prof. Dr. Sandro Marcio Lima - UEMS

Prof. Dr. - Luis Carlos Malacarne - UEM

Prof. Dr. - Acácio Aparecido de Castro Andrade - UFU

Maringá

2013

Agradecimentos

Este espaço é dedicado àqueles que deram a sua contribuição para que esta dissertação fosse realizada. A todos eles deixo aqui o meu agradecimento sincero.

Em primeiro lugar irei agradecer as instituições financiadoras do projeto, CAPES e UEM. Também a COCAMAR que gentilmente cedeu amostras de óleo de soja. Sem a ajuda desses, o trabalho não seria possível.

Em segundo lugar irei agradecer aos professores e alunos diretamente ligados ao trabalho, começando com as colaborações vindas do Departamento de Agronomia da UEM. Meus sinceros agradecimentos a Professora Doutora Paula Toshimi Matumoto Pinto e a aluna de mestrado Camila Croge por prepararem as amostras e ajudaram enriquecer o trabalho com conhecimentos advindos de partes da ciência além da física.

Passando para o GEFf do Departamento de Física, agradeço ao Professor Doutor Mauro Luciano Baesso e ao Professor Doutor Nelson Guilherme Castelli Astrath pela confiança depositada em mim e pela forma como orientaram o meu trabalho. A orientação foi iniciada pela Baesso e, devido às direções tomadas durante a pesquisa, por sugestão do Baesso e consentimento de todos, foi concluído por Astrath. As notas dominantes de ambas as orientações foram o conhecimento passado e a cordialidade com que sempre me receberam.

Um agradecimento especial ao aluno de doutorado Leandro Herculano pela ajuda e dedicação durante a realização deste trabalho e por todo conhecimento passado de uma forma geral. Uma pessoa bastante prestativa.

Gostaria de agradecer também aos funcionários e professores do Departamento de Física pela cooperação e prestação de serviços, principalmente à secretária Akiko Nisida.

Não menos importantes, deixo uma palavra de agradecimento aos amigos e colegas discente do Departamento de Física pelas ótimas conversas, risadas, baladas, futebol e cafés na cantina: Aline, Ana, Angela, Denise, Fabio, Francine, Gigelly, Gustavo, J. Renato, Julio, Marcelo, Nicolas, Otávio, Pablo, Patrick, Rogério, Taiana, Thiago, Vitor, Vinicius, Wesley.

Finalizarei meus agradecimentos com meus pais Arlindo Antonio Savi e Maria Aparecida de Lima Savi. São dois grandes exemplos de dignidade, caráter, competência, honestidade e companheirismo que seguirei sempre em minha vida.

Sumário

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
1 - Introdução	1
2 - Revisão bibliográfica.....	3
2.1 - Óleo de soja.....	3
2.3 - Oxidação	6
2.4 - Antioxidante	8
3 - Materiais e métodos.....	11
3.1 - Amostras	11
3.2 - Métodos.....	11
3.2.2 - Calor específico	12
3.2.3 - Coeficiente térmico do índice de refração.....	12
3.2.4 - Absorção óptica	12
3.2.5 - Testes de oxidação acelerada.....	12
3.2.6 - Espectroscopia de lente térmica.....	13
4 - Espectroscopia de Lente Térmica	17
4.1 - Introdução histórica	17
4.2 - Modelo teórico para o efeito de lente térmica para a configuração experimental descasada	18
4.3 - Inclusão do efeito fotoquímico.....	23
5 - Resultados e discussão.....	28
5.1 - Coeficiente térmico do índice de refração	28
5.2 - Transmitância óptica.....	28
5.3 - Densidade.....	29
5.4 - Calor específico	30
5.5 - Testes de oxidação acelerada	30
6 - Resultados e discussão para as medidas com a técnica de lente térmica	33
7 - Conclusão.....	44
8 - Apêndice	45
8.1 - Termo de fonte de geração de calor na amostra.....	45
8.2 - Ajuste com o software <i>Mathematica</i>	46
8.3 - Dados experimentais de lente térmica do óleo de soja ajustados.....	50
Referências.....	56

Resumo

Óleos vegetais são conhecidos por serem instáveis quando expostos a luz e, conseqüentemente, estão sujeitos a fotoreações químicas. Para a determinação da fotoestabilidade desses óleos é muito importante a determinação correta dos processos de fotodegradação induzidos via luz. Neste trabalho, a fotoestabilidade de óleos vegetais é investigada por Espectroscopia de Lente Térmica (ELT). Os resultados obtidos usando a ELT são comparados com medidas de Espectroscopia Óptica. Os óleos vegetais foram preparados com diferentes antioxidantes, naturais e sintéticos, e as medidas foram realizadas em temperatura ambiente. Os experimentos de ELT foram realizados em diferentes comprimentos de onda do feixe de excitação, e os resultados mostraram ambos os efeitos de reação fotoquímica e difusão de massa durante a excitação laser. As contribuições para o sinal de lente térmica são modeladas numericamente, e as propriedades físicas e químicas das amostras são determinadas quantitativamente. Com a determinação da seção de choque de reação química, foi possível quantificar a fotoestabilidade dos óleos vegetais para diferentes antioxidantes. Os resultados apresentados aqui demonstram que a espectroscopia de lente térmica resolvida no tempo pode ser usada como uma ferramenta analítica muito sensível para a medida quantitativa de processos de reação químicos induzidos via laser em soluções.

Abstract

Vegetable oils are known to be unstable when exposed to light and, consequently, undergo photochemical reaction. For the determination of photostability of these oils it is then of utmost importance the proper identification of the photo-induced degradation processes. In this work, the photostability of vegetable oils is investigated by Thermal Lens Spectroscopy (TLS). The results obtained using TLS are compared to optical spectroscopy measurements. Vegetable oils are prepared with different natural and synthetic antioxidants, and the measurements are taken at room temperature. The TLS experiments are performed at different excitation wavelengths, and the results show both the presence of photochemical reaction and mass diffusion processes during laser excitation. The contributions to the thermal lens signal are modeled numerically, and the physical and chemical properties of the samples are quantitatively determined. With the determination of the photochemical reaction cross-section of the sample, we were able to quantify the photostability of the samples for the different antioxidants. The results presented here demonstrate that time-resolved thermal lens spectroscopy can be used as a very sensitive analytical tool for quantitative measurement of photo-induced chemical reaction processes in solutions.

Capítulo 1

Introdução

A sociedade contemporânea tem cada vez mais a possibilidade de utilizar novos produtos para consumo, sejam eles obtidos a partir de melhoramentos nas culturas agropecuárias sejam por processos industriais. Neste cenário, a estabilidade físico-química é um parâmetro importante para se realizar a validação da funcionalidade, segurança e intervalo de tempo de uso e comercialização de um dado produto.

Os óleos vegetais são sabidamente instáveis e podem passar por processos de degradação quando submetidos aos processos de extração, contato com oxigênio, variações de temperatura, doses de radiação ultravioleta e visível, entre outros [1-4]. A fotoestabilidade é um desses parâmetros e tem sido utilizada para se verificar os quesitos de qualidade dos óleos vegetais, em especial daqueles destinados ao consumo humano e/ou animal. Entre os processos de degradação desses óleos, é conhecido que a ocorrência de fotoxidação gera subprodutos tóxicos como os peróxidos, de modo que a fotoestabilidade tem sido adotada como um dos fatores determinantes para se estabelecer o intervalo de tempo de uso dos óleos vegetais [1-4].

A medida da fotoestabilidade de óleos tem sido realizada por diversas técnicas físicas, químicas, bioquímicas e sensoriais, em especial por espectrofotometria óptica, calorimetria, cromatografia e/ou pela medida da condutividade elétrica, esta última denominada de método Rancimat. Na maioria destes métodos, o intervalo de tempo da medida é longo, da ordem de semanas ou meses, além de demandar alto consumo de insumos químicos para a preparação ou extração de compostos das amostras testadas. Portanto, o desenvolvimento de métodos alternativos mais rápidos e que não demandem preparação prévia das amostras pode trazer avanços para esta área, que é de grande importância para a sociedade tanto nos aspectos de melhoria da segurança alimentar da população por meio do consumo de produtos de melhor qualidade e mais seguros para a saúde, quanto dos econômicos.

Desde sua descoberta na década de 60 do século passado, o laser vem cada vez mais sendo utilizado nas mais variadas áreas, de modo que atualmente é quase impossível delimitar suas possíveis aplicações. Em especial, tem havido um amplo cenário de possibilidades para se desenvolver novos métodos analíticos que exploram as características únicas dos lasers, a saber: de serem feixes de radiação coerentes e quase monocromáticas. Isto permite a realização de espectroscopia com altas doses de radiação por unidade de área da amostra e desta forma pode-se induzir fenômenos físico-químicos que não são acessíveis quando outras fontes de radiação são utilizadas para a excitação.

Entre as técnicas analíticas que utilizam o laser como fonte de excitação, as denominadas de Fototérmicas são caracterizadas pela detecção do calor gerado na amostra após a mesma absorver radiação eletromagnética [5-7]. Neste processo, após a incidência de um feixe laser e parte de sua energia ser absorvida, os processos de relaxação não radiativos induzem modificações no índice de refração, nas densidades de massa e eletrônicas, na difusão de massa, na concentração de espécies absorvedoras, entre outras. A detecção desses processos tem sido feita por diversos arranjos experimentais e/ou técnica fototérmicas, cujos resultados têm sido utilizados para se obter informações dos fenômenos induzidos pela radiação incidente. Desta forma, parâmetros relacionados com as propriedades físicas e químicas das amostras podem ser determinados.

Entre as técnicas fototérmicas, a Espectrometria de Lente Térmica (ELT) caracteriza-se pela geração e detecção de um gradiente de índice de refração na amostra após a mesma ser irradiada por um feixe laser. Em geral, opta-se por utilizar feixes lasers da ordem de 100–400 μm de diâmetro na amostra. Isto resulta em uma excitação local delimitada espacialmente por um cilindro com dimensões próximas daquelas do feixe de excitação. Quando se utiliza um feixe laser com perfil de intensidade gaussiana, este cilindro tem uma distribuição radial de índice de refração com o formato semelhante ao de uma lente. Esta é a origem do nome atribuído à técnica, espectroscopia de lente térmica [5]. A ELT desde sua descoberta na década de 60 [8] tem sido considerada uma técnica das mais sensíveis para o estudo das propriedades ópticas e térmicas de meios transparentes em sistemas nos estados líquido [5], líquido-cristalino [9], sólido [10] e gasoso [11]. Estudos de fenômenos envolvendo fotoreações também têm sido realizados em diversas soluções aquosas [12-14] e/ou sistemas compostos por macromoléculas [15].

Nos últimos anos, grande esforço tem sido empregado para se desenvolver arranjos experimentais e modelos teóricos para a técnica ELT visando à realização de avaliação quantitativa e em tempo real dos processos fotoinduzidos quando as amostras são submetidas à radiação eletromagnética [12-14]. Essencialmente, estes trabalhos estão sendo desenvolvidos em nosso grupo de pesquisa (Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos - GEFF).

Desta forma, considerando as limitações dos métodos atualmente empregados para determinação da fotoestabilidade de óleos vegetais; a grande importância de se conhecer este parâmetro para definição de segurança alimentar e intervalo de tempo de uso desses óleos; a experiência adquirida por nosso grupo nesta área, parece ser oportuna a possibilidade de se utilizar a ELT para estudos de fotoxidação de óleos vegetais.

Resumindo, os objetivos principais dessa dissertação são:

1- Aprimorar o modelo teórico da técnica de lente térmica para realização de avaliação quantitativa dos efeitos fotoinduzidos nas amostras de óleos de soja quando irradiadas com feixes lasers;

2- Comparar a eficiência de estabilidade de amostras de óleo de soja com óleo essencial de semente da uva em relação às aquelas com o antioxidante sintético (TBHQ).

Capítulo 2

2 - Revisão bibliográfica

2.1 - Óleo de soja

A soja é a cultura agrícola que mais cresceu no Brasil nas últimas décadas e corresponde atualmente a ~ 49% da área de grãos plantada em todo território nacional. O grão é o componente essencial na fabricação de rações animais e na alimentação humana, em especial para obtenção de óleo comestível.

Segundo o Ministério da Agricultura [16], a indústria nacional transforma por ano cerca de 30,7 milhões de toneladas de soja, produzindo cerca de 5,8 milhões de toneladas de óleo comestível e 23,5 milhões de toneladas de farelo proteico, o qual contribui significativamente para a alta competitividade nacional na produção de carnes, ovos e leite. Além disso, a soja e o farelo de soja brasileiros possuem alto teor de proteína e padrão de qualidade Premium, o que permite sua entrada em mercados extremamente exigentes como os da União Europeia, China e Japão.

Um estudo realizado pela Conab [17] mostrou que atualmente o Brasil é o segundo maior produtor de soja, ficando atrás apenas dos EUA. De acordo com o Departamento de Agricultura dos EUA (USDA), na safra de 2010/2011 o Brasil atingiu sua maior produção da história, chegando à marca de 75 milhões de toneladas do grão. Na safra de 2011/2012, a quantidade de grãos de soja foi estimada em 72 milhões de toneladas e existe a expectativa de que para safra de 2012/2013 o Brasil se torne o maior produtor de soja, chegando a 81 milhões de toneladas, superando os 73 milhões estimados para os norte americanos.

Além da importância econômica mundial que o produto está vinculado, o óleo de soja constitui uma parte do grupo macrofuncional denominado lipídio, assim, o óleo de soja comestível possui valor nutricional para o corpo humano. Gorduras e lipídios constituem aproximadamente 34% da energia na dieta dos seres humanos. Como a gordura é rica em energia e fornece 9 kcal/g, é ingerindo diariamente e moderadamente alimentos com gordura que os seres humanos obtêm energia para realizar suas atividades do dia-a-dia. Os lipídios são compostos com estruturas moleculares variadas, apresentando diversas funções orgânicas: proteger órgãos e nervos de lesões traumáticas e choques, reserva energética, isolamento térmico, colaborar na composição da membrana plasmática da célula, ajudar no processo digestivo, além de ajudar na solubilização das vitaminas A, D, E e K.

2.2 - Composição química dos óleos vegetais

Em grande parte, os óleos vegetais são compostos por triacilgliceróis, resultado da esterificação completa do glicerol com três moléculas de ácidos graxos. Na formação do triacilglicerol, o grupo hidroxila (OH^-) em cada ácido graxo é ligado a um grupo hidroxila no glicerol, liberando água e formando uma ligação éster, conforme ilustra a figura 2.1. Assim, o valor nutricional do óleo vegetal é determinado pelas características físico-químicas de seus ácidos graxos.

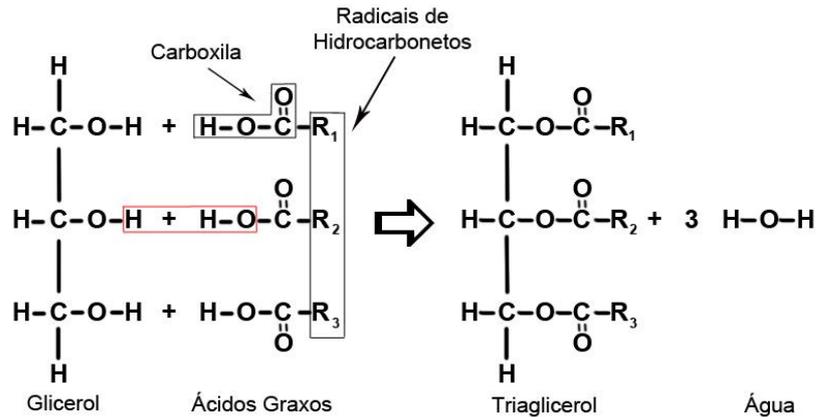


Figura 2.1 - Representação da reação de esterificação do glicerol[18].

Os Ácidos graxos são compostos orgânicos formados principalmente por cadeias de hidrocarbonetos não ramificadas com um número par de carbonos [19], com o grupo carboxila ($-COOH$) em um extremo e um grupo metil (CH_3) no outro. São classificados com relação ao número de carbonos, ao número de ligações duplas, à posição das ligações duplas na cadeia e à geometria molecular, conforme são mostrados nas figuras 2.2 e 2.3 [20,21].

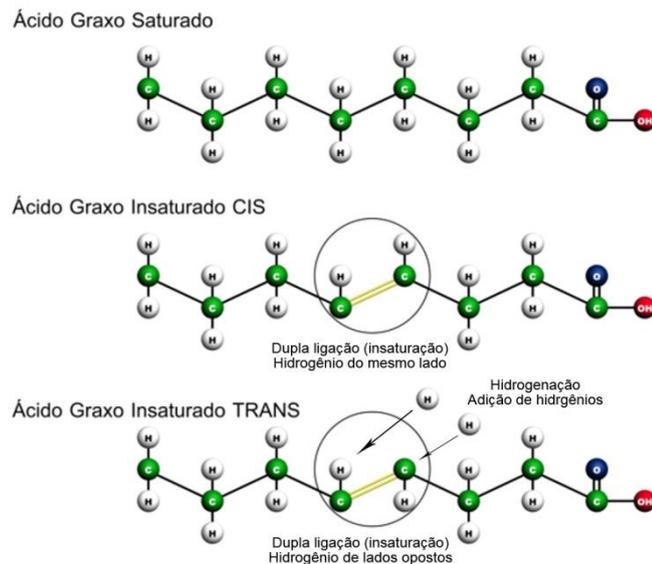


Figura 2.2 - Representação das cadeias dos ácidos graxos saturados, insaturados, *cis* e *trans* [20].

São consideradas cadeias curtas aquelas que possuem entre 4 e 6 carbonos, os ácidos graxos de cadeia média de 8 a 14 e os de cadeia longa de 16 a 20. Com relação ao número de ligações duplas entre carbonos, os ácidos graxos são classificados em saturados ou insaturados. Os saturados são assim chamados por apresentarem o número máximo possível de átomos de hidrogênio na molécula, não havendo nenhuma ligação dupla entre carbonos. Já os insaturados, podem ser divididos em monoinsaturados, contendo apenas uma ligação dupla, ou poli-insaturados que são aqueles que apresentam mais de uma ligação dupla na cadeia carbônica. O comprimento da cadeia e a extensão de saturação contribuem para a temperatura de derretimento de uma gordura. Em geral, as gorduras com ácidos graxos de cadeias mais curtas ou que possuem mais ligações duplas são líquidas à temperatura ambiente (óleos vegetais, por exemplo), enquanto que as gorduras saturadas, especialmente aquelas com cadeias longas (sebo bovino), são sólidas à temperatura ambiente.

Com relação ao posicionamento da dupla ligação, a caracterização é realizada da seguinte forma: conta-se o número de ligações entre carbonos, começando pelo terminal metil até chegar à dupla ligação. Este número fica antecedido pela letra "ω" ou "n". Como exemplo da importância do posicionamento da ligação dupla na molécula, tem-se o fato de os seres humanos terem a capacidade de produzir apenas os ácidos graxos ômega-9, não podendo sintetizar aqueles denominados de ômega-6 (encontrados em: óleos de soja, de girassol, de canola e de milho) e ômega-3 (encontrado em: salmão selvagem, cavalinha, anchovas, nozes e sementes de linhaça). Assim, é importante ingerir alimentos que contenham esses dois tipos de lipídios.

Outra característica importante a ser ressaltada é a geometria molecular. Nos ácidos graxos insaturados, os dois carbonos que participam de uma ligação dupla estão cada um ligados a um hidrogênio. Se estes hidrogênios estiverem do mesmo lado da molécula, fazem com que a mesma se curve dando origem a forma *cis*. Caso contrário, se os hidrogênios estiverem em posições opostas na dupla ligação, dão origem ao que se chama de forma *trans*. Estas duas configurações geométricas estão representadas na figura 2.3.

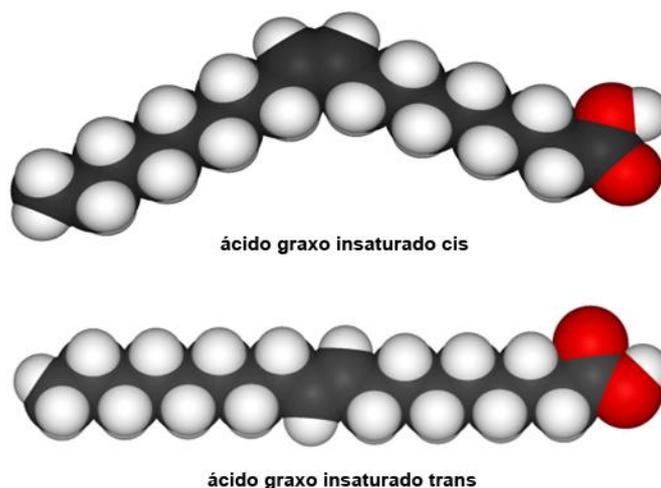


Figura 2.3 - Representação geométrica do ácido graxo nas formas *cis* e *trans* [21].

A maior parte dos ácidos graxos presentes nos alimentos está na forma *cis*. A forma *trans* é encontrada em baixas quantidades nos alimentos de origem animal e praticamente não existe em óleos vegetais *in natura*. No âmbito da indústria de alimentos, a forma *trans* sempre esteve presente, com a denominação de gordura vegetal hidrogenada. Ela pode ser encontrada em margarinas, massas folheadas, doces, biscoitos, sorvetes entre outros. A gordura hidrogenada é muito utilizada por ser de fácil manipulação, proporcionar melhor consistência e melhor aspecto aos alimentos e ainda por prolongar o prazo de validade do produto porque é menos suscetível à degradação. A hidrogenação é produzida fundamentalmente nas etapas de refino ou em situações de estresse térmico, como por exemplo, durante a fritura [22].

Essa diferença espacial dos átomos de hidrogênio entre as formas *cis* e *trans* resulta em grande mudança nas propriedades físico-químicas e nutricionais dos ácidos graxos. A ocorrência de saturação *trans* promove um aumento da linearidade na cadeia carbônica do ácido graxo, favorecendo interações intermoleculares. Como consequência, as propriedades físico-químicas tornam-se mais semelhantes às dos ácidos graxos saturados e fazem com que o ponto de fusão seja aumentado em relação à forma *cis*.

