UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS – CCE DEPARTAMENTO DE FÍSICA – DFI TRABALHO DE CONCLUSÃO DO CURSO

Investigação experimental do comportamento eletro-óptico de óleos vegetais e essenciais

DENNER SERAFIM VIEIRA

Investigação experimental do comportamento eletro-óptico de óleos vegetais e essenciais

Trabalho de Conclusão do Curso apresentado ao Programa de Graduação do Departamento de Física, Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de Graduado em Física.

Área de Concentração: Fluidos Complexos.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Ricardo Fernandes

Garcia

Coorientadora: Profa. Dra. Hatsumi Mukai

Dedico este trabalho a minha mãe, Cacilda, mulher batalhadora, dedicada, inspiração da minha vontade de querer ser uma pessoa melhor sempre. Aos amigos que sempre me ajudaram nos piores e melhores momentos dentro e fora da graduação.

AGRADECIMENTOS

Acredito que esta seja a parte mais difícil deste trabalho, já que de certa forma, gostaria de agradecer a todos que me ajudaram, não só de maneira direta, mas também fora deste trabalho e espero não me esquecer de ninguém. Se por ventura eu vir a esquecer de alguém que realmente merecia estar nessa parte especial de meu trabalho, deixo já um pedido de desculpas pelo meu esquecimento.

Agradeço imensamente ao Professor Paulo Ricardo, por ter me orientado neste trabalho e mais, por ter acreditado e confiado na minha capacidade. Obrigado pela paciência, pela compreensão, pelas conversas cheias de ideias e conselhos e muito obrigado por me ajudar em todas as etapas deste trabalho e nesta etapa da minha vida.

De maneira singela, agradeço a minha mãe, Cacilda, por estar sempre ao meu lado, proporcionando conforto e carinho, me dando coragem e fé para que eu continuasse com determinação no caminho que escolhi. Sempre sendo muito paciente e compreensiva, me ensinando a ser uma pessoa melhor a cada dia.

Agradeço a meus amigos Cesar, Diego, Fábio e Flávio. Apesar de agora estarmos seguindo caminhos totalmente diferentes, ainda existem coisas que temos em comum: todos estamos buscando nossos sonhos e compartilhamos boas lembranças de momentos, que acredito plenamente, que jamais esqueceremos. Obrigado pelas risadas, pelos conselhos e pelo carinho, obrigado por tudo, vocês me fizeram forte quando eu pensava nas dificuldades e obstáculos do caminho que escolhi.

Um agradecimento especial também aos meus amigos Renan e Vinicius, que me acompanharam durante toda graduação, nos estudos intensos quase todos os dias, nos momentos de descontração e até das discussões durante nossos estudos, foi tudo muito produtivo.

Agradeço também a Amanda, que me ajudou exaustivamente na correção deste trabalho. Obrigado pelo tempo, pela dedicação, pela compreensão, pela atenção e principalmente pela calma que teve na correção e comigo. Lembrarei deste seu generoso ato sempre, com a mesma gratidão que sinto agora. Muito obrigado.

Agradeço a Maraísa pelo fornecimento dos óleos estudados neste trabalho. Acredito que sem o fornecimento dos mesmos, este trabalho não teria sido realizado. Obrigado também pela paciência e pela parceria.

Agradeço ao CNPq, pelo apoio financeiro destinado para pesquisa que fez parte deste trabalho.



RESUMO

No presente trabalho apresenta-se a caracterização eletro-óptica dos óleos vegetais de semente de uva Cabernet Sauvignon e Bordô extraídos por dois métodos diferentes: Prensagem e Soxhlet. As sementes utilizadas em ambos os métodos passaram por um processo de secagem com duas temperaturas: 40°C e 80°C. Além dos óleos vegetais, analisou-se também os seguintes óleos essenciais Alecrim rosmarinus (Alecrim) e Lavandula officinalis (Alfazema). As técnicas experimentais utilizadas para a caracterização dos óleos foram: Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP, Leica DM 2500), Refratometria (Atago RX - 5000α) e a Espectroscopia de Impedância Elétrica (Solartron-1260A) em função da temperatura (estabilidade de 0.1°C). As medidas de umidade e cromatografia a gás foram realizadas em colaboração com o Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá. Dentre os resultados obtidos ressaltam-se as marcantes diferenças observadas nos comportamentos elétricos e ópticos dos óleos de semente de uva em função do tipo da uva, a saber: Cabernet e Bordô. As diferenças no comportamento eletro-óptico desses óleos se mostraram significativas também quando se observa tanto o método de extração quanto a temperatura de secagem das sementes. De uma forma geral, todos os resultados obtidos com EIE mostraram que as amostras são mais resistivas até 102 Hz, mais capacitivas entre 102 e 107 Hz e, após 107 Hz, mostram diferentes comportamentos dispersivos associados às respostas das amostras quando submetidas a um sinal de tensão com alta frequência ou decorrentes da limitação da ponte de impedância. Com o uso da técnica MOLP constatou-se a existência de birrefringência na amostra atribuída à presença de partículas anisométricas decorrentes do processo de extração. A maior quantidade de partículas foi obtida com o método Soxhlet aplicado nas sementes de uva Bordô, Por meio da Refratometria foi possível observar que a linearidade do índice de refração em função da temperatura é um comportamento exclusivo de todos os óleos vegetais (Cabernet e Bordô) extraídos via método prensa e para o óleo da semente da uva Cabernet extraída pelo método Soxhlet. A não linearidade do índice de refração em função da temperatura foi uma forte característica para a ampla maioria das amostras obtidas via método Soxhlet. A partir dos resultados obtidos com a EIE, se propõe um modelo de circuito elétrico composto por três malhas em série sendo duas delas compostas, individualmente, por um resistor e um capacitor associados em paralelo, e, a terceira malha composta por um resistor, um capacitor e um indutor ligados em série. A impedância elétrica do circuito (parte real e imaginária) foi ajustada aos dados experimentais e obteve-se uma boa concordância.

Palavras-chave: óleo essencial, óleo vegetal, impedância elétrica, índice de refração, microscopia óptica de luz polarizada.

ABSTRACT

In this work we show the electro-optical characterization of the vegetable oils grape seed from Cabernet Sauvignon and Bordeaux extracted by two different methods characterization: Pressing and Soxhlet. The seeds used in both methods have undergone a drying process with two temperatures: 40°C and 80°C. Apart from vegetable oils, we also analyzed the following essential oils Rosemary rosmarinus (Rosemary) and Lavandula officinalis (Lavender). The experimental techniques used to characterize the oils were: Polarized Optical Light Microscopy (POLM, Leica DM 2500), Rheology (Atago RX – 5000 α) and Electrical Impedance Spectroscopy (EIS - Solartron - 1260A) versus temperature (stability 0.1°C). Measures of the humidity and gas chromatography were performed in collaboration with the Department of Chemical Engineering, of the State University of Maringá. Among the results we emphasize the striking differences observed in the optical and electrical oils of grape seed depending on the type of grape behaviors, namely: Cabernet and Bordeaux. The differences in electro-optical behavior of these oils also proved significant when observing both the extraction method as the drying temperature the seed. In general, all the results obtained with the EIS showed that samples are more resistive to 102 Hz, more capacitive between 102 and 107 Hz and 107 Hz after, show different behaviors associated dispersive responses of the samples when submitted to a signal voltage with high frequency or arising from the limitation of the impedance bridge. With the use of the technique POLM we see the existence of birefringence in the sample attributed to the presence of anisometric particles resulting from the extraction process. The largest amount of particles was obtained from the Soxhlet method applied to grape seeds Bourdeaux. Through Rheology was observed that the linearity of the refractive index as a function of temperature is a unique behavior of all vegetable oils (Cabernet and Bourdeaux) extracted via press method and the grape seed Cabernet oil extracted by Soxhlet method. The nonlinearity of the refractive index as a function of temperature was a strong feature for the majority of samples obtained by the Soxhlet method. From the results obtained with the EIS, we propose a electric circuit model encompassing three meshes in series two of them being made individually by one associated resistor and capacitor in parallel, and the third mesh composed of a resistor, one capacitor and an inductor connected in series. The electric circuit impedance (real and imaginary) was fitted to experimental data and obtained a good agreement.

Keywords: essential oil, vegetable oil, electrical impedance, refractive index, polarized light microscopy.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	9
OBJETIVOS	13
CAPÍTULO 1 – ÓLEOS DE SEMENTE DE UVA	14
1.1 Matéria Prima e Metodologia	15
1.1.1 Matéria Prima	15
1.1.2 Preparação da Matéria-Prima	15
1.1.3 Módulo Experimental de Secagem	15
1.1.4 Granulometria	17
1.1.5 Processo de Extração	17
1.1.5.1 Extração por Prensagem	17
1.1.5.2 Extração por Soxhlet	19
1.2 Análises Químicas dos Óleos	20
1.2.1 Teor de Umidade	20
1.2.2 Composição em Ácidos Graxos	20
CAPÍTULO 2 - ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELÉTRICA	25
2.1 Impedância elétrica	25
Diagrama Nyquist	30
2.2 Aparato experimental	31
2.3 Metodologia Experimental	32
2.4 Procedimento Experimental	36
2.5 Resultados Experimentais e Discussões Parciais	37
2.5.1 Óleos Vegetais	37
2.5.2 Óleos Essenciais	62
2.6 Modelo Teórico: Circuitos Equivalentes	68
2.6.1 Modelo teórico	68
CAPÍTULO 3 – MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA	96
3.1 Descrição da Técnica	96
3.2 Procedimento Experimental	98
3.2.1 Confecção dos capilares	98
3.2.2 Análise das amostras	99
3.4 Resultados	100
3.5 Discussão dos resultados	107
3.6 Conclusão	
CAPÍTULO 4 - ÍNDICE DE REFRAÇÃO	109

4.2 Descrição da Técnica	109
4.3 Procedimento Experimental	110
4.5 Resultados	112
4.6 Análise dos resultados	120
4.7 Conclusões	123
CONSIDERAÇÕES FINAIS	124
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126

INTRODUÇÃO

Fluidos complexos correspondem, de modo geral, a sistemas multifásicos (suspensões, emulsões, géis, espumas, colóides, entre outros) cuja principal característica é a micro heterogeneidade, ainda que pareçam homogêneos em escala macroscópica. A micro heterogeneidade, associada a uma reologia complexa, pode resultar em incompatibilidade de certos constituintes, o que evoluirá no tempo resultando em alterações macroscópicas do sistema (separação de fases e caráter de instabilidade do produto) [1]. Dentro deste grupo, encontram-se os óleos essenciais e vegetais.

Os óleos essenciais podem ser extraídos de caules, flores, frutos e raízes de diversas espécies de vegetais aromáticos e possuem diferentes aplicações.

O uso de plantas aromáticas (inteiras ou suas partes como folhas, cascas, sementes e seus produtos extrativos como as resinas), é tão antigo quanto a história da humanidade, sendo empregadas na medicina, na cosmética e em cerimônias religiosas [2].

A denominação de óleos essenciais é dada à um grande número de substâncias naturais odoríferas, cujas composições resultam de uma mistura de produtos orgânicos voláteis, mais ou menos complexos, como: ésteres, éteres, alcoois, fenóis, aldeídos, ácidos, acetonas e hidrocarbonetos de estrutura aromática ou terpênica.

O emprego de essências começou nas antigas civilizações, quando o homem descobriu o fogo e percebeu que ao queimar determinados arbustos e resinas, estas exalavam um aroma intenso. Na Idade Média a busca pela pedra filosofal levou os alquimistas a realizarem inúmeras experiências, que contribuíram no desenvolvimento de processos para a extração dessas essências.

Os alquimistas perceberam que podiam sentir a presença das plantas aromáticas mesmo quando estas já haviam sido retiradas do recinto, devido ao aroma liberado. Isso os levou a buscar a quinta essência da matéria. Paracelsus, alquimista do século XVI, usou vapor para conseguir isolar o que ele chamou de "a alma da planta" ou a quinta essência daquela planta ou vegtetal. Portanto, ele conseguiu isolar substâncias que continham o aroma. Essas substâncias, tal qual o óleo, não se misturavam com a água, daí sendo referidas como óleos essenciais [3].

As importações brasileiras de óleos essenciais mostraram uma tendência de crescimento nesses últimos anos. O ano de 2007 fechou com aproximadamente US\$ 51

milhões, sendo os principais óleos importados pelo Brasil o de casca de limão siciliano e o de menta [4].

No Estado do Paraná, as plantas mais importantes são a camomila e o gengibre, porém outras como o capim limão e eucalipto vêm sendo exploradas. O Estado é responsável por 10% das importações de óleos essenciais de diversas plantas. Estes dados revelam a necessidade de expansão desse mercado, tanto no Paraná como no Brasil, nos próximos anos [5].

Os óleos essenciais são utilizados em diversos setores industriais como, por exemplo, na fabricação de fármacos, perfumes, cosméticos, produtos de higiene e limpeza, alimentos e bebidas. Esses óleos podem ser extraídos de caules, flores, frutos e raízes de diversas espécies de vegetais aromáticos e possuem diferentes aplicações. Na indústria alimentícia podem atuar como antioxidantes e antibacterianos, além de reproduzir o sabor e odor da planta utilizada [6].

Os óleos vegetais, ao serem comparados aos óleos essenciais, possuem um grau de importância semelhante. Segundo dados do IEA (Instituto de Economia Agrícola) (2008), nos últimos anos o mercado mundial de óleos vegetais tem se caracterizado pelo crescimento acentuado da demanda em relação à oferta [7].

Os óleos vegetais e seus derivados são utilizados tanto como alimento (foco principal), quanto como composto de cosméticos de forma geral, de tintas, vernizes e lubrificantes.

Estes são conhecidos desde os primórdios da história humana. Sua utilização teve início com o linho e o algodão no antigo Egito (10000 a.C.), passando pela extração de óleos de azeitonas pelos gregos e romanos [8].

Na indústria alimentícia, podem ser ingeridos crus ou cozidos, servindo como meio de transferência de calor em frituras, fonte de calorias e de vitaminas lipossolúveis [9,10].

Os componentes destes óleos podem ser classificados em duas categorias: os glicerídeos, essencialmente constituídos de ácidos graxos, e os não-glicerídeos [11].

Os óleos vegetais são obtidos, predominantemente, a partir de sementes de diversas espécies vegetais. O Brasil possui grande diversidade de espécies vegetais oleaginosas das quais é possível a extração de seus óleos [12]. As principais fontes de extração são: soja, amendoim, milho, canola¹, coco, algodão, babaçu, dendê e oliva, sendo todos, com exceção

-

¹ O nome Canola é um acrônimo (**Can**adian **O**il **Low A**cid) que possuí um baixo nível de ácido erúcico. É um óleo extraído da planta colza (*Brassica napus L.*). Este tipo de óleo é utilizado em agrotóxicos e sua forma comestível é uma forma transgênica. Na Espanha, um manuseio irresponsável e criminal deste tipo de azeite na primavera de 1981 levou à morte de 1.100 pessoas e ao envenenamento de outras 60.000 pessoas.

do óleo de oliva, produzidos em quantidades suficientes para suprir as necessidades de consumo interno [10].

Um estudo e caracterização destes óleos se faz importante, visto que sua participação econômica e na área da saúde se mostra crescente. Com essa caracterização, seria possível distinguir um óleo genuíno de outro que não tenha as propriedades oferecidas pelo original e isso poderia ser utilizado como um meio de controle de qualidade do mesmo. Os melhores óleos são aqueles extraídos por prensagem a frio; de primeira prensa e que contenha baixa acidez (< 0,5%), como alguns azeites de oliva. Mas outras sementes e óleos ainda não possuem um estudo característico de suas propriedades, como o óleo de semente de uva e os óleos essenciais. Uma possível caracterização destes óleos pode ser feita através de técnicas experimentais, como as que serão praticadas e abordadas nesse trabalho, visando os comportamentos elétricos e ópticos destes fluidos.

O presente trabalho está estruturado da seguinte forma:

Ao Capítulo 1 foi destinado às sementes de uva utilizadas neste trabalho. Especifica-se a sua procedência, preparação da matéria prima, processo de secagem das sementes, e método de extração dos óleos. Posteriormente é apresentada a análise do teor de umidade das sementes após a secagem, a composição em ácidos graxos e a quantificação dos ésteres etílicos analisados pelo método de cromatografia. Estas características químicas do produto final são importantes como um primeiro resultado, pois deve satisfazer a composição química de óleos já conhecidos. Esta parte do trabalho foi realizada no Departamento de Engenharia Química da UEM, pela colaboradora do presente trabalho Maraísa Menezes, sob a supervisão de seu orientador de doutorado Prof. Dr. Nehemias Pereira Curvelo.

O Capítulo 2 é dedicado à Espectroscopia de Impedância Elétrica. Apresentam-se as medidas de impedância elétrica nos óleos a fim de observar como o comportamento da impedância elétrica é afetado em função da temperatura em que a amostra se encontra e, de que forma a impedância elétrica se comporta quando os óleos são diferenciados, tanto pelo método de extração quanto pela temperatura de secagem das sementes. Serão apresentados os resultados dos óleos de semente de uva, mostrando os dados obtidos experimentalmente seguidos por uma breve discussão destes resultados. Os resultados e as discussões serão apresentados de maneira que se conclua estas etapas para um óleo antes de mostrar e comentar os resultados do próximo óleo.

Os resultados para os óleos essenciais, serão apresentados da mesma maneira que para os óleos vegetais, primeiramente os resultados obtidos experimentalmente para o óleo de *Alecrim rosmarinus* seguido de alguns comentários e logo em seguida para o óleo de *Lavandula officinalis* seguindo a mesma ideia. Apresenta-se também o modelo teórico proposto neste trabalho e o ajuste deste nos resultados obtidos de impedância elétrica.

No Capítulo 3, expõe-se a análise realizada por meio da Microscopia Óptica de Luz Polarizada apresentando a imagem óptica (texturas) das amostras, e no caso dos óleos vegetais de semente de uva, verificar como essas texturas poderiam variar em função da temperatura e/ou método de extração analisando se os mesmos possuíam birrefringência ao mudar o ângulo do analisador.

No Capítulo 4, apresenta-se o comportamento do índice de refração dos óleos essenciais e vegetais em função da temperatura; e a análise da existência ou não de descontinuidades ou anomalias no índice de refração dos óleos vegetais em função da temperatura de secagem das sementes e dos processos de extração utilizados nesse trabalho.

Na sequência como um fechamento do trabalho apresenta-se como considerações finais as principais conclusões em relação à análise eletro-óptica para os óleos vegetais e essenciais aqui analisados e por fim, as referências bibliográficas utilizadas neste trabalho.

OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo a caracterização eletro-óptica dos óleos vegetais de semente de uva Cabernet e Bordô cujas sementes passaram por um processo de secagem com temperaturas diferentes (40°C e 80°C) extraído por dois métodos diferentes: prensa (mecânico) e Soxhlet (químico). A título de completeza deste trabalho, foram analisados também os óleos essenciais *Alecrim rosmarinus* (Alecrim) e *Lavandula officinalis* (Alfazema).

