



Universidade Federal do Pará
Instituto de Ciências Exatas e Naturais
Programa de Pós-Graduação em Física

Alex Junior de Freitas Cabral

**Caracterização térmica de compostos orgânicos usando a
técnica de lente térmica**

Belém/PA

Fevereiro, 2010

Alex Junior de Freitas Cabral

**Caracterização térmica de compostos orgânicos usando a
técnica de lente térmica**

**Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal do Pará, para
obtenção do Título de Mestre em Física,
sob a orientação do Prof. Dr. Petrus A.
de Alcantara Jr.**

Belém/PA

Fevereiro, 2010

Alex Junior de Freitas Cabral

**Caracterização térmica de compostos orgânicos usando a
técnica de lente térmica**

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Petrus Agrippino Alcantara Junior (Orientador)

Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira (Membro Interno)

Prof. Dr. Paulo Cesar de Oliveira (Membro externo)



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Av. Augusto Corrêa, 01 – 66075-110, Belém-PA
Fone/FAX: (091) 3201-7430

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ALEX JUNIOR DE FREITAS CABRAL

Caracterização térmica de compostos orgânicos usando a técnica de lente térmica

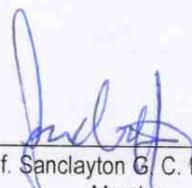
A Banca Examinadora composta pelos Professores: **Dr. Petrus Agrippino Alcântara Junior** (Presidente e Orientador), **Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira** (Membro) e **Dr. Paulo Cesar de Oliveira** (Membro) consideram o candidato:

() APROVADO

() REPROVADO

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Pará, em 26 de fevereiro de 2010.


Prof. Petrus A. Alcântara Jr.
Presidente e Orientador


Prof. Sanclayton G. C. Moreira
Membro


Prof. Paulo Cesar de Oliveira
Membro

*Aos meus Pais: dona
Ana e seu Jerônimo, e ao
meu afilhado Arthur.*

Agradecimentos

A Deus por ter proporcionado tudo de bom na minha vida.

Ao meu Pai e minha mãe pela confiança e incentivo, aos meus irmãos e toda a minha família.

A minha namorada, Nágila, pelos seis anos de convivência.

Ao professor Petrus pela orientação deste trabalho.

Ao professor Sanclayton pela colaboração.

Ao professor Claudio pelos conselhos e incentivos aos estudos.

Ao professor Paulo Cesar de Oliveira pelo bom tratamento em seu laboratório quando estive em visita de colaboração na universidade Federal da Paraíba.

Ao Rubens por ter me hospedado em sua casa durante o período que fiquei na Paraíba.

Aos colegas Luiz Fernando, Márcia e Eldon pela ajuda na realização de algumas medidas.

A todos os colegas que fazem ou fizeram parte do Grupo de Física dos Materiais da Amazônia, Daniel Filho, Eduardo (Jack), Kalil, Lineide, Alberto, Monique, Kleber, Ezequiel, Marcel, João Paulo, Frederico (Fred), Edson, Wagner e Armando.

Aos colegas Shirley, João Paulo, Emerson e o Jaime da turma de mestrado de 2008.

Aos colegas, Carlos Alberto (Alemão), Marinho, Bruno Wallacy, Mateus Lima, Alessandre, Elaine Palheta, Horacio Lisboa, Penn Le, Alberto, Célia e Kelly.

Ao professor Crispino coordenador do curso de Pós Graduação de Física da Universidade Federal do Pará.

Aos funcionários da secretaria do PPGF Anderson Viana e Gabrielle Costa.

A Capes pelo suporte financeiro e a Fapespa pelo financiamento do Projeto.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	<i>i</i>
LISTA DE TABELAS.....	<i>iii</i>
RESUMO.....	<i>iv</i>
ABSTRACT.....	<i>v</i>
INTRODUÇÃO.....	1
1. MATERIAIS ESTUDADOS.....	4
1.1 ÁCIDO OLÉICO.....	5
1.2 β -CAROTENO.....	7
1.3 OLEÍNA DE PALMA.....	11
2. TEORIA DE LENTE TÉRMICA.....	16
2.1 PROCESSOS DE INTERAÇÃO LUZ-MATÉRIA.....	17
2.2 A CIÊNCIA FOTOTERMICA.....	18
2.3 O EFEITO DE LENTE TÉRMICA.....	19
2.4 EVOLUÇÃO DA LENTE TÉRMICA.....	19
2.5 MODELO ABERRANTE DE LT EM DUAS DIMENSÕES.....	20
2.6 CURVA CARACTERÍSTICA DE LT.....	32

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL.....	33
3.1 PREPARAÇÕES DAS AMOSTRAS.....	34
3.2 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS GEOMÉTRICOS.....	35
3.3 DESCRIÇÃO DO EXPERIMENTO.....	40
3.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS.....	43
3.5 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA.....	44
3.6 GRADIENTE DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO.....	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
4.1 ÁCIDO OLÉICO.....	47
4.2 OLEÍNA DE PALMA.....	51
4.3 COMPOSTO OP+BC.....	55
4.4 DIFUSIVIDADE TÉRMICA DE ÓLEOS VEGETAIS.....	61
5. CONCLUSÕES.....	63
REFERÊNCIAS.....	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Molécula de ácido oléico (cis-9-octadecenóico).....	6
Figura 1.2: Fórmula estrutural do trans- β -caroteno.....	9
Figura 1.3: Espectro de absorção do β -caroteno diluído em n-hexano.....	10
Figura 1.4: Transições eletrônicas da molécula de β -caroteno.....	11
Figura 2.1: Representação esquemática dos processos de interação luz-matéria.....	17
Figura 2.2: Representação esquemática da posição geométrica dos feixes em um arranjo experimental de LT em modo descasado.....	21
Figura 2.3: Curva característica da lente térmica em função do tempo para uma amostra com (a) $(dn/dT) < 0$ e (b) $(dn/dT) > 0$	32
Figura 3.1: Montagem experimental para determinação dos parâmetros geométricos.....	36
Figura 3.2: Perfil da intensidade do laser de prova em função de z.....	39
Figura 3.3: Perfil da intensidade do laser de excitação em função de z.....	39
Figura 3.4: arranjo experimental de feixes duplos quase paralelos no modo descasado.....	41
Figura 4.1: Índice de refração do ácido oléico versus temperatura.....	46
Figura 4.2: Espectro de absorção do ácido oléico.....	46
Figura 4.3: Dependência de θ com a potência do laser excitação.....	48
Figura 4.4: Comportamento da fluorescência do ácido oléico em função da potência do feixe de excitação.....	49
Figura 4.5: Sinal de lente térmica do ácido oléico.....	50
Figura 4.6: Índice de refração da oleína de palma versus temperatura.....	51
Figura 4.7: Espectro de absorção do oleína de palma.....	52
Figura 4.8: Dependência de θ com a potência do laser excitação.....	53

Figura 4.9: Dependência do sinal de fluorescência da oleína de palma com aumento da potência do feixe de excitação.....	54
Figura 4.10: Sinal de lente térmica da oleína de palma.....	55
Figura 4.11: Espectros de absorção do composto OP+BC.....	56
Figura 4.12: Sinal de LT do composto OP+BC com concentração de $3,35 \times 10^{-5}$ mol/l.....	57
Figura 4.13: Dependência de θ/P em função da concentração.....	59
Figura 4.14: Difusividade térmica do composto OP+BC com a concentração de BC.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Propriedades físicas e químicas do ácido oléico.....	7
Tabela 1.2: Características físico-químicas da oleína de palma.....	12
Tabela 1.3: Composição em ácidos graxos da oleína de palma.....	13
Tabela 1.4: Principais componentes dos óleos vegetais estudados.....	15
Tabela 3.1: Concentrações dos compostos OP+BC.....	35
Tabela 3.2: Parâmetros geométricos da configuração experimental.....	40
Tabela 4.1: Concentrações das amostras, t_c , θ , potências de excitação e os respectivos valores da difusividade térmica.....	58
Tabela 4.2: Difusividade Térmica de Óleos Vegetais.....	61

RESUMO

Utilizou-se a técnica de espectroscopia de lente térmica com dois feixes quase paralelos em modo descasado para estudar as propriedades térmicas de cinco óleos vegetais e de um composto específico de oleína de palma e β -caroteno (OP+BC), preparado no laboratório. As medidas de difusividade térmica foram obtidas do ajuste entre a curva experimental do sinal temporal de lente térmica no fotodetector com a equação obtida no modelo aberrante de lente térmica com modos descasados, tendo em conta a difração de Fresnel para o campo distante. São reportadas as medidas da difusividade térmica de diversos óleos vegetais da Amazônia e do composto OP+BC. É verificado um crescimento exponencial da difusividade térmica com a concentração, o que se atribui à estrutura molecular do β -caroteno. Até o momento, os resultados são inéditos e não têm sido reportados na literatura.

ABSTRACT

Was used the thermal lens spectroscopy technique with two beams almost parallel at mismatched mode configuration to study the thermal properties of five vegetable oils, and one specific compound of palm olein and β -carotene (PO+BC), prepared into the laboratory. The thermal diffusivities measured were obtained from the fitting between the experimental curve of the temporal signal of the thermal lens into the photodetector, and the equation obtained in the aberrant model of thermal lens with mismatched modes, taking account the far-field Fresnel's diffraction. Are reported measurements of thermal diffusivities from several vegetable oil and PO+BC compound. For the compound was verified an exponential growth of the thermal diffusivity as function of the β -carotene concentration, that one can to attribute to the molecular structure of the β -carotene. All results are reported by the first time, at our knowledge.

INTRODUÇÃO

A espectroscopia de lente térmica é uma das técnicas fototérmicas mais familiares usadas para a caracterização de materiais. Essas técnicas incluem espectrometria fotoacústica, radiometria termo-óptica e espectrometria de deflexão fototérmica do feixe. Todas elas se baseiam na absorção de radiação óptica pela amostra e subsequente relaxação não radiativa que resulta em uma quantidade de calor mensurável que pode fornecer detalhe das propriedades termo-ópticas das amostras ou seus constituintes majoritários, assim como propriedades de absorção [1]. O método é amplamente usado porque é simples e versátil, além de ser não destrutivo. Através dele pode-se estudar materiais transparentes e semi-transparentes, incluindo vidros, cristais, polímeros, líquidos e nanofluidos [2-5]; com larga variedade de aplicações como: análise química de ultra-traços, medidas de difusividade térmica e medidas de eficiência quântica [6].

A primeira configuração experimental desenvolvida era constituída por um só feixe laser [7]; atualmente utiliza-se um arranjo experimental mais sensível com dois feixes lasers com diâmetros diferentes na amostra, denominado de modo descasado [8]. A sensibilidade da técnica é tão grande que pode determinar o coeficiente de absorção óptica dos materiais, com uma precisão da ordem de 10^{-8} cm^{-1} , mostrando-se vantajosa nesse tipo de medida, quando comparada com técnicas convencionais [9].

Na técnica de lente térmica com feixe duplo em modo descasado, um laser contínuo com intensidade de perfil gaussiano, modulado temporalmente, é usado para provocar o efeito de lente térmica. Um segundo laser, com as mesmas características do primeiro, mas com menor potência é usado para provar o efeito, a intensidade deste laser na entrada de um fotodetector com uma pequena abertura colocada à frente é coletada. O resultado é analisado segundo um modelo teórico que leva em conta a difração de Fresnel para o campo distante.

Introdução

Um óleo vegetal é uma mistura complexa de acilgliceróis, com alta viscosidade e insolúvel em água. Eles podem ser extraídos de sementes, cascas, frutos, etc. e podem ser utilizados nas indústrias de alimentos, combustíveis, cosméticos, fármacos, entre outras. Definido tecnicamente como uma mistura multicomponente complexa, um óleo vegetal é formado majoritariamente por ácidos graxos saturados e insaturados, carotenóides e anti-oxidantes, o que os torna potencialmente atrativos como fonte de produtos naturais.

Ao longo dos últimos anos o estudo dos óleos vegetais, principalmente aqueles extraídos da flora amazônica, vem sendo feito sistematicamente pelo Grupo de Física de Materiais da Amazônia da Universidade Federal do Pará, com o objetivo de medir propriedades físicas e físico-químicas desses materiais e de seus componentes majoritários. Assim, espectroscopia óptica propiciou um melhor entendimento sobre os principais grupos de constituintes moleculares do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa L.*), identificando-o como uma importante fonte natural de ácido oléico (ácido cis-9-octadecenóico) e de carotenóides [10, 11]. Um estudo detalhado sobre as propriedades dielétricas do óleo de buriti e de seu constituinte majoritário (o ácido oléico) foi realizado ao longo dos anos e foram medidas a constante dielétrica do óleo de buriti [12] e o momento de dipolo do ácido oléico [13].

Visando contribuir para o melhor conhecimento científico do óleo de palma (*Elaeis guineensis*), pela sua relevância econômica no estado do Pará, foram realizados estudos de absorção óptica e difusividade térmica da oleína de palma [14] e de um composto de ácido oléico e β -caroteno [15]. Ao longo da análise detalhada dos resultados esses estudos, embora pioneiros, mostraram-se preliminares; em ambos os casos foram adotadas metodologias experimentais que não seguiram as prescrições dos modelos teóricos sobre os quais se baseia a técnica de espectroscopia de lente térmica, o que levou à imprecisão nas medidas realizadas.

Assim sendo, o escopo deste trabalho foi apresentar uma abordagem experimental para as medidas de difusividade térmica por meio do método de lente térmica, totalmente

Introdução

condizente com as previsões do modelo teórico para duplo feixe em modo descasado, tendo em consideração a aberração óptica da lente térmica formada e o efeito de difração do campo distante de Fresnel [16, 17]. O experimento foi usado para testar a difusividade térmica do ácido oléico, tomado como amostra de referência para calibração de todas as demais medidas.

Devido à abundância de carotenóides encontrados em óleos vegetais da Amazônia, notadamente nos óleos de buriti e de palma, em particular o β -caroteno, precursor de *vitamina A* para o organismo humano, foram feitos estudos da absorção óptica e da difusividade térmica em um composto de oleína de palma com β -caroteno, preparado no laboratório. O fato da molécula de β -caroteno possuir um número grande de elétrons delocalizados em sua estrutura [18] motiva a supor-se que as medidas de absorção óptica e difusividade térmica aumentam com a concentração de β -caroteno no composto.

Também foram realizadas medidas da difusividade térmica de cinco óleos vegetais, alguns ainda não conhecidos na literatura, tendo em conta a confiabilidade do procedimento experimental adotado.

Este trabalho está dividido da seguinte forma: no primeiro capítulo faz-se a descrição dos materiais estudados. A teoria de formação da lente térmica (LT) e o desenvolvimento do modelo teórico estão no segundo capítulo. A metodologia de preparação das amostras e o arranjo experimental são mostrados no terceiro capítulo. No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos e, por fim, no Capítulo 5 fazem-se as considerações finais da pesquisa.

Capítulo 1

Materiais Estudados

Para realizar a calibração do experimento de lente térmica que foi montado usou-se o ácido oléico extra puro, como amostra padrão, pois sua difusividade térmica é conhecida na literatura [19, 20]. Os materiais estudados e analisados foram cinco óleos vegetais e um composto específico constituído de oleína de palma (OP) e o β -caroteno (BC). Os óleos vegetais nativos da região amazônica foram cedidos pela agroindústria Agropalma e utilizados sem qualquer modificação.

1.1 ÁCIDO OLÉICO

Os lipídeos englobam todas as substâncias gordurosas existente no reino vegetal e animal; consistem em numerosas combinações de substâncias químicas, incluindo monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos, fosfatídeos, cerebrosídeos, esteróis, terpenos, alcoóis graxos e ácidos graxos. Alguns lipídios agem como blocos de construção na formação de membranas biológicas que cercam as células e partículas subcelulares. Esses lipídios ocorrem em todos os alimentos, mas seu conteúdo é geralmente inferior a 2% [21].

Os ácidos graxos constituem o principal componente dos fosfolipídeos, triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, esteróis e ésteres. Ácidos graxos são formados por três elementos: carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O), organizados em uma cadeia linear de comprimento variável com um grupo funcional, carboxila, em uma das extremidades [22].

Os ácidos graxos podem ser graxos saturados (nenhuma ligação dupla), monoinsaturados (uma dupla ligação), ou poliinsaturados (duas ou mais duplas ligações); as insaturações variam na posição e configurações das duplas ligações. Devido às duplas ligações os ácidos graxos insaturados podem gerar isômeros cis ou trans. Contudo, na natureza dificilmente são encontrados ácidos graxos em isomeria trans [23].

Embora a maioria das fontes naturais de ácidos graxos insaturados encontre-se na configuração cis, os isômeros trans podem ocorrer naturalmente no leite e, em outras gorduras animais, por hidrogenação biológica no estômago dos ruminantes, mas eles se originam principalmente do processo industrial de hidrogenação catalítica de gorduras [24]. Esses processos de hidrogenação, normalmente realizados por indústrias de alimentos, têm como intuito dar maior consistência aos seus produtos como, por exemplo, biscoitos de chocolate, margarinas e outros; a hidrogenação também melhora a estabilidade oxidativa e o sabor dos óleos.