Se existem diferenças físico-químicas entre as duas formas, as alterações nutricionais são ainda maiores. Enquanto a forma *cis* é vista como essencial na alimentação diária das pessoas, a forma *trans* recentemente ganhou status de vilã. Os ácidos graxos essenciais, como citado anteriormente, têm a função de ajudar no metabolismo, na produção de energia, no transporte de oxigênio, no aumento do crescimento muscular, de participar da regulação hormonal, além de proporcionar funções nervosas adequadas e etc. Já os ácidos da forma *trans* foram incluídos nos fatores de risco para doenças cardiovasculares, elevando o nível de concentração da lipoproteína de baixa densidade (LDL) e simultaneamente reduzindo a da lipoproteína de alta densidade (HDL), ou seja, provocando aumento significativo na razão LDL/HDL no organismo[23-25].

Neste contexto, o uso de óleo de soja vem sendo muito utilizado por proporcionar vantagens nutricionais, tais como o seu elevado teor de ácidos graxos poli-insaturados (PUFA) (n-6 e n-3) essenciais para os seres humanos e para o equilíbrio orgânico, e ainda por seu conteúdo de tocoferóis[26]. Portanto, a garantia da qualidade dos óleos comerciais a partir do controle da fotoestabilidade pode permitir que se evite a presença dos ácidos graxos saturados, o que é muito importante para proteger a saúde da população.

2.3 - Oxidação

O elevado número de ácidos graxos poli-insaturados é altamente susceptível às reações oxidativas. A oxidação lipídica é responsável pelo desenvolvimento de sabores e odores desagradáveis, tornando os alimentos impróprios para o consumo. Ela pode provocar outras alterações que interferem não só na qualidade nutricional, devido à degradação de vitaminas lipossolúveis e de ácidos graxos essenciais, mas também na integridade e segurança dos alimentos por meio da formação de compostos poliméricos potencialmente tóxicos[27]. O

grau de oxidação é dependente de diversos fatores, incluindo temperatura, exposição à luz, presença de inibidores ou catalisadores, e natureza dos substratos oxidáveis [28].

Os lipídios podem ser oxidados por diferentes caminhos: reações hidrolíticas, reações enzimáticas, fotoxidação e autooxidação. As reações hidrolíticas são catalisadas pelas enzimas lipase ou pela ação do calor e umidade. Em reações enzimáticas, as enzimas lipoxigenases catalisam a adição de oxigênio à cadeia hidrocarbonada poli-insaturada.

O mecanismo de fotoxidação de gorduras insaturadas é promovido essencialmente pela radiação UV e/ou visível na presença de fotossensibilizadores que absorvem as energias da radiação eletromagnética de comprimentos de onda nestas faixas espectrais, e as transferem para o oxigênio tripleto ($^3\text{O}_2$), gerando o estado singlete ($^1\text{O}_2$). O oxigênio reage diretamente com as ligações duplas por mecanismo de adição, formando hidroperóxidos diferentes daqueles presentes quando há ausência de luz e/ou sensibilizadores, e que por degradação dão origem aos aldeídos, alcoóis e hidrocarbonetos.

No caso da autooxidação dos lipídios, pode haver três etapas: na primeira, devido a fatores externos como luz e calor, ocorre o rompimento da ligação entre um hidrogênio e um carbono alílico na molécula do ácido graxo, gerando radicais livres. Na fase seguinte, a de propagação, os radicais livres estão susceptíveis a interagir com o oxigênio atmosférico, formando outros radicais, fazendo gerar produtos primários da oxidação (peróxidos e hidroperóxidos), cujas estruturas dependem da natureza dos ácidos graxos presentes. Os próprios radicais formados atuam como catalisadores da reação. Na terceira etapa, dois radicais livres combinam-se por cisão ou rearranjo dos peróxidos, produzindo componentes estáveis e minimizando a reação em cadeia. A figura 2.4 mostra um resumo deste processo.

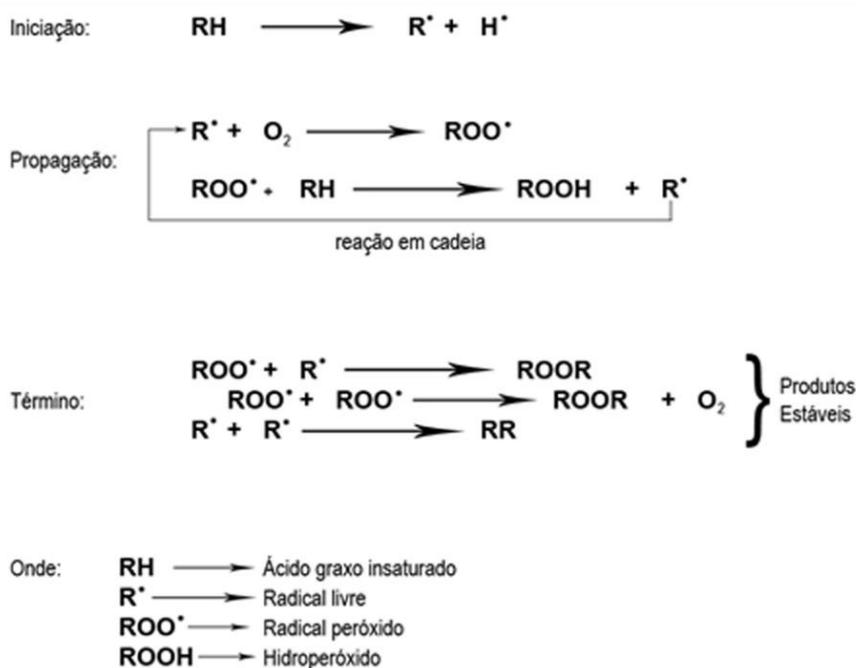


Figura 2.4 - Esquema resumido da autooxidação lipídica [21].

2.4 - Antioxidante

Um grande desafio da indústria de alimentos é encontrar um modo de controlar o processo de oxidação durante o período de estocagem e de uso pela população, com o intuito de aumentar o intervalo de tempo de vida do produto sem comprometê-lo, principalmente observando os quesitos qualidade e custo de produção. Para reduzir o processo autoxidativo de óleos e gorduras, por exemplo, é necessário reduzir todos os fatores que o favorecem, diminuindo a incidência de luz e a temperatura (que geram radicais livres), evitar o contato com oxigênio e inserir pequenas quantidades de antioxidantes que possam bloquear a formação de radicais livres [1-2]. Assim, o uso de aditivos que diminuem o processo de reação oxidativa e a consequente deterioração do produto vem aumentando ao longo dos anos. Isso fez com que se aprofundasse o estudo sobre o efeito que essas substâncias antioxidantes podem causar no organismo humano.

Os antioxidantes podem atuar de maneiras diferentes. Pode ser pela interrupção da cadeia de reações oxidativas, por meio da doação de hidrogênio que se liga ao radical lipídico livre (antioxidantes primários) ou atuar apenas aumentando a atividade dos antioxidantes primários (antioxidantes sinérgicos). Entre os antioxidantes, os removedores de oxigênio são compostos que atuam retirando oxigênio do meio através de reações químicas estáveis, tornando-o indisponível para atuar como propagador da autoxidação; os biológicos podem remover oxigênio ou compostos altamente reativos de meios alimentícios; os quelantes, que complexam íons metálicos, principalmente cobre e ferro, que catalisam a oxidação lipídica; por fim, os antioxidantes mistos que incluem os compostos provenientes de plantas e animais e são os que têm sido os mais estudados na literatura corrente[27-29].

Na indústria alimentícia, os antioxidantes sintéticos mais usados são butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxi-tolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG), que fazem parte de um grupo de antioxidantes classificados como primários. A figura 1.6 ilustra a estrutura química de alguns destes compostos.

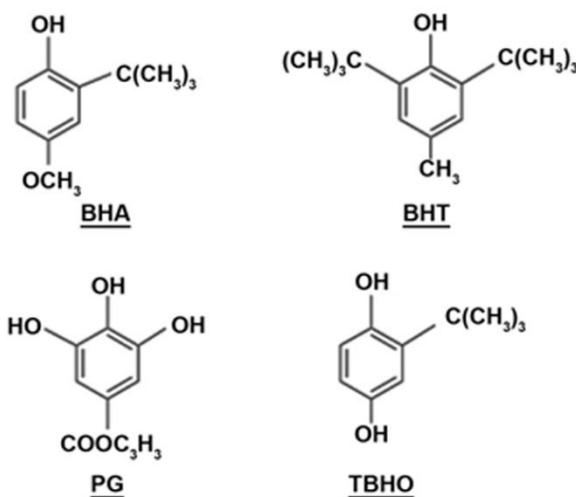


Figura 2.5 - Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos [21].

Como mencionado anteriormente, os antioxidantes primários são compostos que promovem a remoção ou inativação dos radicais livres durante a indução e a propagação da oxidação, por meio da doação de átomos de hidrogênio a estas moléculas, interrompendo a reação em cadeia. A figura 2.6 esquematiza a ação destes antioxidantes.

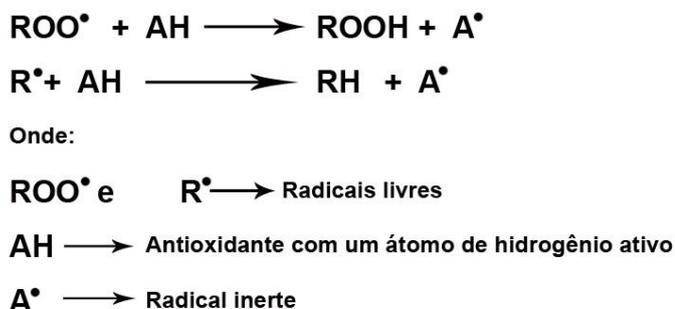


Figura 2.6 - Ação de antioxidantes primários nos radicais livres[21].

A interação entre o átomo de hidrogênio ativo do antioxidante com os radicais livres, ilustrada na figura 2.6, ocorre mais facilmente do que a interação entre radicais livres e os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas. Assim, são formadas espécies inativas para reação em cadeia (*ROOH*, *RH*) e radicais inertes, procedentes do antioxidante, incapazes de dar início ou de induzir propagação das reações oxidativas.

A estrutura fenólica dos compostos mostrados na figura 2.5 permite a doação de um próton a um radical livre, fazendo com que a molécula de acilglicerol regenere e interrompa o mecanismo de oxidação por radicais livres. Isso faz com que os derivados fenólicos transformem-se em radicais livres, entretanto, esses novos radicais podem se estabilizar sem promover ou propagar qualquer ação oxidativa.

Dentre os antioxidantes citados, o TBHQ é considerado o mais eficiente para ser usado em óleos vegetais. O TBHQ é um pó cristalino branco brilhoso, moderadamente solúvel em óleos e gorduras e não se complexa com íons de cobre e ferro. Este antioxidante também é considerado o melhor para ser usado em óleos para fritura devido sua resistência ao calor que assim proporciona estabilidade para os produtos acabados.

Apesar destes aspectos, existe um fator preocupante com relação a esses produtos porque estudos toxicológicos têm demonstrado a possibilidade desses antioxidantes apresentarem efeitos cancerígenos [30, 31]. Como consequência, o uso de antioxidantes em alimentos tem sido controlado. No Japão, no Canadá e na Comunidade Econômica Européia já não são permitidos o uso do TBHQ. No Brasil, seu uso é controlado pelo Ministério da Saúde, que limita em 200mg/kg como concentração máxima permitida.

Neste cenário, estudos têm sido realizados com o objetivo de buscar produtos naturais que possam ser usados como antioxidantes, em especial com o intuito de substituir ou reduzir a quantidade de antioxidantes sintéticos utilizados nos alimentos. A professora Dr^a. Paula Toshimi Matumoto Pinto e colaboradores do Departamento de Agronomia da Universidade Estadual de Maringá desenvolvem um projeto que visa testar produtos naturais que possam

agir como antioxidantes em óleos vegetais. Foram testadas concentrações diferentes da essência do óleo de uva visando à atividade antioxidante em óleo de soja. O óleo extraído da semente da uva possui elevada quantidade de alfa-tocoferol, ácido linolênico e ácido palmítico, tendo grande poder antioxidante em decorrência da presença da vitamina E em sua composição. Esta tem sido a justificativa para este estudo com a perspectiva de se substituir os antioxidantes sintéticos, como o TBHQ. O uso da técnica de lente térmica neste trabalho tem como meta contribuir para o processo de avaliação da eficácia deste óleo essencial em termos de suas características antioxidantes [12-21].

Capítulo 3

3 - Materiais e métodos

3.1 - Amostras

As amostras utilizadas nos experimentos foram preparadas pelo laboratório de Tecnologia de Transformação e Conservação de Produtos Agropecuários do Departamento de Agronomia da Universidade Estadual de Maringá. Foram utilizado óleo de soja com antioxidante TBHQ e sem antioxidante doado pela Cocamar Cooperativa Agroindustrial. Uma parte do óleo de soja sem antioxidante foi misturada com óleo essencial de semente de uva na concentração de 100ppm, 200ppm e 400ppm, sendo assim foram estudado cinco amostras de óleos de soja. As concentrações utilizadas nos experimentos foram baseadas na legislação brasileira. O uso de antioxidantes em óleos comestíveis é controlado pelo Ministério da Saúde brasileiro através da ANVISA, este limita em 200ppm para o TBHQ e BHA e em 100ppm para BHQ [32, 33].

As amostras com óleo de semente de uva foram preparadas por agitação, a amostra com TBHQ e sem antioxidante foram agitadas na mesma velocidade e tempo de preparo das amostras com o óleo de semente de uva. Todas as amostras foram preparadas em tubos de ensaio iguais, mesmo volume final e com papel alumínio para evitar a fotoxidação.

3.2 - Métodos

Além da técnica de lente térmica, foram realizadas medidas complementares de densidade de massa, calorimetria, coeficiente de temperatura do índice de refração e de transmissão óptica e da concentração de dienos conjugados. Isto porque estes parâmetros são necessários para se fazer uma avaliação quantitativa dos dados obtidos com a técnica de lente térmica.

3.2.1 - Densidade de massa (ρ)

As medidas de densidade de massa foram realizadas utilizando-se um decímetro comercial da marca Anton Paar, modelo DMA 5000. A precisão das medidas com este equipamento é de 10^{-4} g/cm^3 .

3.2.2 - Calor específico

Para a realização das medidas de calor específico à pressão constante, c_p , foi utilizado um calorímetro de relaxação térmica, construído em nosso grupo GEFF [34]. O sistema consiste de um reservatório térmico de cobre, acoplado por meio de fios de cobre a um substrato de prata. A condução térmica entre o substrato e o reservatório ocorre a partir dos fios. O substrato de prata é o suporte da amostra. Como a amostra utilizada neste trabalho estava no estado líquido, foi necessário utilizar uma pequena panela de alumínio para acondicioná-la. Esta panela foi fixada no substrato por meio de pasta térmica. Uma descrição completa do funcionamento deste calorímetro pode ser encontrada na referência [34].

3.2.3 - Coeficiente térmico do índice de refração

Da mesma forma, foi necessário determinar o coeficiente térmico do caminho óptico (dn/dT) para ser utilizado na análise dos dados da técnica de lente térmica. As medidas foram realizadas com o uso de um interferômetro desenvolvido em nosso grupo [35-38]. A referida técnica baseia-se em múltiplas reflexões de luz que incide em uma placa paralela. As amostras de óleo de soja foram posicionadas em uma cubeta de quartzo, de faces paralelas, com espessura entre as placas de 2mm. As superfícies paralelas funcionam como semi-espelhos. Ao incidir um laser de He-Ne na amostra, parte da luz é refletida e parte é refratada. A parte refratada atravessa a cubeta e o óleo de soja, no caso, atingindo a outra face da cubeta onde a luz é refletida novamente, mas com fase diferente. Assim, múltiplas reflexões são geradas. Desta forma, ao se variar a temperatura da amostra é possível determinar o parâmetro dn/dT .

3.2.4 - Absorção óptica

Para realizar o experimento de lente térmica, é necessário conhecer o espectro de absorção óptica da amostra. Estes espectros foram obtidos com o uso de um espectrofotômetro comercial (Lambda 1050, Perkin Elmer), no intervalo entre 200nm e 900nm. As amostras estavam no estado líquido, na temperatura em torno de $\sim 25^\circ\text{C}$ e foram colocadas em uma cubeta de quartzo de 2mm de espessura. Detalhes deste método podem ser encontrados na referência [39].

3.2.5 - Testes de oxidação acelerada

O teste de oxidação acelerada é realizado com fatores ambientais de estocagem pró-oxidantes, como a luz e a temperatura. Este experimento foi realizado no Laboratório de Tecnologia de Transformação e Conservação de Produtos Agropecuários do Departamento de Agronomia da UEM.

Foram utilizadas amostras de óleo comercial contendo o antioxidante TBHQ, com óleo essencial da semente da uva ou amostras de óleo sem adição deste antioxidante. Foram feitos testes de oxidação acelerada por meio da incidência de luz ou por variação de temperatura [40]. Para o processo de oxidação as amostras foram armazenadas em estufa a $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ sob duas lâmpadas fluorescentes de 15W, enquanto que para a termoxidação elas foram armazenadas em uma estufa a $65^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, no escuro. O grau de oxidação dos óleos foi avaliado pelo método de dieno conjugado. Em uma alíquota de $5\mu\text{L}$ de amostra foi adicionado 1.9mL da mistura de 2,2,4-Trimetilpentano e Propanol, na proporção 2:1 (v/v). A solução obtida foi homogeneizada, filtrada em filtro millipore (PTFE) e a leitura de dieno conjugado realizada em um espectrofotômetro (Thermo Scientific - Evolution 300 UV-VIS) em 245nm. A medida foi realizada em função do tempo, nos dias 0, 2, 4, 6, 8 e 10 após o início do processo de degradação.

3.2.6 - Espectroscopia de lente térmica

A figura 3.1 representa a montagem experimental de lente térmica utilizada neste trabalho.

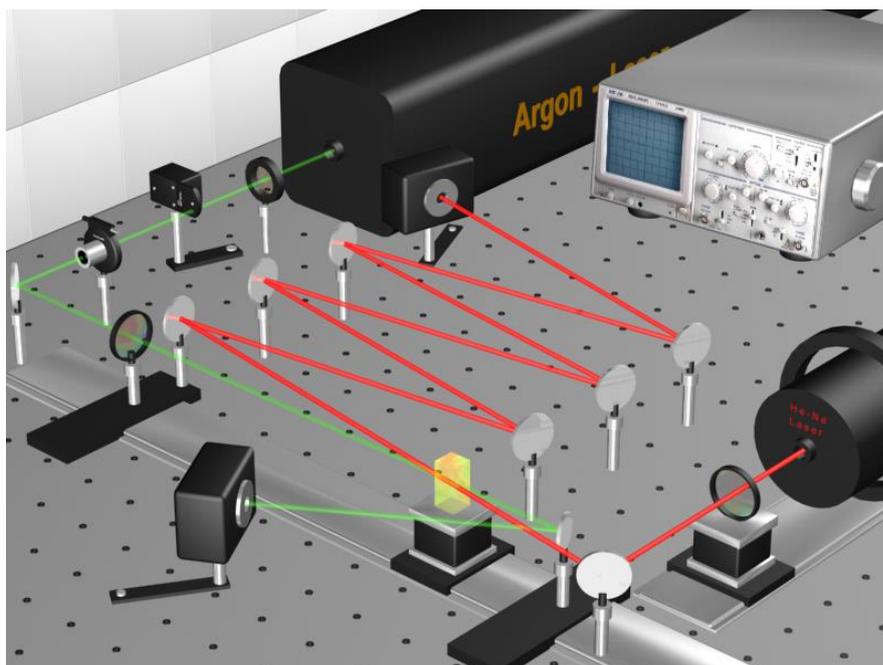


Figura 3.1 - Montagem experimental da técnica de lente térmica.

O experimento é composto por dois lasers, o de excitação (feixe de cor verde) e o de prova (feixe de cor vermelha). Ao ser incidido na amostra, o laser de excitação gera um gradiente de temperatura, fazendo com que a amostra se comporte como uma lente. O feixe de prova atravessa a amostra e sofre uma variação na fase da frente de onda, devido aos efeitos da lente gerada. Esta variação na fase muda a intensidade do feixe de prova monitorado no fotodiodo. O experimento consiste basicamente em analisar a variação de intensidade do laser de prova no fotodiodo com o tempo.

Os lasers de excitação e de prova são do tipo Gaussianos cw no modo TEM₀₀. Para excitação das amostras foi utilizado um laser de argônio (modelo INNOVA 90C da Coherent) no comprimento de onda de 457,9nm e um Ti:safira (modelo 3900S da Spectra-Physics) no comprimento de 860nm. Um obturador (mechanical shutter Thorlabs, Modelo SH05) controlou incidência ou não do laser de excitação na amostra. Como laser de prova, foi utilizado um laser de He-Ne com comprimento de onda 632,8nm (Melles Griot modelo 25-LHR-151-249), com a potência nominal de 15mW e potência utilizada de 0,5mW. Foi necessária a utilização de um filtro no laser prova, pois o laser gera lente térmica na amostra de óleo de soja e este efeito é totalmente desconsiderado pelo modelo teórico. O laser de excitação foi focado na amostra com uma lente de $f = 35cm$ enquanto o de prova foi focado por uma lente $f = 20cm$, de forma que os feixes estivessem aproximadamente colineares entre si ao atravessarem a amostra. O laser de prova se propaga até um fotodiodo (Thorlabs, Model DET100A/M) posicionado a uma distância longa, de aproximadamente 4m, da amostra. Antes de atingir o fotodiodo, o laser de prova atravessa um pinhole e um filtro interferométrico para 632,8nm. O sinal do laser é captado pelo osciloscópio digital (Tektronix, Model TDS 1001B), cujo é acionado através do fotodiodo (Thorlabs, Model PDA10A) atingido pelo laser de excitação.

As amostras de óleos de soja foram colocadas em uma cubeta de quartzo de 5mm da marca Hellma. É importante que a cubeta fosse de quartzo para ela não absorver energia dos lasers. A temperatura da parte externa da cubeta foi mantida em ambiente (27°C) por um forno conectado a um controlador de temperatura (Lake Shore, Model 340). Os transientes de lente térmica foram captados em temperatura ambiente, variando a potência do laser de excitação. As potências foram de, aproximadamente, 250μW, 500μW, 750μW, 1000μW, 1250μW e 1500μW para cada amostra. Além disso, variou-se o tempo de exposição da amostra ao laser de excitação. No primeiro momento, incidiu-se o laser de excitação no óleo por 2s, depois o laser era fechado e o transite final era captado com mais 4s (transiente total adquirido com 6s, 2s com o laser *on* e 4s com laser *off*). Depois, para as mesmas cinco potências, os transientes foram formados por 5s com o laser *on* e mais 4s com laser *off*. O procedimento se repetiu para todas as amostras. Os valores das potências foram escolhidos a partir de teste nas amostras, evitando potências que gerassem sinais muito grandes e comprometessem o ajuste teórico. Já os valores de tempo de exposição ao laser de excitação foram escolhidos de forma "aleatória", com o objetivo de saber se esse fator faria diferença para o ajuste teórico.