A caracterização elétrica foi feito por meio da técnica de Espectroscopia de Impedância Elétrica e a caracterização óptica foi realizada por meio das técnicas de Microscopia Óptica de Luz Polarizada e Refratometria.

CAPÍTULO 1 – ÓLEOS DE SEMENTE DE UVA

Pesquisas arqueológicas indicam que a uva já era cultivada 4000 anos AC., e que, apesar das origens das primeiras produções dos vinhos serem incertas, as civilizações vem simplesmente aperfeiçoando uma prática antiga. As pesquisas de Louis Pasteur sobre a fermentação no século XIX possibilitaram o desenvolvimento da produção de uva para o grande comércio industrial [12].

Pesquisas mostram que nas indústrias de suco de uva dos Estados Unidos existem resultados anuais de aproximadamente 1100 toneladas de sementes de uva, consideradas como subprodutos. Estas sementes são totalmente desperdiçadas, provavelmente devido à falta de conhecimento em métodos apropriados para transformá-las em algum produto de valor [13].

A utilização destas sementes, principalmente a do óleo que elas contêm, tem sido considerada/praticada em países estrangeiros onde as sementes são subprodutos resultantes da indústria vinícola [10]. Este material é de ótima qualidade podendo ser utilizado como matéria prima na indústria alimentícia, cosmética, farmacêutica e na indústria de tintas [14].

O interesse por antioxidantes naturais, especialmente de origem vegetal, tem aumentando imensamente nos últimos anos. Antioxidantes naturais podem proteger o corpo humano de radicais livres, que podem levar ao processo de envelhecimento e causar doenças como câncer e doenças cardiovasculares [15].

O óleo de semente de uva é rico em tocoferol (vitamina E – antioxidante), principalmente sob a forma de alfa-tocoferol. A vitamina E ou tocoferol atua de modo peculiar por se intercalar entre os lipídeos da camada mais externa da epiderme formando uma barreira protetora. Ela age sinergicamente com a vitamina C durante a formação de fibras colágenas [16,17].

1.1 Matéria Prima e Metodologia

1.1.1 Matéria Prima

Foram adquiridos aproximadamente 100 Kg de sementes de uva da variedade Cabernet Sauvignon na Vinícola Toledo, localizada na cidade de Toledo/PR. O período da safra foi de meados de novembro de 2010 até final de janeiro de 2011.

Foram adquiridos, também, aproximadamente 100 kg de sementes de uva da variedade Bordô na Vinícola Vinhos Randon Ltda, localizada na cidade de Pinheiro Preto/SC. O período de safra foi de meados de dezembro de 2010 até final de março de 2011.

1.1.2 Preparação da Matéria-Prima

As sementes de ambas as variedades foram trazidas das vinícolas em caixas térmicas fechadas. No Laboratório de Processos de Separação I do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, estas passaram por um processo de limpeza para a remoção de resíduos resultantes do processamento das uvas juntos às sementes.

Durante a limpeza, as sementes foram colocadas em peneiras e lavadas em água corrente para a retirada das cascas, ramas e açúcar. Em seguida, foram lavadas novamente com água deionizada e, posteriormente, com água deionizada aquecida a aproximadamente 100°C. As sementes já limpas foram secas à temperatura ambiente, embaladas em sacos plásticos e guardadas sob refrigeração (-15°C).

1.1.3 Módulo Experimental de Secagem

Para o levantamento dos dados cinéticos necessários ao estudo da secagem convectiva das sementes de uva, foi utilizado um secador convectivo de bancada com fluxo transversal, conforme mostra a Figura 1.1.

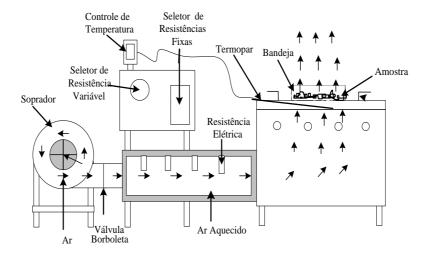


Figura 1.1: Módulo experimental, sistema convectivo [18].

O módulo possui um soprador de ar com ajuste de velocidade realizado por um dumper, ligado a um duto metálico equipado com quatro resistências elétricas. A saída do duto metálico é conectada a uma caixa de aço por onde passa o ar aquecido, que segue até uma bandeja perfurada com a função de suporte para a amostra. A temperatura do ar de secagem é ajustada a partir de resistências elétricas, controladas por um reostato. A indicação da temperatura do ar é feita por um termopar inserido logo abaixo da tela perfurada do secador [19].

As sementes de uva foram submetidas à secagem convectiva, sendo analisada a influência da variação da temperatura e da velocidade do ar de secagem no comportamento das curvas de secagem.

As amostras de semente de uva foram secas, em triplicata, nas temperaturas de 40°C e 80°C e velocidade do ar de 0,8; 1,2; e 1,6 m/s, monitorada com o auxílio de um anemômetro digital portátil (Modelo TAVR-650). Na temperatura de secagem desejada e a cada 1 minuto, foi realizada a pesagem da amostra em balança digital (GEHAKA Linha Bg 4000 – precisão: 0,01g). A partir de 30 minutos de cada ensaio de secagem, o intervalo de tempo entre a aferição das massas passou a ser de 2 minutos. Este processo foi realizado até que três aferições consecutivas fornecessem valores de massa constantes. A umidade em cada instante foi determinada pela Equação 1.1.

$$X(b.s.) = \frac{M(t) - M_{\sec a}}{M_{\sec a}}$$
(1.1)

Em que: X(b.s) é a umidade em cada instante, em base seca; M(t) é a massa da amostra em cada tempo e M_{seca} é a massa seca das sementes obtida em estufa.

1.1.4 Granulometria

Para a análise granulométrica, foram utilizadas aproximadamente 100 g de sementes das variedades Cabernet Sauvignon e Bordô previamente secas e trituradas, e peneiradas com *Tyler mesh size*¹ 14, 20, 28, 35 e 48. A medida da abertura de cada peneira está indicada na Tabela 1.1.¹

 Sistema Tyler (mesh)
 Diâmetro da peneira (mm)

 14
 0,1168

 20
 0,0833

 28
 0,0589

 35
 0,0417

 48
 0,0295

Tabela 1.1: Abertura das peneiras utilizadas em milímetros.

1.1.5 Processo de Extração

Para as extrações por prensagem e Soxhlet, as sementes de uva das variedades Cabernet Sauvignon e Bordô foram previamente secas nas temperaturas de 40°C e 80°C e velocidade do ar de 0,8 m/s.

Antes de cada extração, as sementes foram trituradas em um triturador modelo TE-345 por 10 segundos, homogeneizadas e trituradas por mais 10 segundos.

1.1.5.1 Extração por Prensagem

Para a extração do óleo, foi utilizada uma prensa hidráulica Bovenau com capacidade de 30 toneladas (1 tonelada = 22,63 Kgf/cm²) e aproximadamente 100 g de sementes de uva, previamente limpas, secas e trituradas.

¹ Tyler mesh sizer é o número de aberturas por polegada da malha da peneira.

Os ensaios foram realizados em triplicata, variando-se a pressão de operação em 14, 18 e 22 toneladas. Já para o tempo de extração, o frasco contendo o óleo extraído foi aferido de 5 em 5 minutos até 30 minutos, de 10 em 10 minutos até 1 hora, de 15 em 15 minutos até 3 horas e de 30 em 30 minutos até o final da extração, sendo os tempos totais de 4, 8 e 12 horas.

A célula extratora foi confeccionada na oficina mecânica do Departamento de Engenharia Química da UEM, sendo feita em aço inoxidável e é totalmente desmontável para facilitar a limpeza. As Figuras 1.2 e 1.3 mostram a célula extratora e a prensa utilizada no processo de extração do óleo de semente de uva por prensagem.



Figura 1.2: Célula extratora utilizada na prensagem [20].



Figura 1.3: Prensa hidráulica com capacidade de 30 toneladas [20].

Após a extração, foi realizado o cálculo do teor de óleo extraído, conforme mostra a Equação 1.2.

% Teor de óleo =
$$\frac{m_{\text{óleo}}}{m_{\text{semente}}} 100$$
 (1.2)

Em que: $\mathbf{m}_{\text{óleo}}$ é a massa de óleo extraída, em gramas, e $\mathbf{m}_{\text{semente}}$ é a massa de semente de uva, em gramas, utilizada em cada extração.

1.1.5.2 Extração por Soxhlet

Para as extrações com Soxhlet foi utilizado como solvente o diclorometano (PE: 40°C) sendo as extrações realizadas na temperatura de ebulição do solvente.

As extrações do óleo foram realizadas em triplicata com aproximadamente 10 gramas de sementes previamente limpas, secas e moídas e 300 mL de solvente.

Os períodos de tempo estudados foram de 4, 8, 16 e 24 horas, sendo realizados seis ciclos por hora. Também foram realizadas extrações com um tempo de 48 horas para o esgotamento das sementes. A Figura 1.4 apresenta o aparelho de Soxhlet utilizado na extração do óleo de semente de uva.



Figura 1.4: Extrator de Soxhlet utilizado na extração do óleo de semente de uva [20].

Após o período de extração, a amostra contendo o óleo e o solvente ficou recolhida no balão volumétrico. A seguir, o óleo em solvente foi levado a um evaporador rotativo Fisatom

802 para a recuperação do solvente. O cálculo do teor de óleo extraído por Soxhlet foi realizado conforme a Equação 1.2.

1.2 Análises Químicas dos Óleos

Nesta seção, apresenta-se em relação à temperatura de secagem e o método de extração do óleo, a análise do teor de umidade, da composição dos ácidos graxos obtidos via cromatografia em fase gasosa e da quantificação dos ésteres etílicos contidos nas sementes.

1.2.1 Teor de Umidade

O teor de umidade foi determinado por meio do método Karl Fischer utilizando-se um equipamento Karl Fischer da marca Analyser, modelo Umidade Controle KF-1000.

Método de extração	Variedade	Temperatura de secagem (°C)	Umidade (%)
Soxhlet	Cabernet	40	0,300
Soxhlet	Cabernet	80	0,260
Soxhlet	Bordô	40	0,346
Soxhlet	Bordô	80	0,204
Prensa	Cabernet	40	0,521
Prensa	Cabernet	80	0,256
Prensa	Bordô	40	0,235
Prensa	Bordô	80	0,221

Tabela 1.2: Umidade relativa dos óleos de semente de uva.

1.2.2 Composição em Ácidos Graxos

Para a determinação da composição em ácidos graxos do óleo de semente de uva, foi utilizada a cromatografia em fase gasosa, sendo necessário uma derivatização prévia, uma vez que o óleo precisa ser convertido em componentes de maior volatilidade [21].

Para tanto, foi utilizada a metodologia de transesterificação de lipídios [22], que consiste em primeiramente aferir a massa entre 30-100 mg de óleo em um tubo de ensaio,

adicionar 3 mL de n-hexano e agitar até completa solubilização da matéria graxa. Em seguida, adicionar 4 mL de solução 0,5 M de NaOH e deixar em banho-maria a 70°C por 5 minutos. Esfriar e adicionar 5 mL de solução esterificante, agitar, aquecer em banho-maria a 70°C por 5 minutos e adicionar 4 mL de solução saturada de NaCl. E por fim, adicionar 3 mL de n-hexano, agitar por 30 segundos e deixar cerca de 1 h em geladeira para a completa saturação das fases. Em um balão de 10 mL, adicionar 1 mL do sobrenadante e completar o volume com iso-octano. Em um vial contendo 0,4 mL de padrão interno, foram adicionados 1 mL da solução. Em seguida, as amostras foram levadas a um cromatógrafo em fase gasosa.

Foi utilizado um cromatógrafo da marca Varian, modelo CP – 3800, com detector de ionização de chama (DIC) e uma coluna capilar específica para separação de ácidos graxos BP – X70 – SGE de 30 m x 0,25 mm, sendo que o gás Hélio foi utilizado como gás de arraste numa razão particionada de 1:10. A temperatura inicial programada para a coluna foi de 140°C, sendo aquecida até 250°C a 5°C/min. A temperatura do injetor foi mantida em 260°C e a do detector em 220°C [20].

Em relação a quantificação dos ésteres metílicos foi utilizada a metodologia de padronização interna descrita em [21], sendo que o padrão interno (PI) foi o éster metílico do ácido tricosanoico 99 %, adquirido da Sigma-Aldrich.

Para o cálculo do fator de correção teórico primeiramente deve-se definir qual éster será utilizado como referência, sendo que este receberá arbitrariamente o valor da unidade. Desta maneira, foi possível determinar a porcentagem mássica de carbonos ativos tanto do composto de referência (como exemplo, o estearato de metila), quanto do éster a ser determinado [21]. Assim, o cálculo do fator de correção teórico foi dado pela Equação 1.3.

$$F_{CT} = \frac{P_r}{P_x} \tag{1.3}$$

Em que:

Pr = porcentagem mássica de carbonos ativos do composto de referência;

Px = porcentagem mássica de carbonos ativos do composto analisado x.

De acordo com o descrito em [21], assumindo o ácido palmítico como exemplo, temse:

1. Para o composto de referência a MM estereato de etila é de 312,50 g/mol, sendo que a massa de carbonos ativos (Massa de C*) é de 228,20 g/mol. Desta maneira, para a

- massa molar de 312,50 g/mol do composto de referência (100 %), a porcentagem de carbonos ativos (228,20 g/mol) neste composto será de 73,03 %.
- 2. Para o ácido palmítico a MM_{ácido palmítico} é de 284,48 g/mol, sendo que a massa de carbonos ativos (Massa de C*) é de 204,19 g/mol. Desta maneira, para a massa molar de 248,48 g/mol do ácido palmítico (100 %), a porcentagem de carbonos ativos (204,19 g/mol) no ácido palmítico será de 71,78 %. Portanto, o fator de correção

$$Fct = \frac{73,03\%}{71,78\%} = 1,0174$$
 teórico será:

Este mesmo procedimento deverá ser repetido para o cálculo do fator de correção teórico dos demais componentes da amostra.

Os componentes injetados são ésteres metílicos/etílicos, sendo necessário convertê-los para ácido graxo por meio de um fator de conversão, corrigindo desta maneira a resposta diferencial do detector entre o éster metílico/etílico e o seu ácido graxo correspondente [21]. O cálculo do fator de conversão foi feito conforme a Equação 4.

$$F_{CEA} = \frac{MM_{\acute{e}ster}}{MM_{\acute{a}cidograxo}} \tag{4}$$

Em que:

MMéster = massa molar do éster metílico/etílico;

MMácido graxo = massa molar do ácido graxo correspondente.

A partir da determinação dos fatores de correção e de conversão, foi possível então, calcular a massa de ácido graxo na amostra, bem como a massa de éster metílico. Para o cálculo da massa de ácido graxo na amostra foi utilizada a Equação 5 [21].

$$M_{x} = \frac{A_{x}.M_{p}.F_{CT}}{A_{p}F_{CEA}.M_{a}}$$

$$\tag{5}$$

Em que:

M_x = massa do ácido graxo x na amostra analisada em mg/g de lipídios totais;

M_p = massa do padrão interno em mg;

M_a = massa de lipídios totais em g;

 A_x = área no cromatograma relativa ao ácido graxo x na amostra analisada;

A_p = área no cromatograma relativa ao padrão interno na amostra analisada;

FCT = fator de correção teórico;

FCEA = fator de conversão de éster metílico/etílico para ácido graxo.

Os resultados de ácidos graxos para o óleo de semente de uva das variedades Cabernet Sauvignon e Bordô, utilizando sementes secas a 40 e 80°C, estão apresentados nas Tabelas 1.3 e 1.4, respectivamente.

Tabela 1.3: Composição em ácidos graxos do óleo de semente de uva utilizando sementes secas a 40°C.

Ácidos Graxos	Bordô		Cabernet	
	Prensa	Soxhlet	Prensa	Soxhlet
14:0	$0,54 \pm 0,01$	$0,83 \pm 0,01$	$0,69 \pm 0,01$	0.83 ± 0.03
16:0	$64,95 \pm 2,58$	$68,37 \pm 2,10$	$72,48 \pm 1,94$	$79,98 \pm 0,36$
16:1n-9	$0,37 \pm 0,01$	$0,39 \pm 0,01$	$0,46 \pm 0,00$	$0,52 \pm 0,01$
16:1n-7	$1,14 \pm 0,02$	$1,48 \pm 0,03$	$1,14 \pm 0,06$	$1,38 \pm 0,04$
17:0	$0,36 \pm 0,00$	$0,52 \pm 0,02$	$0,\!48 \pm 0,\!01$	$0,58 \pm 0,03$
18:0	$30,73 \pm 0,57$	$32,22 \pm 0,21$	$35,38 \pm 0,56$	$37,88 \pm 0,23$
18:1n-9	$167,65 \pm 4,90$	$176,81 \pm 1,25$	$130,14 \pm 1,44$	$139,78 \pm 0,64$
18:1n-7	$6,19 \pm 0,27$	$6,84 \pm 0,06$	$5,48 \pm 0,17$	$6,08 \pm 0,12$
18:2n-6	660,61 ±19,20	$652,55 \pm 9,42$	$687,59 \pm 5,49$	$668,13 \pm 1,85$
18:3n-3	$4,18 \pm 0,13$	$4,86 \pm 0,11$	$4,03 \pm 0,02$	$4,37 \pm 0,08$
20:0	$1,42 \pm 0,03$	$1,63 \pm 0,04$	$1,56 \pm 0,07$	$1,78 \pm 0,03$
20:1n-9	$1,47 \pm 0,01$	$1,65 \pm 0,06$	$1,32 \pm 0,06$	$1,41 \pm 0,03$
22:0	$0,23 \pm 0,00$	$0,31 \pm 0,00$	$0,32 \pm 0,02$	$0,47 \pm 0,01$

Tabela 1.4: Composição em ácidos graxos do óleo de semente de uva utilizando sementes secas a 80°C.