1 Materiais Estudados

O ácido oléico (ácido cis-9-octadecenóico) é um ácido graxo de cadeia longa possuindo 18 carbonos na sua estrutura e uma dupla ligação no nono carbono de sua cadeia sendo, portanto, mono-insaturado; é também um ácido carboxílico, pois possui um grupo funcional COOH [21].

O ácido oléico destaca-se como um dos ácidos graxos mais amplamente distribuídos na natureza. Encontrado praticamente em todos os óleos e gorduras; componente dominante no azeite de oliva, alcançando níveis de até 75 %, nas gorduras animais excede a 40%. Poucos lipídeos simples, provenientes de plantas ou animais, produzem menos de 10% desse ácido [25].

O ácido oléico pode apresentar isômeros cis ou trans, conseqüentemente as moléculas nessas configurações possuem propriedades físicas diferentes e momentos de dipolo diferentes [26]. O isômero que ocorre naturalmente encontra-se na forma cis, que apresenta os ligantes semelhantes em um mesmo lado do plano de simetria (Fig. 1.1). Nesta configuração, o ácido oléico possui em uma das extremidades uma ligação C=O e uma hidroxila e em conseqüência disso é uma molécula polar, com momento de dipolo permanente igual a 2,63 D [27]. Devido à dupla ligação ele possui uma curvatura na cadeia, o que dificulta o rearranjo das moléculas, enfraquecendo as interações entre moléculas vizinhas (interação de Van der Waals). Por isto, à temperatura ambiente, o ácido oléico encontra-se na fase líquida [28].

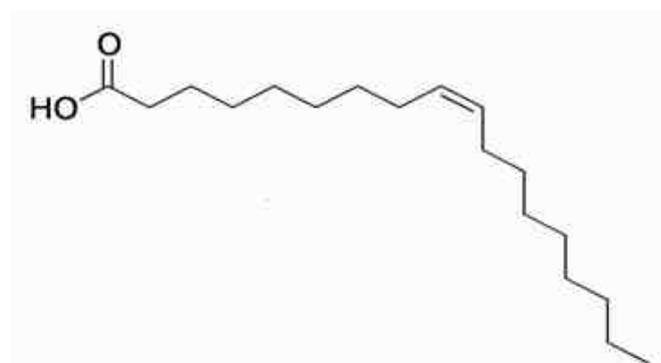


Figura 1.1: Molécula de ácido oléico (cis-9-octadecenóico).

1 Materiais Estudados

Mostra-se na tabela 1.1 algumas propriedades físicas e químicas do ácido oléico na configuração *cis*.

Tabela 1.1: Propriedades físicas e químicas do ácido oléico *

Fórmula molecular	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Massa molar	282.46 g/mol
Densidade	0.889 – 0.895 g/cm ³
Índice de refração	1.4595
Temperatura de solidificação	10 – 16 °C
Número de iodo	89 – 95
Acidez	≤ 10.0

* **Fonte:** Merck KGaA

1.2 β-CAROTENO (C₄₀H₅₆)

Os carotenóides encontram-se entre as mais abundantes e importantes espécies de pigmentos existentes na natureza. Compreendem uma família de compostos naturais dos quais mais de 600 variantes estruturais estão reportados e caracterizados a partir de microorganismos, algas, fungos e plantas superiores [29]. Os carotenóides são os principais responsáveis pela coloração amarelo/vermelho da maioria dos óleos vegetais. São quaisquer substâncias químicas de um grupo de substâncias tetraterpênicas relacionadas ao caroteno. Caracterizam-se por apresentar moléculas oxidáveis, exibem cores que vão do amarelo ao vermelho e são lipossolúveis. São moléculas de estrutura isoprenóide, ou seja, moléculas que contém um número variável de duplas ligações conjugadas [30]. Isto lhes confere a propriedade de absorver a luz visível em diferentes comprimentos de onda, desde 380 nm até 550 nm, e são amplamente usados como corantes.

1 Materiais Estudados

A sua estrutura química geral é caracterizada por uma cadeia de 40 átomos de carbono, incluindo uma cadeia principal de 9 ligações duplas conjugadas, flanqueadas por estruturas anelares ou quase anelares de 6 carbonos em cada extremidade [31]. O sistema estendido de elétrons π delocalizados, que caracteriza a parte central da estrutura é a chave para muitas propriedades físicas importantes de carotenóides.

É possível estabelecer uma relação entre o número de duplas ligações e a absorção de luz: quanto maior for o número de duplas ligações, mais larga é a faixa de comprimentos de onda absorvidos [32]. Assim, com somente três ligações conjugadas, o fitoeno só pode captar luz ultravioleta (sendo, portanto, incolor), e o licopeno (coloração vermelha do tomate), com onze duplas ligações conjugadas, absorve desde o ultravioleta até o vermelho. Além destes, existem ainda carotenos de cor verde como o ζ -caroteno, laranja como a neurosporaxantina e de cor amarelada como o β -caroteno.

As propriedades físicas e químicas de um carotenóide são inevitavelmente influenciadas por interações com outras moléculas na sua vizinhança, tais como proteínas e lipídios. Em complemento a isso, os carotenóides podem influenciar estas moléculas vizinhas e a estrutura e propriedades da matriz em que está situado [18].

Atualmente, um dos carotenóides mais bem estudados é o β -caroteno, que adquiriu um papel relevante no contexto nutricional e medicinal. É uma das formas de se obter indiretamente a vitamina A que, em nosso organismo, auxilia na formação de melanina, pigmento que atua na proteção da pele contra os raios ultravioletas [33].

O β -caroteno possui propriedades antioxidantes que ajudam a neutralizar os radicais livres, que podem danificar os lipídios nas membranas celulares, bem como o material genético das células, gerando danos que levam ao desenvolvimento do câncer. Além disso, possuem grande afinidade (facilidade de reação) com radicais de oxigênio e pode diminuí-los por hiperoxidação dos lipídios.

1 Materiais Estudados

A figura 1.2 representa a molécula de β -caroteno contendo 40 carbonos, 56 hidrogênios, 11 ligações duplas e 2 ciclos-alcênicos nas extremidades.

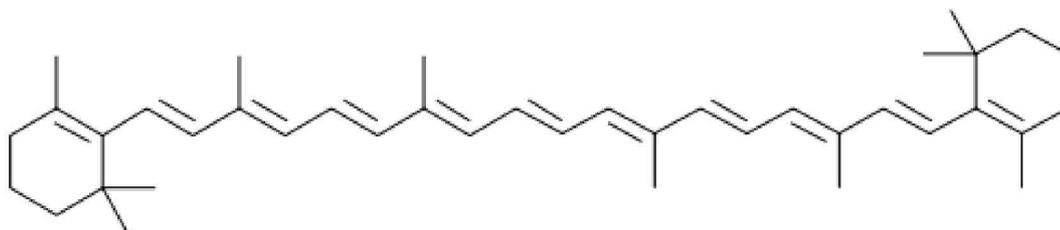


Figura 1.2: Fórmula estrutural do trans- β -caroteno

O β -caroteno sintetizado em laboratório consiste apenas na forma isomérica trans, enquanto β -carotenos de origem natural consistem dos dois isômeros: trans- e cis- β -caroteno em proporções iguais.

No β -caroteno, os elétrons π do sistema de duplas ligações conjugadas são altamente delocalizados, assim a energia necessária para provocar a transição para o estado eletrônico excitado é relativamente pequena e corresponde à luz na região visível [18]. Isto confere a muitos frutos e vegetais a sua pigmentação amarelada.

Na região visível do espectro o β -caroteno absorve luz no comprimento de onda máximo próximo de 450 nm, por causa da transição eletrônica permitida entre o estado fundamental singlete (S_0) e o segundo estado excitado singlete (S_2). A figura 1.3 mostra o espectro de absorção do β -caroteno da marca **Fluka** (pureza $\geq 97\%$) dissolvido em n-hexano.

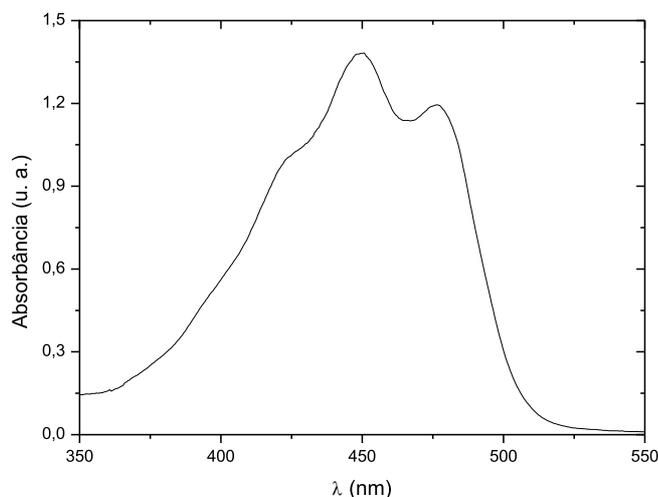


Figura 1.3: Espectro de absorção do β -caroteno diluído em n-hexano.

A transição eletrônica de uma molécula de β -caroteno entre S_0 e o primeiro estado excitado singlete (S_1) não é permitida, pois S_0 e S_1 têm a mesma simetria. Após a excitação da molécula para o estado S_2 , o primeiro processo que ocorre é a relaxação (R_1) a níveis vibracionais deste estado excitado singlete, posteriormente ocorre uma rápida relaxação não radiativa, por conversão interna (CI) para o estado S_1 , na escala de femtosegundos [34], o processo de relaxação vibracional se repete no estado S_1 , e em seguida sucede-se outra CI entre $S_1 \rightarrow S_0$, a molécula retorna ao estado eletrônico fundamental por uma relaxação vibracional (R_3) (fig. 1.4). Os processos que ocorrem na desativação da molécula de β -caroteno não envolvem emissão de fóton, o excesso de energia é liberado em forma de calor. Geralmente a eficiência quântica de fluorescência dos carotenóides é muito baixa [35, 36],

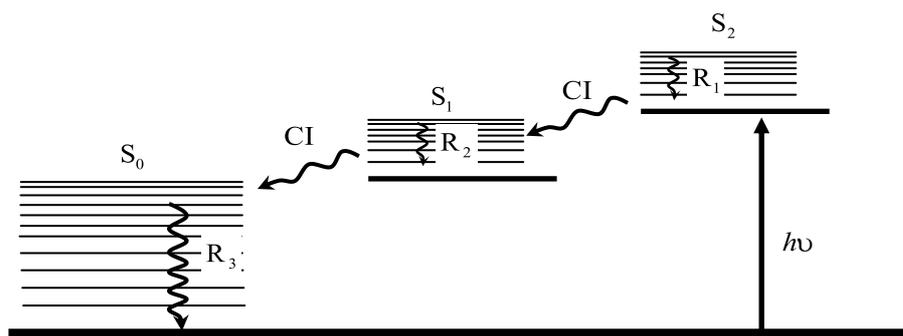


Figura 1.4: Transições eletrônicas da molécula de β -caroteno

1.3 OLEÍNA DE PALMA

O segundo óleo vegetal mais importante do mundo, depois do óleo de soja, é o óleo de palma [37]. Esse óleo ocupa lugar de destaque na pauta das exportações do Estado do Pará, além de ser muito utilizado na fabricação de produtos alimentares, o óleo de palma começa a ser utilizado como ingrediente em biodiesel e como combustível em centrais nucleares para produzir eletricidade [38]. Este fato abre um novo mercado para o óleo de palma, agregando valor a este produto.

O óleo de palma é extraído a partir da polpa de frutas do dendê (*Elaeis guineensis*). Ele contém cerca de doze triglicerídeos importantes; é único entre os óleos vegetais, pois apresenta grande percentual (10–15%) de ésteres acila saturados na posição sn-2. A composição de ácidos graxos livres é quase 5%, e há uma relação positiva entre a porcentagem de ácidos graxos livres e dureza. Óleo de palma à temperatura ambiente (25–30 °C) é um semi-sólido, pode ser fracionado em uma fração líquida (oleína) e uma fração mais sólida (estearina) [39].

A oleína de palma é um produto obtido por fracionamento natural do óleo de palma refinado, que apesar de sua origem, possui propriedades físicas que a diferem apreciavelmente

1 Materiais Estudados

do azeite refinado [40]. O fracionamento natural consiste em operações de resfriamento e filtração sem uso de aditivos químicos.

À temperatura ambiente a oleína apresenta-se na fase líquida, podendo apresentar precipitação de triglicerídeos de maior ponto de fusão caso seja armazenado em ambientes frios. A oleína de palma tem a capacidade de se misturar facilmente a qualquer outro azeite de uma oleaginosa [41].

A oleína de palma é composta quimicamente por carotenóides (destacando-se o β -caroteno, precursor da vitamina A), tocoferóis (destacando-se o α -tocoferol, que é uma fonte de vitamina E), ácidos graxos saturados (44%) e insaturados (56%) de cadeias longas, enquanto que o óleo de palma tem uma composição de ácidos graxos aproximadamente 51% insaturados e 49% saturado.

A Tabela 1.2 apresenta algumas características físico-químicas da oleína de palma.

Tabela 1.2: Características físico-químicas da oleína de palma*

Acidez (% Palmítico)	$\leq 0,05$
Índice de Peróxidos (mEq/kg)	$\leq 1,0$
Ponto de Fusão (°C)	14 ± 2
Índice de Refração a 25°C	1,465
Índice de Iodo (Wijjs)	≥ 60
Fósforo (ppm)	≤ 3
Sabor / Odor	Neutro

***Fonte:** Referência [42]

A seguir, na Tabela 1.3, são mostrados os percentuais em ácidos graxos da oleína de palma obtidos por cromatografia realizada no grupo de catálise e oleoquímica da Universidade Federal do Pará.

1 Materiais Estudados

Tabela 1.3: Composição em ácidos graxos da oleína de palma

	Ácidos Graxos	Oleína de Palma
Saturado	Ácido Palmítico (C 16:0)	35 %
	Ácido Esteárico (C 18:0)	3 %
Insaturado	Ácido Oléico (C 18:1)	48,5 %
	Ácido Linoléico (C 18:2)	11 %

Os ácidos graxos com maior percentual na oleína de palma são o ácido palmítico (C 16:0) e o ácido oléico (C 18:1), os dois números separados por dois pontos dão, respectivamente, o comprimento da cadeia e o número de ligações duplas.

A composição química da oleína de palma provê para nossa exigência diária de ácidos graxos essencial na forma de 11% de conteúdo de ácido linoléico. Considerando um óleo comestível dietético de origem vegetal esta essencialmente livre de colesterol. Por seu baixo teor de ácido linolênico este produto possui elevada resistência à oxidação. Sua composição natural de ácido graxo também requer uma mínima modificação química para uso em uma grande variedade de formulação alimentícia. Isto é vantajoso em relação a todos os outros óleos comestíveis líquidos, pois estes requerem hidrogenação, resultando na formação de ácidos graxos trans, que pode danificar a saúde humana [42].

1.4 ÓLEOS VEGETAIS

As pesquisas das propriedades físicas dos óleos vegetais são de grande interesse para as indústrias de alimentos e instituições acadêmicas, além de possíveis aplicações nos setores de combustíveis, cosméticos e fármacos.

1 Materiais Estudados

1.4.1 Óleo de Soja (Soya)

O óleo de soja é extraído da semente de soja e é utilizado como fonte de alimento e com as novas tecnologias também pode ser usada como biocombustível. A soja (*Glycine hispida*) pertence à família das leguminosas, plantas cuja semente encontra-se dentro de vagens. É o mais consumido mundialmente e seu concorrente direto é o óleo de palma. No Brasil têm-se vários incentivos para a produção e comercialização do óleo de soja que pode ser produzido nas seguintes qualidades: bruto, refinado comestível, refinado industrial e lecitina [43].

1.4.2 Óleo de Oliva (Vila Real)

O azeite é um produto alimentar, usado como tempero, produzido a partir da azeitona, fruto advindo das oliveiras. Trata-se, pois, de um alimento antigo, clássico da culinária contemporânea, regular na dieta mediterrânea e nos dias atuais presente em grande parte das cozinhas. O azeite de oliva é o mais adequado para ser consumido tanto ao natural como em fritura. Em virtude de sua composição, o azeite de oliva mantém suas propriedades, mesmo nas temperaturas mais elevadas. Uma fritura feita em azeite de oliva, na temperatura adequada, protege o alimento mantendo suas propriedades e incorporando seus elementos positivos [44].

1.4.3 Óleo de Castanha do Brasil

A Castanha é originária da região amazônica. No Brasil ocorre nos estados do Acre, Amazonas, Pará, Roraima e Rondônia e em boa parte do Maranhão, Tocantins e Mato Grosso. O Óleo de Castanha do Brasil é obtido por processo de prensagem a frio de onde se obtém um óleo fino e valioso de altíssima qualidade e elevado valor comercial [45].