Para cada amostra que é colocada no ELT o sistema precisa ser realinhado. O alinhamento requer um intervalo considerável de tempo, no qual a amostra fica exposta ao laser de excitação. Em amostras fotorreativas, esse tempo de exposição deve ser minimizado para não danificar a amostra. Portanto, o grupo desenvolveu um suporte para cubeta que mantém o sistema alinhado, ou precisa apenas de um pequeno ajuste, após a troca da amostra.

As medidas de ELT foram realizadas em duas etapas. Em um primeiro momento utilizou-se como feixe de excitação o laser de argônio com o comprimento de onda de 457,9nm, para analisar o efeito fotoquímico. Em um segundo instante utilizou-se como feixe

de excitação um laser de cristal de titânio safira com o comprimento de onda sintonizado em $860nm$, para mostrar que o efeito estudado neste trabalho não ocorre em qualquer comprimento de onda.

Antes de ser realizada qualquer medida, é necessário obter os parâmetros completos do experimento (fazer o perfil da LT) fundamentais para análise teórica dos dados. Os parâmetros são:

Tabela 3.1 - Parâmetros da lente térmica.

z_{0e}	distância entre a lente e a posição da cintura do feixe de excitação
z_{0p}	distância entre a lente do feixe de prova e a sua cintura
z_{ce}	distância confocal do feixe de excitação
z_{cp}	distância confocal do feixe de prova
z_1	distância entre as cinturas dos dois feixes
z_2	distância entre a amostra e o fotodiodo que medirá a intensidade do feixe de prova
ω_{0p}	raio do feixe de prova em sua cintura
ω_{0e}	raio do feixe de excitação em sua cintura
ω_{1p}	raio do feixe de prova ao atravessar a amostra

A partir dos parâmetros da tabela 3.1, m e V são calculados por

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_{0e}} \right)^2, \quad (3.1)$$

e

$$V = \frac{z_1}{z_{cp}} + \frac{z_{cp}}{z_2} \left[1 + \left(\frac{z_1}{z_{cp}} \right)^2 \right]. \quad (3.2)$$

As distâncias no eixo z foram medidas com uma régua milimetrada. Para obter os valores dos raios de ambos os feixes, foi utilizado um analisador de feixe (Thorlabs modelo 109 VIS).

O posicionamento da amostra no eixo z deve ser no mesmo local da cintura do feixe de excitação (região com menor secção transversal do feixe). Para encontrar a região exata da cintura do feixe de excitação, é preciso conhecer como o raio do feixe varia em função do eixo z . Lembrando que a distância z é com relação à lente focal do feixe em estudo. O analisador possui um orifício fotossensível para leitura dos diâmetros do feixe, variando a posição do analisador no eixo z , é possível obter vários pontos de $\omega(z)$ e assim determinar o local e tamanho da cintura. O conjunto de dados obtidos é ajustado com o auxílio da equação(3.3), que descreve o raio de um feixe gaussiano em função da posição

$$\omega(z) = \omega_0 \sqrt{m_{00} \left[1 + \left(\frac{(z - z_0)\lambda}{\pi\omega_0^2} \right)^2 \right]}, \quad (3.3)$$

em que m_{00} é um fator que quanto mais próximo da unidade, mais gaussiana é a distribuição de energia do feixe laser, z_0 e ω_0 são a posição da cintura no eixo e o raio do feixe na cintura respectivamente, λ é o comprimento de onda do feixe.

Com o intuito de facilitar a visualização dos parâmetros do ELT, segue uma tabela com os valores utilizados neste trabalho.

Tabela 3.2 - Perfil do ELT (laser de excitação com comprimento de onda de 457,9nm).

Parâmetros	457,9nm
ω_{0e}	$(68 \pm 1)\mu m$
z_{0e}	$(22,0 \pm 0,1)cm$
z_{ce}	$(3,2 \pm 0,1)cm$
ω_{0p}	$(54 \pm 1)\mu m$
z_{0p}	$(22 \pm 0,1)cm$
z_{cp}	$(1,4 \pm 0,1)cm$
ω_{1p}	$(366 \pm 1)\mu m$
z_1	$(9,2 \pm 0,1)cm$
z_2	$(450 \pm 1)cm$
m	29 ± 1
V	$6,5 \pm 0,2$

Capítulo 4

4 - Espectroscopia de Lente Térmica

4.1 - Introdução histórica

O efeito de lente térmica foi observado pela primeira vez em 1964 por Gordon [8] e colaboradores, aproximadamente quatro anos após a descoberta do primeiro laser. Neste trabalho, a energia do feixe laser absorvida pela amostra foi descrita como se fosse de uma fonte com formato espacial de uma linha atravessando a amostra. A variação de temperatura induzida foi calculada a partir da expansão em séries de potência de integrais tipo exponenciais, adotando-se o limite de termos até a segunda ordem da expansão na coordenada r . Em que r é a distância radial perpendicular à propagação do feixe laser, adotando-se a origem em seu centro [41]. Esta aproximação é do tipo quadrática [42,43] e posteriormente foi demonstrada não ser adequada para todas as condições experimentais que o efeito de lente térmica pode ser utilizado para o estudo de meios transparentes.

Levando-se em conta que a amostra absorve energia em toda extensão irradiada pelo laser, Sheldon [44,45] propôs um modelo para a espectroscopia de lente térmica tratando-a como uma lente de natureza aberrante [46], na qual a frente de onda do laser é distorcida ao passar pela mesma. Esta aproximação tem como pressuposto que todos os pontos de uma frente de onda podem ser considerados como fontes puntiformes para a geração de ondas esféricas secundárias e, depois de um intervalo de tempo, a posição na nova frente de onda é a superfície que tangencia essas ondas secundárias, como prevê o princípio de Huygens.

Embora este modelo descrevesse melhor as medidas de lente térmica em relação ao proposto inicialmente por Gordon e colaboradores, ele ainda apresentava limitação por considerar a amostra como um meio infinito na qual o calor dissipado para o meio adjacente à amostra não era considerado no tratamento matemático. Estes problemas foram contornados por Wu e Dovichi [47] que aprimoraram a teoria de difração de Fresnel para a lente térmica em amostras finas e para medidas no estado estacionário.

A configuração experimental da técnica de LT de feixe duplo tem sido demonstrada ser a mais sensível e versátil para as aplicações pretendidas. Dois tipos de arranjos com dois feixes foram desenvolvidos, aqueles nos modos casado e descasado. No descasado, escolhe-se o alinhamento de forma que os lasers de excitação e de prova tenham diâmetros diferentes na posição da amostra [48,49]. O modelo teórico para esta configuração foi proposto por Shen e colaboradores [41]. Este tratamento embora realista para estudos em sólidos e líquidos transparentes, não contemplou a ocorrência de efeitos fotoquímicos durante a excitação com o laser, os quais podem estar presentes quando as medidas são realizadas em sistemas

fotosensíveis como os óleos vegetais. Recentemente, Malacarne, Astrath e colaboradores [50,51], propuseram novas considerações para o modelo teórico de lente térmica, entre elas a inclusão dos efeitos de difusão de massa e fotoquímicos, conforme descreveremos mais adiante.

4.2 - Modelo teórico para o efeito de lente térmica para a configuração experimental descasada

A figura 4.1 mostra as coordenadas do arranjo experimental utilizado para o desenvolvimento do modelo. O L representa o comprimento da amostra, o eixo z representa o eixo óptico do laser de excitação, a amostra é posicionada em z_1 e o plano do detector em $z_1 + z_2$.

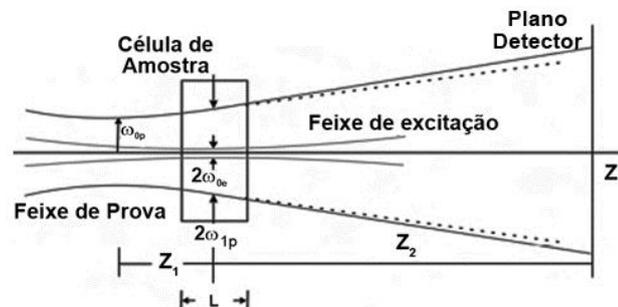


Figura 4.1 - Arranjo para a técnica de lente térmica na configuração descasada [49].

Considerações a respeito do modelo [49,52]:

- A espessura da amostra deve obedecer à condição de que as seções transversais dos feixes sejam consideradas constantes ao passarem pelo interior da amostra.
- Efeitos de borda são desconsiderados, o que implica que a dimensão radial da amostra deva ser grande quando comparada aos raios dos dois feixes.
- A potência do laser de excitação deve ser de tal forma que a condução térmica seja o mecanismo principal de transferência de calor e nenhuma convecção seja induzida.
- A taxa de variação do índice de refração com a temperatura, dn/dT , deve ser constante ao longo da amostra e durante a excitação.
- A amostra deve ser homogênea e obedecer à lei de Beer-Lambert.
- A potência do laser de prova deve ser baixa para não induzir lente térmica residual.
- A amostra não deve trocar calor com o meio circundante.

Partindo destas considerações, serão descritos dois métodos para o estudo de amostras fotosensíveis. Primeiramente será tratado o modelo proposto por Pedreira e colaboradores [54] que descreve uma aproximação para a solução analítica das equações matemáticas do sistema quando há a ocorrência de reação fotoquímica na amostra. Em seguida, será

apresentado o método descrito por Astrath e colaboradores [50], que consiste na solução das mesmas equações incluindo-se os efeitos de difusão de massa e resolvido de forma numérica e por esta razão com um número menor de aproximações.

O desenvolvimento matemático tem sido realizado a partir de três passos principais. No primeiro, resolve-se a equação de difusão de calor,

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta T(r, z, t) - D_{th} \nabla^2 \Delta T(r, z, t) = \frac{q(r, z)}{\rho c_p}, \quad (4.1)$$

em que $D_{th} = k / \rho c_p$ é o coeficiente de difusão térmica da amostra, k é a condutividade térmica ($J s^{-1} m^{-1} K^{-1}$), ρ é a densidade (kg / m^3) e c_p é o calor específico ($J g^{-1} K^{-1}$). O termo $Q(r, z) = q(r, z) / \rho c_p$ descreve a fonte de calor com dependência em r e z . Para um feixe gaussiano este termo é dado por

$$Q(r, z) = Q_0 e^{-2r^2 / \omega_0^2} e^{-\beta z}, \quad (4.2)$$

em que

$$Q_0 = \frac{2P_e \beta}{\pi c_p \rho \omega_0^2} \varphi. \quad (4.3)$$

$P_e(W)$ é a potência do laser de excitação, $\beta(m^{-1})$ é o coeficiente de absorção óptica da amostra, φ é um parâmetro adimensional que define a fração de energia absorvida que é convertida em calor.

Considerando que a amostra tenha $\beta z \ll 1$, é possível assumir que $e^{-\beta z} \sim 1$. Dessa forma, a equação (4.1) é reescrita da seguinte forma

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta T(r, t) - D_{th} \nabla^2 \Delta T(r, t) = Q_0 e^{-2r^2 / \omega_0^2}. \quad (4.4)$$

Para a solução da equação de difusão de calor, existem algumas condições de contorno que precisam ser levadas em conta. Como mencionado anteriormente, uma delas é que o aquecimento na direção radial não atinja a borda. Isso é obedecido quando a dimensão radial da amostra é muito maior se comparada à região atingida pelo laser, portanto a variação de temperatura é nula nas regiões da amostra que estão afastadas do caminho óptico percorrido pelo laser

$$\Delta T(\infty, z, t) = 0. \quad (4.5)$$

Outra condição é a de que antes da incidência do laser, no instante inicial em $t = 0$, a temperatura da amostra seja homogênea, ou seja,

$$\Delta T(r, z, 0) = 0. \quad (4.6)$$

Não havendo troca de calor com o meio

$$\left. \frac{\partial}{\partial z} \Delta T(r, z, t) \right|_{z=0} = \left. \frac{\partial}{\partial z} \Delta T(r, z, t) \right|_{z=L} = 0. \quad (4.7)$$

Finalmente resolvendo a equação(4.4)

$$\Delta T(r, t) = Q_0 \int_0^t \frac{1}{1+2t'/t_c} \exp\left(-\frac{2r^2 / \omega_{0e}^2}{1+2t'/t_c}\right) dt' \quad (4.8)$$

em que o tempo térmico característico é dado por $t_c = \omega_{0e}^2 / 4D_{th}$.

A expressão (4.8) descreve a temperatura gerada pelo laser na amostra, considerando a fonte de calor com uma forma cilíndrica e com distribuição radial gaussiana.

Calculada a expressão para a variação de temperatura, o segundo passo é determinar a variação de fase induzida no feixe de prova. Esta variação é dada pelo produto da diferença entre os caminhos ópticos percorridos nas posições em $r=0$ e $r=r$ e o número de onda do laser de prova

$$\phi(r, z, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \int_0^L [n(r, z, t) - n(0, z, t)] dz. \quad (4.9)$$

Lembrando que a variação de temperatura longitudinal foi desconsiderada,

$$\phi(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} L [n(r, t) - n(0, t)]. \quad (4.10)$$

A variação do índice de refração na amostra, $\Delta n(r, t)$, é influenciada por fatores como temperatura, volume, pressão, densidade entre outros, ou seja,

$$\Delta n(r, t) = \sum_i \Delta n^i \quad (4.11)$$

em que i representa estes fatores. Para este caso, o fator de interesse é a temperatura. Portanto, a expressão para $n(r, t)$, que depende explicitamente da variação de temperatura devido à absorção parcial do laser de excitação, pode ser aproximada por

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t), \quad (4.12)$$

onde n_0 é o índice de refração na temperatura T_0 do laboratório e dn/dT é o coeficiente térmico do índice de refração (K^{-1}) para o comprimento de onda do laser de prova, λ_p . Substituindo as equações (4.8) e (4.12) na equação(4.10), para determinar a mudança de fase do laser tem-se

$$\phi(g, t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1+2t'/t_c} \left[1 - \exp\left(-\frac{2r^2 / \omega_{0e}^2}{1+2t'/t_c}\right) \right] dt' \quad (4.13)$$

e

$$\theta = -\frac{P_e \beta L}{k \lambda_p} \varphi \left(\frac{dn}{dT} \right)_p, \quad (4.14)$$

em que parâmetro θ descreve a amplitude do sinal de lente térmica.

Após atravessar a amostra, o feixe de prova se propaga até o detector onde a intensidade do seu centro é medida em função do tempo de geração do transiente de lente térmica, descrita por

$$I(t) = |E(r,t)|^2. \quad (4.15)$$

O módulo do campo elétrico de um feixe gaussiano [52] é definido da seguinte forma

$$E(r,t) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega} \exp\left(-\frac{r^2}{\omega^2}\right) \exp\left[-i\frac{\pi}{\lambda}\left(2z + \frac{r^2}{R}\right)\right], \quad (4.16)$$

em que P_p é a potência do feixe, ω é o raio do feixe na posição z , λ é o comprimento de onda do feixe e R é o raio de curvatura do feixe na posição z . Assim, é possível escrever o campo elétrico do feixe de prova que emerge da amostra por

$$E_p(r, z_1, t) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp\left(-\frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right) \exp\left[-i\frac{\pi}{\lambda_p}\left(2z_1 + \frac{r^2}{R_1} + \phi(r,t)\right)\right], \quad (4.17)$$

onde R_1 é o raio de curvatura do feixe na posição z_1 (posição da amostra) e $\phi(r,t)$ é a fase adquirida pelo feixe ao atravessar a amostra.

O feixe de prova sai da amostra e se propaga até o plano fotodetector e seu comportamento é descrito pela teoria de difração Fresnel-Kirchhoff. Esta é uma diferença com relação ao modelo desenvolvido por Gordon e colaboradores. O trabalho de Gordon é embasado na óptica geométrica paraxial, método chamado de traço dos raios. Esse método está fundamentado basicamente em duas aproximações, a primeira seria de considerar toda a energia sendo transportada ao longo do raio de luz, que obedece ao princípio de Fermat, a segunda é desprezar anomalias presentes no feixe. Portanto, Gordon e colaboradores puderam interpretar as modificações ocorridas nas características do feixe por meio da óptica matricial [53].

Tendo em vista o alto grau de dificuldade exigido pela teoria de difração Fresnel-Kirchhoff, a maioria destes trabalhos considerou somente o centro da mancha luminosa do feixe de prova no plano detector. A amplitude complexa do feixe de prova no centro do detector é a superposição das amplitudes complexas que emanam de todos os pontos de saída de luz na amostra. Assim sendo, o módulo do campo elétrico do feixe de prova a uma dada distância $z_1 + z_2$ da origem das coordenadas em um tempo t , fica determinado por

$$E_p(r, z_1 + z_2, t) = \frac{i}{\lambda_p z_2} \exp\left(-i\frac{2\pi}{\lambda_p} z_2\right) \int_0^\infty E_p(r, z_1, t) \exp\left(-i\frac{\pi r^2}{\lambda_p z_2}\right) 2\pi r dr \quad (4.18)$$

sendo z_1 a distância entre as posições das cinturas dos feixes de excitação e de prova e z_2 é a distância entre a amostra e o detector que medirá a intensidade do feixe de prova.

Fazendo a mudança de variável $g = r^2 / \omega_{1p}^2$, temos

$$E_p(r, z_1 + z_2, t) = B \int_0^{\infty} \exp \left\{ -g - i \left[\frac{\pi}{\lambda_p} \left(\frac{\omega_{1p}^2}{R_{1p}} + \frac{\omega_{1p}^2}{z_2} \right) g + \phi(r, t) \right] \right\} dg, \quad (4.19)$$

e

$$\omega_{1p}^2 = \omega_{0p}^2 \left[1 + \left(\frac{z_1}{z_c} \right)^2 \right], \quad (4.20)$$

$$R_{1p} = \frac{z_1^2 + z_c^2}{z_2}, \quad (4.21)$$

$$z_c = \frac{\pi \omega_{0p}^2}{\lambda_p}, \quad (4.22)$$

e

$$B = \sqrt{2P_p \pi} \frac{i \omega_{1p}}{\lambda_p z_2} \exp \left[-i \left(\frac{2\pi}{\lambda_p} z_2 + \frac{\pi}{\lambda_p} z_1 \right) \right] \quad (4.23)$$

sendo B uma constante que junta alguns parâmetros.

A expressão para o campo elétrico pode ser escrita da seguinte forma

$$E_p(r, z_1 + z_2, t) = B \int_0^{\infty} \left\{ \exp[-(1+iV)g] \exp[-i\phi(r, t)] \right\} dg. \quad (4.24)$$

Da forma como está escrita, a equação (4.24) não apresenta uma solução analítica. Atualmente, devido aos avanços na capacidade de processamento dos computadores, é possível resolver esta equação de forma numérica. No entanto, pode-se realizar uma aproximação para se encontrar uma forma analítica, considerando $\phi(r, t) \ll 1$, portanto $\exp[-i\phi(r, t)] \approx 1 - i\phi(r, t)$, e assim a equação (4.24) pode ser escrita da seguinte maneira

$$E_p(r, z_1 + z_2, t) = B \int_0^{\infty} \left\{ [1 - i\phi(r, t)] \exp[-(1+iV)g] \right\} dg. \quad (4.25)$$

O valor de $\phi(r, t)$ está diretamente ligado à intensidade do sinal gerado pela lente térmica, levando este fator em conta, é necessário que haja cuidado na realização do experimento para que o sinal não seja muito grande de modo que a aproximação seja válida.

Substituindo a equação (4.13) na (4.25) e efetuando ambas as integrações, em g e posteriormente em t , obtém-se a intensidade $I(t)$ no centro do detector a partir da equação (4.15) como

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2mV}{\left((1+2m)^2 + V^2 \right) (t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right] \right\} + I(0) \left\{ \frac{\theta}{4} \ln \left[\frac{\left[(1+2m)/(1+2t/t_c) \right]^2 + V^2}{(1+2m)^2 + V^2} \right] \right\}, \quad (4.26)$$

em que $I(0) = |B/(1+iV)|^2$ é o valor de $I(t)$ para $t=0$ ou $\theta=0$. Fazendo θ suficientemente pequeno de modo que os termos em potência maior ou igual a 2 possam ser desprezados e fazendo também $m=1$, ou seja, usar a configuração experimental de feixe duplo de modo casado ou a de feixe único, a equação (4.26) torna-se a mesma deduzida por Sheldon [44].

Por algumas razões, o segundo termo da equação (4.26) pode ser desprezado. Isto está mais bem explicado na dissertação de doutorado do Pedreira (Apêndice D) [49]. Deste modo, o sinal de LT em função do tempo é calculado da seguinte forma

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2mV}{\left((1+2m)^2 + V^2 \right) (t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (4.27)$$

4.3 - Inclusão do efeito fotoquímico

Como mencionado anteriormente, as amostras de óleo de soja estudadas neste trabalho apresentam efeito fotoquímico. Desta forma, este efeito precisa ser incluído nas equações matemáticas que descrevem o sinal de lente térmica. A solução encontrada por Pedreira e colaboradores [54] para estudar o efeito fotoquímico em solução aquosa contendo Cr^{6+} , foi incluir um coeficiente de absorção que fosse explicitamente dependente do tempo, $\beta(r,t)$, ou seja, a reação fotoquímica faz com que o coeficiente de absorção da amostra varie com o tempo na região onde o laser está sendo incidido. Neste caso, o coeficiente de absorção é definido da seguinte maneira

$$\beta(r,t) = \varepsilon C(r,t), \quad (4.28)$$

onde ε representa a absorvidade molar ($\text{mol}^{-1}\text{Lm}^{-1}$) e $C(r,t)$ é a concentração de substância absorvente no meio (L^{-1}mol). Substituindo (4.28) em (4.4), obtém-se a equação diferencial de difusão com $\beta(t)$ dependente do tempo

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta T(r,t) - D_{th} \nabla^2 \Delta T(r,t) = Q_0 \beta(r,t) e^{-2r^2/w_0^2}, \quad (4.29)$$

em que, neste caso, Q_0 seja dado por

$$Q_0 = \frac{2P_e \varphi}{\pi \omega_0^2 \rho c_p}. \quad (4.30)$$

Montada a equação de difusão de calor modificada para esta condição, é necessário determinar a nova forma de $\Delta T(r,t)$. Para que a equação (4.29) seja resolvida é necessário conhecer $C(t)$, ou seja, prever matematicamente a cinética da reação fotoquímica. Inicialmente tem-se um conjunto de espécies R (reagentes), que podem absorver a energia do feixe laser, passar por um processo de reação fotoquímica e gerar um novo conjunto de espécies P (produto) no volume estudado. Não é possível determinar exatamente o que ocorre com a amostra durante o processo de fotoreação porque a análise é baseada na

quantidade das moléculas do conjunto R inicialmente presentes e na quantidade de moléculas do conjunto P que são geradas fotoquimicamente. Considerando-se que a absorptividade é diferente para os dois conjuntos, tem-se

$$R + h\nu \xrightarrow{\text{TM}} P, \quad (4.31)$$

em que $h\nu$ são a constante de Planck e a frequência da radiação. Inicialmente tem-se um conjunto R que recebe luz e transforma-se em um conjunto P , fazendo com o que a amostra final seja composta pelos dois grupos de moléculas.