Ácidos Graxos	Bordô		Cabernet	
	Prensa	Soxhlet	Prensa	Soxhlet
14:0	$0,58 \pm 0,01$	$0,60 \pm 0,04$	$0,67 \pm 0,03$	$0,74 \pm 0,01$
16:0	$64,07 \pm 2,42$	$65,16 \pm 0,45$	$74,94 \pm 0,76$	$80,24 \pm 0,80$
16:1n-9	0.39 ± 0.01	$0,43 \pm 0,00$	$0,44 \pm 0,02$	$0,58 \pm 0,02$
16:1n-7	$1,14 \pm 0,01$	$1,23 \pm 0,03$	$1,10 \pm 0,02$	$1,28 \pm 0,03$
17:0	$0,43 \pm 0,02$	$0,41 \pm 0,00$	0.34 ± 0.02	$0,31 \pm 0,02$
18:0	$29,66 \pm 0,43$	$30,88 \pm 0,34$	$34,24 \pm 0,10$	38,62 ±0,06
18:1n-9	$167,23 \pm 0,62$	$164,46 \pm 0,39$	$125,84 \pm 0,25$	$138,30 \pm 0,41$
18:1n-7	$6,19 \pm 0,09$	$6,22 \pm 0,05$	$5,71 \pm 0,01$	$5,77 \pm 0,03$
18:2n-6	$660,65 \pm 6,12$	$636,51 \pm 2,46$	693,74 ± 5,44	$665,67 \pm 3,06$
18:3n-3	$4,01 \pm 0,03$	$4,11 \pm 0,01$	$3,90 \pm 0,06$	$4,10 \pm 0,05$
20:0	$1,41 \pm 0,06$	$1,49 \pm 0,03$	$1,51 \pm 0,01$	$1,72 \pm 0,02$
20:1n-9	$1,28 \pm 0,03$	$1,20 \pm 0,03$	0.98 ± 0.02	$1,12 \pm 0,01$
22:0	$0,23 \pm 0,01$	0.35 ± 0.00	0.31 ± 0.03	$0,47 \pm 0,01$

Os óleos apresentaram um elevado teor de ácidos graxos insaturados, sendo de 84,12, 84,46 % e 83,02% e 82,17 %, para as sementes de uva das variedades Bordô e Cabernet Sauvignon secas a 40°C, utilizando os métodos de extração prensa e Soxhlet, respectivamente. Para as sementes de Bordô e Cabernet Sauvignon secas a 80°C foram obtidos teores de ácidos graxos insaturados de 84,09%, 81,42%, 83,17% e 81,68 %, para as extrações por prensa e Soxhlet, respectivamente. Já o óleo de semente de uva comercial apresentou um teor de 82,63% de ácidos graxos insaturados. A composição química dos óleos foi baseada principalmente nos ácidos palmítico, esteárico, oléico e linoléico.

Os valores obtidos para a composição química em ácidos graxos dos óleos vegetais foram concordantes com os dados da literatura para a composição média do óleo de semente de uva [23].

Todo este tratamento e análise fora feitos no Departamento de Engenharia Química pela acadêmica de doutorado Maraísa Menezes.

Conhecidas as características da composição química dos óleos das sementes de uva, passaremos a apresentar as técnicas de caracterização eletro-óptica realizadas no Laboratório de Fluidos Complexos do DFI/UEM que é o foco principal dste trabalho.

CAPÍTULO 2 - ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELÉTRICA

Neste capítulo é apresentada a teoria sobre impedância elétrica, a parte experimental, com os resultados obtidos e as análises, posteriormente apresenta-se o modelo teórico, os ajustes com os dados experimentais e as conclusões.

2.1 Impedância elétrica

Os circuitos elétricos se tornaram algo indispensável para vida dos seres humanos. Um circuito elétrico fornece, basicamente, um caminho para transferir energia de um local para o outro. À medida que as partículas carregadas fluem através do circuito, a energia potencial elétrica é transferida de uma fonte, tal como uma bateria ou um gerador, até um dispositivo no qual essa energia é armazenada ou então convertida em outras formas de energia, como, por exemplo, em som em um sistema estéreo, em calor de uma torradeira ou em luz de uma lâmpada [24].

Em circuitos elétricos, a impedância elétrica é a oposição que um circuito elétrico faz à passagem de corrente quando é submetido a uma tensão e pode ser definida como a relação entre o valor eficaz da diferença de potencial entre dois pontos do circuito, e o valor eficaz da corrente elétrica resultante no circuito.

Podemos calcular a impedância elétrica (Z) de um circuito por meio da seguinte equação [24]:

$$Z = \frac{U}{I} \tag{2.1}$$

onde U é a diferença de potencial efetiva aplicada no circuito e I é a corrente efetiva que flui através do circuito.

A impedância normalmente é representada por um vetor no plano complexo (Figura 2.1) e em coordenadas retangulares é escrita na forma:

$$Z(\omega) = Re[Z] + i Im[Z] \tag{2.2}$$

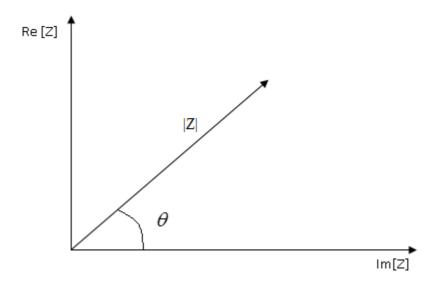


Figura 2.1: Representação esquemática de Z no plano complexo.

Assim, vamos agora deduzir uma equação que nos permita calcular a impedância de um circuito RC em particular, mostrado na Figura 2.2

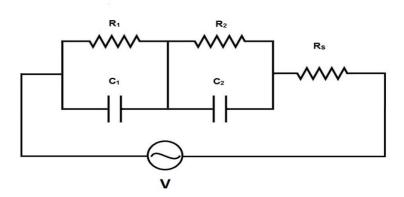


Figura 2.2: Circuito RC misto.

A seguir, será demonstrada como encontrar a impedância $Z_T = Z_1 + Z_2 + Z_3$ deste circuito em função de R_1, R_2, C_1, C_2 e R_s .

Primeiramente, será calculado separadamente a impedância da malha que contém R_1 , C_1 . Pode-se perceber que R_1 e C_1 estão em paralelo. Para este,

$$\frac{1}{Z_1} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{X_{c_1}} \tag{2.3}$$

onde Z_1 é a impedância total da parte da primeira malha. E X_{c_1} é a reatância capacitiva do capacitor C_1 . De forma que $X_{c_1} \equiv \frac{1}{\mathrm{i}\omega C_1}$.

Então,

$$\frac{1}{Z_1} = \frac{1}{R_1} + i\omega C_1$$

$$\frac{1}{Z_1} = \frac{1 + \mathrm{i}\omega R_1 C_1}{R_1}$$

$$Z_1 = \frac{R_1}{1 + i\omega R_1 C_1}$$

Multiplicando e dividindo pelo complexo conjugado de $1 + i\omega R_1 C_1$,

$$Z_1 = \frac{R_1}{1 + i\omega R_1 C_1} \cdot \frac{1 - i\omega R_1 C_1}{1 - i\omega R_1 C_1}$$

$$Z_1 = \frac{R_1 - iR_1^2 \omega C_1}{1 + (R_1 \omega C_1)^2}$$

$$Z_1 = \frac{R_1}{1 + (R_1 \omega C_1)^2} - i \frac{R_1^2 \omega C_1}{1 + (R_1 \omega C_1)^2}$$
(2.4)

Assim a parte real de Z_{RC_1} é:

$$Re[Z_1] = \frac{R_1}{1 + (R_1 \omega C_1)^2}$$

e a parte imaginária:

$$Im[Z_1] = -\frac{{R_1}^2 \omega C_1}{1 + (R_1 \omega C_1)^2}$$

A parte calculada anteriormente encontra-se em série com a malha que constitui R_2 e C_2 em paralelo.

Desta maneira, é calculado agora a impedância elétrica referente a malha que contém R_2 e C_2 e soma-se com a impedância Z_1 .

Calculando a impedância de R_2 e C_2 em paralelo:

$$\frac{1}{Z_2} = \frac{1}{R_2} + \frac{1}{X_{c_2}} \tag{2.5}$$

onde Z_2 é a impedância total da parte que estamos considerando. E X_{c_2} é a reatância capacitiva do capacitor C_2 . De forma que $X_{c_2} \equiv \frac{1}{\mathrm{i}\omega C_2}$.

Então,

$$\frac{1}{Z_2} = \frac{1}{R_2} + i\omega C_2$$

$$\frac{1}{Z_2} = \frac{1 + \mathrm{i}\omega R_2 C_2}{R_2}$$

$$Z_2 = \frac{R_2}{1 + i\omega R_2 C_2}$$

Multiplicando e dividindo pelo complexo conjugado de 1 + i $\omega R_2 C_2$,

$$Z_2 = \frac{R_2}{1 + i\omega R_2 C_2} \cdot \frac{1 - i\omega R_2 C_2}{1 - i\omega R_2 C_2}$$

$$Z_2 = \frac{R_2 - iR_2^2 \omega C_2}{1 + (R_2 \omega C_2)^2}$$

$$Z_2 = \frac{R_2}{1 + (R_2 \omega C_2)^2} - i \frac{R_2^2 \omega C_2}{1 + (R_2 \omega C_2)^2}.$$
 (2.6)

Tal que a parte real é:

$$Re[Z_2] = \frac{R_2}{1 + (R_2 \omega C_2)^2}$$

e a parte imaginária é:

$$Im[Z_2] = -\frac{{R_2}^2 \omega C_2}{1 + (R_2 \omega C_2)^2}.$$

Deste modo, a impedância total do circuito é calculada da seguinte maneira:

$$Z_{\rm T} = Z_1 + Z_2 + Z_S \tag{2.7}$$

Onde $Z_S = R_S$.

Desta maneira

$$Z_{\rm T} = R_{\rm S} + \frac{R_1}{1 + i\omega R_1 C_1} + \frac{R_2}{1 + i\omega R_2 C_2}.$$
 (2.8)

Repetindo o mesmo raciocínio de multiplicar e dividir pelo complexo conjugado do termo do dividendo, chegamos a uma expressão que nos permite calcular a impedância do circuito em questão em função de R_1 , R_2 , C_1 , C_2 e R_s . As partes real $Re[Z_T]$ e imaginária $Im[Z_T]$ da impedância total Z_T , do circuito elétrico da Figura 2.2 são expressas pelas equações (2.9) e (2.10):

$$Re[Z_{T}] = \frac{(R_{S} + R_{1} + R_{2} - \omega^{2}R_{S}R_{1}R_{2}C_{1}C_{2})(1 - \omega^{2}R_{1}R_{2}C_{1}C_{2}) + (\omega R_{S}(R_{1}C_{1} + R_{2}C_{2}) + \omega R_{1}R_{2}(C_{1} + C_{2})(\omega (R_{1}C_{1} + R_{2}C_{2})))}{((1 - \omega^{2}R_{1}R_{2}C_{1}C_{2})^{2} + (\omega (R_{1}C_{1} + R_{2}C_{2}))^{2})}$$
(2.9)

$$Im[Z_T] = -\frac{\left(\omega R_S (R_1 C_1 + R_2 C_2) + \omega R_1 R_2 (C_1 + C_2)\right) (1 - \omega^2 R_1 R_2 C_1 C_2) - (R_S + R_1 + R_2 - \omega^2 R_S R_1 R_2 C_1 C_2) \left(\omega (R_1 C_1 + R_2 C_2)\right)}{\left((1 - \omega^2 R_1 R_2 C_1 C_2)^2 + \left(\omega (R_1 C_1 + R_2 C_2)\right)^2\right)}$$
(2.10)

Para as análises em um circuito RC simples, como o da Figura 2.3, basta fazer com que os termos de uma malha toda resultem a zero, por exemplo, $R_1 = C_1 = 0$ ou $R_2 = C_2 = 0$, e substituir nas equações (2.9) e (2.10).

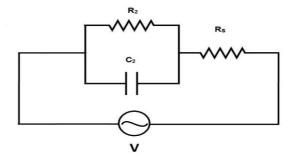


Figura 2.3: Circuito RC simples.

Diagrama Nyquist¹

O diagrama de Nyquist consiste em um diagrama no plano complexo da parte real versus a parte imaginária da impedância elétrica. Assim, os dados de resistência que não dependem da frequência estão relacionados ao eixo real e os dados de um capacitor dependem da frequência ao eixo imaginário. Em um gráfico tridimensional o eixo da frequência estaria perpendicular a este. Ao realizar uma leitura no diagrama Nyquist devese observar que a leitura é feita de cima para baixo quando temos somente dados de capacitância ou de um circuito RC em série, e da direita para a esquerda quando temos um circuito paralelo no semicírculo. De uma forma geral, cada ponto no diagrama Nyquist consiste no valor da impedância elétrica (Módulo) em uma dada frequência, que em geral, consiste na formação de semicírculos, sendo os pontos à direita do diagrama correspondentes a valores de baixas frequências e pontos à esquerda do diagrama correspondentes a valores de altas frequências.

A partir da técnica de Espectroscopia de Impedância Elétrica será analisado o comportamento da parte real da impedância elétrica em função da frequência da voltagem alternada ($Re[Z_T(\omega)] \times \omega$) versus o comportamento da parte imaginária da impedância elétrica em função da frequência da voltagem alternada ($Im[Z_T(\omega)] \times \omega$) e do diagrama Nyquist que consiste em um diagrama complexo da parte real pela parte imaginária da impedância elétrica ($Im[Z_T(\omega)] \times Re[Z_T(\omega)]$, como escrito anteriormente.

Na próxima seção (2.2) será apresentado o aparato experimental utilizado na medida de impedância elétrica dos óleos essenciais e vegetais.

_

¹ Harry Nyquist, Sueco, nascido em 1889, imigrou para os estados Unidos em 1907, foi engenheiro elétrico da Bell Labs.

2.2 Aparato experimental

As medidas de impedância elétrica dos óleos foram realizadas com o porta amostra mostrado na Figura 2.4.



Figura 2.4: Porta amostras de Aço inoxidável – Laboratório de fluidos complexos – DFI.

Esse porta amostras de aço inoxidável funciona como um capacitor de placas paralelas, sendo permitido a variação da espessura entre as placas quando conectado ao suporte do porta amostras (*Sample holder -12962 Solartron*) (em destaque, a esquerda da Figura 2.5), fazendose um ajuste com um micrometro (precisão de 0,1 μm) situado no *Sample holder*. O conjunto, porta amostras mais o *Sample holder*, é conectado na ponte de impedância Solartron 1260A, como mostra a Figura 2.5. Antes de realizar a medida deve-se fazer a limpeza adequada deste porta amostra para que não haja nenhum outro tipo de substância além daquela que estamos interessados em analisar.



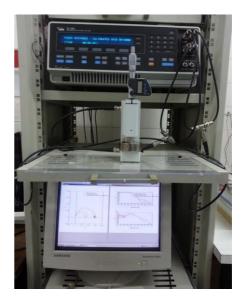


Figura 2.5: Conjunto, porta amostras – mais *Sample holder 12962 Solartron (em destaque a esquerda)* conectado a ponte de impedância Solartron 1260A; Laboratório de Fluidos Complexos – DFI.

2.3 Metodologia Experimental

O primeiro passo para a utilização do aparato experimento consiste na limpeza dos eletrodos. Utilizou-se em um primeiro momento uma esponja bem suave, para não comprometer a superfície dos eletrodos, com água e detergente comum. Após este procedimento simples de limpeza, as superfícies dos eletrodos foram lixadas manualmente com uma lixa fina (N° 2500- 3M), de tal forma que o polimento fosse o mais uniforme possível, e posteriormente, enxaguou-se os eletrodos com a própria água Mili-Q.

O próximo passo é inserir por completo todos os componentes dos eletrodos separadamente em béqueres contendo acetona P.A ($CH_3COCH_3 - P.M.58,08$), para que se possa retirar qualquer possível deposição de gordura em suas superfícies. Este conjunto é então depositado no interior de um agitador ultrassônico (Ultrasonic Cleaner Thorton - 1400, Figura 2.6), por um intervalo de tempo de 10 minutos que opera numa frequência de $40 \ KHz$. Depois do término da agitação deve-se tomar o máximo de cuidado ao manusear-se as peças do interior dos béqueres, o excedente de acetona que permanece sobre as peças evapora rapidamente pois é uma solução muito volátil. Neste momento, finaliza-se o processo de limpeza e podemos conectá-los ao suporte ($Sample \ holder -12962 \ Solartron$).



Figura 2.6: *Ultrasonic Cleaner Thorton – 1400 –* Laboratório de Fluidos Complexos – DFI.

Na Figura 2.7 é possível visualizar todos os constituintes do eletrodo de aço separadamente. Exceto pelo *o-ring* e a porca, todo o restante é imerso em acetona, como mencionado anteriormente. Este eletrodo possui um sistema de circulação de água, onde

pode-se controlar a variação de temperatura no interior das placas interligando a base do eletrodo ao banho térmico através de mangueiras.



Figura 2.7: Componentes dos eletrodos de aço. Da esquerda para a direita temos: anel de guarda, base, placa inferior, placa superior, anel de borracha (*o-ring*) e porca; porta amostras confeccionado na empresa Marega Ind. Com. Máquinas LTDA, Maringá-PR. Figura extraída da referência [13].

Os eletrodos devem ser montados da seguinte forma: primeiro deve-se inserir a placa inferior do eletrodo através do anel de guarda, e em seguida introduzir o conjunto no centro da base, onde existe uma abertura circular. O anel de guarda garante que as linhas de campo elétrico sejam paralelas por todas as partes da amostra, este fator é importante pois pode influenciar diretamente nas medidas de impedância elétrica. Para fixar este conjunto (anel de guarda + placa inferior) deve-se inserir o anel de borracha e em seguida a porca. Não se deve apertar muito, porque uma vez danificado o sistema, ele poderá apresentar vazamento da amostra pelo conjunto inferior do eletrodo. Assim a única peça que resta é a placa superior, que será ligada diretamente no suporte.

Depois de montar o eletrodo, é preciso conectá-lo ao suporte (*Sample holder* – Figura 2.5), que por fim será conectado através de cabos à ponte de impedância elétrica (Solartron 1260A). O suporte apresenta duas entradas: a superior está definida por "HI" (*High*) e a inferior por "LO" (*Low*), onde os cabos devem ser ligados de acordo com as saídas da ponte, que também apresentam esta mesma nomenclatura, evitando assim de se conectar de maneira errônea os cabos que ligam a ponte ao suporte.

Na Figura 2.4 podemos ver como ficam os eletrodos já montados e na Figura 2.8 pode-se observar o corte transversal dos porta amostras já contendo a amostra.

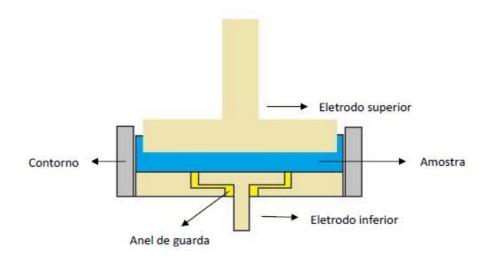


Figura 2.8: Corte transversal do porta amostras. Figura extraída da referência [25].

Por último, deve-se conectar o porta amostras às mangueiras que o conectarão ao banho termocriostático para que seja possível a realização das medidas em função da temperatura. As mangueiras do banho devem ser conectadas nos pequenos canos de metal localizados na base do porta amostras, Figura 2.7, pois é ali que a água circula para que a amostra possa atingir a temperatura desejada. O banho térmico utilizado nesta etapa do trabalho foi o Banho MQBMP-01 da Micro Química. Este banho equipado com um compressor selado, permite a regulagem da temperatura de -20 a 100°C. A temperatura é selecionada digitalmente com uma resolução de 0,1 °C. O circuito de controle de temperatura tipo PID (Controle Proporcional, Integral e Diferencial) e o uso de sensor de platina, garantem que a temperatura seja regulada com uma precisão de 0,1 °C e uma estabilidade melhor que 0,01 °C. A circulação se dá através de uma bomba com uma vazão de 4 L/min, garantindo uma eficiente homogeneização da temperatura. O Banho térmico pode ser visto na Figura 2.9.