1 Materiais Estudados

1.4.4 Óleo de Palmiste

O óleo de Palmiste é extraído da amêndoa do fruto da palmeira oleaginosa *Elaeis guineensis*, por métodos físicos (prensagem mecânica) sem uso de solventes ou outras substâncias químicas. O refino deste óleo é também realizado de forma natural (processo físico) sem uso de insumos químicos. Mesmo obtido do mesmo fruto da palmeira este óleo apresenta características muito diferentes que do óleo de palma. Este óleo possui principalmente ácidos graxos de cadeia curta e devido a isso apresenta características físicas peculiares importantes para aplicações específicas, como por exemplo, na elaboração de sabonetes, substitutos de manteiga de cacau, oleoquímica etc.), devido ao baixo grau de insaturação de seus ácidos graxos este óleo apresenta alta estabilidade oxidativa [42].

1.4.5 Composição dos Óleos Vegetais

As proporções dos diferentes ácidos graxos contidos nos óleos vegetais variam de acordo com as plantas das quais foram obtidas. A tabela 1.4 mostra os principais ácidos graxos que constituem os materiais analisados.

Tabela 1.4: Principais componentes dos óleos vegetais estudados

Ácidos Graxos	Soja ¹	Oliva ¹	Palmiste ²	Castanha do Brasil ³
Láurico (C 12:0)	---	---	48,0	---
Mirístico (C 14:0)	---	---	16,0	---
Palmítico (C 16:0)	11,0	10,0	6,5 – 10,0	13,41
Estearico (C 18:0)	4,0	2,0	1,3 – 3,0	9,92
Oléico (C 18:1)	22,0	78,0	12,0 – 19,0	41,63
Linoléico (C 18:2)	53,0	7,0	---	35,03
Linolênico (C 18:3)	8,0	1,0	---	---

1- Referência [46]

2- Referência [42]

3- Obtidos por cromatografia realizada no grupo de catálise e oleoquímica da UFPA

Capítulo 2

Teoria de Lente Térmica

Neste capítulo discuti-se de forma superficial os processos que estão envolvidos na interação entre luz e matéria. Faz-se um pequeno comentário sobre as técnicas fototérmicas mais utilizadas na caracterização de materiais. Na sequência descreve-se o princípio em que se baseia a formação da lente térmica e o modelo teórico adotado neste trabalho para analisar as medidas de LT efetuadas.

2.1 PROCESSOS DE INTERAÇÃO LUZ-MATÉRIA

Um dos processos de interação da radiação com a matéria é a absorção, onde parte da energia da radiação incidente é transferida para excitar átomos ou moléculas de estados de menor energia para estados de energia mais alta. Quando um fóton encontra uma molécula ele pode ser espalhado (sua direção de propagação muda) ou pode ser absorvido (sua energia é transferida para a molécula). A probabilidade relativa da ocorrência de cada processo é uma propriedade particular da molécula.

Se a energia do fóton é bastante alta pode ocorrer mudanças fotoquímicas tais como foto-decomposição e foto-ionização da molécula excitada. Quando a intensidade de luz incidente na amostra é muito alta, mudanças destrutivas como vaporização do material e geração de plasma podem acontecer. Os processos físicos que ocorrem na desativação intramolecular entre os estados eletrônicos podem ser radiativos, como emissão espontânea ou estimulada, e não radiativos como, conversão interna e conversão intersistemas, que resultam principalmente na geração de calor.

Os processos que mais competem na liberação de energia do estado excitado são conversão interna e fluorescência [47], e ainda muitas vezes estes processos competem com mecanismos fotoquímicos [48]. A figura 2.1 representa esquematicamente os vários processos que ocorrem na interação luz-matéria.

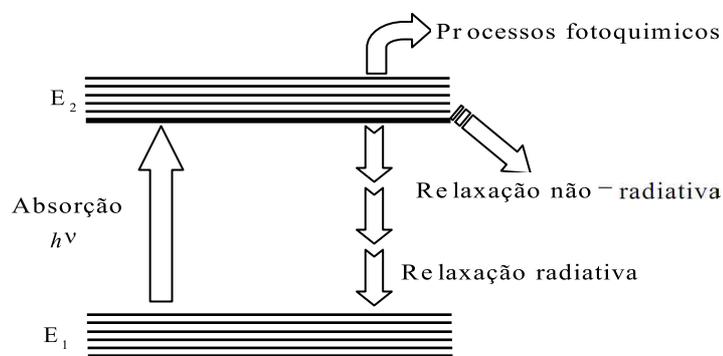


Figura 2.1: Representação esquemática dos processos de interação luz-matéria.

2 Teoria de Lente Térmica

O conhecimento sobre as propriedades termo-ópticas dos materiais pode ser conseguido através de um estudo sistemático da interação luz-matéria. Este estudo pode ser feito acompanhando os processos radiativos e não-radiativos que ocorrem em um meio contendo um certo número de moléculas no estado excitado [49].

2.2 A CIÊNCIA FOTOTÉRMICA

Quando a radiação eletromagnética é absorvida pela matéria e convertida em calor, ocorrem mudanças na temperatura e em todas as propriedades da amostra que dela dependem, bem como a variação dos parâmetros termodinâmicos ou ópticos, como o índice de refração do meio.

Uma grande variedade de técnicas aplicam diretamente esse conceito de interação, monitorando o fenômeno de absorção da energia luminosa e conversão em energia térmica, chamados de fenômenos fototérmicos. Tais fenômenos baseiam-se no processo de mudança do estado térmico do material mediante uma foto-indução. As técnicas fototérmicas reúnem um grupo de técnicas de alta sensibilidade [50], que podem ser utilizadas para medida da absorção óptica e parâmetros térmicos de uma amostra, como por exemplo, condutividade térmica, difusividade térmica e efusividade térmica. O primeiro é responsável por governar a transferência de energia dentro do material, o segundo caracteriza a condução de calor em regime não estacionário e o último caracteriza o contato térmico entre duas amostras [51].

As técnicas fototérmicas são classificadas em função das propriedades físicas medidas. Por exemplo, o aumento de temperatura pode ser medido via calorimetria, radiometria fototérmica e emissão infravermelho; se após o aquecimento local da amostra ocorrer variação na pressão, este parâmetro será medido pela espectroscopia fotoacústica; a densidade do meio também pode sofrer alterações em função do aumento da temperatura, provocando

2 Teoria de Lente Térmica

mudança no índice de refração que poderá ser detectada pelas técnicas de interferometria fototérmica, deflexão fototérmica e lente térmica [52].

Portanto a ciência fototérmica reúne um grupo de técnicas e fenômenos baseados na conversão de energia luminosa em calor. A energia luminosa é absorvida e eventualmente convertida em energia térmica por materiais sólidos, líquidos ou gasosos. Embora os processos de absorção inicial de muitos materiais são muito seletivos, é comum que nos estados eletrônicos excitados de moléculas a energia de excitação seja liberada por uma série de transições não-radiativas que resultam em um aquecimento geral do material [53].

2.3 EFEITO DE LENTE TÉRMICA

O efeito de lente térmica é produzido iluminando uma amostra transparente com um laser com perfil de intensidade gaussiano. A energia do feixe ao ser absorvida é convertida em calor, gerando aquecimento na região iluminada; como a intensidade do feixe é maior no centro uma distribuição radial de temperatura é criada, produzindo uma variação do índice de refração em função da temperatura (dn/dT). Devido esta alteração no índice de refração, a região iluminada se comporta com um elemento refrator, chamado de lente térmica (LT).

2.4 EVOLUÇÃO DA LENTE TÉRMICA

Desde os primeiros registros acerca do efeito de lente térmica e suas vantagens em medir a absorção óptica de líquidos com alta sensibilidade [7, 54-57], várias configurações experimentais e teorias foram desenvolvidas no sentido de melhorar, tanto o desempenho como a sensibilidade da técnica.

2 Teoria de Lente Térmica

Com o melhoramento da técnica outros modelos teóricos e configurações experimentais foram propostas, incluindo a natureza aberrante da lente térmica [58] e configurações experimentais usando dois feixes, um para excitar a amostra e o outro de menor potência para monitorar a formação da lente, com diâmetros diferentes na posição da amostra, proporcionando maior sensibilidade das medidas [8]. Esta técnica ficou conhecida como *método de LT com modos descasados*. Berthoud e colaboradores [59] mostraram que a maior sensibilidade no modo descasado se obtém quando a amostra é colocada na cintura do feixe de excitação, onde a densidade de potência é máxima, e deslocada da cintura do feixe de prova a uma distância maior que 1,7 vezes o parâmetro confocal Z_c do laser de prova.

Em 1992 J. Shen e colaboradores [16] desenvolveram um modelo teórico que leva em consideração a natureza aberrante da lente térmica. Este modelo fornece uma expressão matemática conveniente para as medidas do sinal de lente térmica no estado estacionário e resolvida no tempo (modo transiente); ele foi desenvolvido para experimento com feixe duplo no modo descasado, contudo é também adequado para experimentos com configuração de feixe simples ou duplo em modo casado.

A seguir apresenta-se em detalhes o modelo de Shen e colaboradores, que é usado neste trabalho para analisar as medidas de LT efetuadas.

2.5 MODELO ABERRANTE DE LT EM DUAS DIMENSÕES

No experimento de lente térmica no modo descasado um feixe Gaussiano monomodo TEM_{00} de onda contínua incide sobre uma amostra de baixa absorção, criando uma lente térmica. Outro feixe, com as mesmas características do primeiro, mas de intensidade menor e colinear com este também incide sobre a amostra para monitorar a formação da lente térmica. A posição da cintura do feixe de prova é tomada como a origem ao longo do eixo z (Fig. 2.2).

2 Teoria de Lente Térmica

A célula com a amostra de comprimento ℓ é colocada em Z_1 , e o plano do detector é posicionado em $Z_1 + Z_2$. O raio do feixe de prova na cintura é ω_{0p} , os raios dos feixes de prova e excitação na amostra são ω_{1p} e ω_e respectivamente.

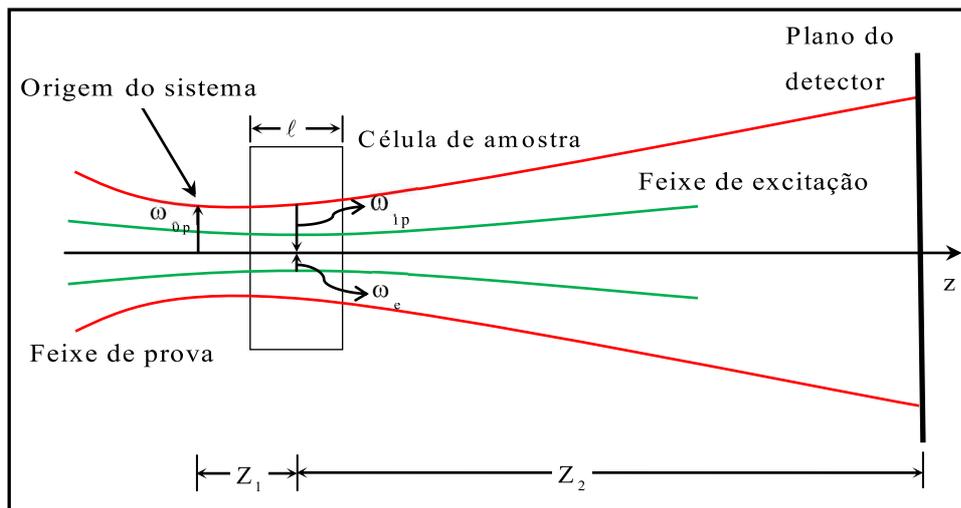


Figura 2.2: Representação esquemática da posição geométrica dos feixes em um arranjo experimental de LT em modo descasado.

No desenvolvimento do modelo as seguintes suposições são adotadas:

- 1) O comprimento da célula da amostra deve ser menor que a menor das duas distâncias confocais dos dois feixes, para garantir que o diâmetro do feixe seja constante dentro da amostra.
- 2) A dimensão radial da amostra deve ser grande comparada ao raio do feixe de excitação na amostra, para evitar efeitos de bordas. O modelo é válido se $r > 2,5\omega_e$ [60].
- 3) A potência absorvida pela amostra deve ser pequena, para não induzir efeitos de convecções. O modelo é válido quando a potencia de excitação gera um $\theta < 0,3$ [17].
- 4) O coeficiente termo-óptico dn/dT tem que permanecer constante no interior da amostra.

2 Teoria de Lente Térmica

A dedução do modelo segue três passos básicos:

- i) Determinação da variação local de temperatura, $\Delta T(r, t)$.
- ii) Determinação da variação do índice de refração com aumento de temperatura, $n(r, t)$.
- iii) Determinação da intensidade do laser de prova no detector, utilizando a teoria de difração de Fresnel.

2.5.1 Variação de Temperatura

A intensidade $I(r)$ para um feixe Gaussiano de excitação TEM_{00} pode ser expressa como [61, 62]

$$I(r) = \frac{2P_e}{\pi\omega_e^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_e^2}\right) \quad (2.1)$$

onde P_e é a potencia total do feixe de excitação e ω_e é o raio do feixe excitação na amostra. O calor gerado pela absorção óptica da amostra por unidade de comprimento e unidade de tempo entre r e $r + dr$ é dado por [7]:

$$Q(r) = 2\pi r A I(r) \quad (2.2)$$

onde A é o coeficiente de absorção da amostra (cm^{-1}).

A equação de difusão de calor com fonte em um meio isotrópico pode ser escrita como [63]

$$c\rho \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r, t)] - k\nabla^2 [\Delta T(r, t)] = Q(r) \quad (2.3)$$

2 Teoria de Lente Térmica

onde c é o calor específico ($\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$), ρ é a densidade (g.cm^{-3}) e k é a condutividade térmica da amostra ($\text{J.s}^{-1}.\text{cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

As condições de contorno impostas pelo modelo são:

- $\Delta T(r, 0) = 0$, para $r < \infty$, quando o tempo for igual a zero, não há mudança de temperatura na amostra, logo a lente térmica ainda não foi formada.
- $\Delta T(\infty, t) = 0$, ($t > 0$), nesse limite radial o calor gerado pelo laser de excitação já foi totalmente atenuado, não provocando aumento de temperatura nesta região.

A solução da equação de difusão do calor, $\Delta T(r, t)$, para o termo de fonte e as condições de contorno acima, é dada por [7]:

$$\Delta T(r, t) = \int_0^{\infty} \int_0^t Q(r') G(r, r', t) dr' dt' \quad (2.4)$$

Sendo $G(r, r', t')$ a função de Green expressa por [63]:

$$G(r, r', t) = \frac{1}{4\pi kt'} \exp\left(-\frac{r^2 + r'^2}{4Dt'}\right) I_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) \quad (2.5)$$

onde $D = k/c\rho$ é difusividade térmica da amostra (cm^2/s) e I_0 é a função de Bessel modificada. Combinando as equações (2.1), (2.2), (2.3) e (2.5) obtém-se a variação de temperatura $\Delta T(r, t)$ na amostra [7, 58]

2 Teoria de Lente Térmica

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A}{\pi c \rho \omega_e^2} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \times \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_e^2}{1 + 2t'/t_c}\right) dt' \quad (2.6)$$

Sendo

$$t_c = \frac{\omega_e^2}{4D} \quad (2.7)$$

O valor de t_c definido acima é a constante característica de tempo térmico. Esta constante representa o tempo de formação da LT, ou seja, o tempo que o calor leva para atingir a posição $r = \omega_e$ na amostra. A dedução desta expressão considera o calor produzido pela absorção da energia do feixe de excitação como uma fonte cilíndrica com distribuição radial Gaussiana, com o eixo ao longo da direção z , e a amostra como um meio infinito em relação ao raio do feixe de excitação ω_e . Considera-se, também, que toda a energia absorvida é totalmente convertida em calor. Se além do calor ocorrer fluorescência, deve-se introduzir um fator $(1 - \phi_f \lambda_e / \langle \lambda \rangle)$ na expressão (2.6) [16] que passa a ter a forma:

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A}{\pi c \rho \omega_e^2} (1 - \phi_f \lambda_e / \langle \lambda \rangle) \times \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \times \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_e^2}{1 + 2t'/t_c}\right) dt' \quad (2.8)$$

onde ϕ_f , é a eficiência quântica da fluorescência, $\langle \lambda \rangle$ comprimento de onda médio da emissão e λ_e é o comprimento de onda do laser de excitação.

2 Teoria de Lente Térmica

2.5.2 Coeficiente termo-óptico e mudança de fase do feixe de prova

O aumento de temperatura provoca mudança do índice de refração na coordenada radial e temporal. Pode-se escrever o índice de refração com aumento da temperatura, como [58]

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t) \quad (2.9)$$

onde é n_0 o índice de refração inicial, dn/dT é a variação do índice de refração com a temperatura (K^{-1}) e ΔT é a variação de temperatura. A amostra se comporta como um elemento óptico do tipo lente, induzindo uma diferença de fase do feixe de prova dada por:

$$\Phi(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \ell [n(r, t) - n(0, t)] \quad (2.10)$$

onde ℓ é a espessura da amostra e λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova.