O coeficiente de absorção total do sistema é soma do que absorve o reagente mais o que absorve o produto gerado fotoquimicamente

$$\beta(r, t) = \beta_R + \beta_P, \quad (4.32)$$

assim, a partir da equação (4.28), a equação (4.32) pode ser escrita da seguinte forma

$$\beta(r, t) = \varepsilon_R C_R(r, t) + \varepsilon_P C_P(r, t) \quad (4.33)$$

onde $C_R(r, t)$ é a concentração dos reagentes e $C_P(r, t)$ representa a concentração do produto gerado após a fotoreação. Devido à pequena quantidade de produto, que é gerado no processo experimental, quando comparada à quantidade de reagente (volume muito pequeno da amostra atingido pelo laser de excitação), a concentração total C_0 é dada por

$$C_0 = C_R(r, t) + C_P(r, t), \quad (4.34)$$

sendo C_0 constante, assim,

$$C_P(r, t) = C_R(r, t) - C_0. \quad (4.35)$$

Substituindo a equação (4.35) em (4.33) e fazendo algumas manipulações algébricas

$$\beta(r, t) = \varepsilon_R \left[(1 - \bar{\varepsilon}) C_R(r, t) + \bar{\varepsilon} C_0 \right] \quad (4.36)$$

no qual $\bar{\varepsilon} = \varepsilon_P / \varepsilon_R$ é a relação de equilíbrio entre as absorptividades molares dos produtos e dos reagentes.

Mesmo tendo simplificado a equação (4.33), ainda é preciso determinar o comportamento de $C_R(r, t)$. No caso do trabalho de Pedreira [54], este tratamento foi incluído no modelo a partir da modificação da equação (4.28). No entanto, um procedimento mais rigoroso demanda a realização da solução da equação de difusão de massa, o que foi recentemente proposto em [13], como

$$\frac{\partial C_R(r, t)}{\partial t} - D_m \nabla^2 C_R(r, t) = - \frac{2P_e \sigma}{\pi \omega^2 h\nu} e^{-2r^2/a_0^2} C_R(r, t), \quad (4.37)$$

onde $D_m (m^2 s^{-1})$ é o coeficiente de difusão de massa e $\sigma (m^2)$ é a seção de choque químico. Seção de choque químico é área que mede a probabilidade de um feixe de quasi-partículas interagir de maneira a reagir com o soluto. Este parâmetro está diretamente ligado com a

probabilidade de uma reação ocorrer na amostra e por isso é um dado importante na comparação entre os óleos.

Embora seja interessante obter uma solução analítica para a equação (4.37), isso só é possível a partir de uma aproximação para a distribuição espacial da concentração [13]. A solução para esta equação foi proposta recentemente assumindo-se uma média espacial em cada termo da equação de concentração (4.37), ou seja, as partículas estão distribuídas espacialmente da mesma forma na amostra. Isso foi feito da seguinte forma

$$\left\langle \frac{\partial C_R(r,t)}{\partial t} \right\rangle_r - \left\langle D_m \nabla^2 C_R(r,t) \right\rangle_r = - \left\langle \frac{2P_e \sigma}{\pi \omega^2 h\nu} e^{-2r^2/\omega_0^2} C_R(r,t) \right\rangle_r \quad (4.38)$$

então,

$$\frac{dC_R(t)}{dt} = -K_T C_R(t), \quad (4.39)$$

onde K_T representa a taxa média de fotodegradação e o movimento causado pela difusão molecular. Esta aproximação, mesmo tendo sido contestada por alguns autores, se mostrou eficiente nos ajustes realizados até o momento em nosso grupo. Partindo deste raciocínio, a equação (4.39) pode ser resolvida

$$C_R(t) = C_0 e^{-K_T t} \quad (4.40)$$

Substituindo a equação (4.40) em (4.36), o coeficiente de absorção total pode ser escrito da seguinte forma

$$\beta(t) = \beta_R \left[(1-\bar{\varepsilon}) e^{-K_T t} + \bar{\varepsilon} \right], \quad (4.41)$$

onde β_R representa o coeficiente de absorção em $t=0$, instante em que só existem reagentes.

Encontrada a equação do coeficiente de absorção dependente do tempo (4.40), pode-se substituí-la em (4.29) para encontrar o valor de $\Delta T(r,t)$. O coeficiente de absorção óptica dependente do tempo influencia diretamente a distribuição de temperatura na amostra e consequentemente o sinal de lente térmica. Portanto, para uma amostra isotrópica e fracamente absorvedora, a distribuição de temperatura é descrita pela equação

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta T(r,t) - D_{th} \nabla^2 \Delta T(r,t) = Q_0 \beta_R \left[(1-\bar{\varepsilon}) e^{-K_T t} + \bar{\varepsilon} \right] e^{-2r^2/\omega_0^2}. \quad (4.42)$$

A amostra passa por dois processos de variação de temperatura durante a medida de lente térmica, um no instante em que o laser de excitação é incidido e outro no momento em que é desligado. A equação de difusão de calor pode ser reescrita inserindo uma função matemática que separe o processo em duas etapas. Inicialmente o laser está sendo incidido na amostra e este processo é descrito pela equação (4.42). Em um segundo instante, quando o laser de excitação for desligado, o calor gerado na etapa anterior continua difundindo na amostra e o processo fica descrito por uma equação homogênea. A equação diferencial que separa os dois processos é a seguinte

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta T(r,t) - D_{th} \nabla^2 \Delta T(r,t) = Q_0 \beta_R \left[(1-\bar{\varepsilon}) e^{-K_r t} + \bar{\varepsilon} \right] e^{-2r^2/\omega_{0e}^2} [1-H(t-\xi)], \quad (4.43)$$

na qual ξ representa o tempo em que o laser de excitação ficou ligado e $H(t-\xi)$ é chamada função de Heaviside (função degrau), uma função descontínua de valor zero para argumento negativo e um para argumento positivo. Portanto, quando $t < \xi$, o feixe de excitação está na amostra, o valor da função de Heaviside é nula e o termo de fonte é mantido na equação. Para valores de $t > \xi$, o feixe de excitação é bloqueado e não atinge a amostra, assim o valor da função de Heaviside é um e o termo de fonte é removido da equação.

Para resolver a equação (4.42), utiliza-se o método das transformadas integrais [49,55] de Laplace e Hankel, assim a distribuição de calor na amostra fica descrita por

$$\Delta T(r,t) = Q_0 \beta_R \left[\bar{\varepsilon} \int_{t_0}^t \frac{e^{(-2r^2/\omega_{0e}^2)/(1+2t'/t_c)}}{1+2t'/t_c} dt' + (1-\bar{\varepsilon}) e^{-K_r t} \int_{t_0}^t \frac{e^{-K_r t'} e^{(-2r^2/\omega_{0e}^2)/(1+2t'/t_c)}}{1+2t'/t_c} dt' \right], \quad (4.44)$$

com

$$t < \xi \Rightarrow t_0 = t - \xi,$$

$$t > \xi \Rightarrow t_0 = 0$$

e a constante de tempo característico é $t_c = \omega_{0e}^2 / 4D_{th}$.

A partir da expressão (4.44), o passo seguinte é saber como o feixe de prova interage com o gradiente de temperatura gerado. Neste ponto, o modelo de reação fotoquímica (PCR-LT) não difere do modelo do Shen. Portanto, a modificação de fase induzida no feixe de prova pode ser tratada pela mesma expressão (4.10)

$$\phi(r,t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} L[n(r,t) - n(0,t)], \quad (4.45)$$

assim, a variação na fase é dada por

$$\phi(r,t) = \frac{\theta}{t_c} \left[\bar{\varepsilon} \int_{t_0}^t \frac{1 - e^{-2mg/(1+2t'/t_c)}}{1+2t'/t_c} dt' + (1-\bar{\varepsilon}) e^{-K_r t} \int_{t_0}^t \frac{1 - e^{-2mg/(1+2t'/t_c)}}{1+2t'/t_c} dt' \right], \quad (4.46)$$

com

$$\theta = -\frac{P_e \beta L}{k \lambda_p} \varphi \left(\frac{dn}{dT} \right)_p. \quad (4.47)$$

Fazendo $K_r \rightarrow 0$ e $t_0 = 0$ na expressão (4.46) é retomada a expressão para a mudança de fase obtida pelo Shen

$$\phi(g,t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1+2t'/t_c} \left[1 - \exp \left(-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{1+2t'/t_c} \right) \right] dt'. \quad (4.48)$$

A segunda integral da expressão (4.46) não pode ser resolvida analiticamente. Portanto, para que isso se torne possível, é feita uma aproximação tomando K_T muito pequeno de modo que $e^{-K_T t} \approx 1$. Assim, a fase pode ser escrita

$$\phi(r, t) = \frac{\theta}{t_c} \left[\bar{\varepsilon} + (1 - \bar{\varepsilon}) e^{-K_T t} \right] \int_{t_0}^t \left(\frac{1 - e^{-2mg/(1+2t'/t_c)}}{1 + 2t'/t_c} \right) dt'. \quad (4.49)$$

Encontrada a fase, é possível determinar a expressão para o campo elétrico. Analogamente ao modelo de Shen, utilizando a teoria de difração de Fresnel-Kirchhoff, o campo elétrico do feixe de prova em uma dada posição após atravessar a amostra é descrito da seguinte forma

$$E_p(r, z_1 + z_2, t) = \frac{i}{\lambda_p z_2} \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda_p} z_2\right) \int_0^\infty E_p(r, z_1, t) \exp\left(-i \frac{\pi r^2}{\lambda_p z_2}\right) 2\pi r dr, \quad (4.50)$$

lembrando que z_2 é a distância entre a cintura do feixe e o detector e z_1 é a distância entre a cintura do feixe de excitação e de prova.

O campo elétrico $E_p(r, z_1, t)$, imediatamente a após atravessar a amostra, é dado por

$$E_p(r, z_1, t) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp\left(-\frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right) \exp\left[-i \frac{\pi}{\lambda_p} \left(2z_1 + \frac{r^2}{R_1} + \phi(r, t)\right)\right]. \quad (4.51)$$

Portanto, seguindo os mesmos passos adotados por Shen, a equação (4.50) é escrita como

$$E_p(r, z_1 + z_2, t) = B \int_0^\infty \left\{ \exp[-(1+iV)g] \exp[-i\phi(r, t)] \right\} dg. \quad (4.52)$$

Substituindo a expressão para fase (4.49) na equação (4.52), fazendo $t_0 = 0$, obtém-se a intensidade do campo elétrico utilizando a definição (4.15)

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \left[\bar{\varepsilon} + (1 - \bar{\varepsilon}) e^{-K_T t} \right] \tan^{-1} \left[\frac{2mV}{\left[(1+2m)^2 + V^2 \right] (t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2. \quad (4.53)$$

Por outro lado, a equação que determina a intensidade no modelo PCR-LT utilizada por Astrath e colaboradores é a seguinte

$$I(t) = \frac{\left| \int_0^\infty \left\{ \exp[-(1+iV)g] \exp[-i\phi(r, t)] \right\} dg \right|^2}{\left| \int_0^\infty \exp[-(1+iV)g] dg \right|^2}. \quad (4.54)$$

Esta expressão pode ser resolvida numericamente pelo software *Mathematica* sem a utilização de aproximações, o que deixa o modelo mais próximo da condição real da medida se comparado ao que se obtém com a solução analítica.

Capítulo 5

5 - Resultados e discussão

A técnica principal utilizada neste trabalho foi a espectroscopia de lente térmica. Uma vez que para a análise dos dados foi necessário utilizar parâmetros determinados por outros métodos complementares, apresentaremos inicialmente os resultados obtidos com o uso destes métodos.

5.1 - Coeficiente térmico do índice de refração

Utilizando a técnica de interferometria óptica, foram determinados os valores da quantidade dn/dT . O valor encontrado não diferiu para as diferentes amostras, $dn/dT = -(3,70 \pm 0,05) \times 10^{-4} K^{-1}$. É possível visualizar estes valores na figura 5.1.

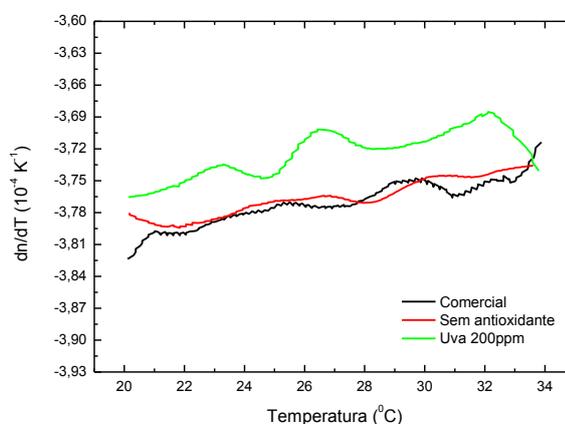


Figura 5.1 - Gráfico da variação do dn/dT em função da temperatura.

5.2 - Transmitância óptica

A figura 5.2 mostra os espectros de transmissão das amostras estudadas.

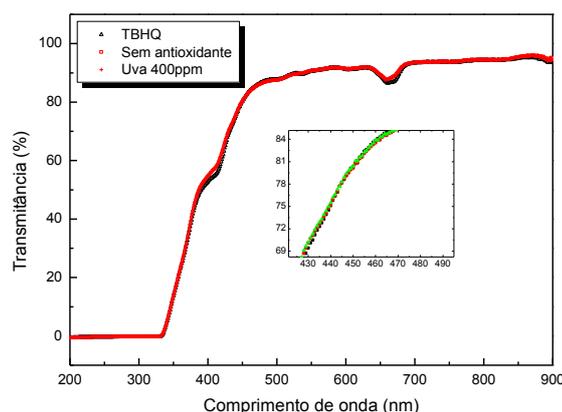


Figura 5.2 - Espectros de transmissão das amostras estudadas.

Os espectros foram semelhantes para as três amostras, com a absorção significativamente reduzida na região de comprimentos de onda maiores do que 500nm. Para comprimentos de onda menores do que 500nm é possível dizer que há saturação devido à alta absorção de luz por parte da amostra. Esta foi a razão para a escolha excitação na técnica de lente térmica nos comprimentos de onda em 457,9nm e em 860nm. Ou seja, em 457,9nm para a medida na região de absorção do óleo e em 860nm onde a absorção é muito baixa.

5.3 - Densidade

Os valores de densidade em função da temperatura estão representados na figura 5.3.

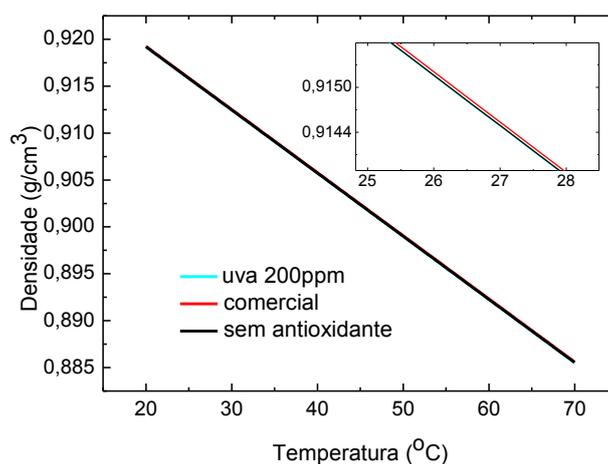


Figura 5.3 - Densidade dos óleos de soja em função da temperatura.

As medidas foram realizadas a cada 5°C , no intervalo de temperatura entre 20°C e 70°C . A precisão garantida pelo equipamento é da ordem de 10^{-5} , assim o mesmo não foi representado no gráfico, levando em conta que o valor utilizado neste trabalho, para ajuste na lente térmica, é da ordem de 10^{-2} . Estando de acordo com a literatura [56].

5.4 - Calor específico

A figura 5.4 mostra os resultados do calor de específico de todas as amostras estudadas neste trabalho.

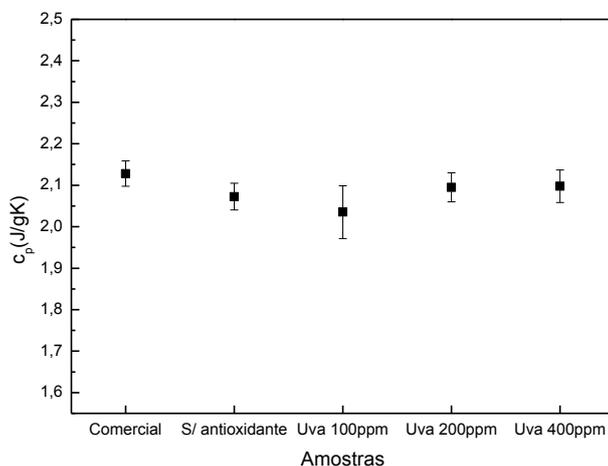


Figura 5.4 - Calor específico das amostras de óleo de soja com e sem antioxidantes.

Os dados foram obtidos de uma média de três medidas para cada amostra e o erro foi calculado pelo desvio padrão. A precisão do experimento é de $\pm 0,05 J g^{-1} K^{-1}$. Assim, nota-se que os valores de c_p não apresentaram variações significativas entre as amostras com os diferentes tipos de antioxidantes. A presença de um antioxidante ou não, talvez pela pouca quantidade do mesmo inserido no óleo, praticamente não modificou a configuração termodinâmica do sistema, fazendo com que o calor específico não apresentasse variações mensuráveis. No entanto, esta medida foi importante porque o calor específico descreve a variação da energia interna do sistema, de modo que conhecer seu valor é necessário para se interpretar os dados obtidos com a técnica de lente térmica.

5.5 - Testes de oxidação acelerada

Como mencionado anteriormente, estas medidas foram realizadas no Departamento de Agronomia da UEM e estão sendo apresentadas para efeito de comparação com as medidas de lente térmica. A figura 5.5 mostra o aumento na concentração de dienos conjugados em função do processo de fotoxidação induzido pela exposição das amostras à iluminação com lâmpadas fluorescentes de 15W. Estas medidas foram realizadas determinando-se a transmissão dos dienos em 245nm para cada período após a exposição à luz.

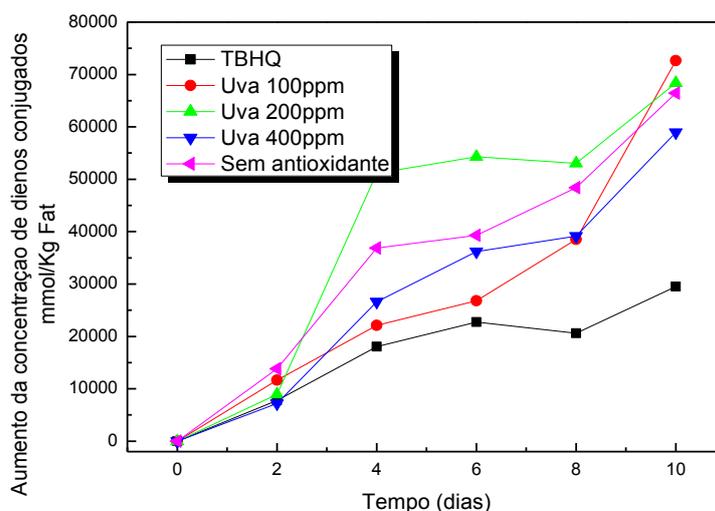


Figura 5.5 - Concentração de dienos conjugados em função do processo de fotoxidação, medida a partir da transmissão de luz em 245 nm.

A medida quantitativa dos dienos conjugados tem sido largamente utilizada para a determinação da oxidação de óleos e gorduras. A maior formação de dienos no óleo indica formação de compostos primários de oxidação lipídica. A peroxidação dos ácidos graxos insaturados acompanha a mudança da dupla ligação na formação dos hidroperóxidos conjugados. Essa estrutura conjugada absorve fortemente a luz ultravioleta no comprimento de onda entre 232 e 234nm [56].

Nota-se nos primeiros dois dias que as amostras não apresentaram grande diferença entre elas, enquanto que após o quarto dia de exposição à luz, a amostra com 200ppm do antioxidante óleo de uva mostrou um aumento significativo no número de dienos conjugados quando comparada às demais, inclusive em relação à sem antioxidante. No sexto dia de exposição à luz, a única amostra que ainda apresentava alguma eficiência antioxidativa, quando comparada à amostra com TBHQ, foi a com óleo essencial de uva na concentração de 100ppm. Após o oitavo dia, nenhuma das amostras com antioxidante natural se mostrou eficiente na proteção do óleo contra a oxidação. Mesmo apresentando certo aumento no número de dienos conjugados, a amostra com antioxidante sintético foi a que apresentou menor aumento no número de dienos conjugados.

A figura 5.6 mostra os resultados do processo de termoxidação realizado a partir da exposição das amostras à temperatura de 65°C, para diferentes intervalos de tempo. A medida da concentração de dienos também foi realizada determinando-se a transmissão da amostra em 245nm.