Figura 2.9: Banho termocriostático MQBMP-01 – Laboratório de Fluidos Complexos – DFI.

Para que se tenha a certeza de que a amostra se encontra na temperatura desejada, aquela mostrada no visor do banho, colocamos um termômetro na parte da amostra que transborda no porta amostras quando ajustamos o micrômetro do *Sample holder* na espessura desejada. O aparato experimental completo pode ser observado na Figura 2.10.



Figura 2.10: Arranjo experimental completo para medida de impedância elétrica em função da temperatura – Laboratório de fluidos complexos – DFI.

2.4 Procedimento Experimental

Os óleos vegetais de semente de uva, tanto Bordô quanto Cabernet, foram fornecidas pelo Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (como descrito no Capítulo 1 deste trabalho). Quanto aos óleos essenciais de *Alecrim rosmarinus* (Alecrim) *e Lavandula officinalis* (Lavanda), são óleos comerciais da empresa Ferquima.

Todas as amostras que foram fornecidas para a realização deste trabalho eram armazenadas em frascos de vidro âmbar embrulhados em papel alumínio e eram mantidas dentro de um freezer a fim de não se deteriorarem. As medidas de impedância elétrica eram efetuadas em um único dia, para evitar que a amostra sofresse algum tipo de modificação ou contaminação ao serem expostas ao ar. O suporte utilizado (*Sample holder*) possui um micrometro digital conectado a placa superior do eletrodo, possibilitando a definição da espessura d entre as placas.

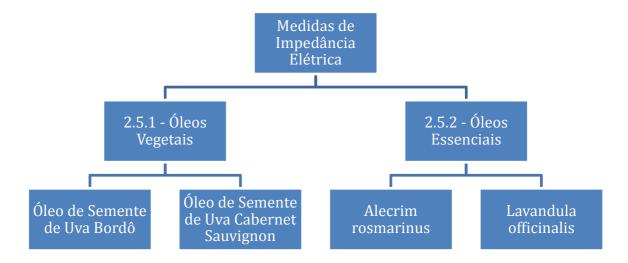
Antes de inserir a amostra entre as placas, deve-se zerar o micrometro, fazendo com que a placa superior encoste na placa inferior. Neste momento, usa-se o botão na parte superior do micrometro, pois quando uma placa encostar na outra este botão de segurança irá girar em falso e fará um "Click", momento no qual deve-se cessar a aproximação e zerar a leitura no visor digital pressionando o botão zero/abs no painel do micrômetro. A partir daí, aumenta-se a espessura entre as placas e deposita-se a amostra entre as mesmas utilizando-se uma pipeta, e retorna-se o contato superior até atingir a espessura d desejada. O volume de amostra utilizado em cada medida foi de 1,5 mL, pois como o eletrodo não é completamente vedado pode ocorrer a evaporação da amostra que fica exposta ao ambiente, como pode ser visto na Figura 2.8.

A espessura utilizada nas medidas foi de $d=0.1\,mm$ para os óleos vegetais de semente de uva e de $d=0.5\,mm$ para os óleos essenciais, e a tensão aplicada nos terminais dos eletrodos foi de $V=1000\,mV$. Utilizou-se essa tensão em específico, pois, em dados experimentais anteriores foram observados que para esta tensão o comportamento das curvas de impedância elétrica, partes real e imaginária possuíam menos dispersão em seus pontos. O intervalo de frequência utilizado foi de $10\,mHz$ a $30\,MHz$. O manuseio dos valores da frequência e da tensão aplicada, eram definidos através do software ZPlot, que está instalado

em um micro computador conectado a ponte de impedância elétrica. Todo aparato experimental montado, pode ser visualizado na Figura 2.5.

2.5 Resultados Experimentais e Discussões Parciais

Nesta seção, será mostrado os resultados experimentais das medidas de impedância elétrica realizada nos óleos essenciais e nos óleos vegetais. Os resultados de cada tipo de óleo serão mostrados e na sequência serão feitas as análises dos resultados. Os resultados serão os gráficos da impedância elétrica referente a parte real versus a frequência, parte imaginária versus a frequência e o Nyquist, que é a parte real versus a imaginária, sendo a projeção do ponto no eixo horizontal equivalente ao valor real da impedância elétrica e a projeção no eixo vertical equivalente ao valor imaginário da impedância elétrica naquele ponto. A apresentação desta seção está exposta no organograma 2.1.

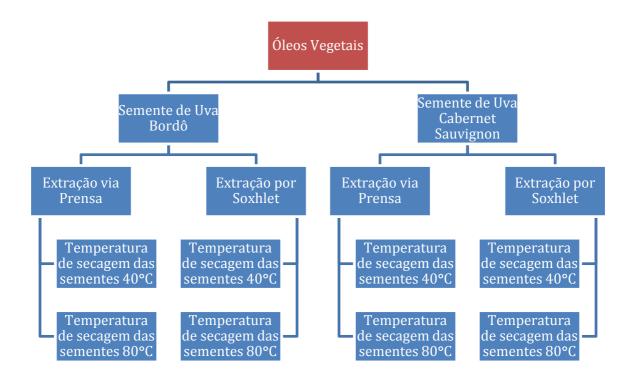


Organograma¹ 2.1: Estrutura de apresentação da seção de resultados referentes a caracterização elétrica.

2.5.1 Óleos Vegetais

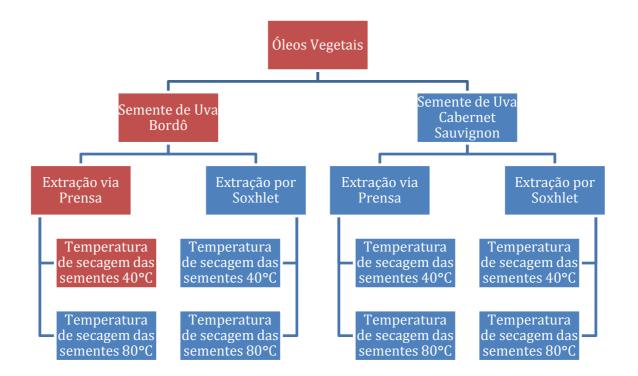
Esta subseção será exposta conforme o Organograma 2.2. As medidas foram realizadas para 7 temperaturas diferentes: 16, 18, 20, 24, 28, 32 e 50°C, representadas nos gráficos por cores e símbolos diferentes.

¹ Os organogramas são adaptações da referência [35].



Organograma 2.2: Estrutura de apresentação da caracterização elétrica para os óleos vegetais.

Óleo de Semente de Uva Bordô:



Organograma 2.3: "Mapa" de localização da medida realizada.

Óleo de semente de uva Bordô – Método de extração Prensa – Temperatura de secagem das sementes $40^{\rm o}{\rm C}$

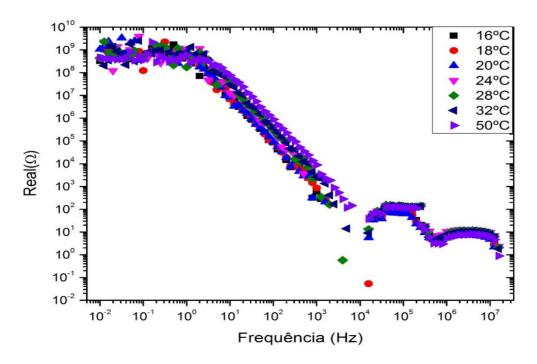


Figura 2.11: Parte real da impedância elétrica do óleo de semente de uva Bordô – Método de extração Prensa – Temperatura de secagem 40°C.

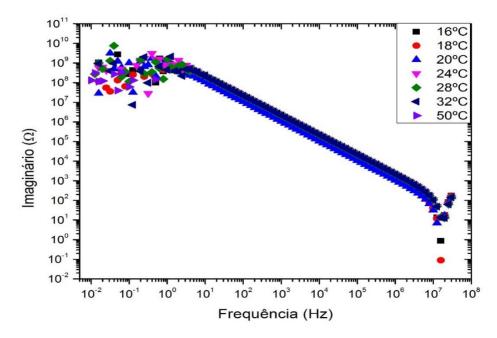


Figura 2.12: Parte imaginária da impedância elétrica do óleo de semente de uva Bordô – Método de extração Prensa – Temperatura de secagem 40°C.

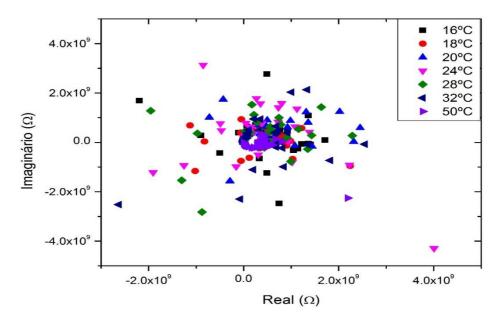
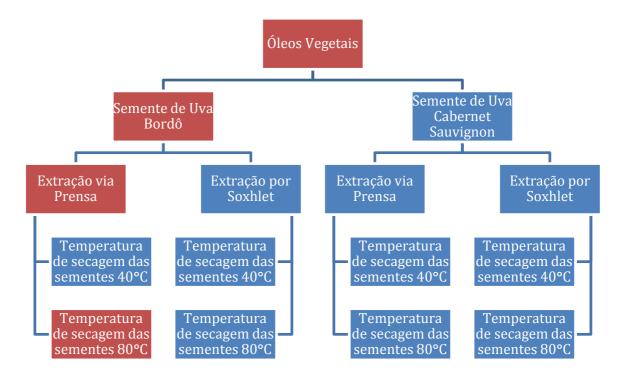


Figura 2.13: Diagrama Nyquist do óleo de semente de uva Bordô – Método de extração Prensa – Temperatura de secagem 40°C.

Para o óleo de semente de uva Bordô – Método de extração Prensa – Temperatura de secagem 40°C, observa-se que:

De 10,0 Hz até 1,0 MHz, existe um aumento constante da impedância elétrica quando aumentamos a temperatura de medida e a parte imaginária diminui seu valor quando a temperatura de medida aumenta no intervalo de 16°C até 20°C e após este intervalo, seu valor sofre um aumento brusco e se mantém constante para as temperaturas de 24°C até 50°C. Na Figura 2.13, existe uma grande dispersão dos pontos no Diagrama Nyquist, tendo em vista que em baixas frequências existe uma dispersão considerável tanto na parte real quanto na parte imaginária da impedância elétrica deste óleo.



Organograma 2.4: "Mapa" de localização da medida realizada.

Óleo de semente de uva Bordô – Método de extração Prensa – Temperatura de secagem das sementes 80°C

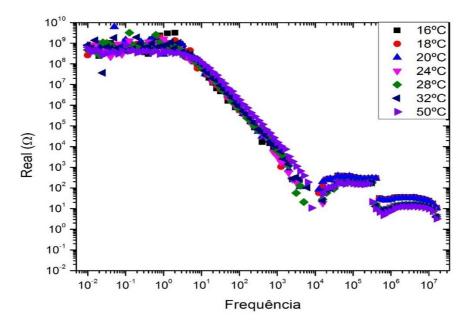


Figura 2.14: Parte real da impedância elétrica do óleo de semente de uva Bordô – Método de extração Prensa – Temperatura de secagem 80°C.

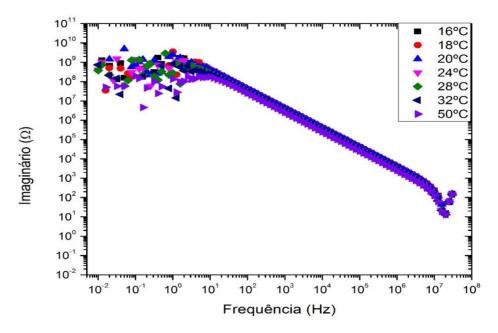


Figura 2.15: Parte imaginária da impedância elétrica do óleo de semente de uva Bordô – Método de extração Prensa – Temperatura de secagem 80°C.

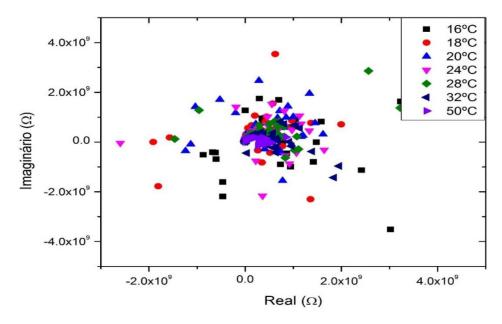
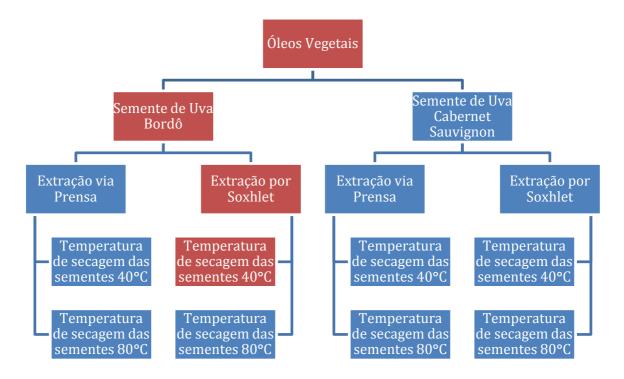


Figura 2.16: Diagrama Nyquist do óleo de semente de uva Bordô – Método de extração Prensa – Temperatura de secagem 80°C.

Para o óleo de semente de uva Bordô – Método de extração Prensa – Temperatura de secagem 80°C, observa-se que:

Para a parte imaginária, de 16°C a 20°C os valores se mantêm fixos. No intervalo correspondente de 20°C a 24°C ocorre uma queda brusca no valor da impedância elétrica.

Para a parte real foi observado que no intervalo correspondente de 16°C a 50°C o valor da impedância elétrica aumenta com o aumento da temperatura. Como a Figura 2.16 deixa claro, existe uma grande dispersão dos pontos no Diagrama Nyquist já que em baixas frequências existe uma dispersão considerável tanto na parte real quanto na parte imaginária da impedância elétrica deste óleo.



Organograma 2.5: "Mapa" de localização da medida realizada.

Óleo de semente de uva Bordô – Método de extração Soxhlet – Temperatura de secagem das sementes $40^{\circ}\mathrm{C}$

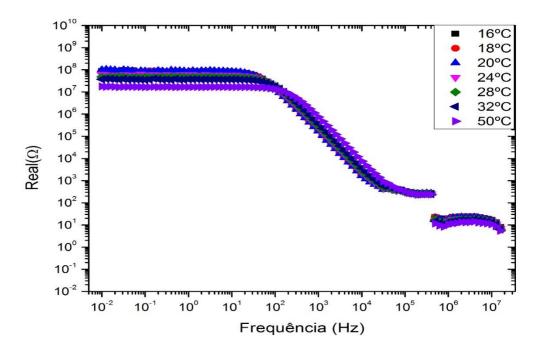


Figura 2.17: Parte real da impedância elétrica do óleo de semente de uva Bordô – Método de extração Soxhlet – Temperatura de secagem 40°C.

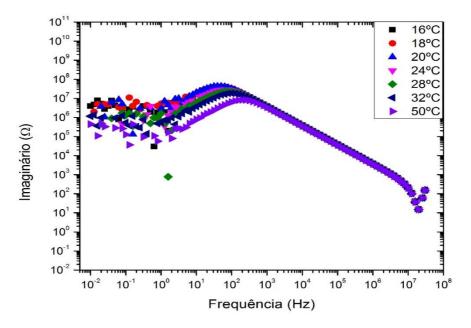


Figura 2.18: Parte imaginária da impedância elétrica do óleo de semente de uva Bordô – Método de extração Soxhlet – Temperatura de secagem 40°C.

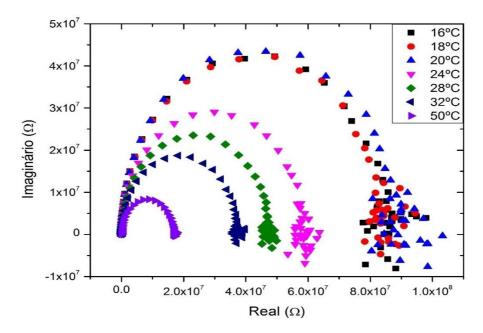


Figura 2.19: Diagrama Nyquist do óleo de semente de uva Bordô – Método de extração Soxhlet – Temperatura de secagem 40°C.

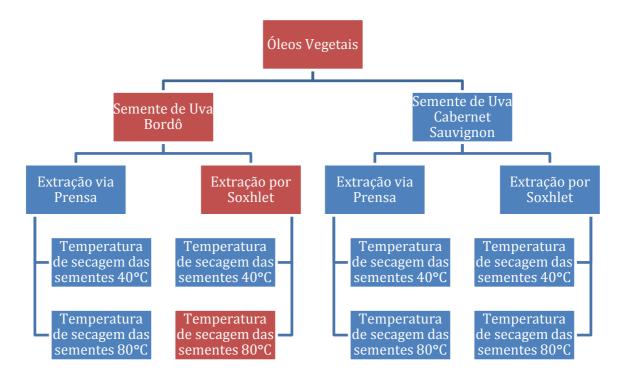
Para o óleo de semente de uva Bordô – Método de extração Soxhlet – Temperatura de secagem 40°C, observa-se que:

Na parte imaginária até 10,0 Hz existe muita dispersão nos pontos. No intervalo de 10,0 Hz a 100,0 Hz existe menos dispersão nos pontos e o valor da impedância elétrica referente a esta parte diminui conforme a temperatura da medida aumenta. A partir de 100,0 Hz, o valor da impedância elétrica independe da temperatura de medida.

Na parte real, é observado um comportamento sem nenhum tipo de dispersão dos pontos. Até 100,0 Hz no intervalo de temperatura de 16°C a 20°C, o valor da impedância elétrica se mantém praticamente constantes e iguais, enquanto no intervalo de temperatura de 24°C a 50°C, o valor da impedância elétrica diminui com o aumento de temperatura. No ponto respectivo a aproximadamente 80,0 Hz, o valor da impedância elétrica é praticamente o mesmo para todas as temperaturas e a partir de aproximadamente 125,0 Hz, no intervalo de temperatura correspondente de 16°C a 20°C, os valores da impedância elétrica continuam coincidindo porém, no intervalo de temperatura de 24°C a 50°C ocorre uma inversão, conforme a temperatura aumenta, o valor da impedância elétrica também aumenta ao invés de diminuir como no intervalo de frequência de 0,01 Hz até 125,00 Hz. A partir de 1,00 MHz os valores de impedância elétrica da parte real coincidem praticamente para todas as temperaturas e depois sofrem uma mudança de comportamento novamente, voltando a decair

conforme a temperatura aumenta. Porém, neste último intervalo, as medidas efetuadas pela ponte de impedância já são questionáveis quanto a sua limitação.