Substituindo a Eq. (2.9) em (2.10), a diferença de fase pode ser escrita em função do aumento de temperatura.

$$\Phi(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \ell \frac{dn}{dT} [\Delta T(r, t) - \Delta T(0, t)] \quad (2.11)$$

e substituindo a Eq. (2.6) em (2.11), a diferença de fase $\Phi(r, t)$ pode ser escrita como

2 Teoria de Lente Térmica

$$\Phi(r, t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left[1 - \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_e^2}{1 + 2t'/t_c}\right) \right] dt' \quad (2.12)$$

onde

$$\theta = -\frac{P_e A \ell \, dn/dT}{k \lambda_p} \quad (2.13)$$

A amplitude complexa do campo elétrico do feixe de prova no modo TEM₀₀ no plano de entrada da amostra pode ser expressa como [61]

$$U_p(r, Z_1) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \times \exp\left[-i \frac{\pi}{\lambda_p} \left(2Z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}}\right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right] \quad (2.14)$$

onde P_p é a potencia total do feixe de prova e R_{1p} é o raio de curvatura do feixe de prova em Z_1 . A amplitude complexa do feixe de prova, imediatamente após sair da amostra, que sofreu uma diferença de fase $\Phi(r, t)$ devido à lente térmica é dada por

$$U_p(r, Z_1) = B \exp\left[-i \left(\frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{R_{1p}} + \Phi(r, t)\right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2}\right] \quad (2.15)$$

Onde

$$B = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_1\right) \quad (2.16)$$

Aqui se despreza a potência absorvida do feixe de prova quando comparada com a potência do feixe de excitação.

2.5.3 Propagação do feixe de prova

A propagação do feixe de prova depois de atravessar a amostra até o plano do detector pode ser descrita a partir da teoria de difração de Fresnel [58, 64]. Considerando o centro do feixe de prova no plano do detector, a amplitude complexa, usando coordenadas cilíndricas, é dada por

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = \frac{i2\pi}{\lambda_p Z_2} \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2\right) \times \\ \times \int_0^{\infty} U_p(r, Z_1) \exp\left(-i \frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{Z_2}\right) r dr \quad (2.17)$$

Fazendo

$$g = \left(\frac{r}{\omega_{1p}}\right)^2 \quad (2.18)$$

$$C = B \frac{i\pi\omega_{1p}^2}{\lambda_p Z_2} \exp\left(-i \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2\right) \quad (2.19)$$

Substituindo a Eq. (2.15) em (2.17), obtemos

2 Teoria de Lente Térmica

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^{\infty} \exp \left\{ -g - i \left[\frac{\pi}{\lambda_p} \left(\frac{\omega_{1p}^2}{R_{1p}} + \frac{\omega_{1p}^2}{Z_2} \right) g + \Phi \right] \right\} dg \quad (2.20)$$

Para o feixe de prova gaussiano [61, 62]

$$\omega_{1p}^2 = \omega_{0p}^2 \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (2.21)$$

$$R_{1p} = \frac{(Z_1^2 + Z_c^2)}{Z_1} \quad (2.22)$$

A distância confocal do feixe de prova e dada por

$$Z_c = \frac{\pi \omega_{0p}^2}{\lambda_p} \quad (2.23)$$

então, combinando as equações (2.21), (2.22) e (2.23)

$$\begin{aligned} \frac{\pi}{\lambda_p} \omega_{1p}^2 \left(\frac{1}{R_{1p}} + \frac{1}{Z_2} \right) &= \frac{Z_1}{Z_c} + \frac{Z_c}{Z_2} \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right] \\ &= V' + \frac{Z_c}{Z_2} (V'^2 + 1) = V \end{aligned}$$

onde $V' = Z_1/Z_c$. Quando $Z_2 \gg Z_c$ teremos que

2 Teoria de Lente Térmica

$$V' \simeq V = \frac{Z_1}{Z_c} \quad (2.24)$$

Com isso a eq. (2.20) pode ser reescrita como

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^{\infty} \exp[-(1 + iV)g] \times \exp[-i\Phi] dg \quad (2.25)$$

A integral desta equação só pode ser resolvida analiticamente se a seguinte aproximação for feita:

$$\exp(-i\Phi) \approx 1 - i\Phi$$

considerando que $\Phi \ll 1$. Nessas condições transforma-se a integral acima em

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^{\infty} (1 - i\Phi) \exp[-(1 + iV)g] dg \quad (2.26)$$

Definindo

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_e} \right)^2 \quad (2.27)$$

2 Teoria de Lente Térmica

que representa o grau de descasamento entre os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra. Quando $m = 1$ o experimento de LT é realizado com feixes duplo no modo casado ou feixe simples. Assim, pode-se reescrever a diferença de fase como

$$\Phi(r, t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left[1 - \exp\left(\frac{-2mg}{1 + 2t'/t_c}\right) \right] dt' \quad (2.28)$$

Substituindo a Eq. (2.28) na Eq. (2.26) e integrando inicialmente em g e depois em t' , e sabendo que a intensidade total no centro do detector é dada pelo módulo quadrado do campo elétrico resultante [61]

$$I(t) = |U_p(Z_1 + Z_2, t)|^2 \quad (2.29)$$

temos que a sua intensidade do laser de prova no detector é dada por:

$$I(t) = I(0) \left\{ \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1 + 2m)^2 + V^2](t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 + \left[\frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{[1 + 2m/(1 + 2t/t_c)]^2 + V^2}{(1 + 2m)^2 + V^2} \right) \right]^2 \right\} \quad (2.30)$$

Onde

$$I(0) = \left| \frac{C_2}{1 + iV} \right|^2 \quad (2.31)$$

2 Teoria de Lente Térmica

é o valor de $I(0)$ quando t é zero ou θ é zero. Através do método de cálculo numérico verifica-se que este termo pode ser negligenciado [16, 65]. Assim, deve-se considerar somente o primeiro termo desta equação, como sendo:

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1 + 2m)^2 + V^2](t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \quad (2.32)$$

Esta é a expressão que descreve a evolução temporal do sinal de lente térmica no detector. Portanto, será a equação utilizada para ajustar os dados experimentais de LT na configuração descasada, com θ e t_c sendo os parâmetros ajustáveis, relacionados com as propriedades ópticas e térmicas da amostra. Quando $\theta = 0$ não há sinal de lente térmica no plano de detector. Uma situação diferente ocorre quando $\theta \neq 0$.

Depois de proporem o modelo descrito acima (descrição completa), Shen e colaboradores descreveram outro modelo teórico de espectroscopia de lente térmica de feixe duplo no modo descasado, baseando-se agora na detecção de imagem do perfil do feixe de prova no plano do detector (descrição aproximada) [17]. Eles deduziram uma equação que descreve a intensidade do feixe de prova no plano do detector, porém para o feixe inteiro, ao contrário do modelo teórico anterior, que descreve a equação considerando apenas o centro do feixe de prova. Demonstraram teoricamente que o feixe de prova TEM_{00} gaussiano torna-se uma superposição de vários feixes gaussianos de parâmetros diferentes no plano do detector, depois de atravessar a lente térmica. Mostraram que, quando o aquecimento da amostra é intenso, $\theta = 2$, observa-se no experimento de lente térmica o aparecimento dos anéis de interferências. Por conseguinte o feixe de prova perde o perfil de intensidade gaussiano, após atravessar a lente térmica. Porém quando θ é pequeno, por exemplo, igual a 0,1, não se observa o padrão de interferência, logo o perfil de intensidade gaussiano do feixe não se

2 Teoria de Lente Térmica

altera. Fizeram a comparação teórica entre os dois modelos, para o perfil do feixe de prova no plano de detector; e mostraram que há um bom acordo entre a descrição completa e a aproximada quando $\theta < 0,3$. Por essa razão conclui-se que a equação (2.32) é válida para valores de θ menor do que 0,3.

2.6 CURVA CARACTERÍSTICA DE LT

A curva característica da lente térmica depende principalmente do sinal de (dn/dT) (Fig. 2.3). Quando o (dn/dT) for negativo, a lente térmica formada será côncava e provocará divergência do feixe do laser e a curva terá uma concavidade positiva. Já para (dn/dT) positivo, lente térmica formada será convexa e provocará divergência do feixe do laser e a curva terá uma concavidade negativa. O sinal de (dn/dT) depende do meio, do comprimento de onda do laser de prova e da temperatura.

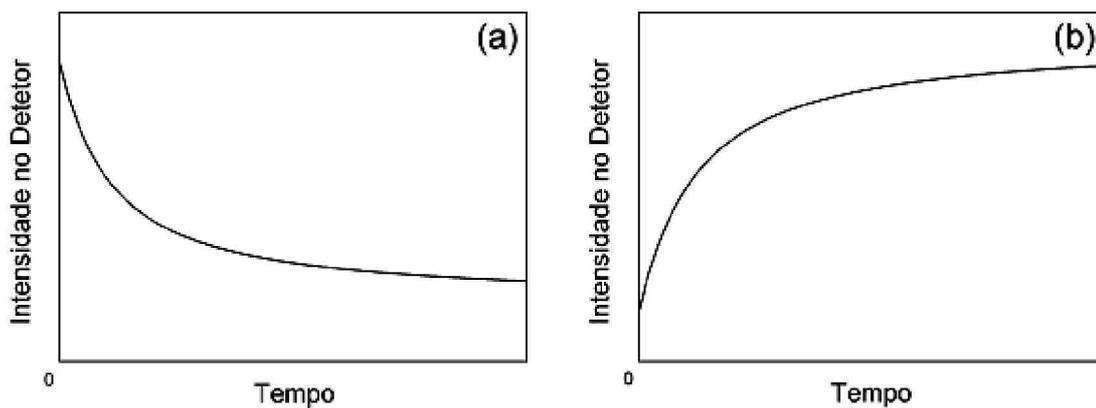


Figura 2.3: Curva característica da lente térmica em função do tempo para uma amostra com

(a) $(dn/dT) < 0$ e (b) $(dn/dT) > 0$.

Capítulo 3

Descrição Experimental

Neste capítulo, descreve-se em detalhes como foram preparadas as amostra estudadas, mostra-se como as medidas das cinturas dos feixes de excitação e de prova foram feitas. Descreve-se o arranjo experimental da técnica de lente térmica e os procedimentos para realizar as medidas de difusividade térmica. Além disso, faz-se um breve comentário sobre os equipamentos utilizados para as medidas de espectroscopia UV-VIS e de índice de refração em função da temperatura.

3.1 PREPARAÇÕES DAS AMOSTRAS

As amostras foram preparadas como compostos tendo a oleína de palma como solvente e o β -caroteno como soluto. Utiliza-se uma balança analítica GEHAKA modelo AG 200 para medir 2 mg de β -caroteno. Em seguida, dilui-se esta massa de β -caroteno em 50 ml de oleína de palma, resultando em um composto com concentração de 4×10^{-2} g/l. Para expressar a concentração em mol/l, usa-se a relação de equivalência entre mol e massa [66], onde 1 mol de β -caroteno corresponde a 536,88 g.

$$1 \text{ mol de } \beta - \text{ caroteno} \Leftrightarrow 536,88 \text{ g.}$$

Assim a concentração de 4×10^{-2} g/l é equivalente a $7,45 \times 10^{-5}$ mol/l. Finalizando a preparação do composto, submete-se a solução a uma agitação mecânica por aproximadamente quinze minutos para garantir uma completa homogeneização. Esta primeira amostra é a mais concentrada e é usada como *matriz* para a obtenção de soluções com mais baixas concentrações.

De posse da amostra matriz se prepara compostos de oleína de palma com várias concentrações de β -caroteno, para isto procede-se da seguinte maneira: coloca-se 2 ml da amostra matriz em um balão volumétrico de 10 ml, e em seguida completa-se a capacidade do recipiente com 8 ml de oleína de palma. Para encontrar a nova concentração utiliza-se a relação [67]

$$c \cdot V = c' \cdot V' \tag{3.1}$$

3 Descrição Experimental

onde c é a concentração da amostra matriz, V é o volume utilizado da amostra matriz (2 ml), V' e o volume final da solução (balão volumétrico de 10 ml) e c' é a concentração a ser determinada. Realizando os cálculos encontra-se que $c' = 1,49 \times 10^{-5}$ mol/l. Este mesmo procedimento foi adotado para preparar as amostra com outras concentrações de β -caroteno.

A tabela 3.1 abaixo mostra as concentrações dos compostos formados de oleína de palma e β -caroteno (OP+BC) usadas neste trabalho.

Tabela 3.1: Concentrações dos compostos OP+BC

Amostra	Concentração (mol/l)
Amostra matriz	$7,45 \times 10^{-5}$
Amostra 1	$3,35 \times 10^{-5}$
Amostra 2	$2,23 \times 10^{-5}$
Amostra 3	$1,49 \times 10^{-5}$
Amostra 4	$5,96 \times 10^{-6}$

As amostras foram colocadas em balões volumétricos e armazenadas em local escuro, protegidas de calor excessivo, para evitar degradação.

3.2 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS GEOMÉTRICOS

O conhecimento dos parâmetros geométricos de um feixe gaussiano é de fundamental importância para a realização dos experimentos de lente térmica. Para realizar o ajuste da curva experimental com a função teórica (Eq. 2.32) obtida no Capítulo 2, devem-se determinar os parâmetros m e V . Existem vários métodos utilizados para determinar os parâmetros espaciais de um feixe gaussiano, entre eles destacam-se: método do knife-edge [68, 69], método do pinhole [16, 70] e por outros métodos descritos na literatura [71-73].

3 Descrição Experimental

Pode-se fazer também a caracterização de um feixe gaussiano através de um medidor de perfil de feixes [74, 75].

No experimento as medidas das cinturas dos feixes dos lasers de excitação e de prova, foram feitas usando um pinhole com 30 μm de diâmetro colocado à frente de um fotodetector, desta forma pode-se monitorar a intensidade do centro dos feixes em diferentes posições ao longo do eixo z. A figura 3.1 ilustra o experimento, onde a lente (L) é montada em um suporte (S) fixado no trilho (T), enquanto que o conjunto fotodetector (FD) e pinhole (Pi) foram montados em um translador (TR) XY com liberdade de se movimentar ao longo do trilho.

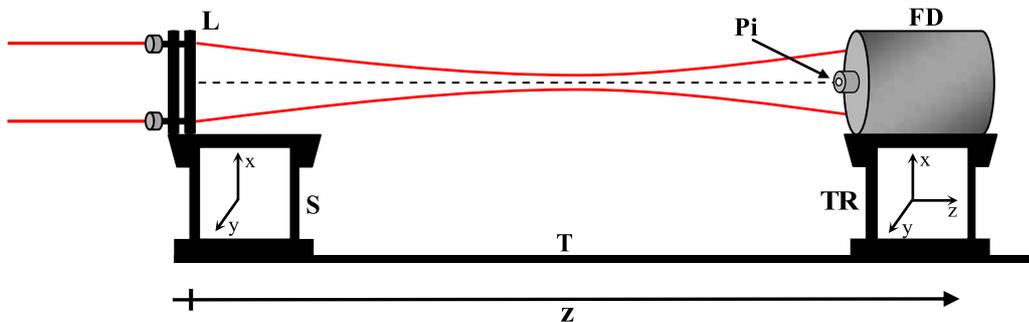


Figura 3.1: Montagem experimental para determinação dos parâmetros geométricos.

A seguir descreve-se em detalhes como se encontra a equação utilizada para ajustar os dados experimentais da intensidade em função da posição.

A distribuição de intensidade radial de um feixe laser gaussiano TEM_{00} (modo fundamental) ao longo do eixo z pode ser expressa pela equação [61]

$$I(r) = \frac{2P_0}{\pi\omega^2(z)} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2(z)}\right) \quad (3.2)$$

3 Descrição Experimental

onde P_0 é a potencia total do laser, r é a coordenada radial e $\omega(z)$ é o raio do feixe em função da posição z , expresso por:

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (3.3)$$

sendo ω_0 o raio do feixe na cintura e Z_c é o comprimento de Rayleigh também conhecido como distância confocal, posição em que o raio de curvatura das frentes de onda de um feixe laser é mínimo.

Quando $r = 0$ a intensidade do feixe é máxima e a Eq. (3.2) torna-se

$$I(0) = \frac{2P_0}{\pi\omega^2(z)} \quad (3.4)$$

Como o pinhole tem diâmetro muito menor que o feixe do laser, ele permite a passagem somente da região central do feixe. Assim, o detector mede a mudança da intensidade em função da posição ao longo do eixo z . A potência no centro do detector pode ser dada por

$$P_{det} = \int_0^\delta 2\pi r I(r) dr \approx \frac{2P_0 \delta^2}{\omega^2(z)} \quad (3.5)$$

sendo

$$\delta^2 \ll \omega^2(z)$$

3 Descrição Experimental

onde δ é o raio do pinhole. Substituindo z por $z - Z_0$ nas equações (3.3) e (3.5), tem-se respectivamente:

$$\omega^2(z - Z_0) = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{z - Z_0}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (3.6)$$

$$P_{det} \approx \frac{2P_0\delta^2}{\omega^2(z - Z_0)} \quad (3.7)$$

$$\delta^2 \ll \omega^2(z - Z_0)$$

aqui Z_0 é a posição da cintura a ser determinada. Combinando as Eqs. (4.6) e (4.7) temos:

$$P \approx \frac{2P_0\delta^2}{\omega_0^2 \{1 + [(z - Z_0)/Z_c]^2\}} \quad (3.8)$$

onde $\frac{2P_0\delta^2}{\omega_0^2}$ é uma constante que depende do laser usado no experimento e da área de incidência no detector. Através do ajuste dos pontos experimentais usando a Eq. (3.8) encontra-se diretamente a constante $\left(\frac{2P_0\delta^2}{\omega_0^2}\right)$, a posição da cintura do feixe (Z_0) e a distância confocal (Z_c). Para obter o raio na cintura utiliza-se a equação

$$Z_c = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda} \quad (3.9)$$

onde λ é o comprimento de onda do laser.