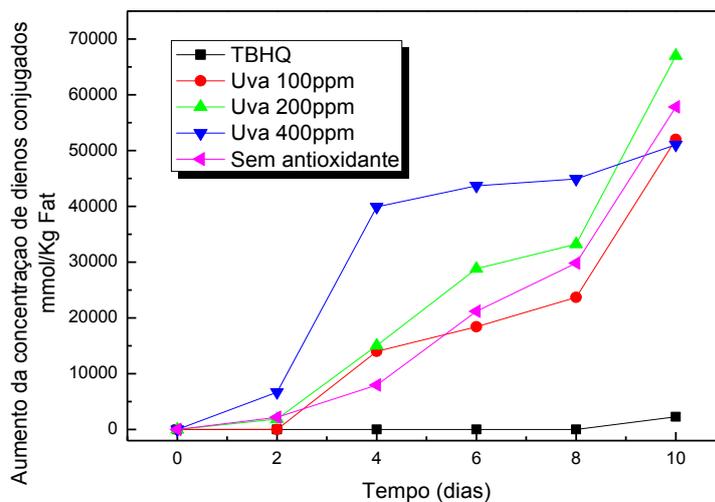


Figura 5.6 - Concentração de dienos conjugados em função do processo de termo oxidação em 65°C , medida a partir da transmissão em 245nm .

Nota-se que após dois dias com as amostras em 65°C , não houve grande aumento de dienos conjugados, com exceção ao que ocorreu para a amostra com 400ppm de óleo de uva. A partir do quarto dia houve um aumento ainda maior de dienos conjugados nesta amostra com 400ppm de óleo de uva, quando comparada às demais. As amostras com 100ppm e 200ppm de óleo de uva e a sem antioxidante apresentaram comportamentos semelhantes ao longo dos dez dias de termo oxidação. Nenhuma das amostras com antioxidante natural mostrou-se eficiente contra esse processo. A amostra de óleo com TBHQ manteve-se estável à oxidação, não apresentando aumento na quantidade de dienos ao longo dos oito primeiros dias e um pequeno aumento do oitavo para o décimo dia de termo oxidação.

Portanto, a partir destas análises e tendo como referência a amostra sem antioxidante, conclui-se que os antioxidantes naturais não foram eficientes para proteger o óleo de soja contra os processos oxidativos gerados pela luz ou pelo calor. Como observado, estas medidas demandaram aproximadamente 10 dias para serem realizadas e para a medida de transmissão de luz houve utilização de insumos químicos na preparação das amostras.

Capítulo 6

6 - Resultados e discussão para as medidas com a técnica de lente térmica

As medidas de lente térmica foram realizadas em duas etapas, uma com o comprimento de onda do feixe de excitação em 457,9nm e a outra em 860nm como dito anteriormente. A figura 6.1 mostra dois transientes obtidos na mesma amostra de óleo de soja, sem a introdução de antioxidante, um em cada comprimento de onda do feixe de excitação. Nota-se uma grande diferença entre eles, ilustrada pela inversão de tendência para o transiente obtido quando a medida foi realizada em 457,9nm. Relembrando que neste comprimento de onda a amostra apresenta banda de absorção óptica, conforme mostrado na figura 5.1.

O efeito gerado pelo laser em 457,9nm é semelhante ao que vimos estudando em nosso grupo nos últimos anos, utilizando-se para isto diversas soluções aquosas, biodiesel e óleo diesel [13,21,55]. A diminuição do sinal ao longo do período de excitação ocorre pela diminuição da concentração de centros absorvedores na região iluminada. Entre as causas deste efeito podem estar a ocorrência de reação fotoquímica e/ou de difusão de massa ambas induzidas pela absorção da energia do laser.

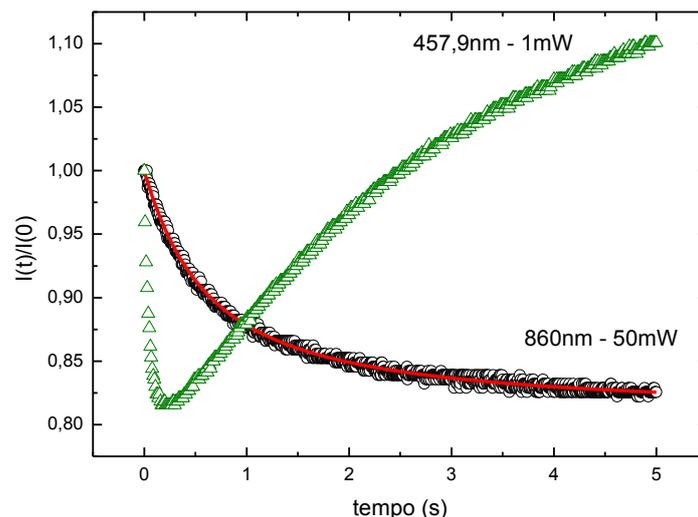


Figura 6.1 - Transientes do sinal de lente térmica para a amostra de óleo de soja sem antioxidante, com excitação em 457,9nm e em 860nm. A linha em vermelho para a medida em 860nm foi obtida do ajuste teórico realizado com a equação (4.27).

A linha contínua em vermelho na curva obtida para a medida em 860 nm representa o ajuste feito com a equação (4.27), que não contempla o efeito fotoquímico e/ou de difusão de massa. Neste caso, foi possível obter os parâmetros θ e t_c , sendo $0,230 \pm 0,005$ e $(70,2 \pm 0,9)$ ms, respectivamente. Utilizando a equação $D_{th} = \omega_{0e}^2 / 4t_c$, encontra-se a difusividade térmica da amostra, $D_{th} = (1,17 \pm 0,05) \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{s}$. Os valores encontrados na literatura para este parâmetro variam entre $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{s}$ e $1,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{s}$ [12,21].

Com relação ao ajuste da medida em 457,9nm, não é possível utilizar a equação (4.27) porque a mesma não descreve a tendência do comportamento do transiente.

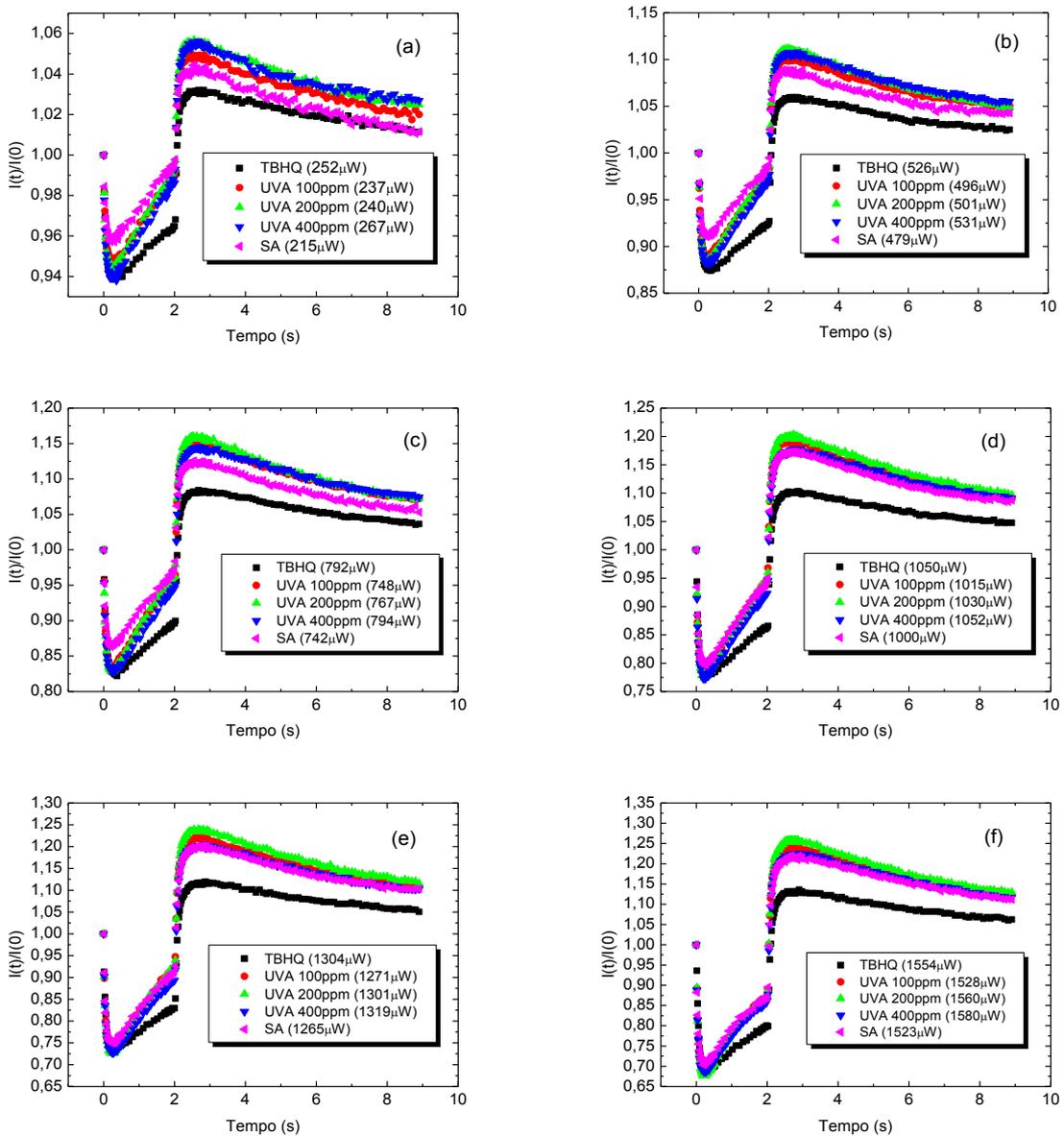


Figura 6.2 - Transientes para excitação até 2s, em função da potência do laser de excitação, de (a) até (f).

Antes de iniciarmos as tentativas de análise desta curva obtida em 457,9nm, apresentaremos os resultados das medidas realizadas variando-se diversas condições

experimentais, tais como a potência do laser de excitação, o intervalo de tempo de detecção do transiente de lente térmica, além do controle do tempo de exposição da amostra à excitação laser, conforme mostrado nas figuras 6.2 e 6.3. As medidas foram agrupadas para as potências muito próximas, porque não foi possível realizá-las para potências iguais. Isto porque houve dificuldade para se trabalhar com o laser no regime de baixa potência, uma vez que utilizamos um polarizador para realizar este controle. É importante ter o cuidado na utilização do polarizador, pois o mesmo pode alterar o perfil do laser. Para efeito de comparação, normalizamos todas as curvas a partir dos valores de $I(0)$.

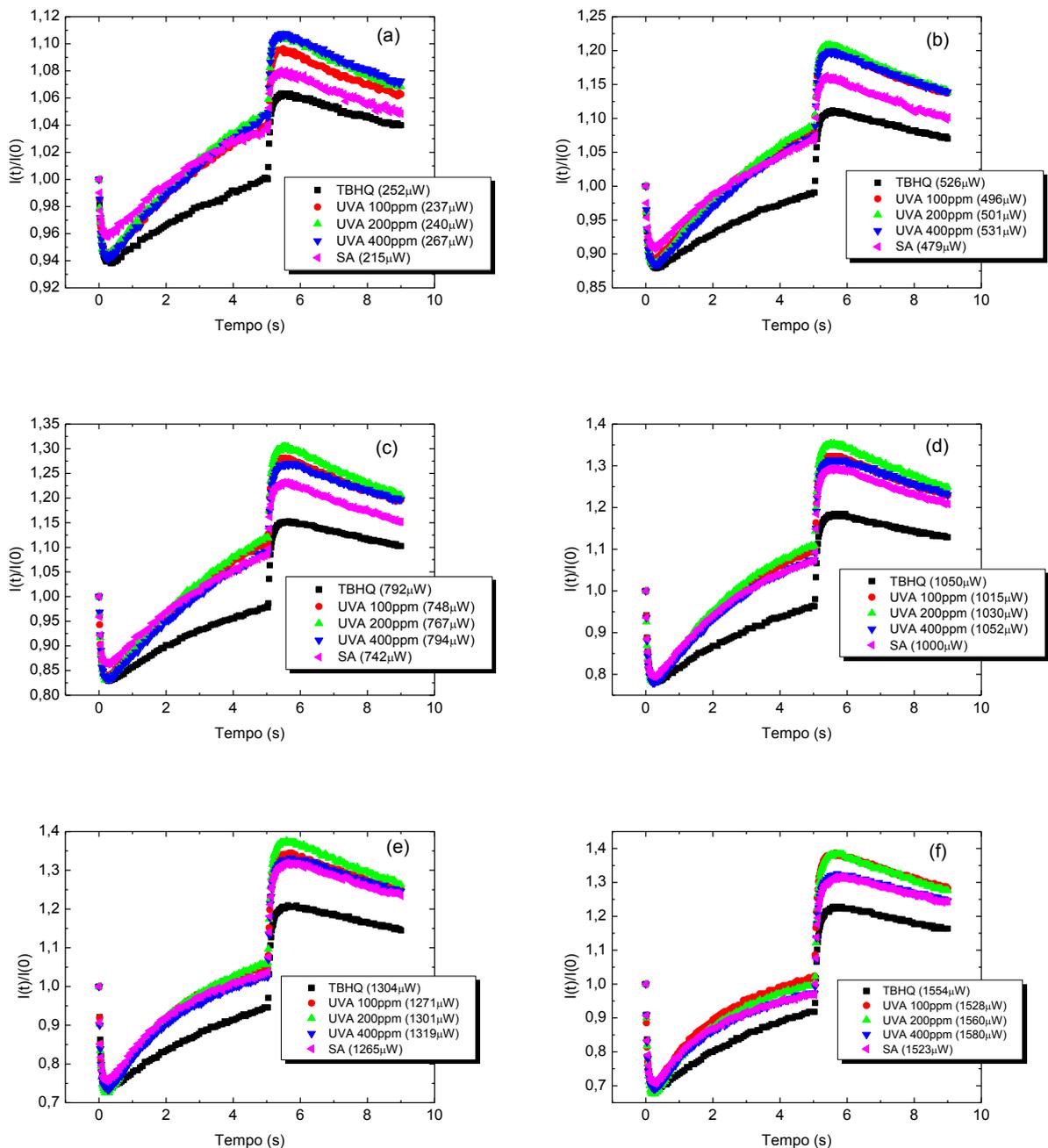


Figura 6.3 - Transientes para excitação até 5s , em função da potência do laser de excitação, de (a) até (f).

Nota-se nos transientes que as curvas não apresentam o mesmo comportamento, em especial para a amostra com o antioxidante TBHQ, tanto para as medidas em tempo curto como em tempo longo.

A partir desta inspeção visual, que sugere haver diferenças entre os transientes de cada amostra, e com a informação obtida nas medidas da concentração de dienos realizadas no Departamento de Agronomia, que foram realizadas nas mesmas amostras e também apresentaram diferenças, nossa próxima etapa foi dedicada à tentativa de analisar quantitativamente os transientes de lente térmica obtidos. Levando em consideração que os transientes apresentam comportamentos diferentes, isto provavelmente refletirá em algum parâmetro obtido teoricamente, permitindo a diferenciação entre as amostras.

Iniciamos esta etapa avaliando o transiente de lente térmica mostrado na figura 6.4 e obtido com a medida realizada na amostra com o antioxidante TBHQ. O laser de excitação incidiu sobre a amostra no intervalo entre 0 e 5s e foi bloqueado para o intervalo entre 5 e 9s. Nota-se que para o instante 5s, a intensidade do sinal retorna sua tendência e até ultrapassa o valor inicial $I(0)$. Ao se bloquear o laser de excitação em 5s, a relaxação do efeito gerado leva a um valor de $I(t)$ bem maior do que $I(0)$, para em seguida iniciar o processo de relaxação, que não foi suficientemente completado até 4s após o bloqueio do laser, uma vez que o valor inicial $I(0)$ não foi atingido.

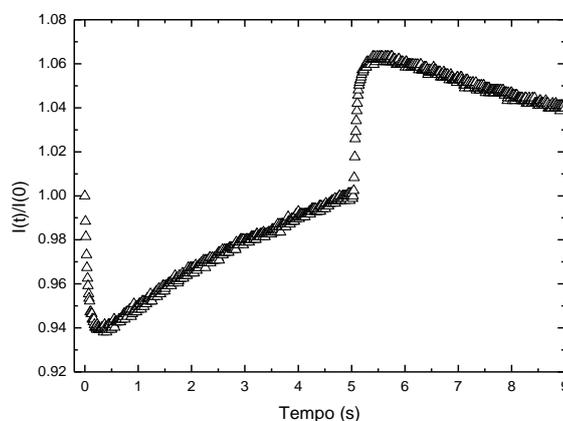


Figura 6.4 - Transiente de lente térmica normalizado, obtido na amostra de óleo de soja com TBHQ. O laser de excitação incidiu na amostra no intervalo de tempo entre 0 e 5s, e esteve bloqueado entre 5 e 9s.

Na região até 5s, a amostra estaria sendo transformada fotoquimicamente e o novo estado gerado, a partir das moléculas iniciais, apresenta absorção óptica diferente. Isto pode ser mais bem compreendido ao se considerar que este efeito não ocorreu quando a medida foi realizada com a excitação em 860nm, conforme mostrado na figura 6.1. Este comportamento também se repetiu para a amostra sem antioxidante.

O foco do estudo neste trabalho se refere à tentativa de se explicar o comportamento do sinal a partir do instante de tempo que se bloqueia o laser de excitação, no intervalo entre 5 e 9s. Ao incidir o laser na amostra, gera-se um gradiente de temperatura que é refletido no

sinal de lente térmica. Até o instante de $0,4s$, este sinal apresenta um comportamento típico de lente térmica para uma amostra com dn/dT negativo e que provavelmente em razão da reação fotoquímica induzida pelo laser que diminui a concentração dos centros absorvedores da amostra na região de incidência do feixe. Ao bloquear o laser no instante $5s$, havendo apenas relaxação térmica, o sinal deveria retornar ao valor de $I(0)$ em um intervalo de tempo muito curto, da ordem de aproximadamente $100ms$. No entanto, nota-se que isto não ocorre. A partir disto, analisando trabalhos realizados pelo grupo [51], pensou-se que o fenômeno observado pudesse ser explicado como efeito Soret ou termoforese. Por esse motivo, foram realizadas medidas de lente térmica excitando a amostra em $860nm$, ou seja, em um comprimento de onda em que o óleo de soja não absorve tanto a luz. Como foi mostrado na figura 6.1, o fenômeno observado em medidas realizadas em $457,9nm$ desaparece quando a medida é feita em $860nm$, dando indício de que o fenômeno não fosse o efeito de termoforese. É conhecido da literatura [12,58,59] que este tipo de óleo reage fotoquimicamente quando exposto a luz em comprimentos de onda do UV e na região do visível próximo ao UV. Entretanto, é importante ressaltar que este fato não descarta completamente a possibilidade de estar ocorrendo efeito Soret, mesmo com fortes indícios de que não esteja.

Uma reação fotoquímica pode gerar um conjunto novo de espécies com propriedades físicas levemente diferentes das do reagente, como por exemplo, a absorção de luz e o índice de refração. Ocorrendo esta reação durante o processo experimental de lente térmica, pode acarretar em uma diminuição na absorção de energia do feixe de excitação pela amostra, consequentemente diminuindo o gradiente de índice de refração e alterando a propagação do feixe de prova.

Desta forma, o primeiro passo foi tentar utilizar o modelo teórico apresentado no capítulo 3, levando em consideração a variação de concentração da amostra em função do tempo, $\Delta C(r,t)$. Esta solução foi proposta assumindo-se uma média espacial em cada termo da equação de concentração (4.37), ou seja, considerando-se que as partículas estariam distribuídas espacialmente da mesma forma na amostra. O modelo permitiu a descrição de medidas em amostras fotossensíveis (misturas simples) [13], fornecendo as constantes de reação fotoquímica, de difusão de massa, além das ópticas e térmicas. No entanto, ao tentar ajustar os dados dos óleos de soja com este modelo (utilizando a equação (4.54)), o resultado não foi satisfatório, como é possível ver na seguinte figura 6.5

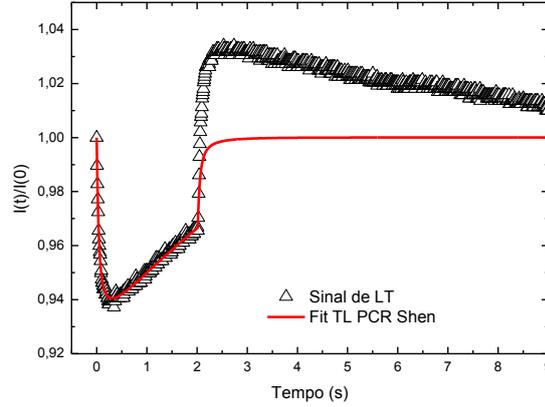


Figura 6.5 - Transiente de lente térmica normalizado e ajustado a partir da equação (4.54) (modelo PCR Shen - Photochemical Reaction).

onde a parte *on* ficou ajustada, mas ao simular a parte *off* observa-se que o modelo não representada os dados experimentais. Assim, foi necessário modificar mais uma vez o modelo, acrescentando um termo na equação (4.11) que leve em conta a variação do índice de refração em função da variação de concentração. Esse termo representa uma segunda lente que estaria sendo criada a partir da variação da concentração de espécies, em função do efeito fotoquímico. Assim, a partir do momento em que o laser é desligado, estaria ocorrendo uma reposição dessas espécies dentro do pequeno volume que sofreu efeito fotoquímico (processo que explicaria o tempo levado para o sinal de LT voltar ao $I(0)$).