Para este tipo de óleo o Diagrama Nyquist pode ser visualizado de maneira nítida em todas as temperaturas. Isto se dá devido a pouca dispersão dos pontos na parte imaginária, o que ocorre somente em frequências muito baixas e nenhuma dispersão dos pontos da parte real da impedância elétrica. O semicírculo formado diminui conforme a temperatura de medida aumenta. Para os valores de impedância muito grandes, correspondentes a baixas frequências, existe dispersão nos pontos devido a parte imaginária e, para os valores de impedância pequenos, correspondentes a altas frequências, não existe dispersão dos pontos e todas as curvas se colapsam, visto que na região de altas frequências os valores de impedância elétrica, tanto da parte real quanto da parte imaginária, coincidem para todas temperaturas.

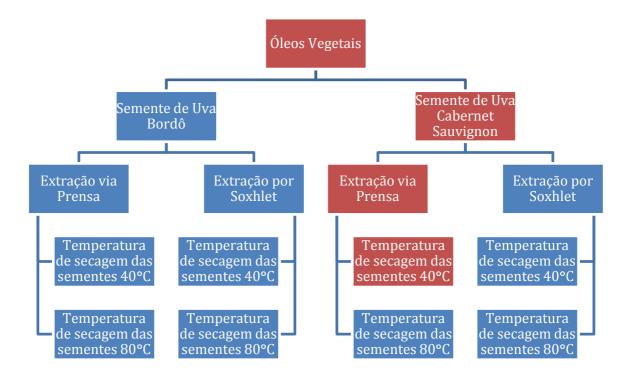


Organograma 2.6: "Mapa" de localização da medida realizada.

Óleo de semente de uva Bordô – Método de extração Soxhlet – Temperatura de secagem das sementes 80°C

Para este tipo de óleo, não ouve reprodutibilidade das medidas após 4 ensaios.

Óleo de Semente de Uva Cabernet Sauvignon:



Organograma 2.7: "Mapa" de localização da medida realizada.

Óleo de semente de uva Cabernet – Método de extração Prensa – Temperatura de secagem das sementes 40°C

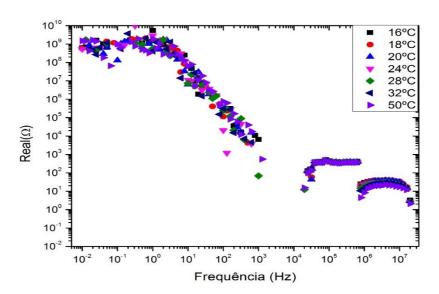


Figura 2.20: Parte real da impedância elétrica do óleo de semente de uva Cabernet – Método de extração Prensa – Temperatura de secagem 40°C.

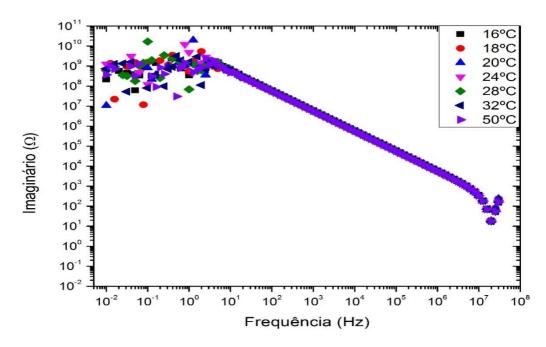


Figura 2.21: Parte imaginária da impedância elétrica do óleo de semente de uva Cabernet – Método de extração Prensa – Temperatura de secagem 40°C.

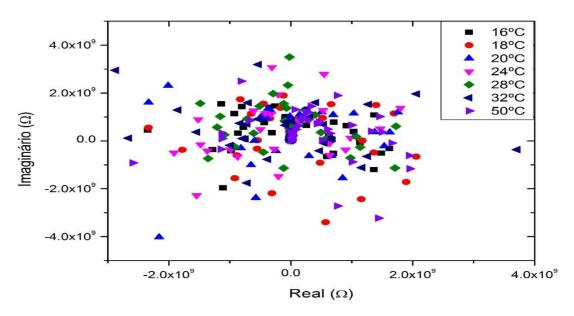


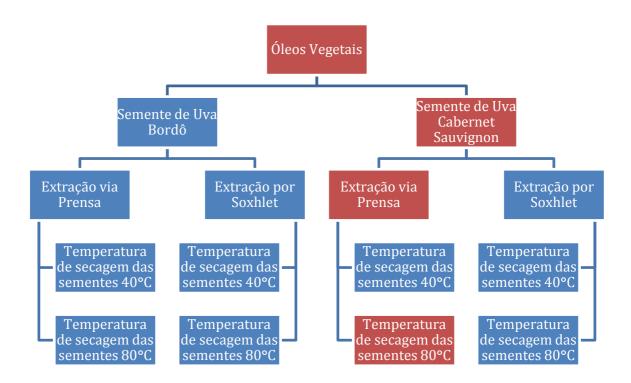
Figura 2.22: Diagrama Nyquist do óleo de semente de uva Cabernet – Método de extração Prensa – Temperatura de secagem 40°C.

Para o óleo de semente de uva Cabernet – Método de extração Prensa – Temperatura de secagem 40°C, observa-se que:

Os valores da impedância elétrica para a parte imaginária possuem uma grande dispersão até 10 Hz, a partir disso seus valores independem de qual temperatura a medida foi realizada.

A parte real possui uma dispersão de pontos que quando se considera uma barra de erro grande, em média o valor da impedância elétrica independe da temperatura em que foi analisada.

O Diagrama Nyquist constitui em uma enorme dispersão de pontos, devido ao comportamento dispersivo da parte real da impedância elétrica na maior parte do intervalo de frequência.



Organograma 2.8: "Mapa" de localização da medida realizada.

Óleo de semente de uva Cabernet – Método de extração Prensa – Temperatura de secagem das sementes 80°C

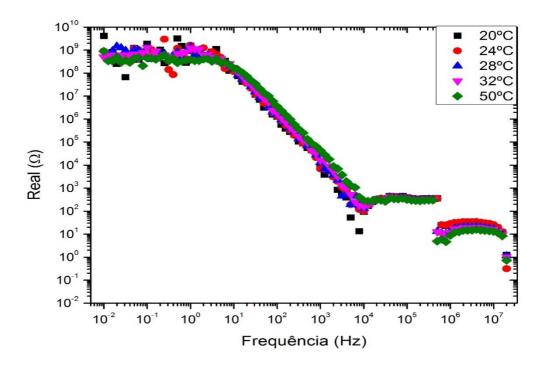


Figura 2.23: Parte real da impedância elétrica do óleo de semente de uva Cabernet – Método de extração Prensa – Temperatura de secagem 80°C.

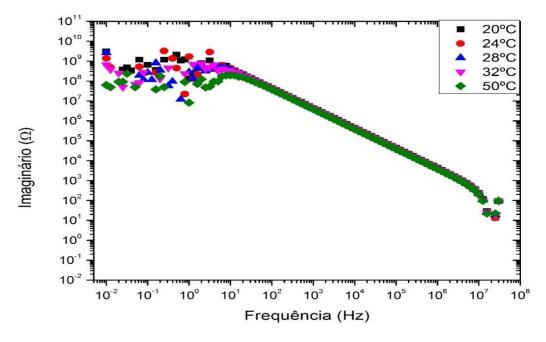


Figura 2.24: Parte imaginária da impedância elétrica do óleo de semente de uva Cabernet – Método de extração Prensa – Temperatura de secagem 80°C.

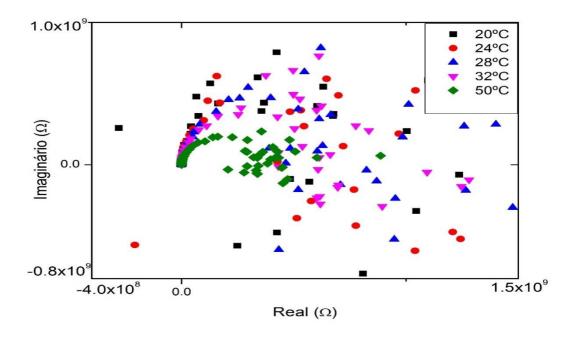


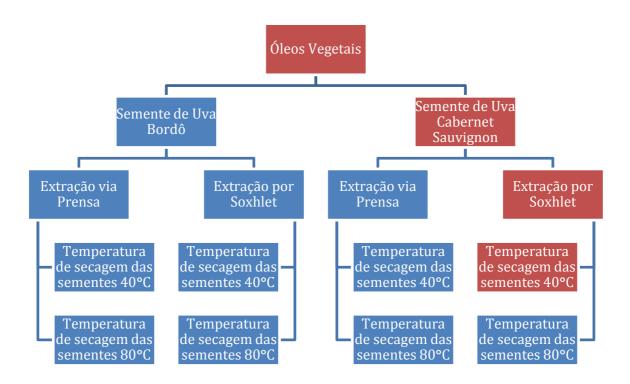
Figura 2.25: Diagrama Nyquist do óleo de semente de uva Cabernet – Método de extração Prensa – Temperatura de secagem 80°C.

Para o óleo de semente de uva Cabernet – Método de extração Prensa – Temperatura de secagem 80°C, observa-se que:

O valor da impedância elétrica na parte imaginária, diminui quando aumentamos a temperatura em que a medida é realizada. Também é observada uma grande dispersão dos pontos para a região de baixas frequências.

A parte real possui um pouco de dispersão em seus pontos, mas é possível observar que o valor da impedância elétrica até aproximadamente 10,0 Hz diminui seu valor conforme o aumento da temperatura e, exatamente em 10,0 Hz o valor da impedância elétrica é o mesmo para todas as temperaturas. No intervalo correspondente de 10,0 Hz até 0,1 MHz, ocorre uma inversão no comportamento, o valor da impedância elétrica aumenta conforme se aumenta a temperatura em que a medida é realizada e ainda, quanto maior a temperatura, menor a dispersão dos pontos. No intervalo de 0,1 MHz até 1,0 MHz os valores de impedância elétrica se mantém constantes e praticamente coincidem para todas as temperaturas. Para frequências maiores do que 1,0 MHz o valor da impedância elétrica volta a cair com o aumento da temperatura, porém, neste limite os valores medidos pela ponte de impedância pode ser uma limitação da mesma.

No Diagrama Nyquist é possível observar a formação do final do semicírculo a esquerda, que corresponde a parte de altas frequências nas partes real e imaginária, o que está totalmente de acordo com as partes real e imaginária, visto que, para esse limite a impedância elétrica possui um comportamento não dispersivo e tende a ter o mesmo valor para todas as temperaturas.



Organograma 2.9: "Mapa" de localização da medida realizada.

Óleo de semente de uva Cabernet – Método de extração Soxhlet – Temperatura de secagem das sementes $40^{\circ}\mathrm{C}$

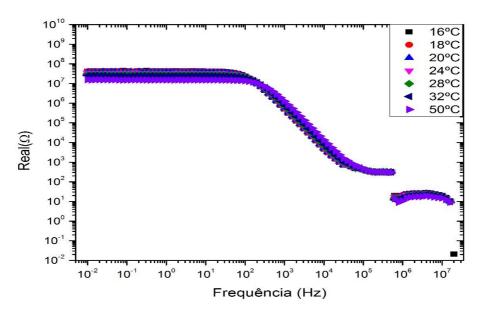


Figura 2.26: Parte real da impedância elétrica do óleo de semente de uva Cabernet – Método de extração Soxhlet – Temperatura de secagem 40°C.

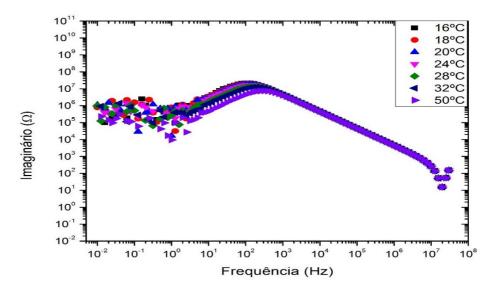


Figura 2.27: Parte imaginária da impedância elétrica do óleo de semente de uva Cabernet – Método de extração Soxhlet – Temperatura de secagem 40°C.

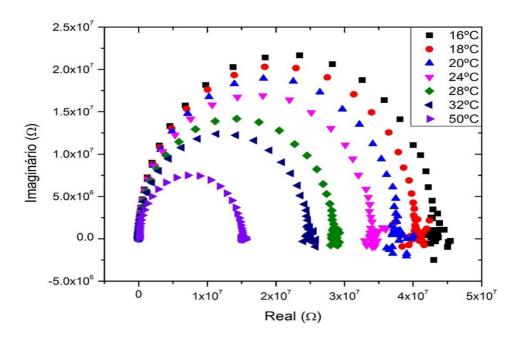


Figura 2.28: Diagrama Nyquist do óleo de semente de uva Cabernet – Método de extração Soxhlet – Temperatura de secagem 40°C.

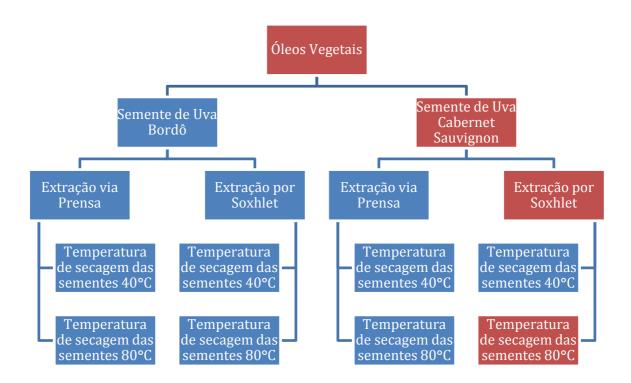
Para o óleo óleo de semente de uva Cabernet – Método de extração Soxhlet – Temperatura de secagem 40°C, observa-se que:

Até aproximadamente 10,0 Hz, a parte imaginária da impedância elétrica possui bastante dispersão nos pontos apresentados e no intervalo correspondente de 10,0 Hz até aproximadamente 1,0 KHz o valor da impedância elétrica diminui com o aumento da temperatura. A partir de 1,0 KHz, os valores das medidas coincidem para todas as temperaturas.

Na parte real, é observado um comportamento sem nenhum tipo de dispersão dos pontos. Até 100,0 Hz, o valor da impedância elétrica se mantém praticamente constante (para cada temperatura separadamente), porém, ele diminui conforme aumenta a temperatura em que a medida foi realizada. No ponto correspondente a aproximadamente 200,0 Hz, o valor da impedância elétrica é praticamente o mesmo para todas as temperaturas e a partir deste valor de frequência observa-se que, no intervalo de temperatura correspondente de 16°C a 20°C o valor da impedância elétrica coincidem porém, no intervalo de temperatura de 24°C a 50°C ocorre uma inversão, conforme a temperatura da medida aumenta, o valor da impedância elétrica também aumenta ao invés de diminuir como no intervalo de frequência de 0,01 Hz até 200,00 Hz. A partir de 1,0 MHz até aproximadamente 5,0 MHz os valores de impedância elétrica da parte real praticamente coincidem para todas as temperaturas de medida e depois

deste intervalo sofrem uma mudança de comportamento novamente, voltando a decair conforme a temperatura aumenta. Neste último intervalo, as medidas efetuadas pela ponte de impedância já são questionáveis quanto a sua precisão.

Para este tipo de óleo o Diagrama Nyquist pode ser visualizado de maneira nítida na em todas as temperaturas (Figura 2.28). Isto se dá devido à pouca dispersão dos pontos na parte imaginária, o que ocorre somente em frequências muito baixas e nenhuma dispersão dos pontos da parte real da impedância elétrica. O semicírculo formado diminui conforme a temperatura de medida aumenta. Para os valores de impedância muito grandes, correspondentes a baixas frequências, existe a dispersão nos pontos devido a parte imaginária e, para os valores de impedância pequenos, correspondentes a altas frequências, não existe dispersão dos pontos e todas as curvas se colapsam, visto que na região de altas frequências os valores de impedância elétrica, tanto da parte real quanto da parte imaginária, coincidem para todas temperaturas.



Organograma 2.5: "Mapa" de localização da medida realizada.

Óleo de semente de uva Cabernet – Método de extração Soxhlet – Temperatura de secagem das sementes 80°C

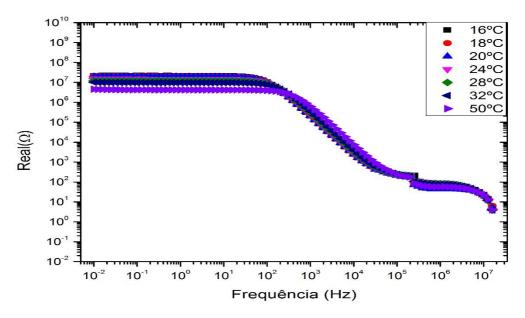


Figura 2.29: Parte real da impedância elétrica do óleo de semente de uva Cabernet – Método de extração Soxhlet – Temperatura de secagem 80°C.

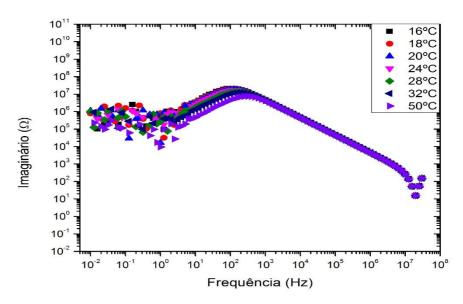


Figura 2.30: Parte imaginária da impedância elétrica do óleo de semente de uva Cabernet – Método de extração Soxhlet – Temperatura de secagem 80°C.

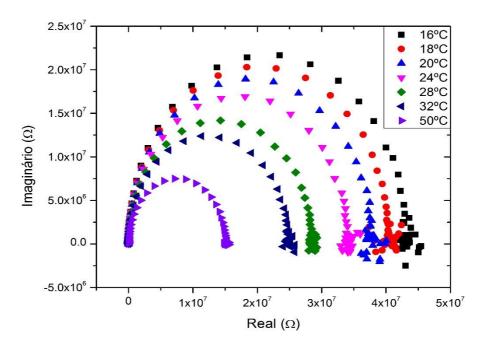


Figura 2.31: Diagrama Nyquist do óleo de semente de uva Cabernet – Método de extração Soxhlet – Temperatura de secagem 80°C.

Para o óleo de semente de uva Cabernet – Método de extração Soxhlet – Temperatura de secagem 80°C, observa-se que:

Para a parte imaginária existe bastante dispersão nos pontos até a região de aproximadamente 1,0 Hz; no intervalo de 1,0 Hz até aproximadamente 1,0 KHz o valor da impedância elétrica diminui conforme a temperatura da medida aumenta e a partir de 1,0 KHz, o valor da impedância elétrica coincide para todas as temperaturas.