3 Descrição Experimental

As figuras 3.2 e 3.3 mostram os perfis Gaussianos dos feixes dos lasers de prova e de excitação, com os parâmetros geométricos Z_0 e Z_c fornecidos pelo ajuste com a equação (3.8).

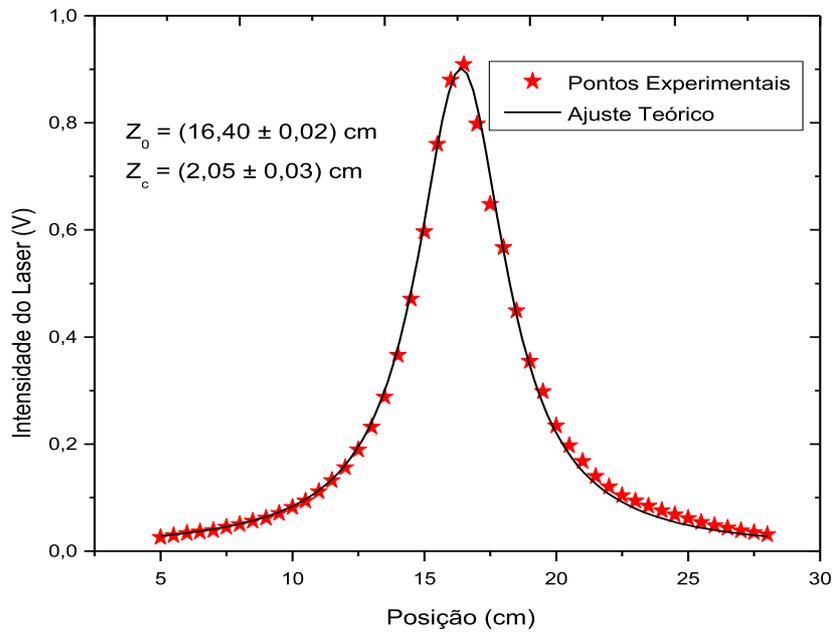


Figura 3.2: Perfil da intensidade do laser de prova em função de z .

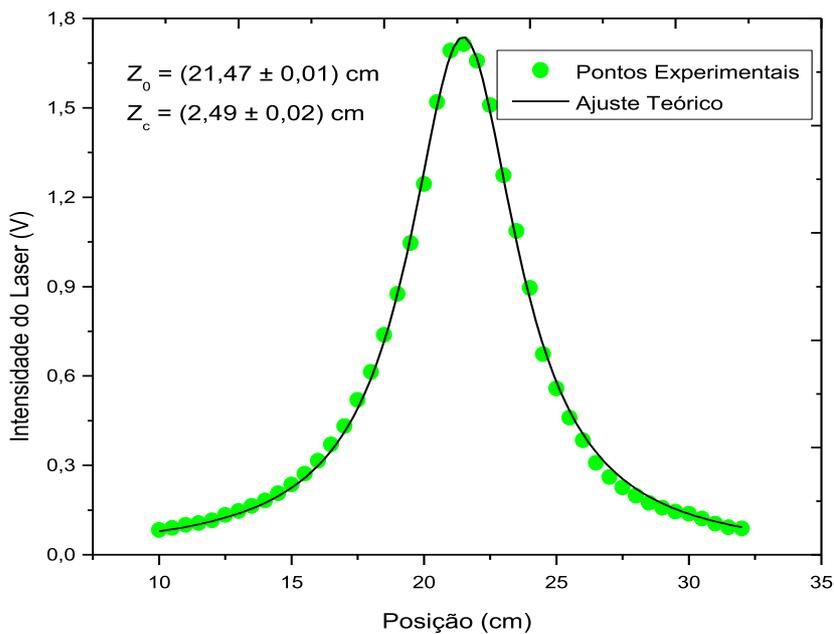


Figura 3.3: Perfil da intensidade do laser de excitação em função de z .

3 Descrição Experimental

O raio da cintura do feixe de prova na posição $Z_1 = 1,73 Z_c$ é calculado por meio da equação (3.3). Na tabela 3.2 temos os valores dos parâmetros geométricos obtidos para a técnica de lente térmica.

Tabela 3.2: Parâmetros geométricos da configuração experimental

	Laser de excitação	Laser de prova
λ (nm)	532	632,8
Potência (mW)	3 - 75	2
Z_0 (cm)	$21,47 \pm 0,01$	$16,40 \pm 0,02$
Z_c (cm)	$2,49 \pm 0,02$	$2,05 \pm 0,03$
Z_1 (cm)	---	3,55
ω_e ($\times 10^{-3}$ cm)	$6,50 \pm 0,03$	---
ω_{0p} ($\times 10^{-3}$ cm)	---	$6,43 \pm 0,05$
ω_{1p} ($\times 10^{-3}$ cm)	---	$12,84 \pm 0,10$
m		3,91
V		1,73

3.3 DESCRIÇÃO DO EXPERIMENTO

Para a realização dos experimentos com a técnica de lente térmica utilizou-se o arranjo experimental de feixes duplos quase paralelos no modo descasado, representado na figura 3.4.

3 Descrição Experimental

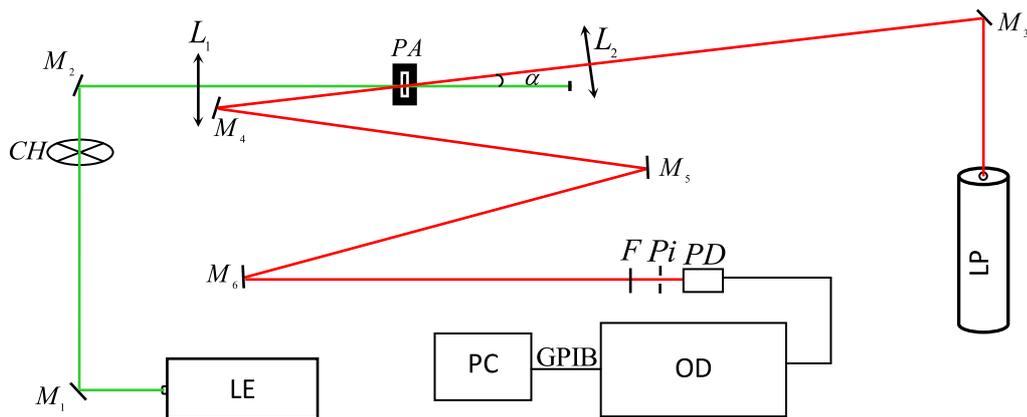


Figura 3.4: arranjo experimental de feixes duplos quase paralelos no modo descasado

Na figura acima, LE é o laser de excitação e LP é o laser de prova; CH é o chopper; M_1, M_2, \dots, M_6 são espelhos; L_1 e L_2 são lentes convergentes; PA é o porta amostra; F é um filtro que permite passagem de luz no comprimento de onda do laser de prova; Pi é um pinhole; FD é o fotodetector; OD é o osciloscópio digital e PC é um microcomputador. O sistema foi montado sobre uma mesa óptica antivibratória marca Kinetic Systems Vibraplane, medindo 1,50 m x 2,45 m.

Foi utilizado um laser DPSS (*diode pumped solid state*) com comprimento de onda de 532 nm, com potência entre 3 e 75 mW, ajustada por filtros, como laser de excitação, e um laser de He-Ne da marca Uniphase ($\lambda_p = 632,8$ nm) com potencia de 2 mW como laser de prova.

As lentes convergentes L_1 e L_2 , de distâncias focais 20 e 15 cm, respectivamente, foram montadas sobre um transladador XY, em cima de um trilho permitindo um bom alinhamento dos feixes. A modulação do feixe de excitação foi feita usando-se um chopper óptico *EG&G Instruments*, modelo 651, trabalhado na frequência de 3 Hz.

Os espelhos M_4, M_5 e M_6 são necessários para que o feixe de prova percorra um grande caminho óptico antes de atingir o fotodetector, considerando a condição do modelo

3 Descrição Experimental

teórico para $Z_2 \gg Z_c$, no experimento $Z_2 \cong 2,0$ m. Um pinhole de 3 mm de diâmetro foi colocado na frente do fotodetector possibilitando a detecção do centro do feixe de prova apenas. O ângulo de inclinação (α) do laser de prova na amostra em relação o laser de excitação foi de aproximadamente $1,5^\circ$. Para impedir que a luz ambiente ou do laser de excitação interferissem no sinal de LT, o filtro foi posicionado na frente do fotodetector (PD), permitindo a passagem de luz apenas no comprimento de onda de 632,8 nm.

As amostras foram colocadas em cubetas de quartzo de 2,0 mm de espessura. Alguns cuidados foram tomados, a fim de evitar o surgimento de bolhas de ar induzidas no momento em que as mostras eram depositadas na cubeta, e as mesmas não foram vedadas para evitar o possível aumento de pressão interna com o processo de aquecimento da amostra.

O sistema de aquisição do sinal de LT foi constituído de um fotodetector *Ophir* FPS10, que apresenta resposta linear para a variação de intensidade da luz incidente, com tempo de resposta da ordem de 10^{-9} segundos. A intensidade, medida na forma de voltagem, foi registrada por um osciloscópio digital *Hewlett-Packard 54522A* (500 MHz). Através de uma interface de comunicação GPIB *National Instruments* e um microcomputador, usando o programa *HP 34810B BenchLink Scope*, os sinais de lente térmica foram medidos 10 vezes para cada amostra.

Para a realização dos experimentos, as seguintes instruções foram adotadas:

- 1) Alinhar os dois feixes de maneira que tenham a mesma altura em relação ao plano da mesa óptica. Nesta fase não precisamos de nenhuma lente.
- 2) Coloca-se a lente convergente L_1 ($f = 20$ cm) no caminho do feixe de excitação, passando exatamente no seu centro. A amostra é posicionada na cintura do feixe de excitação, isto é, na posição $Z_{0e} = 21,47$ cm em relação à L_1 .
- 3) Após ajustar a posição da lente L_1 acrescenta-se uma segunda lente, também convergente, L_2 ($f = 15$ cm) para focalizar o feixe de prova na amostra; lembrando que a amostra deve

3 Descrição Experimental

ficar ligeiramente deslocada da posição da cintura do feixe de prova, isto é, a amostra é colocada na posição $Z_1 = 3,55$ cm, distante 19,95 cm da lente L_2 .

- 4) Após passar pela amostra, o feixe de prova é alinhado usando os espelhos M_4 , M_5 e M_6 , de modo que o centro do feixe passe pela pequena abertura que se encontra na frente do fotodetector. Maximiza-se então o sinal no detector, através do ajuste do espelho M_6 . Durante este processo, o feixe de excitação fica interrompido.
- 5) O próximo passo é fazer com que o feixe de excitação passe pelo centro do feixe de prova na amostra. Nesta fase, duas situações podem ocorrer: se a amostra apresenta um dn/dT negativo, o laser de prova torna-se mais divergente ao passar pela lente térmica e, portanto, o sinal no fotodetector diminui; caso contrário, isto é, se o dn/dT da amostra for positivo, o feixe torna-se mais convergente, aumentando o sinal no fotodetector. Portanto, o processo de alinhamento consiste sempre em minimizar o sinal do laser de prova após passar pela lente térmica quando dn/dT for negativo, ou maximizá-lo, se dn/dT for positivo.

3.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS

As medidas de absorção óptica foram realizadas com um monocromador Modelo 300i da ACTON Research, com resolução de 0.1 nm, sendo a fonte de excitação uma lâmpada de xenônio de 75 mW. As amostras foram colocadas em cubetas de quartzo de 10 mm e as medidas foram executadas à temperatura ambiente.

3.5 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

Para as medidas de fluorescência foi usado um mini-espectrômetro, da marca Ocean Optics, acoplado por uma fibra óptica que detectava o sinal de fluorescência das amostras a 90^a em relação à direção de propagação do feixe de excitação, no momento da medida o feixe de prova é bloqueado e a luz do ambiente é desligada, esse procedimento é realizado com objetivo de impedir que qualquer outro tipo de sinal, que não seja gerado pela fluorescência da amostra, entre pelo orifício da fibra.

3.6 GRADIENTE DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Foram realizadas medidas do índice de refração em função da temperatura utilizando um refratômetro de Abbe, marca Jena com precisão de quatro casas decimais, acoplado a um banho térmico (Thermo Haake) com temperatura controlada. Os dados experimentais dos valores dos índices de refração em função da temperatura foram organizados em tabelas para construção dos gráficos, e pelo ajuste dos pontos experimentais com a equação [76]

$$n(T) = n_0 + \frac{dn}{dT} T \quad (4.10)$$

obtem-se o valor de dn/dT .

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo apresentam-se medidas do dn/dT , espectros de absorção UV-VIS, espectros de fluorescência e valores da difusividade térmica do ácido oléico e da oleína de palma. Mostra-se um estudo da difusividade térmica do composto (OP+BC) em função da concentração de β -caroteno.

4.1 ÁCIDO OLÉICO

A importância de se conhecer o coeficiente dn/dT está no fato de que é ele quem vai determinar a convergência ou divergência da lente térmica formada no material. A fig. 4.1 representa o índice de refração em função da temperatura entre 20 °C e 50 °C, para o ácido oléico.

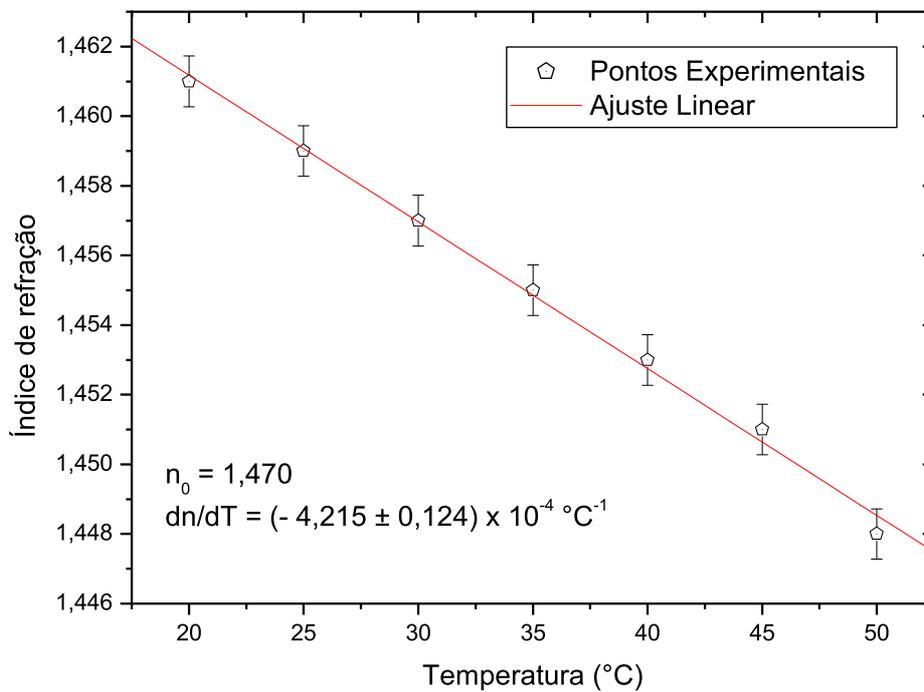


Figura 4.1: Índice de refração do ácido oléico versus temperatura

Observa-se que com o aumento de temperatura o índice de refração diminui linearmente, com isso pode-se ajustar a função teórica (3.10) aos valores experimentais para determinar o dn/dT , que foi de $-4,215 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, mostrando que a lente térmica que se formará no ácido oléico será divergente.

4 Resultados e Discussões

Também foram feitos os espectros de absorção do ácido oléico na região UV-VIS (fig. 4.2), com objetivo de mostrar que as linhas dos lasers de excitação e de prova estão fora da banda de máxima absorção do material, como exige o modelo teórico discutido no Capítulo 2 acima.