Seja a equação (4.11), reescrita da seguinte forma

$$n(r,t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r,t) + \frac{dn}{dC} \Delta C(r,t). \quad (6.1)$$

A solução encontrada foi resolver as equações de difusão térmica (4.4) e a de difusão de massa (4.37) de forma numérica, em que embora não sendo possível obter uma solução analítica para o problema foi possível reduzir o número de aproximações. Então, tem-se que a equação de difusão de massa, na forma completa para os dados com o laser ligado e bloqueado é dada por

$$\frac{\partial \Delta C_R(r,t)}{\partial t} - D_m \nabla^2 \Delta C_R(r,t) = -\theta_{pcr} e^{-2r^2/a_{0e}^2} \Delta C_R(r,t) [1 - H(t - \xi)], \quad (6.2)$$

com

$$\theta_{pcr} = \frac{2P}{\pi \omega_{0e}^2} \frac{\sigma}{hc/\lambda_e}. \quad (6.3)$$

A partir das equações (4.29), (4.30) e (4.36), a equação de difusão de calor na forma completa é dada por

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta T(r,t) - D_{th} \nabla^2 \Delta T(r,t) = \theta_{th} \left[(1 - \bar{\varepsilon}) C_R(r,t) + \bar{\varepsilon} C_0 \right] e^{-2r^2/a_{0e}^2} [1 - H(t - \xi)]. \quad (6.4)$$

com

$$\theta_{th} = \frac{2P\varepsilon_R}{\pi\rho c_p \omega_{0e}^2} \quad (6.5)$$

Substitui-se, nas equações (6.2) e (6.4), os parâmetros que foram medidos e resolvem-se ambas as equações, que são acopladas uma a outra, numericamente no software *Mathematica*. Desta forma, obtêm-se os valores de $\Delta T(r,t)$ e $\Delta C_R(r,t)$. Substituindo ambos na expressão (6.1), encontra-se o comportamento do índice de refração. O próximo passo é encontrar o valor da fase, dado pela expressão (4.10),

$$\phi(r,t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} L [n(r,t) - n(0,t)]. \quad (6.6)$$

Substituindo a equação (6.1), lembrando que $\Delta T(r,0)=0$ e $\Delta C_R(r,0)=0$ (condições iniciais que especificam não haver mudanças na temperatura ou na concentração dos centros absorvedores antes da incidência do laser de excitação), a equação (6.6) é escrita como

$$\phi(r,t) = \theta' \Delta T(r,t) + \theta_c \Delta C_R(r,t), \quad (6.7)$$

com

$$\theta' = \frac{2\pi}{\lambda_p} L \frac{dn}{dT} \quad (6.8)$$

e

$$\theta_c = \frac{2\pi}{\lambda_p} L \frac{dn}{dC}. \quad (6.9)$$

Note-se que o parâmetro dn/dC aparece na expressão (6.9). Esse parâmetro não é conhecido para esses óleos. No processo de ajuste numérico, esse e outros parâmetros são obtidos a partir dos ajustes matemáticos. Isto está mais bem detalhado no apêndice 8.2. O próximo passo é encontrar o valor do campo elétrico do laser de prova no detector. Para isso tem-se a expressão (4.24), que utiliza os valores medidos para v , g , outras constantes agrupadas em B e o valor da fase encontrado em (6.6)

$$E_p(r, z_1 + z_2, t) = B \int_0^\infty \left\{ \exp[-(1+iV)g] \exp[-i\phi(r,t)] \right\} dg. \quad (6.10)$$

A partir da expressão (4.54), já determinada, o valor da intensidade é calculado

$$I(t) = \frac{\left| \int_0^\infty \left\{ \exp[-(1+iV)g] \exp[-i\phi(r,t)] \right\} dg \right|^2}{\left| \int_0^\infty \exp[-(1+iV)g] dg \right|^2}. \quad (6.11)$$

Portanto, com esta equação foi possível avaliar os transientes de lente térmica medidos utilizando-se o software *Wolfram Mathematica 9*. Desta forma, foi possível comparar alguns destes parâmetros obtidos nas diferentes amostras de óleo estudadas neste trabalho. A rotina e

o método de ajustes do software estão detalhados no apêndice 8.2. Os parâmetros θ' , θ_{th} , θ_{per} , θ_c , e D_m são obtidos dos ajustes numéricos dos dados com a equação (6.7). Relembrando, estes ajustes foram feitos para as medidas realizadas com a excitação no comprimento de onda de 457,9nm e em cinco potências diferentes.

A figura 6.6 mostra alguns exemplos dos ajustes realizados. Escolhemos para mostrar aqueles das medidas na amostra de óleo de soja com TBHQ, com excitação de 2s no intervalo entre 0 e 6s, e com 5s no intervalo entre 0 e 9s. Estes transientes mostrados aqui foram obtidos para as duas potências, maiores e menores, entre as utilizadas.

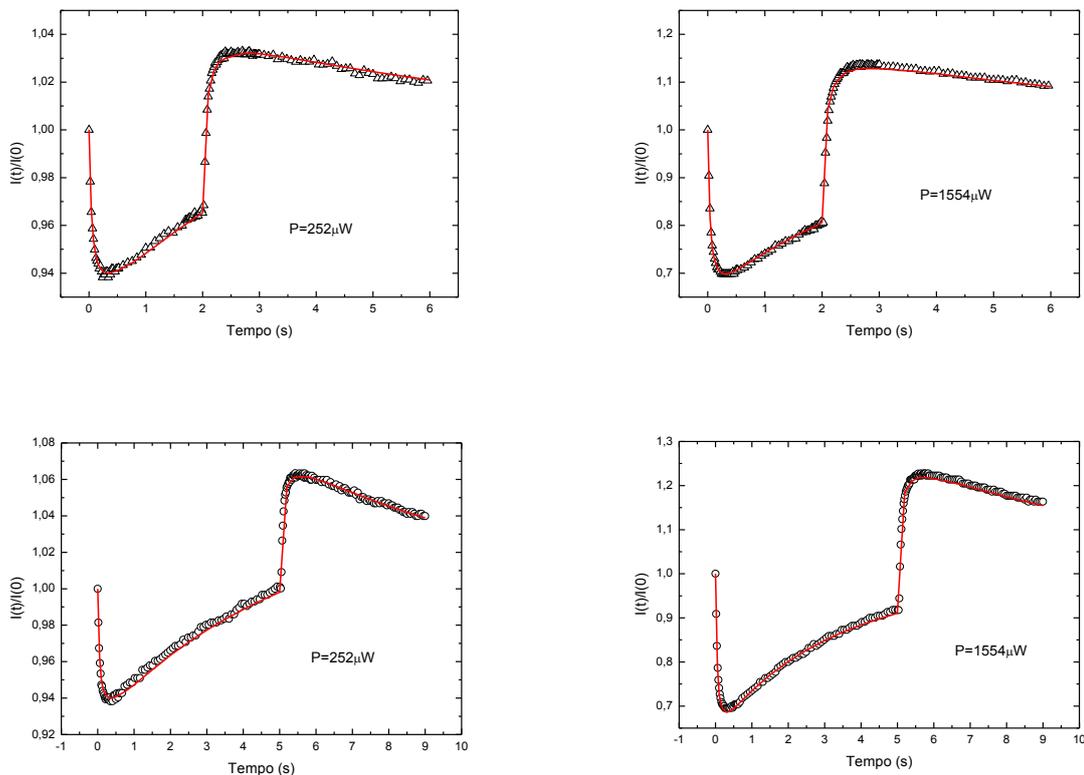


Figura 6.6 - Transientes das amostras de óleo de soja com o antioxidante TBHQ, obtidos para duas potências diferentes e com diferentes períodos de tempo de excitação. O ajuste numérico foi realizado com (6.11).

Nota-se que o ajuste teórico nos dados experimentais ficou excelente. Foram realizados ajustes em aproximadamente 60 transientes. Os resultados dos parâmetros obtidos estão mostrados nas tabelas 6.1 e 6.2, para a excitação durante 2s e nas tabelas 6.3 e 6.4 para a excitação durante 5s. Mais dados experimentais estão apresentados no apêndice 8.3.

Tabela 6.1 - Parâmetros dos óleos de soja com diferentes antioxidantes, obtidos com a excitação durante 2s.

PARÂMETROS 1 - TEMPO CURTO

Antioxidante	θ' K^{-1}	θ_{th} / P $K m^3 J^{-1} mol^{-1}$	θ_{pcr} / P J^{-1}	θ_c $m^3 mol^{-1}$
TBHQ	$-18,6 \pm 0,5$	1179 ± 19	505 ± 63	$-0,56 \pm 0,07$
Sem antioxidante	$-19,3 \pm 0,4$	1248 ± 39	1227 ± 10	$-0,57 \pm 0,03$
Uva 100ppm	-20 ± 1	1256 ± 30	1185 ± 39	$-0,65 \pm 0,08$
Uva 200ppm	$-19,2 \pm 0,3$	1343 ± 10	1208 ± 9	$-0,65 \pm 0,05$
Uva 400ppm	$-19,0 \pm 0,1$	1279 ± 12	1213 ± 3	$-0,58 \pm 0,02$

Tabela 6.2 - Parâmetros dos óleos de soja com diferentes antioxidantes, obtidos com a excitação durante 2s .

PARÂMETROS 2 - TEMPO CURTO

Antioxidante	D_m $10^{-11} m^2 s^{-1}$	$\bar{\varepsilon}$	β_R m^{-1}	σ $10^{-24} m^2$
TBHQ	73 ± 4	$0,70 \pm 0,05$	17 ± 2	$1,5 \pm 0,2$
Sem antioxidante	82 ± 1	$0,71 \pm 0,03$	18 ± 2	$3,6 \pm 0,2$
Uva 100ppm	63 ± 4	$0,65 \pm 0,06$	18 ± 2	$3,5 \pm 0,2$
Uva 200ppm	77 ± 6	$0,73 \pm 0,05$	19 ± 2	$3,5 \pm 0,2$
Uva 400ppm	71 ± 7	$0,76 \pm 0,04$	19 ± 2	$3,5 \pm 0,2$

Tabela 6.3 - Parâmetros dos óleos de soja com diferentes antioxidantes, obtidos com a excitação durante 5s .

PARÂMETROS 1 - TEMPO LONGO

Antioxidante	θ' K^{-1}	θ_{th} / P $K m^3 J^{-1} mol^{-1}$	θ_{pcr} / P J^{-1}	θ_c $m^3 mol^{-1}$
TBHQ	$-18,7 \pm 0,5$	1169 ± 20	549 ± 31	$-0,57 \pm 0,03$
Sem antioxidante	-21 ± 2	1076 ± 18	1465 ± 39	$-0,54 \pm 0,03$
Uva 100ppm	-20 ± 1	1255 ± 30	1143 ± 95	$-0,65 \pm 0,08$
Uva 200ppm	-19 ± 1	1303 ± 16	1217 ± 2	$-0,67 \pm 0,05$
Uva 400ppm	$-19,2 \pm 0,1$	1287 ± 21	1217 ± 3	$-0,58 \pm 0,04$

Tabela 6.4 - Parâmetros dos óleos de soja com diferentes tipos de antioxidantes, obtidos com a excitação durante 5s .

PARÂMETROS 2 - TEMPO LONGO

Antioxidante	D_m $10^{-11} m^2 s^{-1}$	$\bar{\varepsilon}$	β_R m^{-1}	σ $10^{-24} m^2$
TBHQ	71 ± 8	$0,68 \pm 0,05$	17 ± 2	$1,6 \pm 0,2$
Sem antioxidante	70 ± 10	$0,7 \pm 0,2$	16 ± 2	$4,3 \pm 0,2$
Uva 100ppm	62 ± 5	$0,67 \pm 0,09$	18 ± 2	$3,3 \pm 0,2$
Uva 200ppm	65 ± 6	$0,7 \pm 0,1$	19 ± 2	$3,6 \pm 0,2$
Uva 400ppm	60 ± 5	$0,71 \pm 0,07$	19 ± 2	$3,6 \pm 0,2$

Os parâmetros θ' e θ_c estão relacionados à mudança de fase gerada pela lente térmica, e estão ligados ao gradiente de temperatura e ao gradiente de concentração, respectivamente. Esses valores permaneceram praticamente constantes quando comparados entre as amostras. As pequenas diferenças estão dentro das barras de erros. Com esses parâmetros, foi possível

determinar o valor de dn/dC das amostras, que concordam com valores reportados para outros materiais [21].

A difusividade de massa, D_m , representa a facilidade com que as partículas se deslocam na amostra, descrevendo a evolução do fluxo molar devido a difusão molecular e o gradiente na concentração de espécies. O valor encontrado ficou aproximadamente constante para as diferentes amostras e está consistente com valores encontrados para materiais similares na literatura [13]. De forma similar, a absorvidade molar dos produtos permaneceu aproximadamente constante para as diferentes amostras, como mostra o parâmetro $\bar{\varepsilon}$.

Os parâmetros θ_{th} e θ_{pcr} apresentaram um comportamento linear com a potência do laser de excitação. O parâmetro θ_{th}/P não apresentou diferença significativa entre as diferentes amostras, indicando que possivelmente o principal absorvedor seja o triacilglicerol. No entanto, o parâmetro θ_{pcr}/P , relacionado ao gradiente de concentração, apresentou diferença comparando-se a amostra com TBHQ em relação às demais. Para melhor ilustrar estes resultados, estes parâmetros estão mostrados na figura 6.7.

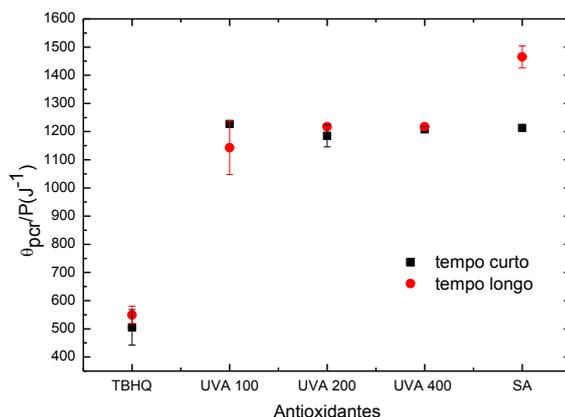


Figura 6.7 - θ_{pcr}/P das amostras, obtidos em tempo longo e em tempo curto.

θ_{pcr}/P está ligado a seção de choque químico da reação fotoquímica. Usando a equação (6.3), σ foi calculada para as amostras e os resultados estão apresentados na figura 6.8 e nas tabelas 6.2 e 6.4. Note que o valor da seção de choque de reação para o TBHQ é muito menor do que o da amostra sem antioxidante e com antioxidante de óleo de uva. Isso mostra que a eficiência de estabilidade é maior para o óleo de soja com o antioxidante sintético (TBHQ) em relação àquelas com óleo essencial de semente da uva. Este resultado é relevante porque mostra que os valores obtidos com a técnica de lente térmica podem ser utilizados para se distinguir as amostras em termos de suas fotossensibilidades.

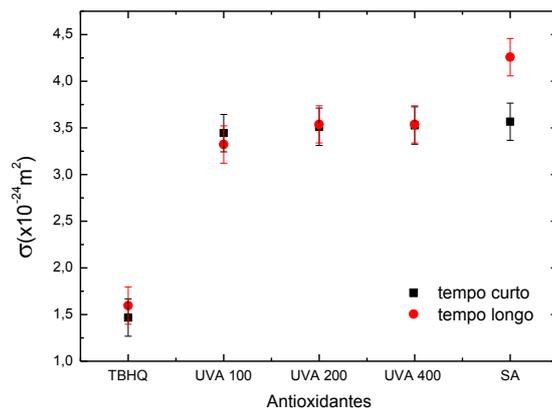


Figura 6.8 - σ das amostras, obtidos em tempo longo e tempo curto.

O resultado apresentado na figura 6.8 mostra, claramente, o efeito dos antioxidantes no óleo vegetal. A diminuição da seção de choque de reação fotoquímica na presença de diferentes tipos de antioxidante é a evidência da maior estabilidade fotoquímica. Nesse sentido, o antioxidante sintético, TBHQ, apresentou menor reação química induzida via laser quando comparado com os antioxidantes de óleo de uva. Esse resultado concorda com os obtidos por espectroscopia óptica.

Capítulo 7

7 - Conclusão

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, é possível sugerir que a técnica de lente térmica possibilita para a avaliação da fotoestabilidade de óleos vegetais. Uma vez que é um método mais rápido se comparado aos existentes para estas análises, uma maior gama de aplicações em outros óleos pode contribuir para uma validação final do método que neste caso poderia se tornar uma nova ferramenta para auxiliar no processo de certificação destes óleos.

Do ponto de vista teórico, as alterações no modelo da técnica sem considerar aproximações de valor médio nos termos de difusão de massa e conseqüentemente nos de fotoreação, pode trazer possibilidades de estudo em outros sistemas fotossensíveis, os quais são de grande importância em várias áreas da ciência com a de alimentos e a de medicamentos.

Os resultados obtidos a partir da técnica de lente térmica foram concordantes com as medidas realizadas monitorando-se a concentração de dienos conjugados no aspecto de que mostraram que o óleo de soja com antioxidante sintético (TBHQ) apresenta menor reação fotoquímica se comparado ao que ocorreu com as amostras com o outro antioxidante óleo essencial de uva, que por sua vez melhorou um pouco a fotosensibilidade da amostra se comparado ao que ocorreu com a amostra sem o antioxidante. Finalmente, os resultados deste trabalho sugerem que a técnica de lente térmica é promissora para o estudo da fotoestabilidade de óleos vegetais, e aponta para a recomendação de novos estudos visando validar o método fazendo-se comparação dos dados medidos com outras técnicas consideradas padrão pelos órgãos de controle de qualidade de alimentos.

Capítulo 8

8 - Apêndice

8.1 - Termo de fonte de geração de calor na amostra

A região onde o laser atravessa a amostra pode apresentar aquecimento local devido à fração da energia absorvida que é convertida em calor. Este aquecimento é descrito matematicamente por um fator chamado termo de fonte, que representa a variação de temperatura na amostra devido a energia que flui do centro do feixe à uma distância r do eixo óptico. Pode ser descrito da seguinte forma

$$Q(r) = \frac{q(r)}{\rho c_p}. \quad (8.1)$$

Considerando uma camada fina de espessura l infinitesimal, atravessada por um feixe de laser de forma que a absorção de calor nesta camada seja constante. A variação da intensidade de luz do laser quando ela atravessa a camada é dada por

$$\Delta I_0 = I_0 - I_1 \approx I_0 \beta l, \quad (8.2)$$

onde I_0 e I_1 são as intensidades de luz de entrada e saída respectivamente e $\beta(m^{-1})$ é o coeficiente de absorção óptica da amostra no comprimento do feixe de excitação.

A lei de Beer-Lambert estabelece que a absorbância é diretamente proporcional à concentração da solução na amostra. Em resumo, a lei explica que há uma relação exponencial entre a transmissão de luz através de uma substância e a concentração da substância, assim como também entre a transmissão e a longitude do corpo que a luz atravessa. Sendo descrita da seguinte forma

$$I_1 = I_0 \exp(-\beta l). \quad (8.3)$$

Esta lei tende a não ser válida para concentrações muito elevadas, especialmente se o material dispersa muito a luz.

Sendo l um valor muito pequeno, a expressão (8.3) pode ser aproximada por

$$I_1 \approx I_0(1 - \beta l) \quad (8.4)$$

Dessa condição vem a aproximação realizada na equação (8.2).

A quantidade de calor gerada nesta camada é dada por

$$q_0 = \frac{\Delta I_0}{l} \approx I_0 \beta. \quad (8.5)$$

Agora, considerando que a amostra seja formada por sucessivas camadas deste tipo [60]

$$q_1 = \frac{\Delta I_1}{l} = \frac{I_1 - I_2}{l} = \frac{I_1 - I_1(1 - \beta l)}{l} = I_1 \beta = I_0 \beta (1 - \beta l), \quad (8.6)$$

generalizando

$$q_n = \frac{\Delta I_n}{l} = \frac{I_n - I_{n+1}}{l} = \frac{I_n - I_n(1 - \beta l)}{l} = I_n \beta = I_0 \beta \left(1 - \beta \frac{z}{n}\right)^n. \quad (8.7)$$

Para $n \rightarrow \infty$, então $\left[1 - \beta(z/n)\right]^n = e^{-\beta z}$.

O termo de intensidade I_0 para um feixe Gaussiano é

$$I_0(r) = \frac{2P_e}{\pi\omega_{0e}^2} e^{-2r^2/\omega_{0e}^2}, \quad (8.8)$$

sendo que P_e é a potência do laser de excitação e ω_{0e} é o raio do feixe de excitação. Portanto

$$q(r) = \frac{2P_e}{\pi\omega_{0e}^2} \varphi \beta e^{-2r^2/\omega_{0e}^2} e^{-\beta z}, \quad (8.9)$$

na qual φ é um parâmetro adimensional colocado para medir a fração de energia absorvida que não é convertida em calor. A equação (8.9) representa o termo de fonte da equação de difusão de calor cuja solução fornece a variação de temperatura local. No presente trabalho, em que as amostras são fracamente absorvedoras, ou seja, $\beta z \ll 1$, o termo de fonte fica

$$q(r) = \frac{2P_e}{\pi\omega_{0e}^2} \varphi \beta e^{-2r^2/\omega_{0e}^2}. \quad (8.10)$$

O coeficiente de absorção é dado pelo produto da concentração C e a absorvidade molar ε da amostra. Assim, a equação (8.10) pode ser reescrita da seguinte forma

$$q(r) = \frac{2P_e \varphi}{\pi\omega_{0e}^2} C \varepsilon e^{-2r^2/\omega_{0e}^2} \quad (8.11)$$

8.2 - Ajuste com o software *Mathematica*

O objetivo deste apêndice é mostrar o processo de ajuste dos transientes de lente térmica realizados neste trabalho. Lembrando que foram feitos no software *Wolfram Mathematica 9*, cuja rotina no programa foi desenvolvida pelo professor Dr. Nelson G. C. Astrath. O primeiro passo consiste em definir alguns parâmetros experimentais.

$$a\theta_{pcr}[P_, \sigma_, h_, c_, \lambda e_, \omega_] := \frac{2 P}{\pi \omega^2} \frac{\sigma}{h e \lambda e}$$

$$a\theta_{th}[P_, A_, \rho_, cp_, \omega_] := \frac{2 P A}{\pi \rho cp \omega^2}$$

$$a\theta[\lambda p_, L_, dndT_] := \frac{2 \pi}{\lambda p} L dndT$$

$$a\theta c[\lambda p_, L_, dndc_] := \frac{2 \pi}{\lambda p} L dndc$$

Figura 8.1 - Constantes da amostra e da configuração experimental.

Estão representados em ordem a equação (6.3), (6.5), (6.8) e (6.9), cada uma em uma linha da figura 8.1. O próximo passo é representar as equações que ajustam os transientes e dependem dos parâmetros descritos na figura 8.1. Começando pelas equações de difusão de massa e de calor.

```
Clear[acmc];
acmc[?NumberQ, ?NumberQ, ?NumberQ, ?NumberQ, ?NumberQ, ?NumberQ, ?NumberQ, ?NumberQ] :=
Module[{u, v, t, x},
First[u /. NDSolve[
{
u^{(1,0)}[t, x] - dm \left( \frac{u^{(0,1)}[t, x]}{x} + u^{(0,2)}[t, x] \right) = -\theta_{pcr} e^{-\frac{2x^2}{\omega^2}} u[t, x] (1 - HeavisideTheta[t - \xi]),
v^{(1,0)}[t, x] - dt \left( \frac{v^{(0,1)}[t, x]}{x} + v^{(0,2)}[t, x] \right) = \theta_{th} e^{-\frac{2x^2}{\omega^2}} ((1 - \epsilon) u[t, x] + \epsilon) (1 - HeavisideTheta[t - \xi]),
v[0, x] = 0, v[t, 0.005] = 0, Derivative[0, 1][v][t, 0.005] = 0,
u[0, x] = 1, u[t, 0.005] = 1, Derivative[0, 1][u][t, 0.005] = 0, {u, v}, {t, 0, tf}, {x, 1 \times 10^{-10}, 5000 \times 10^{-6}},
Method -> {"MethodOfLines", "SpatialDiscretization" -> {"TensorProductGrid", "MinPoints" -> 2000}}]]]
```

Figura 8.2 - Representação das equações de difusão de massa e de difusão térmica, para resolução de "u".