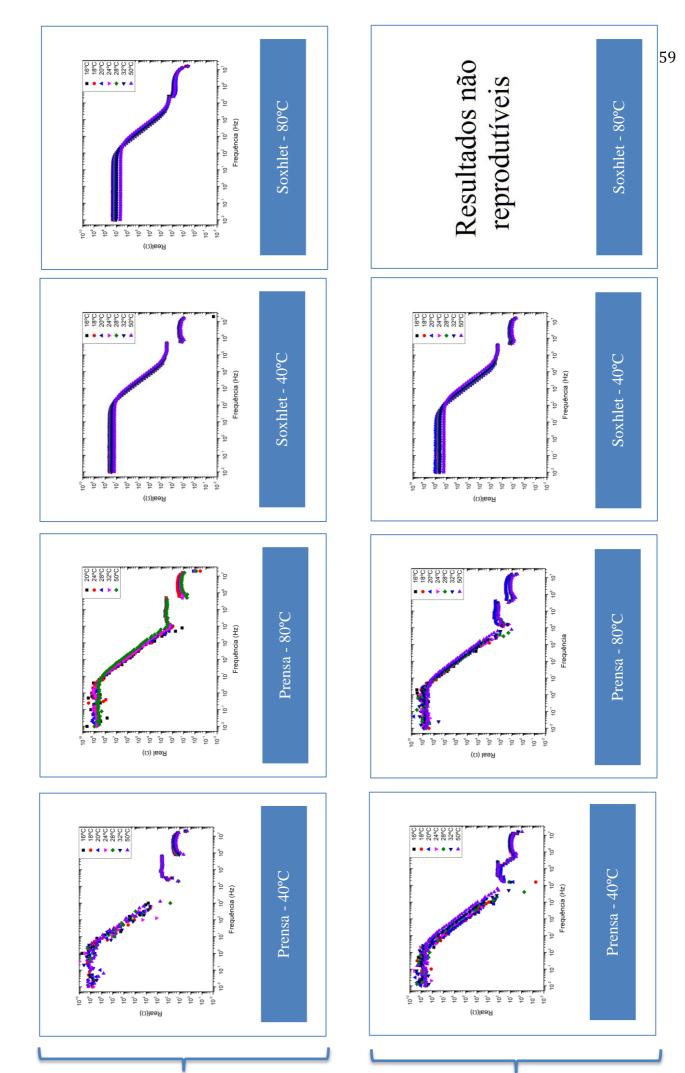
Na parte real, é observado um comportamento sem nenhum tipo de dispersão dos pontos. Até aproximadamente 1,0 KHz, o valor da impedância elétrica se mantém praticamente constante (para cada temperatura separadamente), porém ele diminui conforme aumenta a temperatura em que a medida foi realizada. No ponto correspondente a aproximadamente 250,0 Hz, o valor da impedância elétrica é praticamente o mesmo para todas as temperaturas e, a partir deste valor de frequência, observa-se que no intervalo de temperatura correspondente de 16°C a 20°C o valor da impedância elétrica coincide, porém, no intervalo de temperatura de 24°C a 50°C, ocorre uma inversão de valores, conforme a temperatura da medida aumenta, o valor da impedância elétrica também aumenta ao invés de diminuir como no intervalo de frequência de 0,01 Hz até 250,00 Hz. A partir de 1,0 MHz até aproximadamente 2,0 MHz os valores de impedância elétrica da parte real praticamente coincidem para todas as temperaturas de medida e depois deste intervalo sofrem uma

mudança de comportamento novamente, voltando a decair conforme a temperatura aumenta. Porém, neste último intervalo, o comportamento ainda é uma questão em aberto.

Para este tipo de óleo o Diagrama Nyquist pode ser visualizado de maneira nítida em todas as temperaturas. Isto se dá devido à pouca dispersão dos pontos na parte imaginária, o que ocorre somente em frequências muito baixas e nenhuma dispersão dos pontos da parte real da impedância elétrica. O semicírculo formado diminui conforme a temperatura de medida aumenta. Para os valores de impedância muito grandes, correspondentes a baixas frequências, existe a dispersão nos pontos devido a parte imaginária e, para os valores de impedância pequenos, correspondentes a altas frequências, não existe dispersão dos pontos e todas as curvas se colapsam, visto que na região de altas frequências, os valores de impedância elétrica, tanto da parte real quanto da parte imaginária, coincidem para todas temperaturas.

Estes foram os resultados acompanhados de algumas conclusões parciais para os óleos vegetais de sementes de uva Bordô e Cabernet.

A seguir, apresenta-se um panorama geral dos gráficos obtidos para os óleos das sementes de uva aqui analisados. Isto facilita uma melhor visualização do comportamento para comparação dos resultados entre os óleos, tipo de extração e temperatura de secagem das sementes. Na sequência inicia-se a apresentação dos resultados para óleos essenciais de *Alecrim rosmarinus* e *Lavandula officinalis*.



60

(Ω) oinánigeml

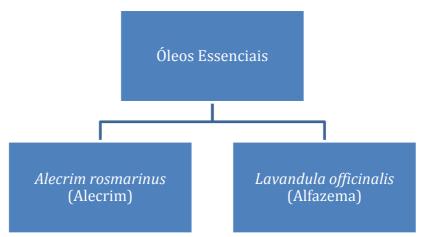
(Ω) oinárigeml

61

Cabernet Bordô

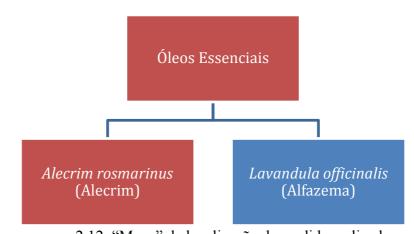
2.5.2 Óleos Essenciais

Esta subseção será exposta conforme o organograma 2.11. As medidas aqui apresentadas foram realizadas em temperatura ambiente. Lembrando-se que estes são óleos comerciais.



Organograma 2.11: Estrutura de apresentação da caracterização elétrica para os óleos essenciais.

Óleo essencial de *Alecrim rosmarinus*



Organograma 2.12: "Mapa" de localização da medida realizada.

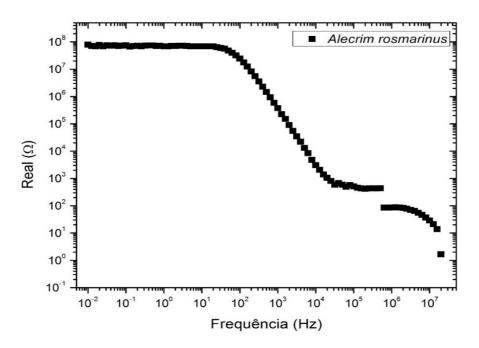


Figura 2.32: Parte real da impedância elétrica do óleo essencial de *Alecrim rosmarinus*.

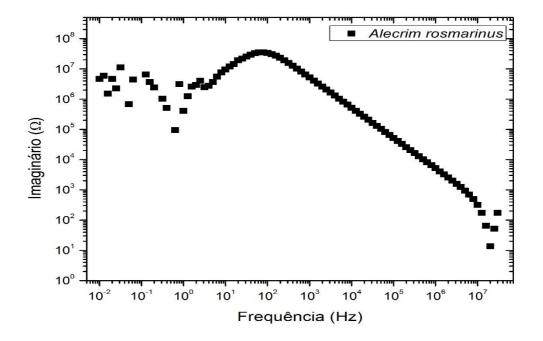


Figura 2.33: Parte imaginária da impedância elétrica do óleo essencial de *Alecrim rosmarinus*.

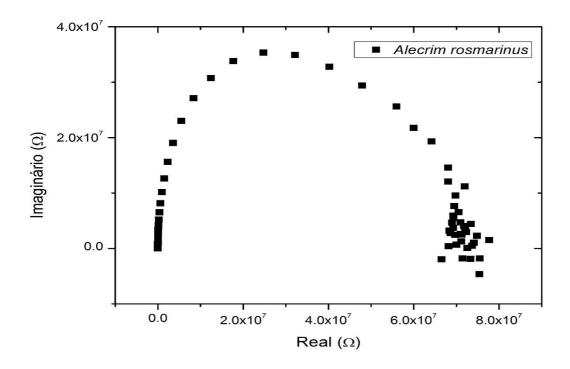


Figura 2.34: Diagrama Nyquist do óleo essencial de *Alecrim rosmarinus*.

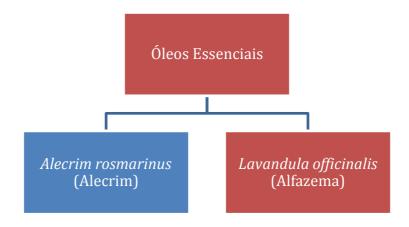
Para o óleo essencial de Alecrim rosmarinus, observa-se que:

A parte real não apresenta dispersão dos pontos obtidos experimentalmente e seu comportamento é muito similar com o observado nos óleos vegetais de semente de uva, apresentando dois patamares onde o valor da impedância elétrica se mantém constante em um intervalo de frequência.

A parte imaginária possuí um pouco de dispersão em seus pontos em baixas frequências até aproximadamente 10 Hz, de maneira que não se pode dizer que tipo de curva se tem nessa região, porém, para frequências maiores do que esse valor, seu comportamento é também muito parecido com a parte imaginária da impedância elétrica dos óleos vegetais.

Devido a dispersão de pontos no intervalo de baixas frequências na parte imaginária, o Diagrama Nyquist apresenta uma pequena deformidade nos valores respectivos a estes pontos, porém na parte esquerda do gráfico, é possível ver que o mesmo se comporta como um semi-círculo.

Óleo essencial de Lavandula officinalis



Orgranograma 2.13: "Mapa" de localização da medida realizada.

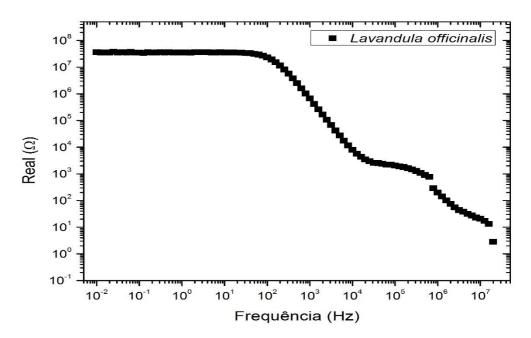


Figura 2.35: Parte real da impedância elétrica do óleo essencial de Lavandula officinalis.

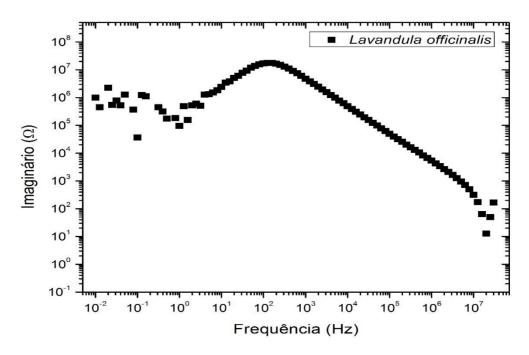


Figura 2.36: Parte imaginária da impedância elétrica do óleo essencial de *Lavandula officinalis*.

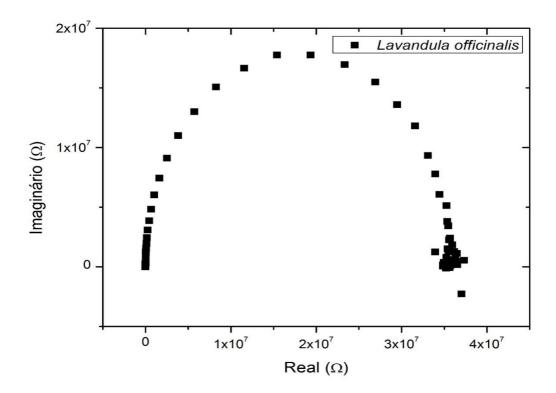


Figura 2.37: Diagrama Nyquist do óleo essencial de Lavandula officinalis.

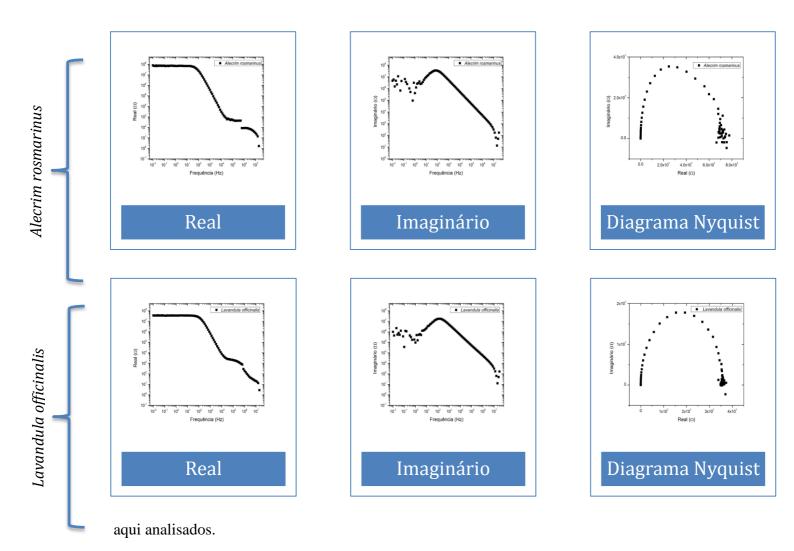
Para o óleo óleo essencial de Lavandula officinalis, observa-se que:

A parte real, novamente, é muito bem comportada, não apresentado dispersão em seus pontos para todo o intervalo de frequência.

A parte imaginária, no entanto, possuí alguns pontos bastantes dispersos, porém, menos do que o óleo essencial de *Alecrim rosmarinus*, sendo possível até observar a formação de uma pequena curva no intervalo até 10 Hz. Novamente, acima desta frequência, seu comportamento é semelhante ao dos outros óleos analisados.

O Diagrama Nyquist pode ser facilmente apreciado sem muitas distorções, tendo somente alguns pontos dispersos na região que corresponde a baixas frequências, o que corresponde aos pontos até 10 Hz da parte imaginária.

A seguir, apresenta-se um panorama geral dos gráficos obtidos para os óleos essenciais



2.6 Modelo Teórico: Circuitos Equivalentes

Nesta seção será apresentado o modelo teórico para ajustar aos dados experimentais de impedância elétrica obtidos. Os ajustes feitos por este modelo serão mostrados com os gráficos seguido dos valores de cada componente do circuito que fazem tal ajuste em uma tabela.

2.6.1 Modelo teórico

O circuito mostrado na Figura 2.38 é o modelo que adotamos para tentar encontrar um ajuste que seja satisfatório aos resultados obtidos pelo técnica de espectroscopia de impedância elétrica.

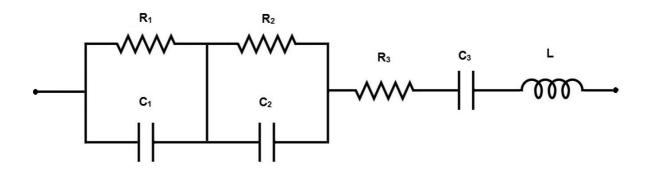


Figura 2.38: Modelo teórico de circuito proposto para ajuste dos resultados obtidos por meio da técnica de espectroscopia de impedância elétrica.

A impedância elétrica de tal circuito é dada pela equação:

$$Z_T = Z_1 + Z_2 + Z_s$$

onde Z_1 e Z_2 são as equações (24) e (26):

$$Z_{1} = \frac{R_{1}}{1 + (R_{1}\omega C_{1})^{2}} - i\frac{{R_{1}}^{2}\omega C_{1}}{1 + (R_{1}\omega C_{1})^{2}}$$
$$Z_{2} = \frac{R_{2}}{1 + (R_{2}\omega C_{2})^{2}} - i\frac{{R_{2}}^{2}\omega C_{2}}{1 + (R_{2}\omega C_{2})^{2}}$$

$$Z_S = R_3 + i\omega C_3 + \frac{1}{i\omega L}.$$

Será apresentado agora os gráficos contendo os ajustes feitos juntamente com os dados obtidos experimentalmente.

Óleos Essenciais

Óleo essencial de Alecrim rosmarinus

Nas Figuras 2.39, 2.40 e 2.41 apresenta-se respectivamente os ajustes da parte real, da parte imaginária versus a frequência e da parte real versus a imaginária da medida de impedância elétrica.

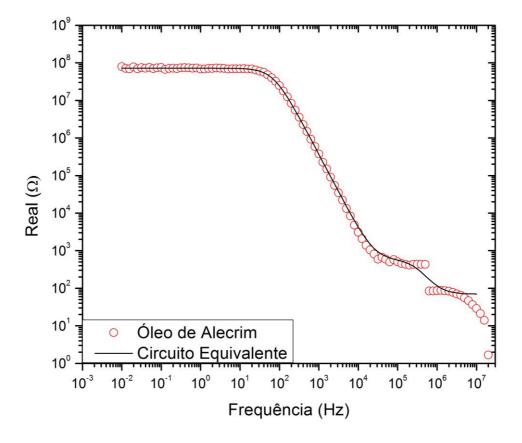


Figura 2.39: Parte real da impedância elétrica do óleo essencial de *Alecrim rosmarinus* + ajuste feito com o modelo teórico.

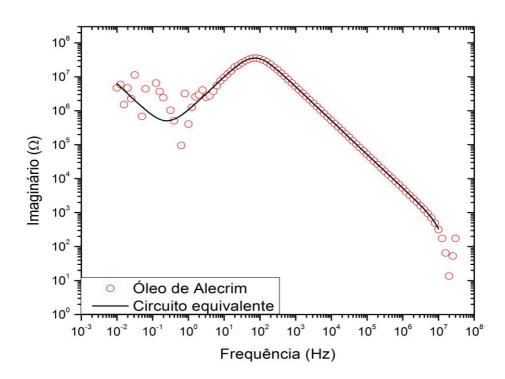


Figura 2.40: Parte imaginária da impedância elétrica do óleo essencial de *Alecrim rosmarinus* + ajuste feito com o modelo teórico.

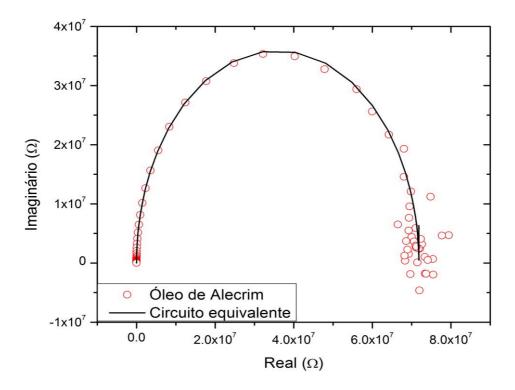


Figura 2.41: Diagrama Nyquist do óleo essencial de *Alecrim rosmarinus* + ajuste feito com o modelo teórico.

Tabela 2.1: Valores dos elementos do circuito que ajustam para os dados obtidos para o óleo de *Alecrim rosmarinus*.