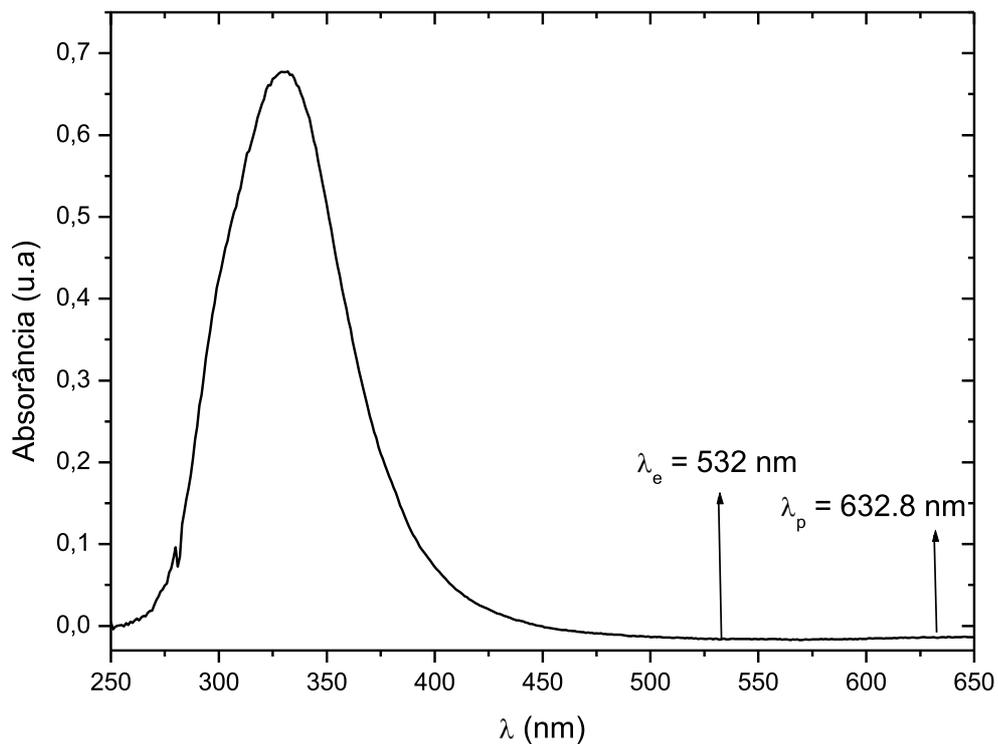


Figura 4.2: Espectro de absorção do ácido oléico

Para determinar a melhor potência do feixe de excitação para gerar o efeito de lente térmica no ácido oléico, sem excitar não-linearidades ópticas, ou seja, evitando modulação de fase [77], foram feitas medidas do parâmetro θ em função da potência do feixe de excitação (fig. 4.3). O parâmetro θ deve variar linearmente com a potência do feixe de excitação (P_e), conforme vê-se na equação (2.13).

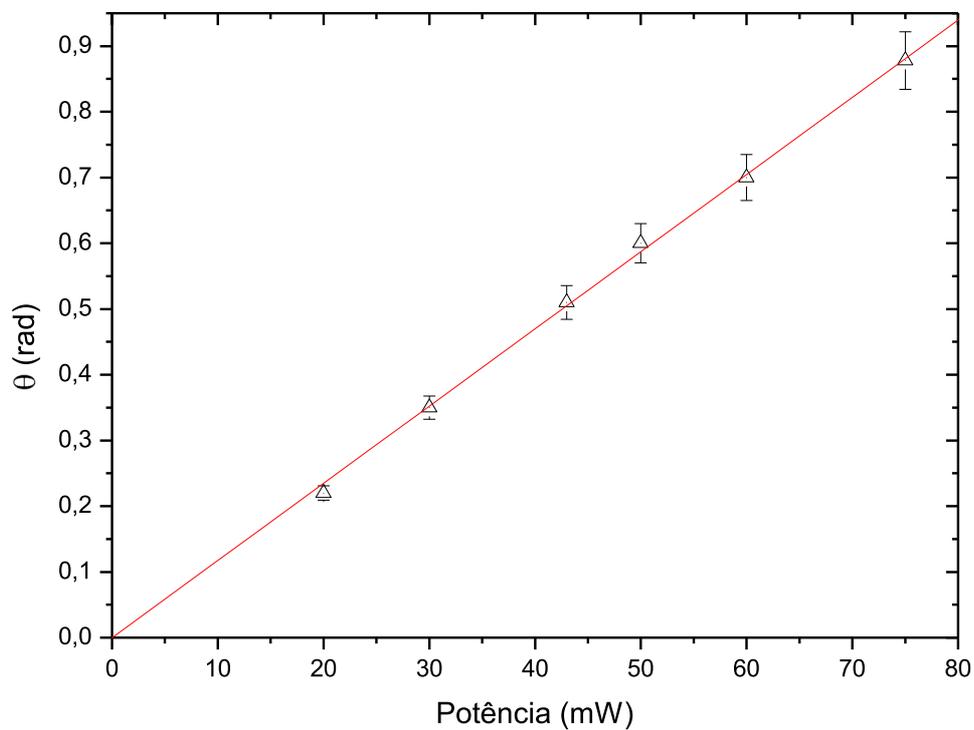


Figura 4.3: Dependência de θ com a potência do laser excitação

De acordo com a figura acima, uma potência da ordem de 20 mW seria suficiente e adequada para medidas usando a técnica de lente térmica, segundo as prescrições teóricas discutidas ao final do Capítulo 2.

A figura 4.4 mostra o comportamento da intensidade da fluorescência do ácido oléico em função da potência P_e do feixe de excitação.

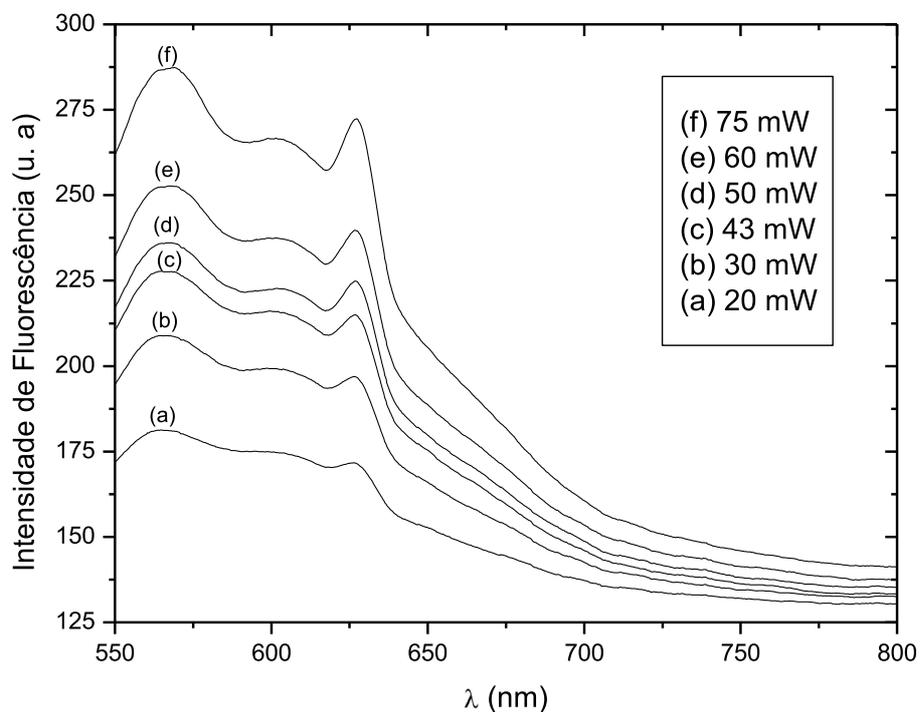


Figura 4.4: Comportamento da fluorescência do ácido oléico em função da potência do feixe de excitação

Observa-se que ocorre aumento na intensidade da fluorescência quando a potência do feixe de excitação cresce. Os melhores resultados obtidos para a medida da difusividade térmica do ácido oléico aconteceram quando a amostra foi excitada a 20 mW, onde, segundo a figura 4.4, registrou-se a menor intensidade do sinal fluorescência. A partir disto, pode-se supor que para valores de potência de excitação acima de 20 mW os efeitos de relaxação radiativa (emissão de luz) prevalecem sobre os efeitos de relaxação não radiativa (processos térmicos) das moléculas no estado excitado.

A figura 4.5 mostra o sinal de lente térmica em função do tempo para o ácido oléico à temperatura ambiente.

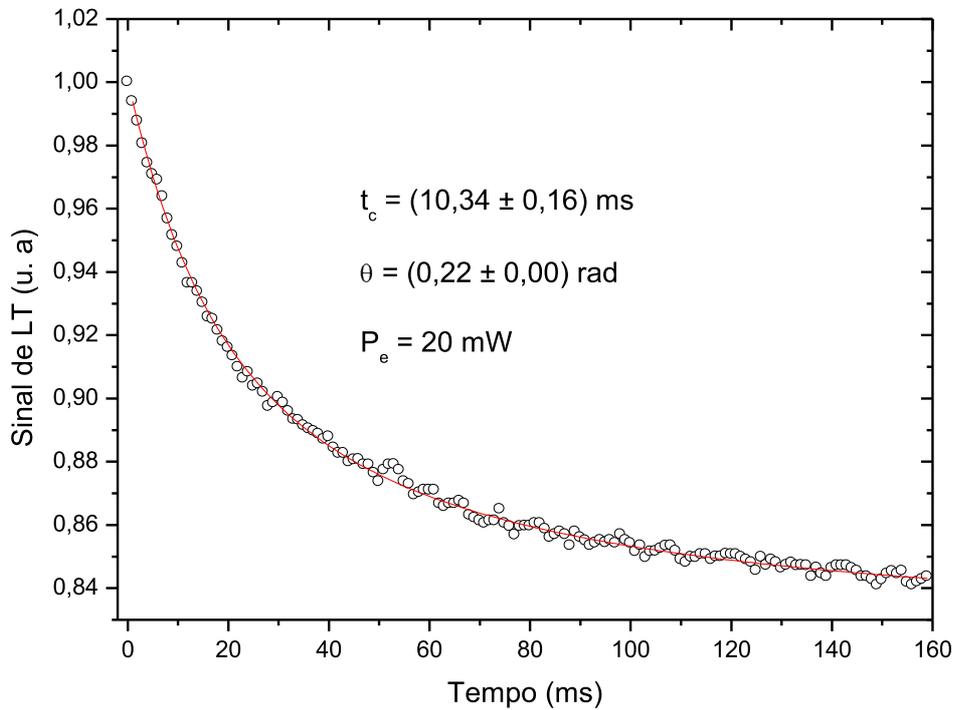


Figura 4.5: Sinal de lente térmica do ácido oléico

Pelo ajuste da curva experimental com a equação (2.32), foram obtidos o tempo característico de formação da LT, $t_c = 10,34 \pm 0,16 \text{ ms}$, e o parâmetro $\theta = 0,22$. Destes dois valores obtém-se a difusividade térmica do ácido oléico usando a equação (2.7) e o raio da cintura do feixe de excitação $\omega_0 = 6,50 \times 10^{-3} \text{ cm}$. O valor da difusividade térmica encontrado foi $D = (10,2 \pm 0,2) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, que está em muito bom acordo com medidas anteriores reportadas na literatura [19, 20].

O bom acordo entre os valores da difusividade térmica medidas neste trabalho com aqueles já reportados, fez com que o ácido oléico passasse a ser usado como amostra de calibração dos nossos experimentos.

4.2 OLEÍNA DE PALMA

O índice de refração da oleína de palma foi medido em função da temperatura (Fig. 4.6) no intervalo entre 20 °C e 60 °C.

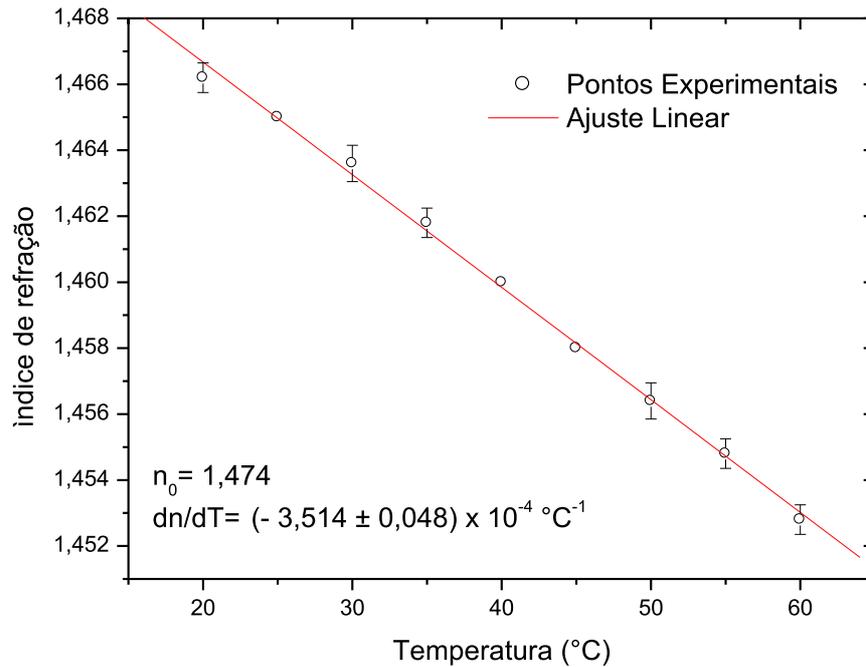


Figura 4.6: Índice de refração da oleína de palma versus temperatura

A partir do ajuste linear dos dados experimentais com a equação (4.10), encontra-se para a o $dn/dT = -3,514 \times 10^{-4} \text{ °C}^{-1}$, indicando que a lente térmica formada neste material será divergente.

A figura 4.7 exibe o espectro de absorção óptica UV-VIS da oleína de palma, verifica-se que a amostra apresenta forte absorção em torno de 398 nm, e também que as linhas dos comprimentos de onda dos lasers de excitação e de prova estão distantes da banda de máxima absorção do material, permitindo que amostra possa ser estudada pela técnica de lente térmica.

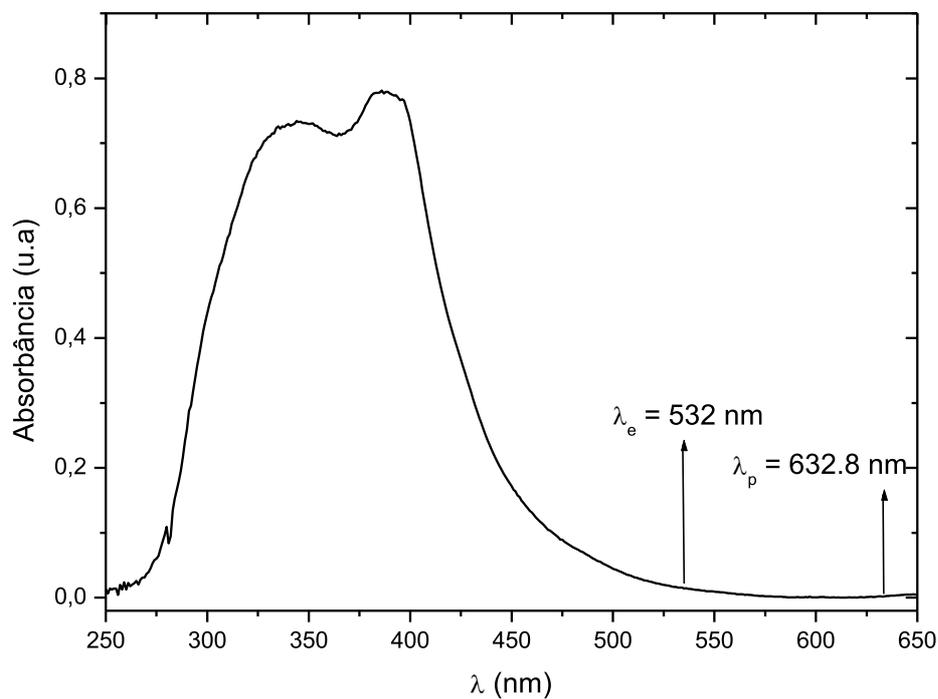


Figura 4.7: Espectro de absorção do oleína de palma

Realizou-se um estudo do parâmetro θ em função da potência do feixe de excitação para se determinar a potência mais adequada para gerar o efeito de lente térmica no material. Como é de se esperar θ cresce linearmente com a potência do feixe de excitação (fig. 4.8), pelos mesmos motivos já discutidos na análise da amostra de ácido oléico, escolheu-se o valor de 5,9 mW da potência do feixe de excitação para obter informações sobre a difusividade térmica da oleína de palma através do método de lente térmica.

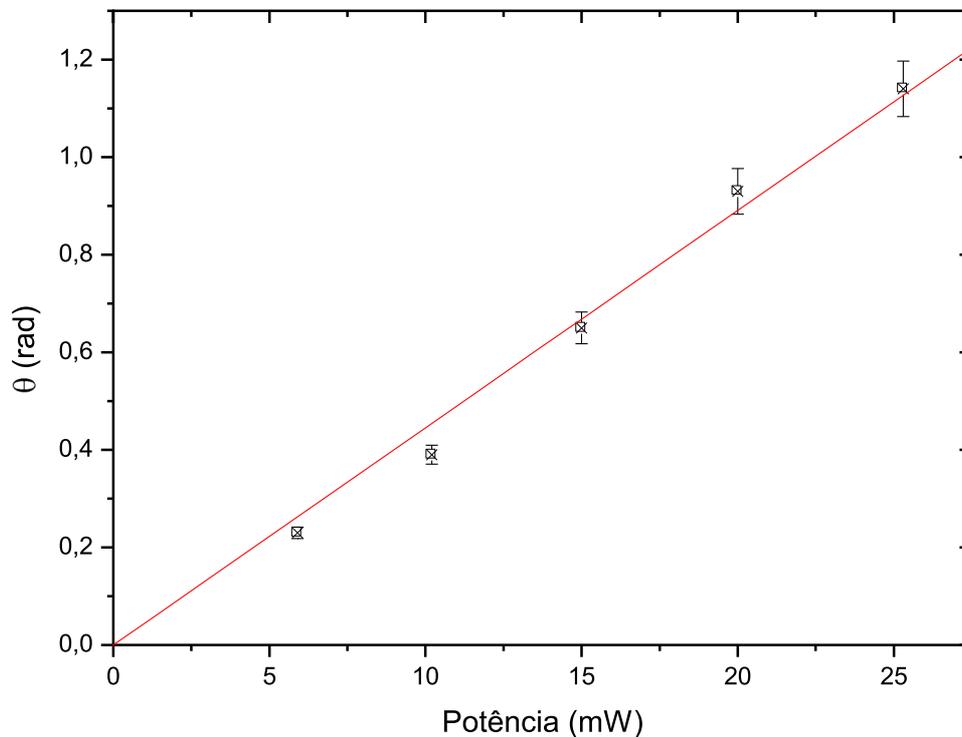


Figura 4.8: Dependência de θ com a potência do laser excitação

Verificou-se experimentalmente o comportamento da intensidade do sinal de fluorescência da oleína de palma em função da potência do feixe de excitação (fig. 4.9), os resultados mostram que o menor sinal de fluorescência da oleína de palma é detectado quando se deposita uma potência do feixe de excitação igual a 5,9 mW, comparada com as outras potências utilizadas no experimento.