Ambas as equações de difusão, (6.2) e (6.4), estão representadas na figura 8.2, uma pela letra "u" (concentração) e a outra pela letra "v" (temperatura). A equação de difusão de massa está destacada pelo retângulo azul, enquanto a equação de difusão de calor está destacada pelo retângulo vermelho. Neste passo é resolvida a equação de difusão de massa, como é destacado pelo retângulo verde. A função *NDSolve* encontra uma solução numérica para as equações diferenciais ordinárias, para a função "u" com as variáveis independentes "t" (tempo) e "x"(espaço) em um intervalo determinado. No retângulo marrom estão definidas as condições de contorno e os intervalos de "t" e "x", repare que o C_0 da equação (6.4) foi definido como 1, por se tratar de uma constante e simplificar os cálculos. No retângulo amarelo está o método de resolução da equação, no caso, método das linhas.

Pelo fato das equações de difusão estarem diretamente relacionadas, elas foram descritas no mesmo passo. Para a equação de difusão térmica o passo foi o mesmo, diferenciando no procedimento *NDSolve*, que obviamente foi para equação "v".

```

Clear[acmt];
acmt[ $\theta_{th}$ ?NumberQ,  $\theta_{pcr}$ ?NumberQ,  $\bar{d}m$ ?NumberQ,  $dt$ ?NumberQ,  $\epsilon$ ?NumberQ,  $\omega$ ?NumberQ,  $\xi$ ?NumberQ,  $tf$ ?NumberQ] :=
(
acmt[ $\theta_{th}$ ,  $\theta_{pcr}$ ,  $\bar{d}m$ ,  $dt$ ,  $\epsilon$ ,  $\omega$ ,  $\xi$ ,  $tf$ ] =
Module[{u, v, t, x},
First[v /. NDSolve[{{u(1,0)[t, x] -  $\bar{d}m$  ( $\frac{u^{(0,1)}[t, x]}{x}$  + u(0,2)[t, x]) = - $\theta_{pcr} e^{-\frac{2x^2}{\omega^2}}$  u[t, x] (1 - HeavisideTheta[t -  $\xi$ )] ,
v(1,0)[t, x] -  $dt$  ( $\frac{v^{(0,1)}[t, x]}{x}$  + v(0,2)[t, x]) =  $\theta_{th} e^{-\frac{2x^2}{\omega^2}}$  ((1 -  $\epsilon$ ) u[t, x] +  $\epsilon$ ) (1 - HeavisideTheta[t -  $\xi$ )] ,
v[0, x] = 0, v[t, 0.005] = 0, Derivative[0, 1][v][t, 0.005] = 0,
u[0, x] = 1, u[t, 0.005] = 1, Derivative[0, 1][u][t, 0.005] = 0}, {u, v}, {t, 0,  $tf$ }, {x,  $1 \times 10^{-10}$ ,  $5000 \times 10^{-6}$ },
Method -> {"MethodOfLines", "SpatialDiscretization" -> {"TensorProductGrid", "MinPoints" -> 2000}}]]])

```

Figura 8.3 - Representação das equações de difusão de massa e de difusão térmica, para a resolução de "v".

Resolvidas as equações de difusão, o próximo passo é substituir os valores na equação da fase (6.6) e assim determinar o valor do campo elétrico utilizando-se a equação (6.10), representada na rotina por *acmu*. A equação da fase neste passo da rotina está inserida em (6.10).

```

Clear[acmu];
acmu[t?NumberQ,  $\theta_{th}$ ?NumberQ,  $\theta_{pcr}$ ?NumberQ,  $\theta_{eta}$ ?NumberQ,  $\theta_{etac}$ ?NumberQ,
 $\omega_1$ ?NumberQ, V?NumberQ,  $\bar{d}m$ ?NumberQ,  $dt$ ?NumberQ,  $\epsilon$ ?NumberQ,  $\omega$ ?NumberQ,  $\xi$ ?NumberQ,  $tf$ ?NumberQ] :=
(
acmu[t,  $\theta_{th}$ ,  $\theta_{pcr}$ ,  $\theta_{eta}$ ,  $\theta_{etac}$ ,  $\omega_1$ , V,  $\bar{d}m$ ,  $dt$ ,  $\epsilon$ ,  $\omega$ ,  $\xi$ ,  $tf$ ] =
Module[{x}, NIntegrate[Exp[-(1 + i V)  $\frac{x^2}{\omega_1^2}$  - i ( $\theta_{eta}$  acmt[ $\theta_{th}$ ,  $\theta_{pcr}$ ,  $\bar{d}m$ ,  $dt$ ,  $\epsilon$ ,  $\omega$ ,  $\xi$ ,  $tf$ ][t, x] +
 $\theta_{etac}$  acmc[ $\theta_{th}$ ,  $\theta_{pcr}$ ,  $\bar{d}m$ ,  $dt$ ,  $\epsilon$ ,  $\omega$ ,  $\xi$ ,  $tf$ ][t, x])]  $\frac{2x}{\omega_1}$ , {x, 0,  $3000 \times 10^{-6}$ }, AccuracyGoal -> 10]]])

```

Figura 8.4 - Representação das equações do campo elétrico com os termos de mudança de fase.

A função destacada na figura 8.4, *NIntegrate*, calcula a aproximação numérica de uma integral definida, no caso, foi de 0 até 3000×10^{-6} m. A função *AccuracyGoal* é para determinar quantos dígitos de precisão se deseja para o resultado final. O último passo é substituir o valor de *acmu* na função *acmi*, que representa a intensidade do campo no fotodiodo e é definida pela equação (6.11).

```

Clear[acmi];
acmi[t?NumberQ,  $\theta_{th}$ ?NumberQ,  $\theta_{pcr}$ ?NumberQ,  $\theta_{eta}$ ?NumberQ,  $\theta_{etac}$ ?NumberQ,
 $\omega_1$ ?NumberQ, V?NumberQ,  $\bar{d}m$ ?NumberQ,  $dt$ ?NumberQ,  $\epsilon$ ?NumberQ,  $\omega$ ?NumberQ,  $\xi$ ?NumberQ,  $tf$ ?NumberQ] :=
(
acmi[t,  $\theta_{th}$ ,  $\theta_{pcr}$ ,  $\theta_{eta}$ ,  $\theta_{etac}$ ,  $\omega_1$ , V,  $\bar{d}m$ ,  $dt$ ,  $\epsilon$ ,  $\omega$ ,  $\xi$ ,  $tf$ ] =
(
Abs[acmu[t,  $\theta_{th}$ ,  $\theta_{pcr}$ ,  $\theta_{eta}$ ,  $\theta_{etac}$ ,  $\omega_1$ , V,  $\bar{d}m$ ,  $dt$ ,  $\epsilon$ ,  $\omega$ ,  $\xi$ ,  $tf$ ]]2 )
Abs[acmu[0,  $\theta_{th}$ ,  $\theta_{pcr}$ ,  $\theta_{eta}$ ,  $\theta_{etac}$ ,  $\omega_1$ , V,  $\bar{d}m$ ,  $dt$ ,  $\epsilon$ ,  $\omega$ ,  $\xi$ ,  $tf$ ]]2 )
)

```

Figura 8.5 - Intensidade do campo elétrico no detector.

Descritas as funções, são importados os transientes para o software para serem ajustados um a um. Os transientes de lente térmica passaram por um processo de normalização por $I(0)$ e por um processo de interpolação dos dados, para que fosse reduzida a quantidade de pontos, sem prejudicar o resultado final, tornando o tempo de ajuste menor. Boa parte dos parâmetros necessários para ajustar os transientes são propriedades das amostras e são conhecidas por medidas realizadas com outras técnicas, como dn/dT . Outros

são da configuração experimental da lente térmica e também são conhecidos. O restante dos parâmetros é encontrado a partir da simulação numérica, com a utilização de um valor inicial. Esse passo é expressado da seguinte forma no software.

```
param = { $\omega_1 \rightarrow 366 \times 10^{-6}$ , V  $\rightarrow 6.5$ , dt  $\rightarrow 1.2422 \times 10^{-7}$ ,  $\omega \rightarrow 68 \times 10^{-6}$ ,  $\xi \rightarrow 2$ ,
theta  $\rightarrow -18.9$ ,  $\theta_{th} \rightarrow 0.315$ ,  $\theta_{pcr} \rightarrow 0.29$ , thetac  $\rightarrow -0.56$ , dm  $\rightarrow 8.3 \times 10^{-10}$ ,  $\epsilon \rightarrow 0.7$ , tf  $\rightarrow 6$ };

datasimu = Join[
Quiet[Table[{t, acmi[t,  $\theta_{th}$ ,  $\theta_{pcr}$ , theta, thetac,  $\omega_1$ , V, dm, dt,  $\epsilon$ ,  $\omega$ ,  $\xi$ , tf] /. Join[param]}, {t, 0, 0.29, 0.06}]],
Quiet[Table[{t, acmi[t,  $\theta_{th}$ ,  $\theta_{pcr}$ , theta, thetac,  $\omega_1$ , V, dm, dt,  $\epsilon$ ,  $\omega$ ,  $\xi$ , tf] /. Join[param]}, {t, 0.30, .5, 0.1}]],
Quiet[Table[{t, acmi[t,  $\theta_{th}$ ,  $\theta_{pcr}$ , theta, thetac,  $\omega_1$ , V, dm, dt,  $\epsilon$ ,  $\omega$ ,  $\xi$ , tf] /. Join[param]}, {t, 0.52, 1, 0.15}]],
Quiet[Table[{t, acmi[t,  $\theta_{th}$ ,  $\theta_{pcr}$ , theta, thetac,  $\omega_1$ , V, dm, dt,  $\epsilon$ ,  $\omega$ ,  $\xi$ , tf] /. Join[param]}, {t, 1.1, 2, .5}]],
Quiet[Table[{t, acmi[t,  $\theta_{th}$ ,  $\theta_{pcr}$ , theta, thetac,  $\omega_1$ , V, dm, dt,  $\epsilon$ ,  $\omega$ ,  $\xi$ , tf] /. Join[param]}, {t, 2.001, 2.5, 0.1}]],
Quiet[Table[{t, acmi[t,  $\theta_{th}$ ,  $\theta_{pcr}$ , theta, thetac,  $\omega_1$ , V, dm, dt,  $\epsilon$ ,  $\omega$ ,  $\xi$ , tf] /. Join[param]}, {t, 2.6, 3., 0.2}]],
Quiet[Table[{t, acmi[t,  $\theta_{th}$ ,  $\theta_{pcr}$ , theta, thetac,  $\omega_1$ , V, dm, dt,  $\epsilon$ ,  $\omega$ ,  $\xi$ , tf] /. Join[param]}, {t, 3, 6, .5}]]];

Show[ListPlot[datatofit, PlotRange  $\rightarrow$  All, PlotStyle  $\rightarrow$  Directive[PointSize[Large], Black]],
ListPlot[datasimu, PlotRange  $\rightarrow$  All, PlotStyle  $\rightarrow$  Directive[PointSize[Large], Blue]]]
```

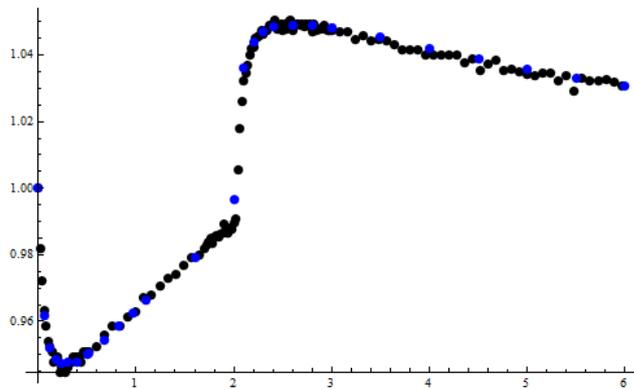


Figura 8.6 - Processo para gerar possíveis pontos de ajuste dos transientes.

Na primeira são "testados" os valores que possivelmente ajustam o transiente. Alguns desses parâmetros (*param* na figura 8.6) são conhecidos, como ω_{1p} , V , ω_{0e} , ξ (tempo do laser ligado), tf (tempo que o laser é bloqueado), enquanto que para outros parâmetros têm-se apenas uma estimativa do seu valor, como os θ 's, o ϵ . Os valores são inseridos manualmente na linha *param*. A função *Table* gera os pontos a partir da função *acmi* e dos valores em *param*. A função *ListPlot* gera o gráfico com os pontos ajustados. Os pontos azuis, gerados, são sobrepostos aos pontos pretos do transiente experimental, com o objetivo de se verificar se o ajuste ocorreu satisfatoriamente. Esse é um processo rápido, apenas para se verificar se os valores iniciais que estão sendo utilizados para os parâmetros ajustam bem o transiente. Descoberto os valores dos parâmetros, chega-se ao passo final, o de ajustar efetivamente o transiente.

```
Clear[param];
param = { $\omega_1 \rightarrow 366 \times 10^{-6}$ , V  $\rightarrow 6.5$ , dt  $\rightarrow 1.2422 \times 10^{-7}$ ,  $\omega \rightarrow 68 \times 10^{-6}$ ,  $\xi \rightarrow 2$ , tf  $\rightarrow 6$ };

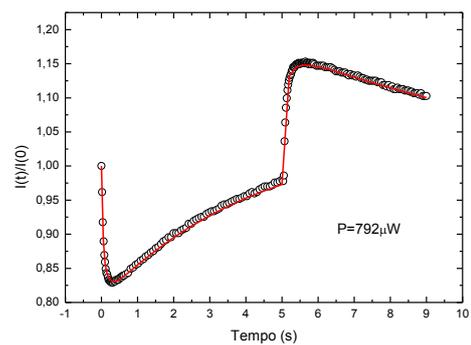
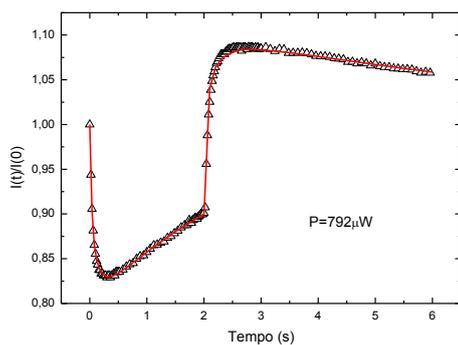
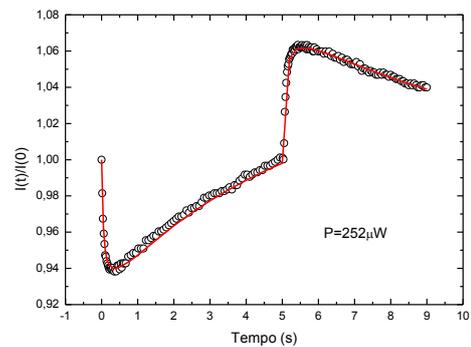
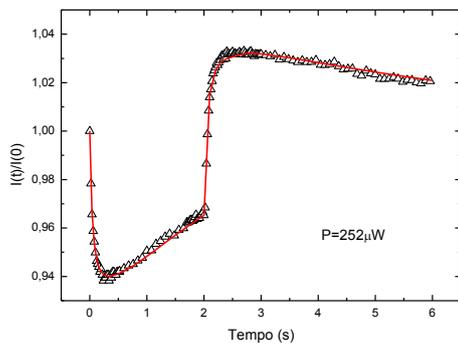
fitparam = FindFit[datatofit, acmi[t,  $\theta_{th}$ ,  $\theta_{pcr}$ , theta, thetac,  $\omega_1$ , V, dm, dt,  $\epsilon$ ,  $\omega$ ,  $\xi$ , tf] /. param,
{{theta, -18.8, -19}, { $\theta_{th}$ , 0.33, 0.34}, { $\theta_{pcr}$ , 0.23, 0.24}, {thetac, -0.47, -0.48},
{dm,  $0.8 \times 10^{-9}$ ,  $0.9 \times 10^{-9}$ }, { $\epsilon$ , 0.7, 0.72}}, t, Method  $\rightarrow$  "PrincipalAxis" // Timing
{13548.593249, {theta  $\rightarrow -19.2354$ ,  $\theta_{th} \rightarrow 0.329852$ ,  $\theta_{pcr} \rightarrow 0.229982$ , thetac  $\rightarrow -0.45983$ , dm  $\rightarrow 7.99982 \times 10^{-10}$ ,  $\epsilon \rightarrow 0.699928$ }}
```

Figura 8.7 - Passo final da rotina para ajuste do transiente.

Na primeira linha da figura 8.7 estão os parâmetros fixos, definidos como *param*. A função *FindFit* busca os melhores parâmetros que fazem a expressão (no caso *acmi*) fornecer o melhor ajuste dos dados (*datatofit*). A partir dos parâmetros descobertos usando o método descrito pela figura 8.7, coloca-se dois valores para cada um dos $\theta's$, D_m e $\bar{\varepsilon}$. O software procura o melhor ajuste a partir desses valores, seguindo o método do eixo principal (Principal Axis Method), que pode ser encontrado detalhadamente no tutorial do próprio programa. Quanto mais próximo do valor exato for o "número teste", mais rápido é processo, em nosso caso, cerca de 3 a 4 horas por transiente.

8.3 - Dados experimentais de lente térmica do óleo de soja ajustados

Neste apêndice serão mostrados mais dados dos óleos de soja obtidos a partir da técnica de lente térmica, ajustados a partir da equação (6.11) de forma numérica como foi descrito anteriormente



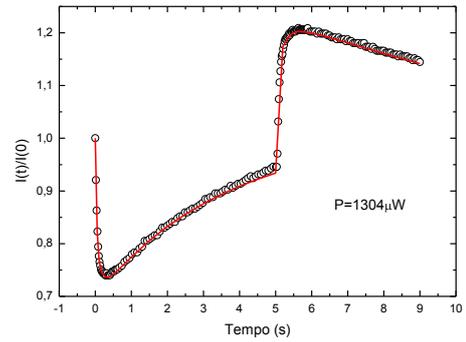
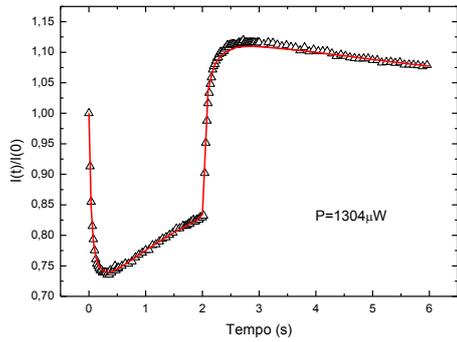
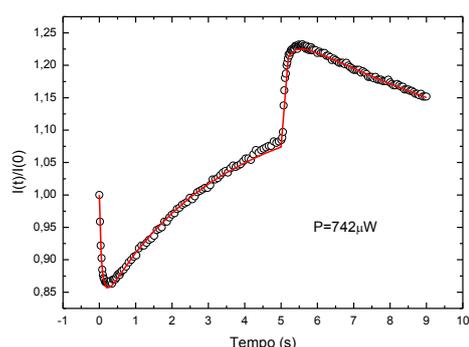
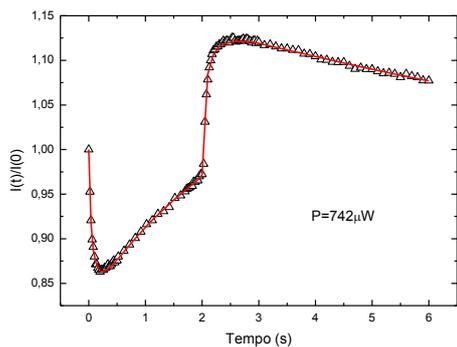
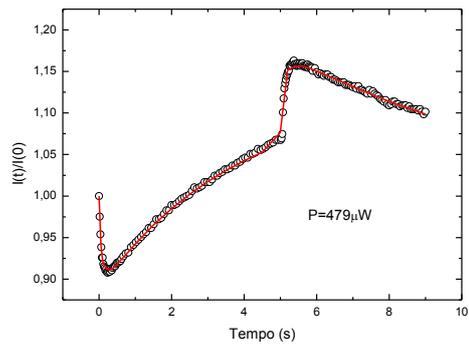
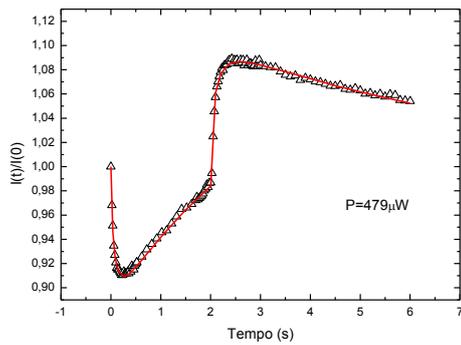


Figura 8.8 - Transientes das amostras de óleo de soja com o antioxidante TBHQ, obtidos para duas potências diferentes e com diferentes períodos de tempo de excitação. O ajuste numérico foi realizado com (6.11).