R ₁	$7,20x10^{7}\Omega$
C ₁	3,10x10 ⁻¹¹ F
R_2	500 Ω
C ₂	1,00 nF
R ₃	70 Ω
C ₃	2,52 μF
L	3,12 μHe

Óleo essencial de Lavandula officinalis

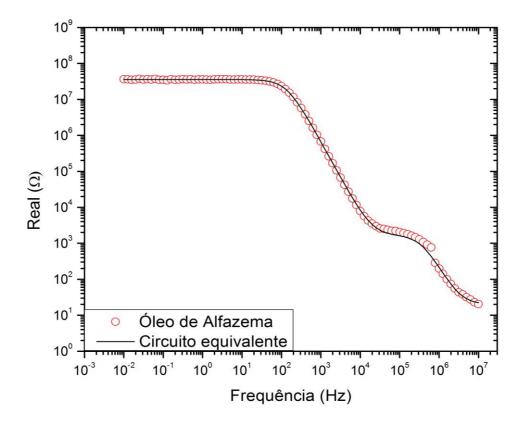


Figura 2.42: Parte real da impedância elétrica do óleo essencial de *Lavandula officinalis* + ajuste feito com o modelo teórico.

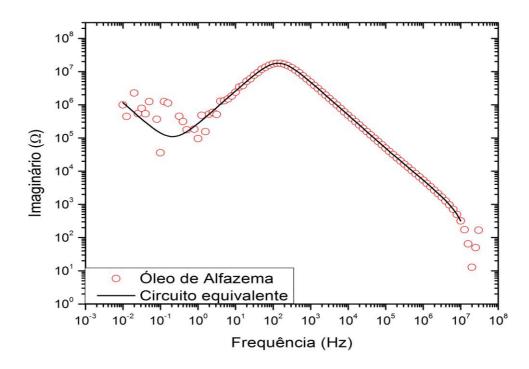


Figura 2.43: Parte imaginária da impedância elétrica do óleo essencial de *Lavandula* officinalis + ajuste feito com o modelo teórico.

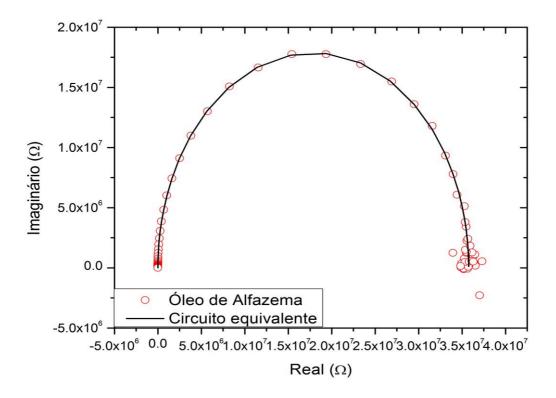


Figura 2.44: Diagrama Nyquist do óleo essencial de *Lavandula officinalis* + ajuste feito com o modelo teórico.

Tabela 2.2: Valores dos elementos do circuito que ajustam para os dados obtidos para o óleo de *Lavandula officinalis*.

R ₁	$3,575 \times 10^7 \Omega$
C ₁	3,254x10 ⁻¹¹ F
R ₂	1647 Ω
C ₂	2,654x10 ⁻¹⁰ F
R ₃	20,14 Ω
C ₃	1,377x10 ⁻⁵ F
L	3,737 μHe

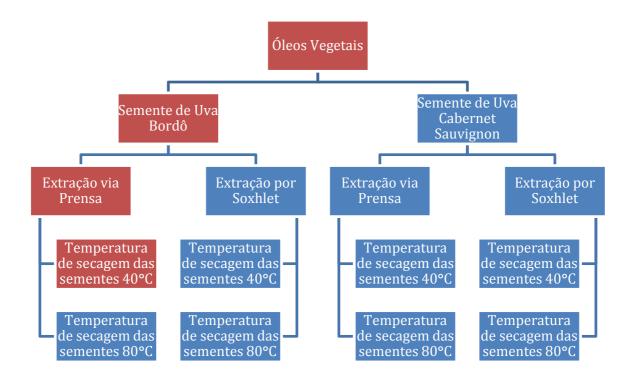
Observando os ajustes da parte real, vemos que a alta frequência do circuito proposto ajusta melhor os resultados para o óleo de Alfazema, e este necessita de uma resistência R₂ três vezes maior do que a do óleo de Alecrim, como podemos ver mais facilmente na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Comparando os resultados das Tabelas 2.1 e 2.2:

	Alecrim	Alfazema
R ₁	$7,20x10^7 \Omega$	$3,575 \times 10^7 \Omega$
C ₁	3,10x10 ⁻¹¹ F	3,254x10 ⁻¹¹ F
R_2	500 Ω	1647 Ω
C_2	1,00 nF	2,654x10 ⁻¹⁰ F
R_3	70 Ω	20,14 Ω
C ₃	2,52 μF	1,377x10 ⁻⁵ F
L	3,12 µHe	3,737 µHe

De forma geral, podemos ver que o modelo teórico proposto ajusta bem os dados experimentais para os dois óleos essenciais aqui analisados.

A seguir, apresenta-se, de acordo com o organograma 2.13, os ajustes realizados nos resultados da seção 2.5.1 dos óleos vegetais.



Organograma 2.13: "Mapa" de localização da medida realizada.

Óleo de semente de uva Bordô – Método de extração Prensa – Temperatura de secagem das sementes $40^{\circ}\mathrm{C}$

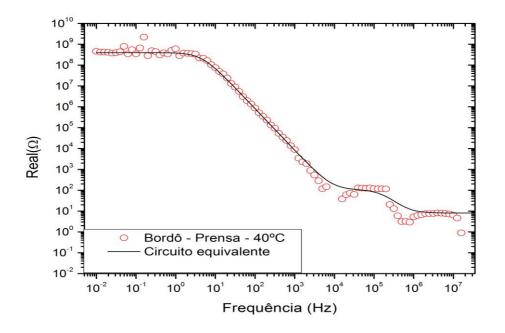


Figura 2.45: Parte real da impedância elétrica do óleo essencial de semente de uva Bordô extraído pelo método Soxhlet com temperatura de secagem das sementes de 40°C + ajuste feito com o modelo teórico (Medida realizada a 50°C).

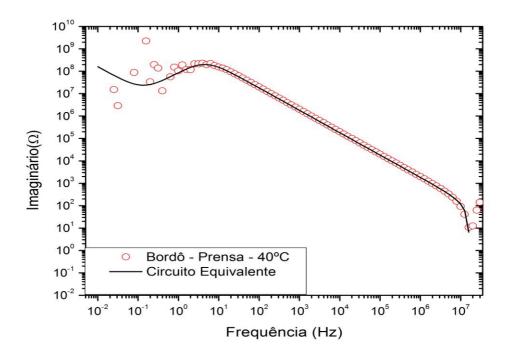


Figura 2.46: Parte imaginária da impedância elétrica do óleo essencial de semente de uva Bordô extraído pelo método Soxhlet com temperatura de secagem das sementes de 40°C + ajuste feito com o modelo teórico (Medida realizada a 50°C).

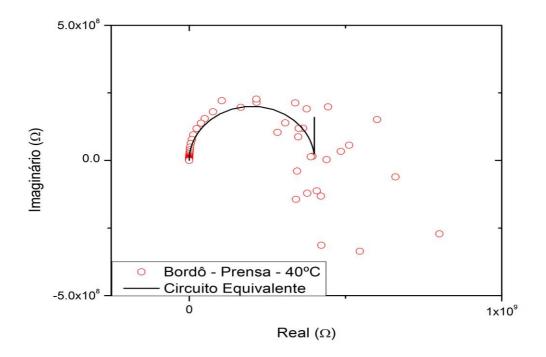
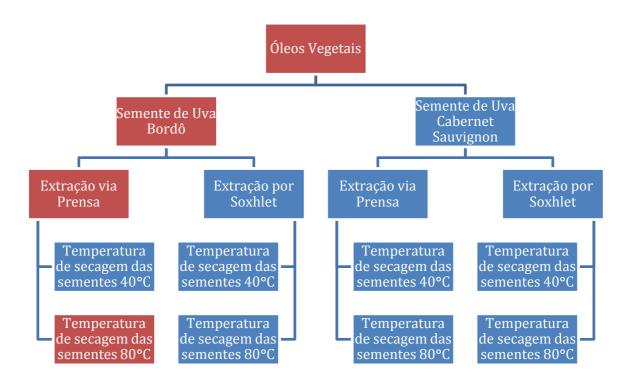


Figura 2.46: Diagrama Nyquist do óleo essencial de semente de uva Bordô extraído pelo método Soxhlet com temperatura de secagem das sementes de 40°C + ajuste feito com o modelo teórico (Medida realizada a 50°C).

Tabela 2.4: Valores dos elementos do circuito que ajustam para os dados obtidos para o óleo de semente de uva Bordô extraído pelo método Soxhlet com temperatura de secagem das sementes de 40°C (Medida realizada a 50°C).

R1	4,00x108 Ω
C1	8,80x10 ⁻¹¹ F
R2	98 Ω
C2	9.40 nF
R3	8,00 Ω
C3	1,00x10 ⁻⁷ F
L	1,01 μHe



Organograma 2.14: "Mapa" de localização da medida realizada.

Óleo de semente de uva Bordô – Método de extração Prensa – Temperatura de secagem das sementes $80^{\circ}\mathrm{C}$

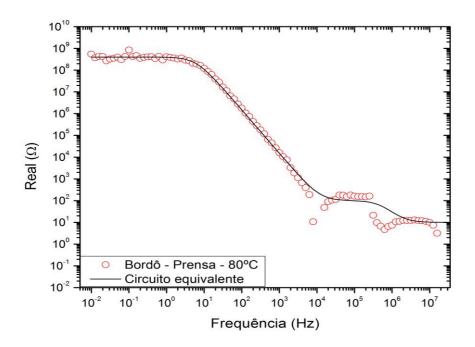


Figura 2.47: Parte real da impedância elétrica do óleo essencial de semente de uva Bordô extraído pelo método Prensa com temperatura de secagem das sementes de 80°C + ajuste feito com o modelo teórico (Medida realizada a 50°C).

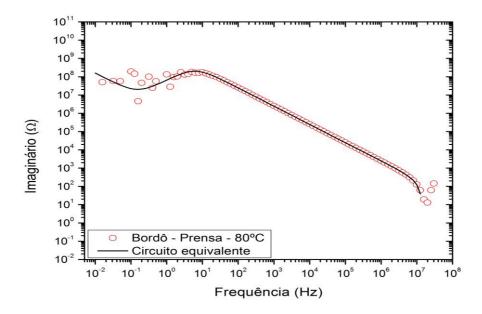


Figura 2.48: Parte imaginária da impedância elétrica do óleo essencial de semente de uva Bordô extraído pelo método Prensa com temperatura de secagem das sementes de 80°C + ajuste feito com o modelo teórico (Medida realizada a 50°C).

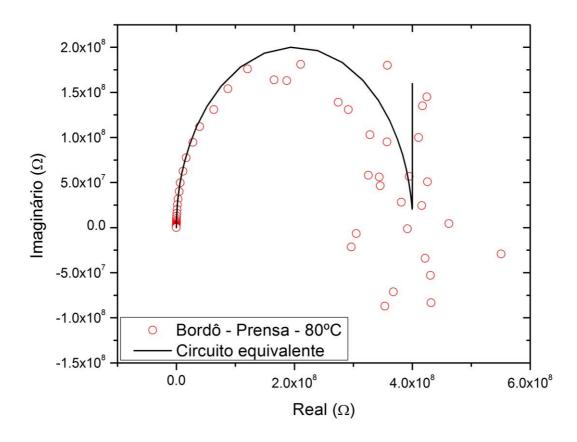
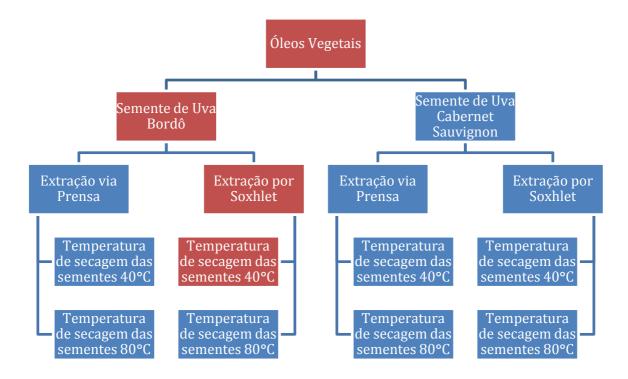


Figura 2.49: Diagrama Nyquist do óleo essencial de semente de uva Bordô extraído pelo método Prensa com temperatura de secagem das sementes de 80°C + ajuste feito com o modelo teórico (Medida realizada a 50°C).

Tabela 2.5: Valores dos elementos do circuito que ajustam para os dados obtidos para o óleo de semente de uva Bordô extraído pelo método Prensa com temperatura de secagem das sementes de 80°C (Medida realizada a 50°C).

R_1	$4,00x10^{8} \Omega$
C ₁	6,50x10 ⁻¹¹ F
R ₂	90 Ω
C_2	3,30 nF
R ₃	10 Ω
C ₃	1,00x10 ⁻⁷ F
L	2,02 μHe



Organograma 2.15: "Mapa" de localização da medida realizada.

Óleo de semente de uva Bordô – Método de extração Soxhlet – Temperatura de secagem das sementes 40°C

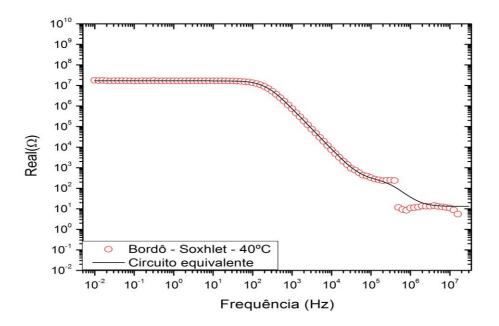


Figura 2.50: Parte real da impedância elétrica do óleo essencial de semente de uva Bordô extraído pelo método Soxhlet com temperatura de secagem das sementes de 40°C + ajuste feito com o modelo teórico (Medida realizada a 50°C).

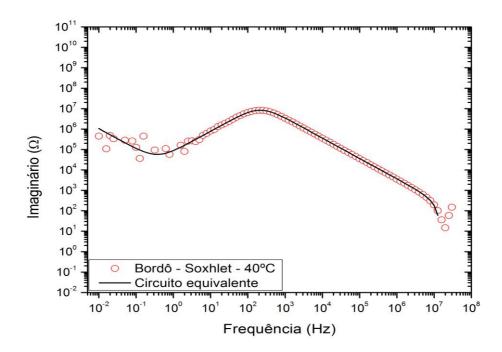


Figura 2.51: Parte imaginária da impedância elétrica do óleo essencial de semente de uva Bordô extraído pelo método Soxhlet com temperatura de secagem das sementes de 40°C + ajuste feito com o modelo teórico (Medida realizada a 50°C).

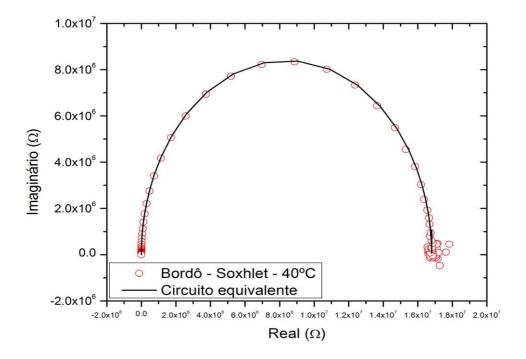
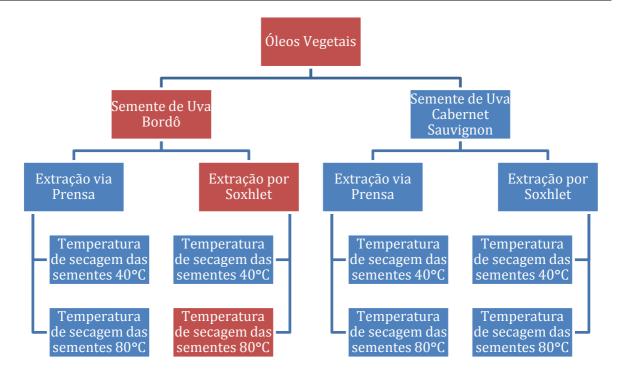


Figura 2.52: Diagrama Nyquist do óleo essencial de semente de uva Bordô extraído pelo método Soxhlet com temperatura de secagem das sementes de 40°C + ajuste feito com o modelo teórico (Medida realizada a 50°C).

Tabela 2.6: Valores dos elementos do circuito que ajustam para os dados obtidos para o óleo de semente de uva Bordô extraído pelo método Prensa com temperatura de secagem das sementes de 80°C (Medida realizada a 50°C).

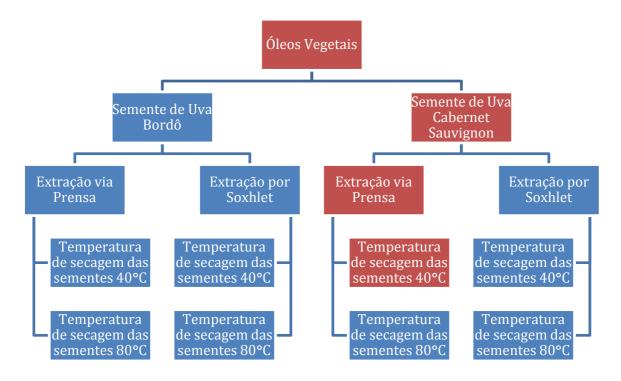
R1	$1,68x10^7 \Omega$
C1	4,40x10 ⁻¹¹ F
R2	250 Ω
C2	2,00 nF
R3	13 Ω
C3	1,50x10 ⁻⁵ F
L	2,97 μHe



Organograma 2.16: "Mapa" de localização da medida realizada.

Óleo de semente de uva Bordô – Método de extração Soxhlet – Temperatura de secagem das sementes 80°C

Para o óleo de semente de uva Bordô extraído pelo método Soxhlet cujas sementes passaram por um processo de secagem com uma temperatura de 80°C não foi possível fazer nenhuma comparação, já que não se obteve dados conclusivos sobre o comportamento elétrico deste.



Organograma 2.17: "Mapa" de localização da medida realizada.

Óleo de semente de uva Cabernet – Método de extração Prensa – Temperatura de secagem das sementes 40°C

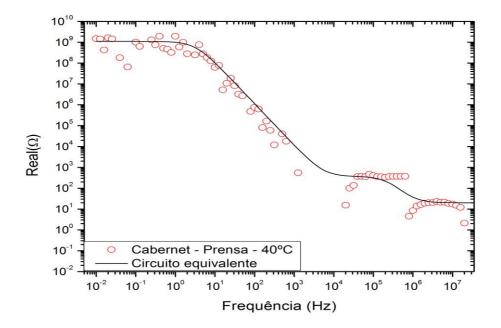


Figura 2.53: Parte real da impedância elétrica do óleo essencial de semente de uva Cabernet extraído pelo método Prensa com temperatura de secagem das sementes de 40°C + ajuste feito com o modelo teórico (Medida realizada a 50°C).