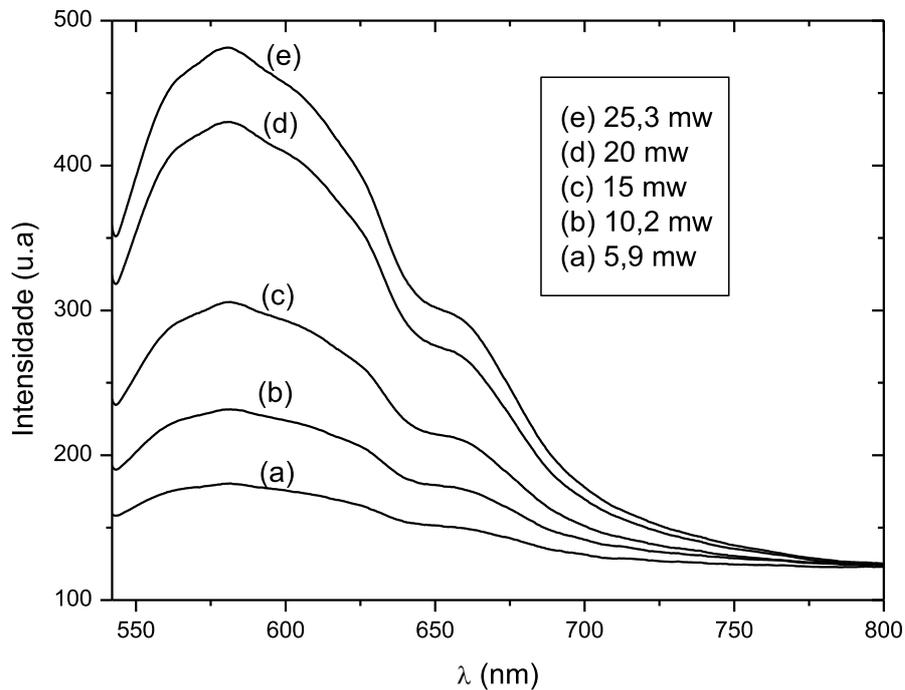


Figura 4.9: Dependência do sinal de fluorescência da oleína de palma com aumento da potência do feixe de excitação

A figura 4.10 mostra o sinal de lente térmica resolvida no tempo para a oleína de palma, a partir do ajuste da curva experimental usando a equação (2.32) obteve-se $\theta = 0,23$ rad e $t_c = 8,93 \pm 0,11$ ms. Sendo $\omega_0 = 6,50 \times 10^{-3}$ cm, a difusividade térmica é obtida com o auxílio da equação (2.7), $D = 11,80 \pm 0,5$ cm²/s.

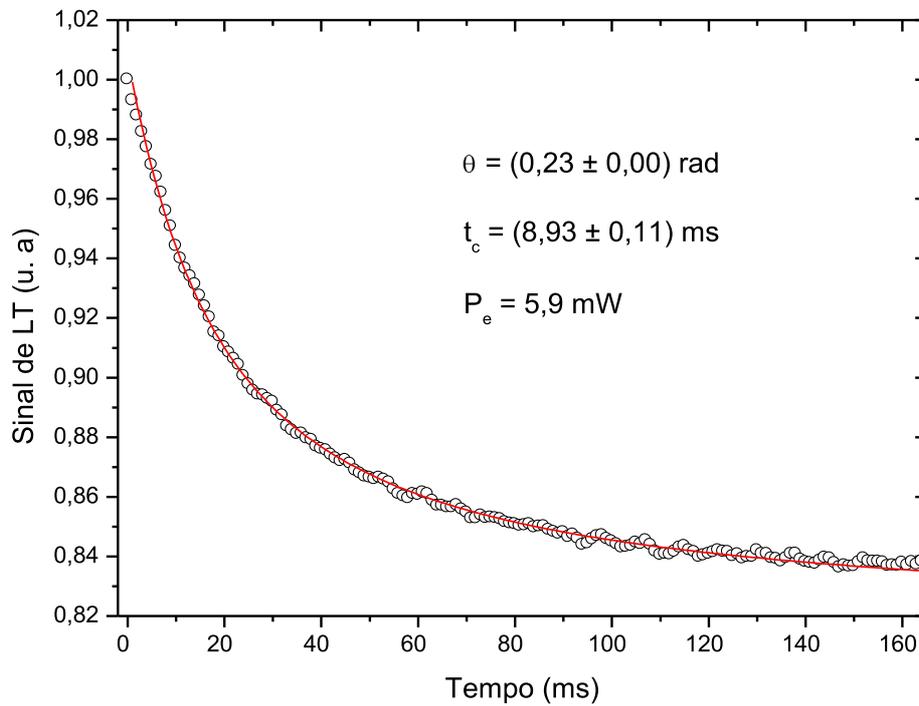


Figura 4.10: Sinal de lente térmica da oleína de palma

4.3 COMPOSTOS OP+BC

A figura 4.11 mostra a absorbância para cinco amostras de oleína de palma com várias concentrações de β -caroteno, a oleína pura significa que a concentração de β -caroteno é zero. Observar-se que no comprimento de onda de 532 nm a absorção da oleína de palma é baixa, porém há um pequeno aumento à medida que a concentração de β -caroteno cresce, como mostra a ampliação dos espectros na faixa entre 520 nm e 540 nm, mesmo assim a absorção continua sendo baixa nesse comprimento de onda. Com isso, possibilita-se desta forma a execução dos experimentos de lente térmica, seguindo o modelo apresentado no capítulo 2.

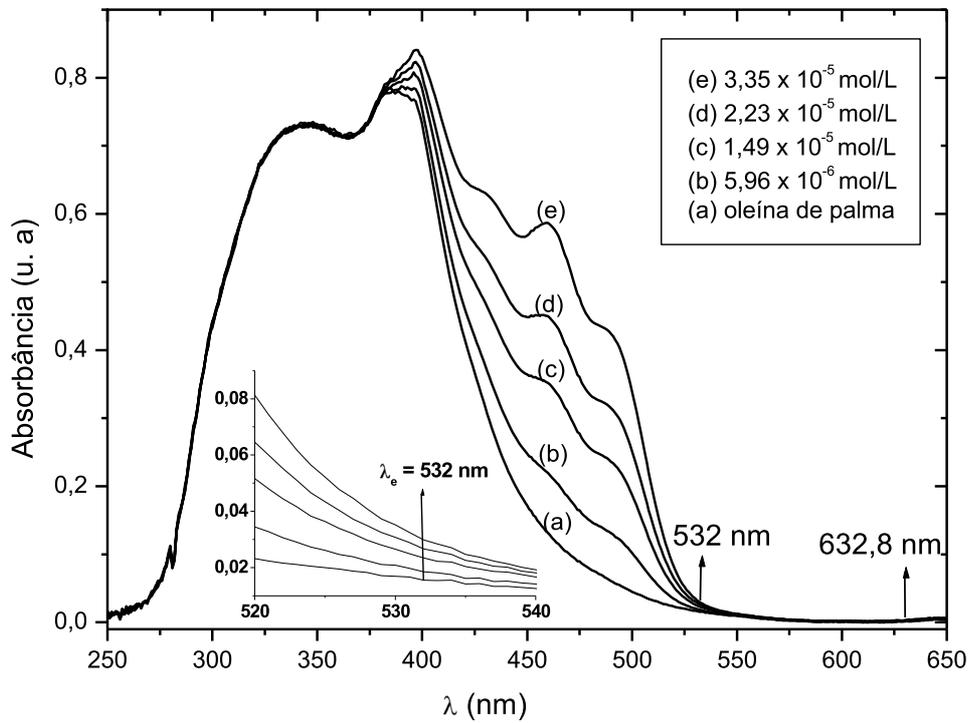


Figura 4.11: Espectros de absorção do composto OP+ BC

Mostra-se na figura 4.12 o sinal de lente térmica resolvido no tempo para o composto de oleína de palma com a concentração de β -caroteno igual a $3,35 \times 10^{-5}$ mol/l. A curva contínua corresponde ao ajuste teórico dos pontos experimentais com a equação (2.32). Os parâmetros obtidos foram: $\theta = 0,26$ e $t_c = 8,23 \pm 0,10$ ms. A difusividade térmica obtida a parti do tempo característico de formação de LT, por via da equação (2.7), foi de $12,81 \times 10^{-4}$ cm²/s. A potencia do feixe de excitação na amostra foi de 3,2 mW.

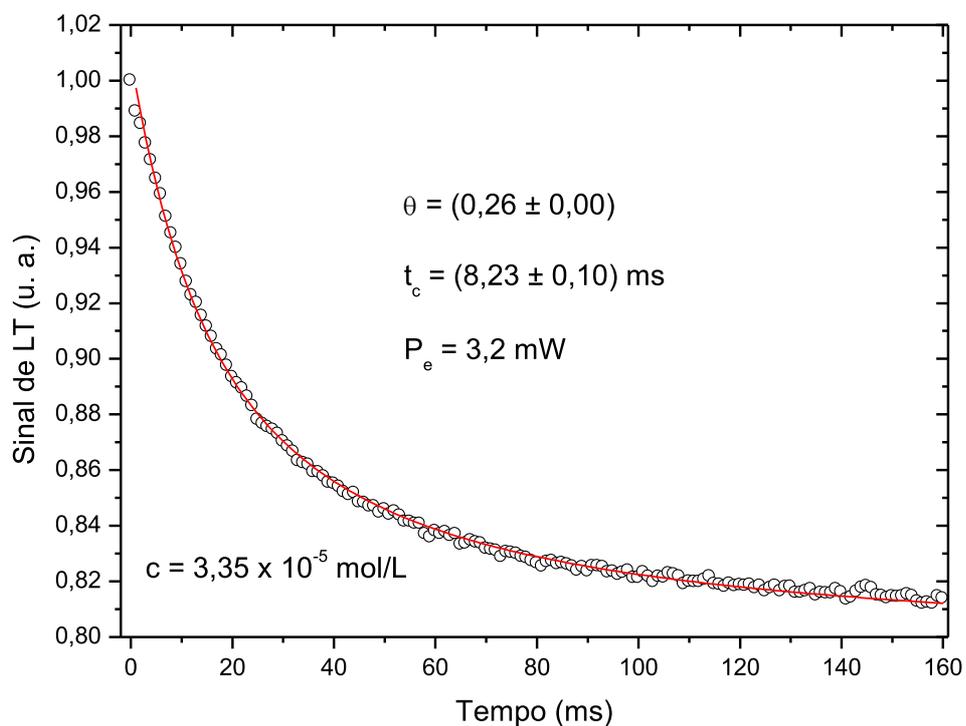


Figura 4.12: Sinal de LT do composto OP+BC com concentração de $3,35 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$

O mesmo procedimento foi adotado para o estudo da difusividade térmica de todas as amostras com outras concentrações. A tabela 4.1 apresenta os valores das concentrações de β -caroteno em oleína de palma, o tempo característico de formação da lente térmica (t_c), os valores do parâmetro θ , as potências de excitação (P) e a difusividade térmica (D) para todas as amostras dos compostos oleína de palma + β -caroteno (OP+BC).

4 Resultados e Discussões

Tabela 4.1: concentrações das amostras, t_c , θ , potências de excitação e os respectivos valores da difusividade térmica.

Concentração (mol/l)	t_c (ms)	θ	P (mW)	θ/P	D (10^{-4} cm ² /s)
$3,35 \times 10^{-5}$	$8,23 \pm 0,10$	0,26	3,2	0,081	12,81
$2,23 \times 10^{-5}$	$8,74 \pm 0,09$	0,20	2,9	0,068	12,07
$1,49 \times 10^{-5}$	$8,85 \pm 0,13$	0,23	3,7	0,062	11,92
$5,96 \times 10^{-6}$	$8,88 \pm 0,14$	0,17	3,1	0,054	11,88
Oleína	$8,93 \pm 0,11$	0,23	5,9	0,038	11,80

Os resultados de θ normalizado pela potência do feixe de excitação em função da concentração de β -caroteno diluído em oleína de palma são mostrados na figura 4.13. Observa-se que os valores de θ/P crescem com a concentração, por isso ajustou-se esses valores a uma função linear. Pode-se assim dizer que ocorreria comportamento semelhante de θ em função da concentração, caso as potências depositadas nas amostras de concentrações diferentes fossem as mesmas. Este estudo confirma que a técnica de lente térmica é sensível o suficiente para detectar mudanças na absorção da oleína de palma, no comprimento de onda de 532 nm, devido à presença de β -caroteno.

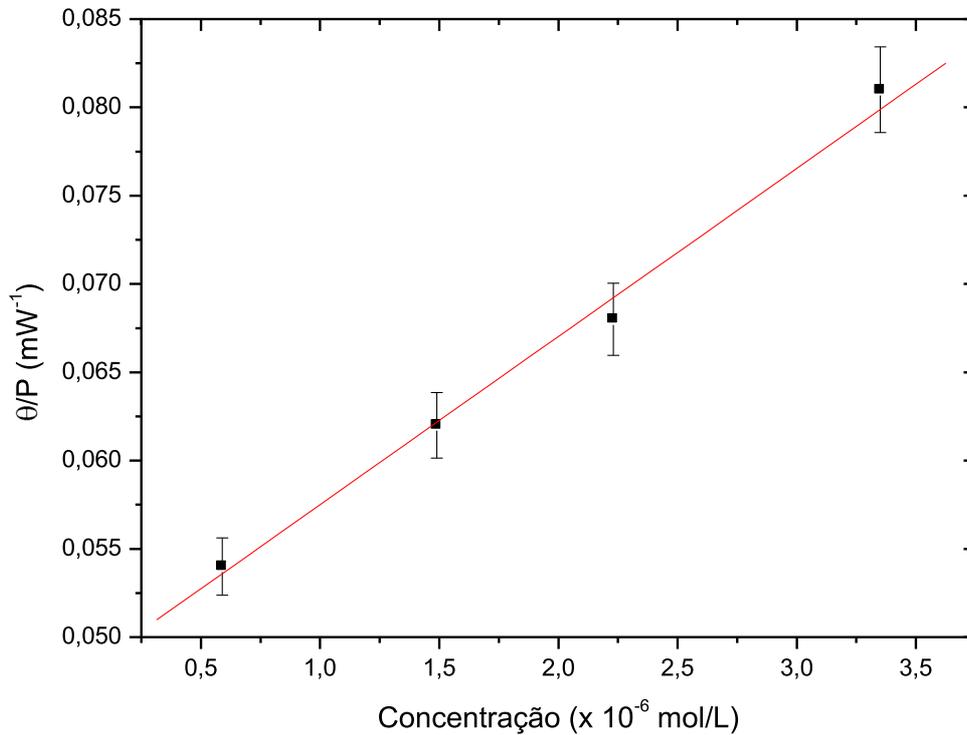


Figura 4.13: Dependência de θ/P em função da concentração

A fim de verificar o comportamento quantitativo da difusividade térmica em função da concentração, usaram-se os dados da Tabela 4.1 para construir um gráfico de $D(c)$ versus c (concentração de BC). A Figura 4.14 mostra este gráfico, onde a linha cheia ligando os pontos experimentais é uma função exponencial tipo

$$D(c) = D + D_1 \cdot e^{c/\alpha} \quad (4.1)$$

onde a soma $D + D_1$ é a difusividade térmica à concentração zero, c é a concentração e α é a taxa de crescimento da concentração. O ajuste da função exponencial com os dados experimentais mostra que $D = 11,83 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $D_1 = 0,01 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ e, portanto, quando

4 Resultados e Discussões

a concentração é nula, $D + D_1 = 11,84 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$. A taxa de aumento da concentração é igual a $7,72 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\ell^{-1}$.

Pode-se comparar o valor da difusividade térmica a concentração zero $D(0)$ obtida da Figura 4.14, com o valor da difusividade térmica da oleína de palma medido anteriormente (ver Tab. 1): o erro percentual é de apenas 3%.