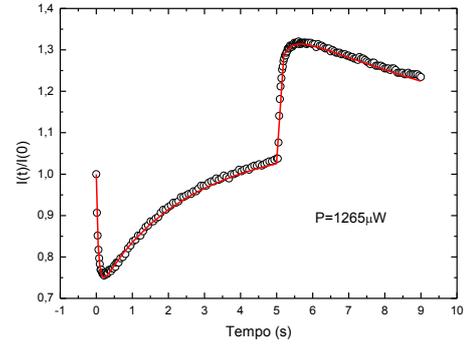
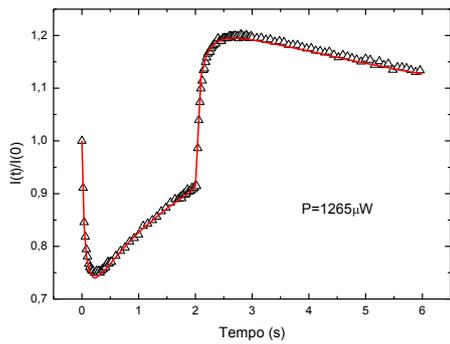
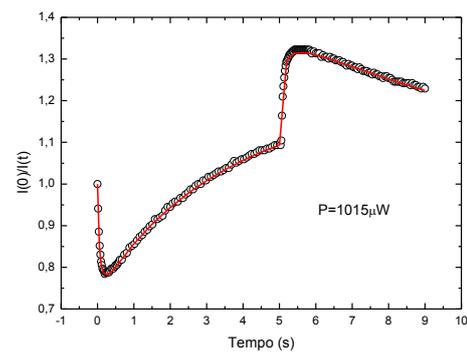
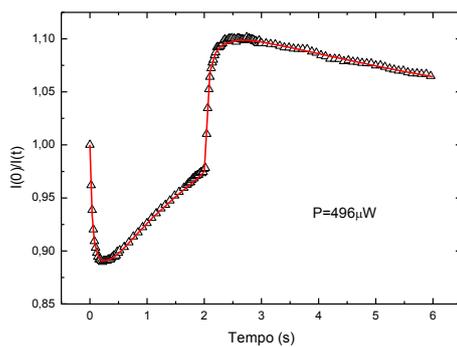
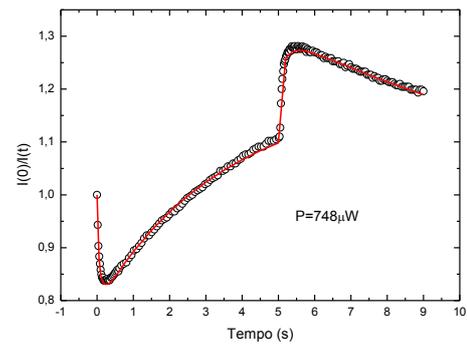
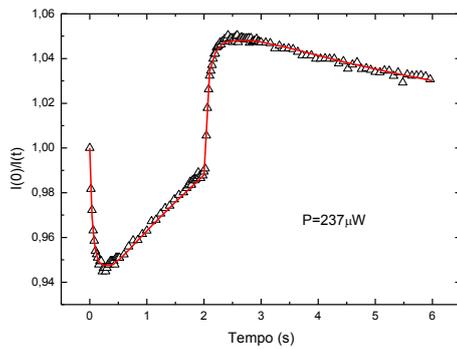


Figura 8.9 - Transientes das amostras de óleo de soja sem o antioxidante TBHQ, obtidos para duas potências diferentes e com diferentes períodos de tempo de excitação. O ajuste numérico foi realizado com (6.11).



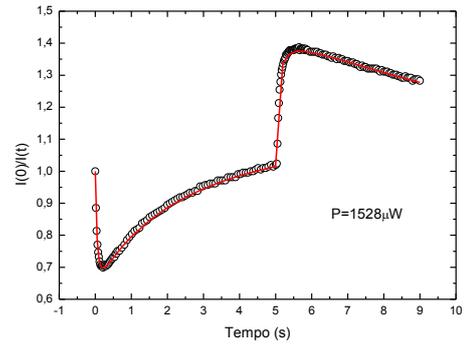
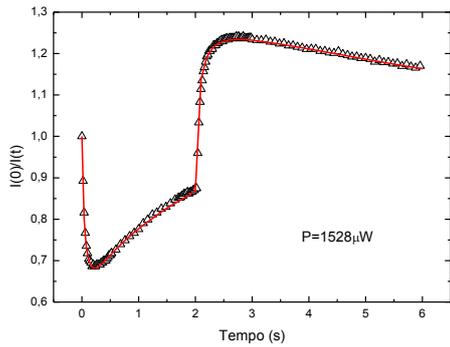
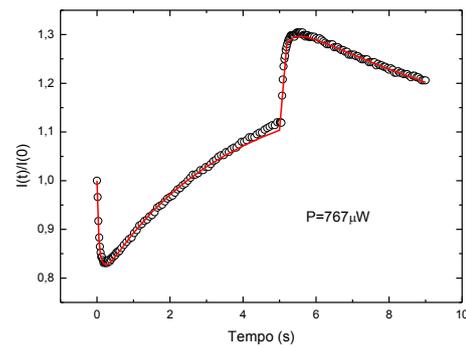
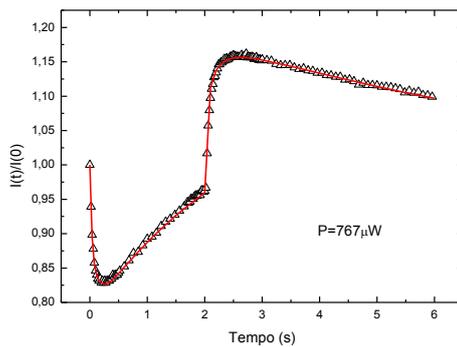
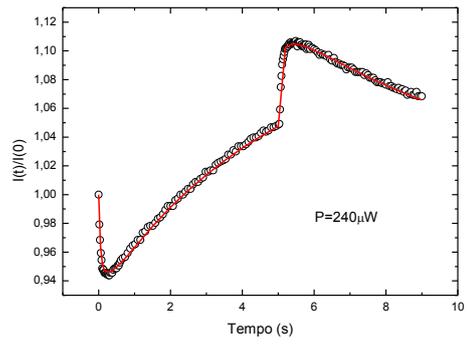
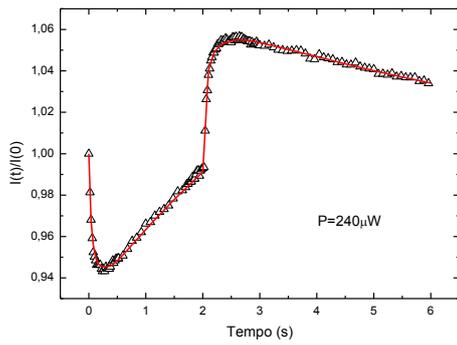


Figura 8.10 - Transientes das amostras de óleo de soja com o antioxidante de óleo essencial da semente da uva na concentração de 100ppm, obtidos para duas potências diferentes e com diferentes períodos de tempo de excitação. O ajuste numérico foi realizado com (6.11).



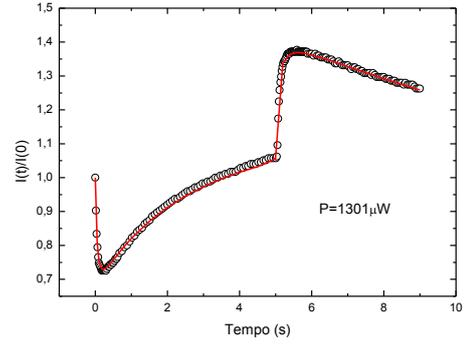
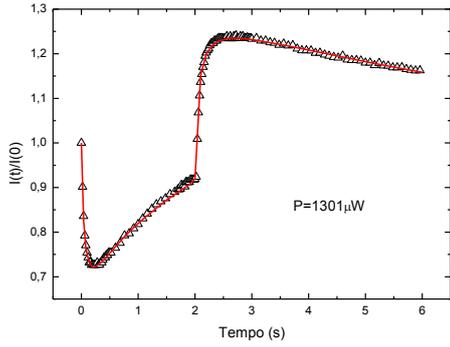
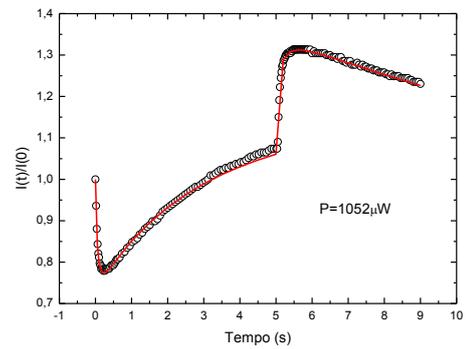
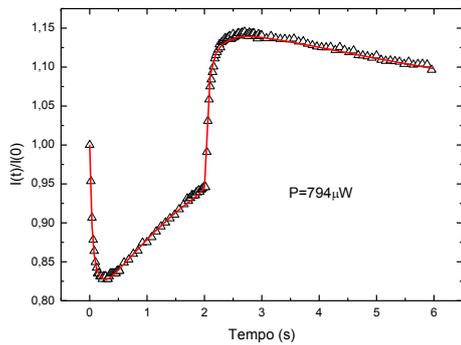
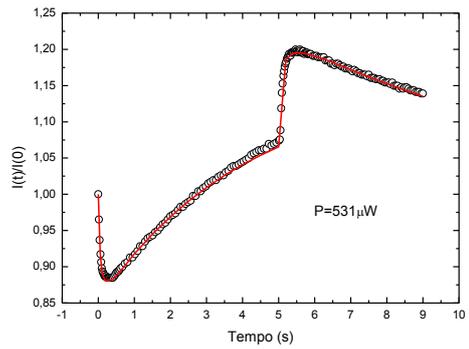
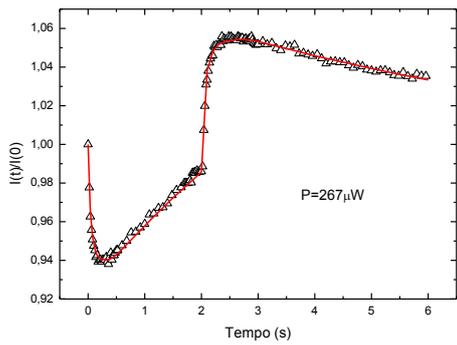


Figura 8.10 - Transientes das amostras de óleo de soja com o antioxidante de óleo essencial da semente da uva na concentração de 200ppm, obtidos para duas potências diferentes e com diferentes períodos de tempo de excitação. O ajuste numérico foi realizado com (6.11).



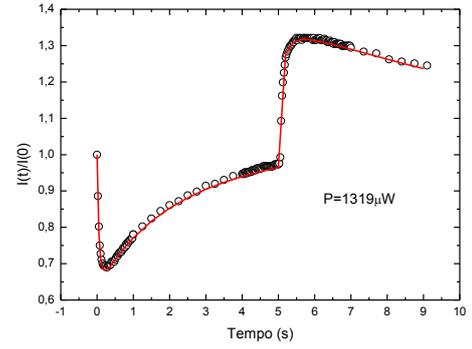
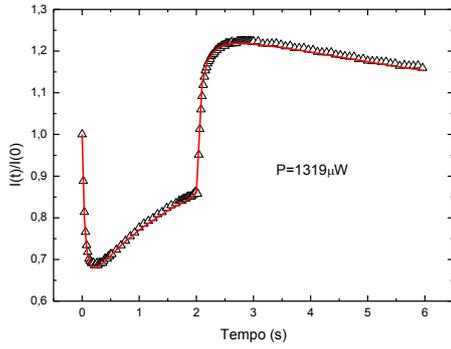


Figura 8.10 - Transientes das amostras de óleo de soja com o antioxidante de óleo essencial da semente da uva na concentração de 400ppm, obtidos para duas potências diferentes e com diferentes períodos de tempo de excitação. O ajuste numérico foi realizado com (6.11).

Referências

1. E. E. Atencia, Fotoxidação de óleos de soja e de milho acondicionados em embalagens plásticas, Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Brasil, 1995.
2. J. Ayuso, M.R. haro, D. Escolar, Simulation of the visible spectra for edible virgin olive oils: Potencial uses, *Appl. Spectrosc.* **58**, 474, (2004)
3. A. Lante, T. Nardi, F. Zocca, Evaluation of Red Chicory Extract as a Natural Antioxidant by Pure Lipid Oxidation and Yast Oxidative Stress Response as Model Systems, *J. Agric. Food. Chem.* **59**, 5318 (2011).
4. M. C. Ribeiro, V. B. de Barros, V. Eduardo, T. R. Riul, Influence of the extraction method and storage time on the physicochemical properties and carotenoid levels of pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) oil, *Ciencia e Tecnologia de Alimentos*, **32**, 386 (2012)
5. S. E. Bialkowski, *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical analysis*, John Wiley, New York, (1996)
6. D. P. Almond, P. M. Patel, *Photothermal Science and Techniques*, Chapman & Hall, London (1996).
7. L. A. Skvortsov, Laser photothermal spectroscopy of light-induced absorption, *Quant. Electron.* **43**, (2013).
8. J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto and J. R. Whinnery. Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples. *J. Appl. Phys.* **38**, 3 (1965).
9. J.R.D. Pereira, A. M.Mansanares, A. J. Palanagana, Temperature dependence of the refractive index near the reentrant-isotropic-calamitic-nematic phase transition, *Phys. Rev. E.* **64**, (2001).
10. J. R. Silva, L. H. C. Andrade, S. M. Lima, Laser-induced lensing effects in solid-state optical refrigerators, *Appl. Phys. Lett.* **102**, (2013).
11. C. D. Tran, M. Franko, Dual-Wavelength Thermal-Lens Spectrometry As a Sensitive and Selective Method For trace Gas-Analysis, *Phys. Rev. E.* **22**, (1989).
12. T.A.S. Albuquerque, P. R. B. Pedreira, A. N. Medina, J. R. D. Pereira, A. C. Bento, M. L. Baesso, Time resolved thermal lens in edible oils. *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 694 (2003).
13. L. S. Herculano, L.C. Malacarne, V.S. Zanuto, G.V.B. Lukasiewicz, O.A. Capeloto, N.G.C. Astrath, Investigation of the photobleaching process of eosin Y in aqueous solution by thermal lens spectroscopy. *J. Phy. Chem.* **117**, 1932, (2013).
14. L. S. Herculano, L.C. Malacarne, N.G.C. Astrath, Laser-Induced Chemical Reaction Characterization in Photosensitive Aqueous Solutions, *J. Phy. Chem. B.* **115**, 9417 (2011).

15. J. L. Jomenez-Perez, A. Cruz-Orea, P. L. Mejia, Monitoring the Thermal Parameters of Different Edible Oils by Using Thermal Lens Spectrometry, *Int. J. Thermophys.* **30**, 1396, (2009).
16. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Soja. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/soja>. Acesso em: 12/05/2013.
17. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Estudo de prospecção de mercado: Safra 2012/2013. Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/12_09_11_16_41_03_prospeccao_12_13.pdf. Acesso em: 12/05/2013.
18. J. McMurry, Química Orgânica, 4a ed, Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., (1997).
19. M. L. Gallagher, Os nutrientes e seu metabolismo. MAHAN, L. K.; ESCOTT-STUMP, S. Krause, Alimentos, Nutrição e Dietoterapia. Rio de Janeiro: Elsevier, **39** (2010).
20. J.R.G. Junior, Gordura trans e gordura saturada. Disponível em: <http://www.sinomar.com.br/portal/conteudo.asp?codigo=4671&page=58>. Acesso em: 13/05/2013.
21. R. G. Oliveira, Aplicação de parâmetros termo-ópticos para o monitoramento da degradação de óleos vegetais. Tese (Doutorado em Física) - Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, Brasil (2009).
22. J. L. Sebédio, A. Bonpunt, A. Grandgirard et al., Deep fat frying of frozen prefried french fries: Influence of the amount of linoleic acid in the frying medium. *J. Agric. Food. Chem.* **38**, 1862, (1990).
23. M. S. Corsini, N. Jorge, Alterações oxidativas em óleos de algodão, girassol e palma utilizados em frituras de mandioca palito congelada. *Alim. Nutri.* **17**, 25 (2006).
24. D. Mozaffarian, A. Aro, W. C. Willet, Health effects of trans-fatty acids: experimental and observational evidence. *Eur. j. clin. nutr.* Boston, MA, USA, **63**, 5 (2009).
25. N. M. de Roos, M. L. Bots, M.B. Katana, Replacement of dietary saturated fatty acids by trans fatty acids lowers serum HDL cholesterol and impairs endothelial function in healthy men and women. *Arterioscler Thromb Vasc Biol*, Dallas, TX, USA, **21**, 1233 (2001).
26. E. Emken, Metabolism of trans and cis fatty acid positional isomers compared to nonisomeric fatty acids. In: *Trans Fats in Foods*. List, G. R.; Kritchevsky, D.; Ratnayake, W. M. N. (Eds.), 59, AOCS Press. Urbana, IL, USA (2007).
27. V. C. Ramalho, N. Jorge, Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. *Quim. Nova*, São José do Rio Preto - SP, Brasil, **29**, 755 (2005).
28. D. B. Min, J.M. Boff, Lipid oxidation in edible oil. In: *Food Lipids, Chemistry, Nutrition and Biotechnology* (AKON, C. C. and MIN, D. B., eds.) New York, 335.
29. R. Amarowicz, R. B. Pegg, P. Rahimi-Moghaddam, B. Barl, J. A. Weil, Free radical scavenging capacity and antioxidant activity of selected plant species from the Canadian prairies. *Food Chem.* **84**, 551 (2004).

30. A. A. Botterweck, H. Verhagen, R. A. Goldbohm, J. Kleinjans, Intake of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene and stomach cancer risk: results from analyses in the Netherlands Cohort Study. *Food Chem. Toxicol.* **38**, 599 (2000).
31. T. Okubo, Y. Yokoyama, K. Kano, I. Kano, Cell death induced by the phenolic antioxidant tert-butylhydroquinone and its metabolite *tert*-butylquinone in human monocytic leukemia U937 cells. *Food Chem. Toxicol.* **41**, 679 (2003).
32. BRASIL. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução CNS/MS n.º 04, de 24 de novembro de 1988. Website: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Alimentos/Assuntos+de+Interesse/Legislação/Aditivos+Alimentares+e+Coadjuvantes+de+Tecnologia>. Acesso em: 02/10/2013.
33. G. J. van Esch, Toxicology of tert-butylhydroquinone (TBHQ), *Food Chem. Toxicol.* **24**, 1063 (1986).
34. A. Steimacher, Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com Nd³⁺. 135 f. Tese (Doutorado em Física) - Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR (2008).
35. A. Steimacher, Determinação de propriedade termo-ópticas de vidros e cristais utilizados como meio ativo para laser de estado sólido utilizando técnicas de interferometria óptica. 100 f. Tese (Mestrado em Física) - Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR (2004).
36. O. A. Sakai, Aplicação de interferometria óptica no estudo de anisotropia de sistemas uniaxiais em função da temperatura. 107 f. Tese (Mestrado em Física) - Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR (2004).
37. A. Steimacher, A. N. Medina, A. C. Bento, J. H. Rohling, M. L. Baesso, V. C. S. Reynoso, S. M. Lima, M. N. Petrovich, D. W. Hewak, The temperature coefficient of the optical path length as a function of temperature in different optical glasses, *J. Non-Cryst. Solids.* **348**, 108 (2004).
38. K. C. Silva, O. A. Sakai, S. Steimacher, F. Pedrochi, M. L. Baesso, A. C. Bento, A. N. Medina, S. M. Lima, R. C. Oliveira, J. C. S. Moraes, K. Yukimito, E. B. Araujo, M. N. Petrovich, D. W. Hewak, Temperature and wavelength dependence of the thermal-optical properties of tellurite and chalcogenide glasses. *J. Appl. Phys.* **102** (2007).
39. M. Sandrini, Síntese e caracterização de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com európio, com concentração de sílica entre 7 e 30%. Tese (Mestrado em Física) - Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, Brasil. 2012.
40. J. C. Evans, D. R. Kodali, P. B. Addis, Optimal Tocopherol Concentrations to Inhibit Soybean Oil Oxidation. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **79**, 47 (2002).
41. J. Shen, Roger D. Lowe and Richard D. Snook, A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry, *Chem. Phys.* **165**, 385, (1992).
42. C. Hu, J. R. Whinery. New Thermo-optical Measurement Method and a Comparison with Other Methods. *Appl. Opt.* **12**, 73, (1973).

43. J. R. Whinery. Laser Measurement of Optical Absorption. *Acc. Chem. Res.* **7**, 225 (1974).
44. S. J. Sheldon, L. V. Knight, J. M. Thorne. Laser-induced thermal lens effect a new theoretical model. *Appl. Opt.* **21**, 1663, (1982).
45. C. A. Carter and J. M. Harris, Comparison of models describing the thermal lens effect, *Appl. Opt.*, **23**, 476 (1984).
46. M. Born and E. Wolf, *Principles of Optical* (Pergamon, New York, 459 (1965).
47. S. Wu, N. J. Dovichi. Fresnel diffraction theory for steady.state thermal lens measurements in thin film. *J. Appl. Phys.* **67**, 1170 (1990).
48. H. L. Fang and R. L. Swofford "The Thermal Lens in Absorption Spectroscopy," in *Ultrasensitive Laser Spectroscopy*, D. S. Kliger, Ed. (Academic, New York, 1983).
49. P. R. B. Pedreira, Desenvolvimento de um protótipo de lente térmica resolvida no tempo para estudos de líquidos em condições transitórias em tempo real. Tese (Doutorado em Física) - Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, Brasil. (2005).
50. N. G. C. Astrath, et al, Thermal-lens study of photochemical reaction kinetics. *Opt. Lett.* **34**, 22, (2009).
51. N. G. C. Astrath, et al, Soret effect and photochemical reaction in liquids with laser-induced local heating. *Opt. Express.* **19**, 4047, (2011).
52. L. S. Herculano, Espectroscopia de lente térmica para a investigação da reação fotoquímica do composto ferrosotripiridina em meio aquoso. Tese (Mestrado em Física) - Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR. (2011).
53. G. G. G. Costa, Espectroscopia de lente térmica: Teoria Aplicações. 2005. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, Brasil (2005).
54. P. R. B. Pedreira, et al, Observation of laser induced photochemical reaction of CR(VI) species in water during thermal lens measurements. *Chem. Phys. Lett.* **396**, 221 (2004).
55. N.G.C. Astrath, F. B. G. Astrath, J. Shen, J. Zhou, K.H. Michaelian, C. Fairbridge, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, A.N. Medina, M. L. Baesso, Thermal-Lens study of photochemical reaction kinetics. *Opt. Lett.* **34**, 3460 (2009).
56. J. N. Coupland, D.J. McClements, Physical properties of liquid edible oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **74**, 1559, (1997).
57. D. M. M. Luzia, N. Jorge, Atividade antioxidante do extrato de sementes de limão (*Citrus limon*) adicionado ao óleo de soja em teste de estocagem acelerada. *Quím. Nova*, São José do Rio Preto-SP, Brasil, **32**, 946, (2009).
58. T. L. Mounts, K. Warner, G. R. List, W. E. Neff, R. F. Wilson, Low-Linolenic Acid SoybeanOils--Alternatives to Frying Oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **71**, 495 (1994).
59. C. J. Broadbent, O. A. Pike, Oil Stability Index Correlated with Sensory Determination of Oxidative Stability in Canola Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **80**, 59 (2003).

60. M. P. Belaçon, Análise das técnicas de espelho térmico e de lente térmica para estudo de materiais semitransparentes e opacos. Tese (Mestrado em Física) - Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, Brasil (2009).