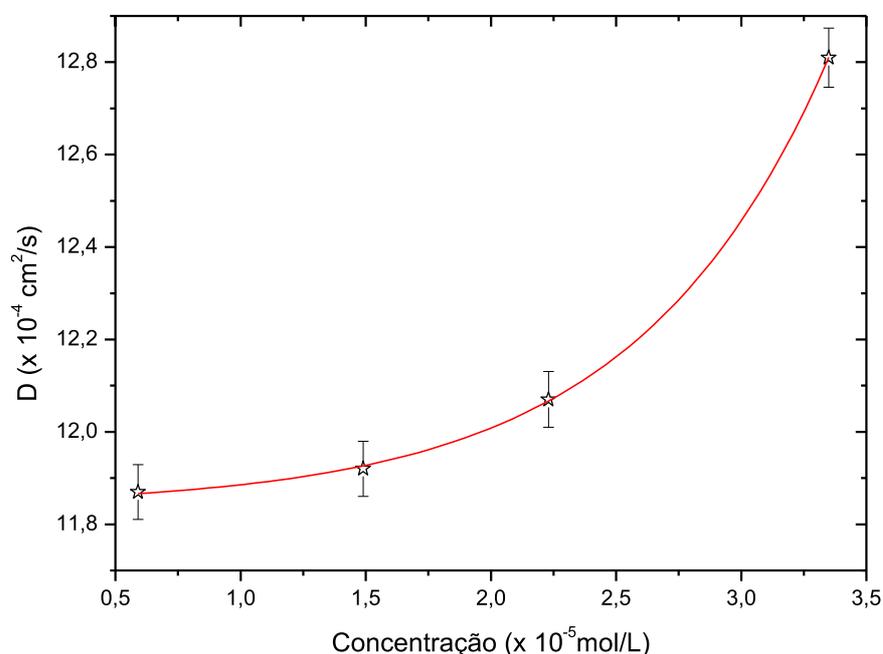


Figura 4.14: Difusividade térmica do composto OP+BC com a concentração de BC

O aumento da difusividade térmica com a concentração de β -caroteno no composto OP+BC é estudado pela primeira vez, e não há nenhum relato acerca desse comportamento na literatura, mesmo para outros materiais.

Sabe-se que a difusividade térmica é uma propriedade que está diretamente relacionada com microestrutura e composição de uma amostra [78], o acréscimo de β -caroteno na oleína de palma, acelera o processo de formação da lente térmica, isso pode ser

facilmente entendido devido ao tempo característico de formação da lente térmica (t_c) diminuir com o aumento da concentração (Tab. 4.1); levando a conseqüentes mudanças nas propriedades térmicas do composto.

Supõe-se que o aumento da difusividade térmica do composto OP+BC devido ao grande número de elétrons delocalizados da molécula de β -caroteno, que seriam facilmente excitados pelo laser com comprimento de onda em 532 nm, longe do máximo de absorção. Tais elétrons excitados seriam responsáveis por transferir energia às moléculas que constituem quimicamente a oleína de palma. O decaimento não radiativo dos estados excitados seria responsável pelo aumento da temperatura no composto e, conseqüente aumento da difusão de calor.

4.4. DIFUSIVIDADE TÉRMICA DE ÓLEOS VEGETAIS

Todos os resultados foram obtidos fazendo a calibração com o ácido oléico, usado como amostra de referência. Apresenta-se na tabela abaixo as difusividades térmicas de cinco óleos vegetais.

Tabela 4.2: Difusividade Térmica de Óleos Vegetais

Óleos vegetais	Medido (10^{-4} cm ² /s)	Literatura (10^{-4} cm ² /s)
Azeite de Oliva	8,7	8,8 ⁽¹⁾
Óleo de Soja	11,1	11,0 ⁽²⁾
Óleo de Castanha do Brasil	8,4	---
Óleo de Palmiste Bruto	11,3	---
Óleo de Palmiste Refinado	11,4	---

1- Referência [79]

2- Referência [80]

4 Resultados e Discussões

As difusividades térmicas do azeite de oliva e do óleo de soja medidas aqui estão em boa concordância com aquelas conhecidas da literatura [79, 80]; e as difusividades dos outros três óleos, a saber: óleo de castanha do Brasil, óleo de palmiste bruto e óleo de palmiste refinado, estão sendo medidas pela primeira vez ao nosso conhecimento.

Capítulo 5

Conclusões

CONCLUSÕES

Foi montado um experimento para realizar espectroscopia de lente térmica em líquidos, seguindo as prescrições de modelos teóricos e de experimentos prévios, visando minimizar as medidas de parâmetros térmicos a influência da competição entre efeitos radiativos (fluorescência) e não radiativos (aumento de temperatura) que ocorrem durante a absorção de luz.

Foi usado ácido oléico (ácido cis-9-octadecenóico), como substância de referência para calibração do experimento de lente térmica montado para estudar as propriedades termo-ópticas de óleos vegetais. A medida da difusividade térmica obtida neste trabalho mostrou-se em bom acordo com as medidas prévias reportadas na literatura.

Foram preparados compostos de oleína de palma com β -caroteno e estudado o comportamento da difusividade térmica em função da concentração. Verificou-se que a difusividade térmica do composto aumenta exponencialmente com a concentração de β -caroteno na solução. Tal comportamento foi atribuído à estrutura molecular das moléculas de β -caroteno que favorecem o decaimento não radiativo após o processo de absorção óptica.

A difusividade térmica da oleína de palma foi obtida do ajuste exponencial com erro de 0,3% em relação ao valor medido diretamente.

Aproveitando os resultados obtidos com os procedimentos experimentais adotados, realizou-se medidas de difusividade térmica de cinco óleos vegetais, dentre eles, o óleo de castanha do Brasil, óleo de palmiste bruto e palmiste refinado, não relatados em trabalho anteriores. A caracterização térmica dos óleos vegetais da Amazônia é importante, pois suas propriedades físicas são de grande interesse para a indústria de alimentos, na produção de lubrificantes e no potencial uso como biodiesel.

REFERÊNCIAS

- [1] R. D. Snook and R. D. Lowe, *Analyst*, **120** (1995) 2051.
- [2] M. L. Baesso, J. Shen and R. D. Snook, *Chem. Phys. Lett.*, **197** (1992) 255.
- [3] J. H. Rohling, A. N. Medina, J. R. D. Pereira, A. F. Rubira, A. C. Bento, L. C. M. Miranda and M. L. Baesso, *Analytical Sciences*, **107**(2001) s103.
- [4] C. V. Bindhu, S. S. Harilal, V. P. N. Nampoori and C. P. G. Vallabhan, *Opt. Eng.*, **37** (1998) 2791.
- [5] S. A. Joseph, M. Hari, S. Mathewa, G. Sharma, Soumya, V. M. Hadiya, P. Radhakrishnan and V. P. N. Nampoori, *Optics Communications*, **283** (2010) 313.
- [6] S. M. Colcombe, R. D. Snook, *Analytica Chimica Acta*, **390** (1999) 155.
- [7] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto and J. R. Whinnery, *J. Appl. Phys.*, **9** (1964) 501.
- [8] T. Higaishi, T. Imasaka, and N. Ishibashi, *Anal. Chem.*, **55** (1983) 1907.
- [9] A. Marcano, C. Loper, N. Melikechi, *App. Phys. Lett.*, **78** (2001) 3415.
- [10] M. L. S. Albuquerque, I. Guedes, P. Alcantara Jr. and S. G. C. Moreira, *Vibrational Spectroscopy*, **33** (2003) 127.
- [11] M. L. S. Albuquerque, I. Guedes, P. Alcantara Jr., S. G. C. Moreira, N. M. Barbosa Neto, D. S. Correa and Sergio C. Zilio, *J. Braz. Chem. Soc.*, **16** (2005) 1113.
- [12] A. Garcia-Quiroz, S. G. C. Moreira, A. V. de Moraes, A. S. Silva, G. N. da Rocha and P. Alcantara Jr., *Instrum. Sci. Technol.*, **31** (2003) 93.
- [13] F. F. de Sousa, S. G. C. Moreira, Shirsley J. dos Santos da Silva, J. Del Nero and P. Alcantara, Jr., *Journal of Bionanoscience*, **3** (2010) 1.
- [14] E. C. B. Nunes, *Propriedades Ópticas e Térmicas da Oleína de Palma* Dissertação de mestrado, DF/UFGA, Universidade Federal do Pará, 2008.

Referências

- [15] J. P. R. Passos, Espectroscopia de Lente Térmica aplicada ao sistema Ácido Oléico/Beta Caroteno, Dissertação de mestrado, DF/UFPA, Universidade Federal do Pará, 2007.
- [16] J. Shen, R. D. Lowe, R. D. Snook, *Chem. Phys.*, **165** (1992) 385.
- [17] J. Shen, A. J. Soroka and R. D. Snook, *J. Appl. Phys.*, **78** (1995) 700.
- [18] G. Britton, S. Liaaen-Jensen and H. P. fander, *Carotenoids*, vol. 4: Natural Functions (Birkhäuser Verlag, Basel – Boston – Berlin) 2008.
- [19] D. Dadartat, H. Vissee and D. Bicanict, *Meas. Sci. Technol.*, **6** (1995) 1215.
- [20] D. Bicanic, M. Franko, J. Gibkes, E. Gerkema, J. P. Favier and H. Jalink. In: A. Mandelis and P. Hess, eds., *Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology*, Vol. 3: Life and Earth Sciences, (SPIE Press, Bellingham, Wash.) 1997, p. 169.
- [21] H.-D. Belitz, W. Grosch, P. Schieberle, *Food Chemistry*, 4th ed., (Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg) 2009.
- [22] C. K. Chow, *Fatty acids in foods and their health implications*, 3th ed., (Taylor & Francis LTD, New York) 2008.
- [23] G. T. W Solomons, *Química Orgânica*, vol. 2, 6 ed. Rio de Janeiro, (1996).
- [24] E. Larqué, S. Zamora and A. Gil, *Early Human Development*, **65** (2001) S31.
- [25] E. Moretto, R. Fett, *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos*, (Varela, São Paulo) 1998.
- [26] J. V. Visentainer, M. R. B. Franco, *Ácidos graxos em Óleos e Gorduras: Identificação e Quantificação*, (Varela, São Paulo) 2006.
- [27] Francisco Ferreira de Sousa, Sanclayton G. C. Moreira, Shirsley J. dos Santos da Silva, Jordan Del Nero and Petrus Alcantara, Jr., *Journal of Bionanoscience*, **3** (2010) 1.

Referências

- [28] F. F. Sousa, Propriedades dielétricas do óleo de palma extraído no Pará e determinação do momento de dipolo do ácido oléico, Dissertação de Mestrado, departamento de Física/UFPA, Belém-PA, 2005.
- [29] J. D. Fontana, S. V. Mendes, D. S. Persike, L. F. Peracetta, M. Passos, *Carotenóides Cores Atraentes e Ação Biológica*, 11º Prêmio Paranaense em C&T, 1997.
- [30] G. A. Armstrong, *Annu. Rev. Microbiol.* **51** (1997) 629.
- [31] J. M. deMan, *Principles of Food Chemistry*, 3th ed., (Aspen Publishers, Inc., Gaithersburg, Maryland) 1999.
- [32] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, S. Canuto, *Teoria quântica de moléculas e sólidos*, (Ed. Livraria da Física, São Paulo) 2004.
- [33] N. M. Henriques, J. C. Navalho, J. C. Varela, M. L. Cancela, *Boletim de Biotecnologia*, **61** (1998) 13.
- [34] H. H. Billsten, D. Zigmantas, V. Sundström and T. Polívika, *Chem. Phys. Lett.*, **355** (2002) 465.
- [35] M. P. O'Neil, M. R. Wasielewski, M. M. Khaled and L. D. Kispert, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 7212.
- [36] H. A. Frank, R. Farhoosh, R. Gebhard, J. Lugtenburg, D. Gosztola and M. R. Wasielewski, *Chem. Phys. Lett.*, **207** (1993) 88.
- [37] R. Sambanthamurthi, K. Sundram, Y. A. Tan, *Progress in Lipid Research*, **39** (2000) 507.
- [38] Friends of the Earth: The use of palm oil for biofuel and as biomass for energy (2006).
- [39] C. C. Akoh, D. B. Min, *Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*, 2nd ed., (Marcel Dekker, New York) 2002.
- [40] S. W. Lin, In: F. D. Gunstone, ed., *Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses*, (Blackwell Publishing, Oxford) 2002.
- [41] *Tecnología Usos y Aplicaciones: El aceite de palma y sus aplicaciones.*

Referências

- [42] Agropalma, www.agropalma.com.br, (acesso agosto de 2009).
- [43] Óleo de soja – Campestre, <http://www.campestre.com.br/oleo-de-soja.shtml>, (acessado em dezembro de 2009).
- [44] Wikipédia – A Enciclopédia livre, <http://pt.wikipedia.org/wiki/Azeite>, (acessado em dezembro de 2009).
- [45] Óleo de castanha do Brasil – Campestre, <http://www.campestre.com.br/oleo-de-castanha-do-brasil.shtml>, (acessado em dezembro de 2009).
- [46] F. D. Gunstone, In: F. Shahidi, ed., *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, vol. 1: *Edible oil and fat products: chemistry, properties, and health effects*, (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey) 2005.
- [47] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed. (Springer, New York) 2006.
- [48] K. K. R. Mukherjee, *Fundamentals of photochemistry*, (New Age International Publishers, New Delhi) 1978.
- [49] C. V. Bindhu, *Studies on laser induced photothermal phenomena in selected organic compounds and fullerenes*, (Ph.D. thesis, Cochin University of Science and Technology) 1998.
- [50] S. E. Bialkowski, *Photothermal spectroscopy for chemical analysis*, vol. 134 (Wiley-Interscience, New York) 1996.
- [51] S. L. Shindé and J. S. Goela, *High thermal conductivity materials*, (Springer, New York) 2006.
- [52] A. G. Nibu, *Photoacoustic and photothermal deflection studies on certain selected photonic materials*, (Ph.D. thesis, Cochin University of Science and Technology) 2001.
- [53] D. P. Almond and P. M. Patel, *Photothermal science and techniques*, (Chapman & Hall, London, New York) 1996.

Referências

- [54] R. C. C. Leite, R. S. Moore and J. R. Whinnery, *Appl. Phys. Lett.*, **5** (1964) 141.
- [55] D. Solimini, *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 3314.
- [56] K. E. Rieckhoff, *Appl. Phys. Lett.* **9** (1966) 87.
- [57] C. Hu and J. R. Whinnery, *Appl. Opt.* **12** (1973) 72.
- [58] S. J. Sheldon, L. V. Knight and J. M. Thorne, *Appl. Opt.* **21** (1982) 1663.
- [59] T. Berthoud, N. Delorme and P. Mauchien, *Anal. Chem.* **57** (1985) 1216.
- [60] J. Shen and R. D. Snook, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 5286.
- [61] A. E. Siegman, *Lasers*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1986.
- [62] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation*, 3rd ed., (Springer, New York) 2003.
- [63] H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, *Conduction of heat in solids*, 2nd ed., (Clarendon Press, Oxford) 1959.
- [64] J. F. Power, *Appl. Opt.* **29** (1990) 52.
- [65] 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 apresentada à UEM, Maringá-PR, 2005.
- [66] *Catalog Handbook of Fine Chemicals, USA: Aldrich*, 1998-1999.
- [67] R. Feltre, *Química*, vol. 2: *Físico-Química*, 6^a ed., (Moderna, São Paulo) 2004.
- [68] Y. Suzaki and A. Tachibana, *Appl. Opt.* **14** (1975) 2809.
- [69] M. A. C. Araújo, R. Silva, E. Lima, D. P. Pereira, P. C. Oliveira, *Appl. Opt.*, **48** (2009) 393.
- [70] R. W. Faaland, Z. Sun, and J. Li, *Health Phys.* **59** (1990) 901.
- [71] S. Nemoto, *Appl. Opt.* **25** (1986) 3859.
- [72] P. B. Chapple, *Opt. Eng.* **33** (1994) 2461.
- [73] F. W. Sheu and C. H. Chang, *Am. J. Phys.* **75** (2007) 956.

Referências

- [74] J. A. Sampaio, Preparação e caracterização de vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com Nd_2O_3 e Er_2O_3 , tese apresentada ao IFUSP, São Carlos–SP, 2001.
- [75] A. A. Andrade, Aplicações das técnicas de lente térmica e z-scan ao estudo de sólidos dopados, tese apresentada ao IFUSP, São Carlos–SP, 2002.
- [76] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 2nd ed., (Academic Press, New York) 2003.
- [77] F.W. Dabby, T.K. Gutafson, J. R. Whinnery, Y. Kohanzadeh and P. L. Kelley, *Appl. Phys. Letters*, **16** (1970) 362.
- [78] S. M. Lima, E. S. Bannwart, R. G. Oliveira¹, L. H. C. Andrade, P. V. DelRé, N. Jorge, F. Pedrochi, R. Constantini, A. N. Medina and M. L. Baesso, *Eur. Phys. J. Special Topics*, **153** (2008) 531.
- [79] J. A. Balderas-Lopez, A. Mandelis and J. A. Garcia, *Ver. Sci. Instrum.*, **71** (2000) 2933.
- [80] T. A. S. Albuquerque, Aplicação da espectroscopia de lente térmica na investigação das propriedades ópticas e térmicas de óleos vegetais comestíveis. Dissertação de mestrado apresentado ao departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, PR (2002).