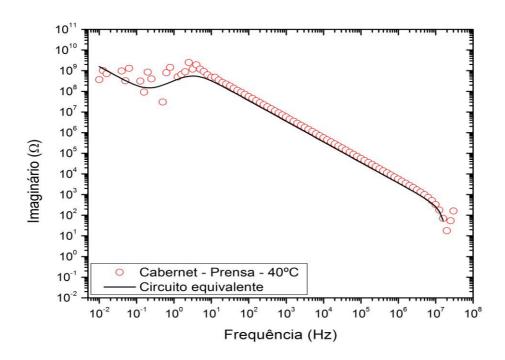


Figura 2.53: Parte imaginária da impedância elétrica do óleo essencial de semente de uva Cabernet extraído pelo método Prensa com temperatura de secagem das sementes de 40°C + ajuste feito com o modelo teórico (Medida realizada a 50°C).

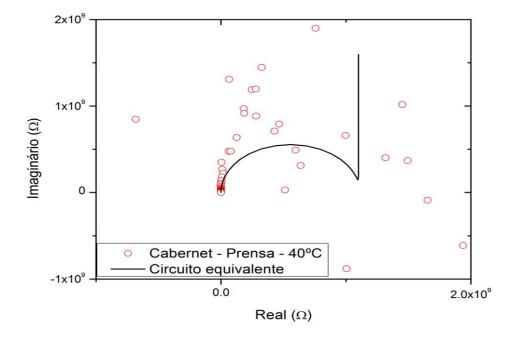
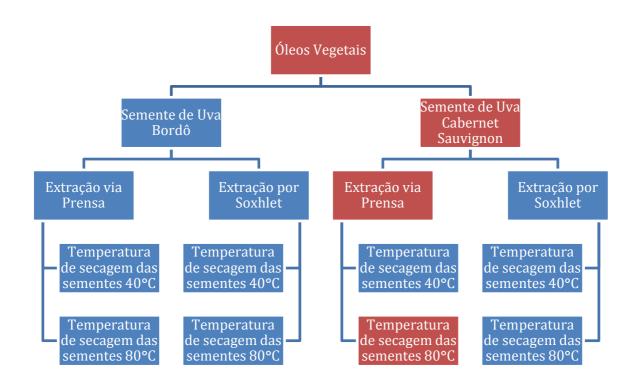


Figura 2.54: Diagrama Nyquist do óleo essencial de semente de uva Cabernet extraído pelo método Prensa com temperatura de secagem das sementes de 40°C + ajuste feito com o modelo teórico (Medida realizada a 50°C).

Tabela 2.7: Valores dos elementos do circuito que ajustam para os dados obtidos para o óleo de semente de uva Cabernet extraído pelo método Prensa com temperatura de secagem das sementes de 40°C (Medida realizada a 50°C).

R ₁	$1{,}10x10^9\Omega$
C ₁	4,50x10 ⁻¹¹ F
R ₂	350 Ω
C ₂	2,00 nF
R ₃	20 Ω
C ₃	1,00x10 ⁻⁸ F
L	1,74 μHe



Organograma 2.18: "Mapa" de localização da medida realizada.

Óleo de semente de uva Cabernet – Método de extração Prensa – Temperatura de secagem das sementes 80°C

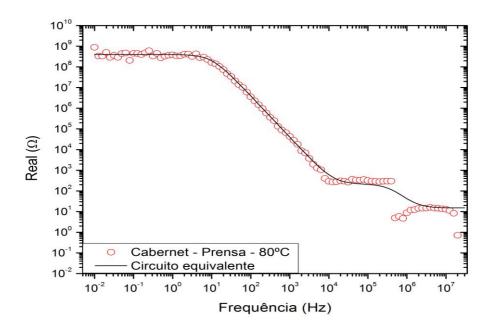


Figura 2.55: Parte real da impedância elétrica do óleo essencial de semente de uva Cabernet extraído pelo método Prensa com temperatura de secagem das sementes de 80°C + ajuste feito com o modelo teórico (Medida realizada a 50°C).

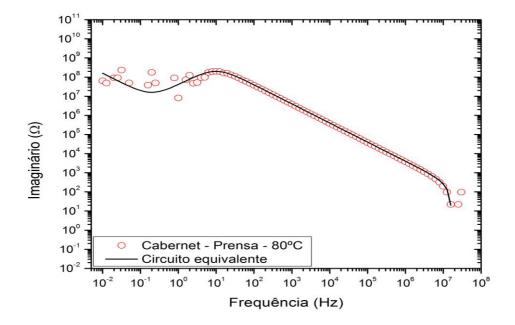


Figura 2.56: Parte imaginária da impedância elétrica do óleo essencial de semente de uva Cabernet extraído pelo método Prensa com temperatura de secagem das sementes de 80°C + ajuste feito com o modelo teórico (Medida realizada a 50°C).

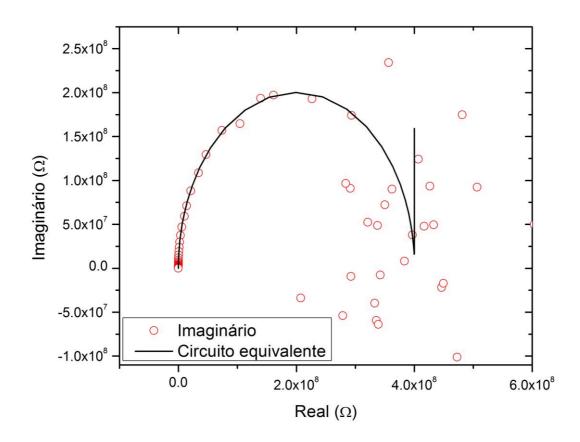
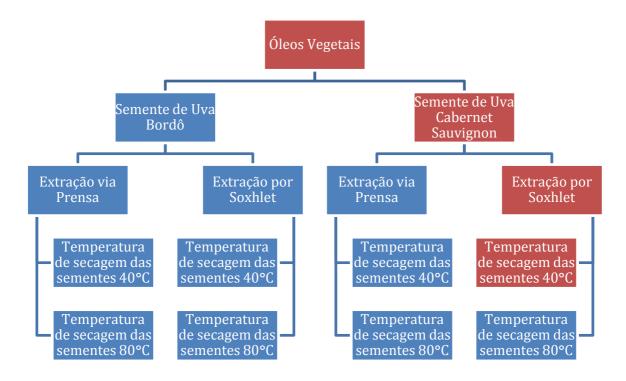


Figura 2.57: Diagrama Nyquist do óleo essencial de semente de uva Cabernet extraído pelo método Prensa com temperatura de secagem das sementes de 80°C + ajuste feito com o modelo teórico (Medida realizada a 50°C).

Tabela 2.8: Valores dos elementos do circuito que ajustam para os dados obtidos para o óleo de semente de uva Cabernet extraído pelo método Prensa com temperatura de secagem das sementes de 80°C (Medida realizada a 50°C).

R_1	$4,00x10^{8} \Omega$
C ₁	4,00x10 ⁻¹¹ F
R ₂	200 Ω
C_2	2,00 nF
R ₃	150 Ω
C ₃	1,00x10 ⁻⁷ F
L	2,37 μHe



Organograma 2.19: "Mapa" de localização da medida realizada.

Óleo de semente de uva Cabernet – Método de extração Soxhlet – Temperatura de secagem das sementes 40°C

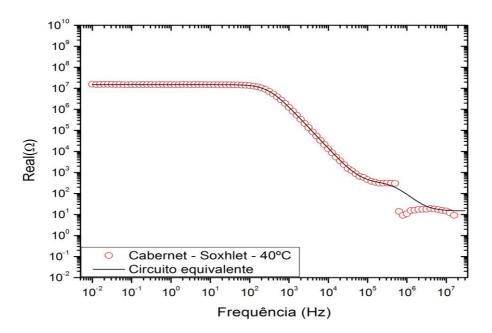


Figura 2.58: Parte real da impedância elétrica do óleo essencial de semente de uva Cabernet extraído pelo método Soxhlet com temperatura de secagem das sementes de 40°C + ajuste feito com o modelo teórico (Medida realizada a 50°C).

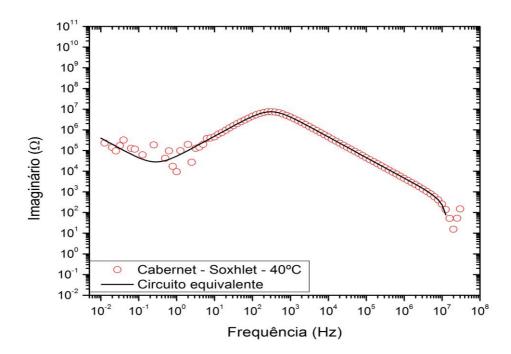


Figura 2.59: Parte imaginária da impedância elétrica do óleo essencial de semente de uva Cabernet extraído pelo método Soxhlet com temperatura de secagem das sementes de 40°C + ajuste feito com o modelo teórico (Medida realizada a 50°C).

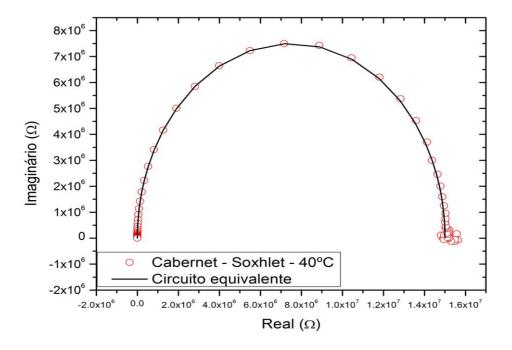
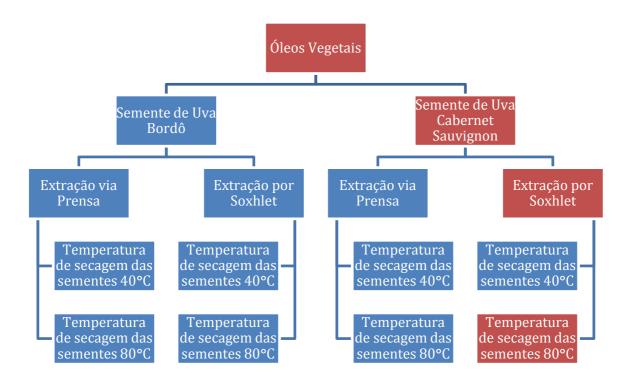


Figura 2.60: Diagrama Nyquist do óleo essencial de semente de uva Cabernet extraído pelo método Soxhlet com temperatura de secagem das sementes de 40°C + ajuste feito com o modelo teórico (Medida realizada a 50°C).

Tabela 2.9: Valores dos elementos do circuito que ajustam para os dados obtidos para o óleo de semente de uva Cabernet extraído pelo método Soxhlet com temperatura de secagem das sementes de 40°C (Medida realizada a 50°C).

R_1	$1,50x10^7 \Omega$
C ₁	3,50x10 ⁻¹¹ F
R ₂	320 Ω
C ₂	$9,00x10^{-10} \mathrm{F}$
R ₃	15 Ω
C ₃	4,00x10 ⁻⁵ F
L	3,76 µHe



Organograma 2.20: "Mapa" de localização da medida realizada.

Óleo de semente de uva Cabernet – Método de extração Soxhlet – Temperatura de secagem das sementes 80°C

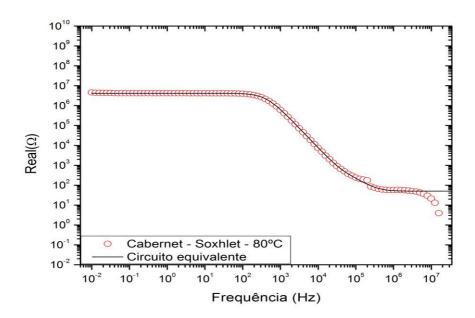


Figura 2.61: Parte real da impedância elétrica do óleo essencial de semente de uva Cabernet extraído pelo método Soxhlet com temperatura de secagem das sementes de 80°C + ajuste feito com o modelo teórico (Medida realizada a 50°C).

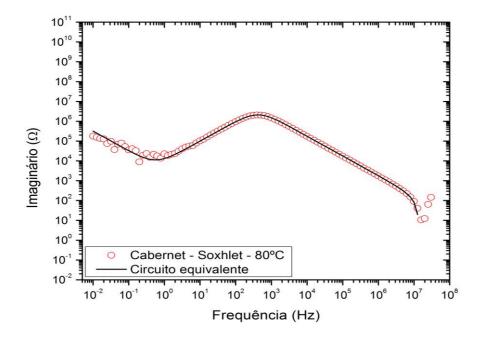


Figura 2.62: Parte imaginária da impedância elétrica do óleo essencial de semente de uva Cabernet extraído pelo método Soxhlet com temperatura de secagem das sementes de 80°C + ajuste feito com o modelo teórico (Medida realizada a 50°C).

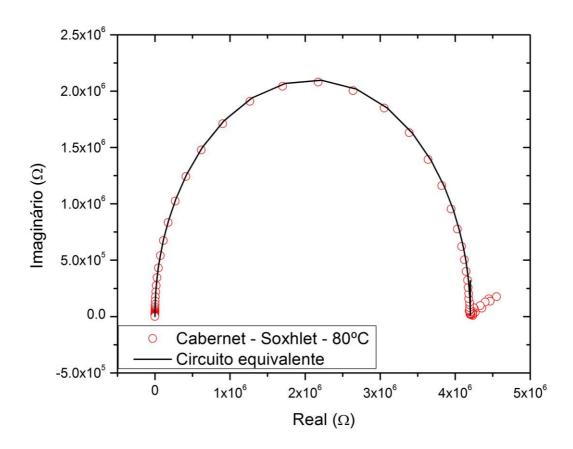


Figura 2.63: Diagrama Nyquist do óleo essencial de semente de uva Cabernet extraído pelo método Soxhlet com temperatura de secagem das sementes de 80°C + ajuste feito com o modelo teórico (Medida realizada a 50°C).

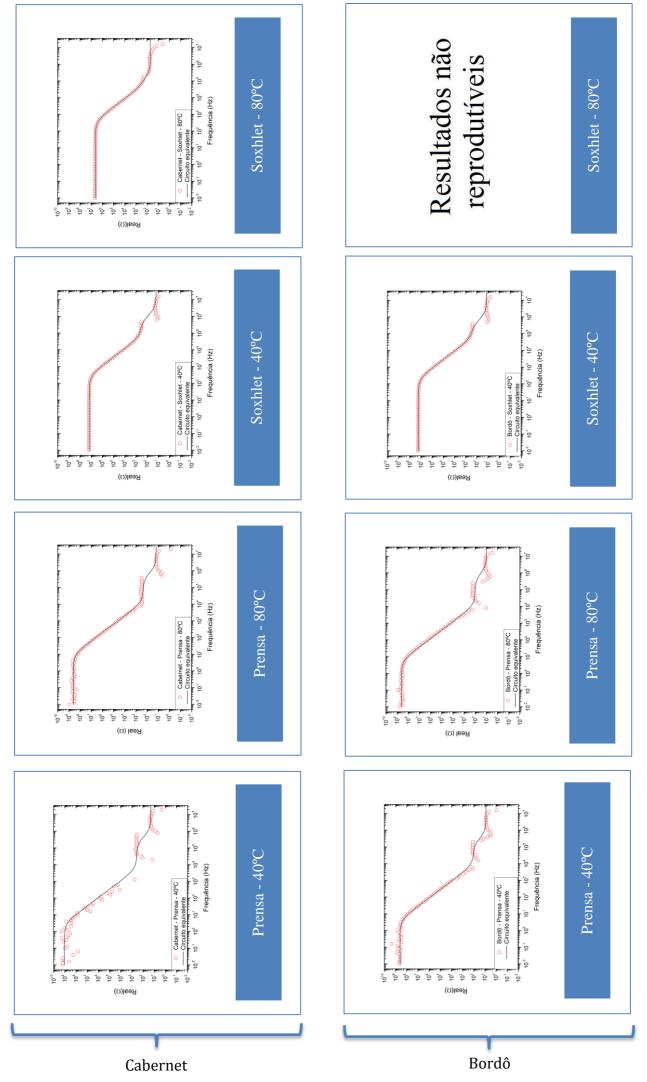
Tabela 2.10: Valores dos elementos do circuito que ajustam para os dados obtidos para o óleo de semente de uva Cabernet extraído pelo método Soxhlet com temperatura de secagem das sementes de 80°C (Medida realizada a 50°C).

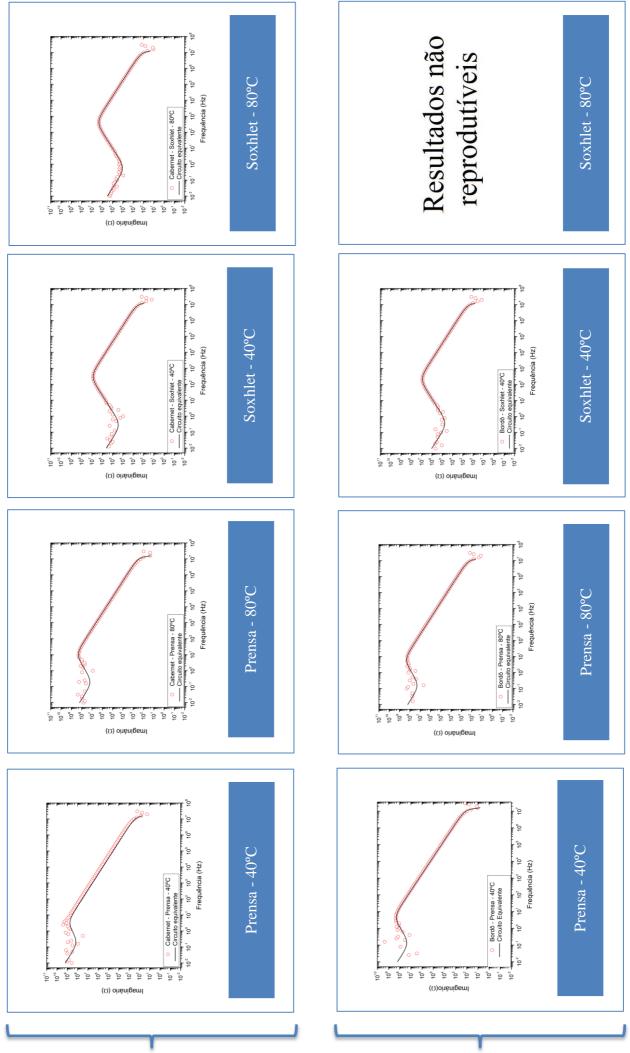
R_1	4,20 ΜΩ
C_1	9,00x10 ⁻¹¹ F
R_2	165 Ω
C_2	8,00 nF
R ₃	50 Ω
C ₃	5,00x10 ⁻⁵ F
L	1,54 μHe

Para o óleo de semente de uva Bordô extraído pelo método Soxhlet cujas sementes passaram por um processo de secagem com uma temperatura de 80°C não foi possível fazer nenhuma comparação, já que não se obteve dados conclusivos sobre o comportamento elétrico deste.

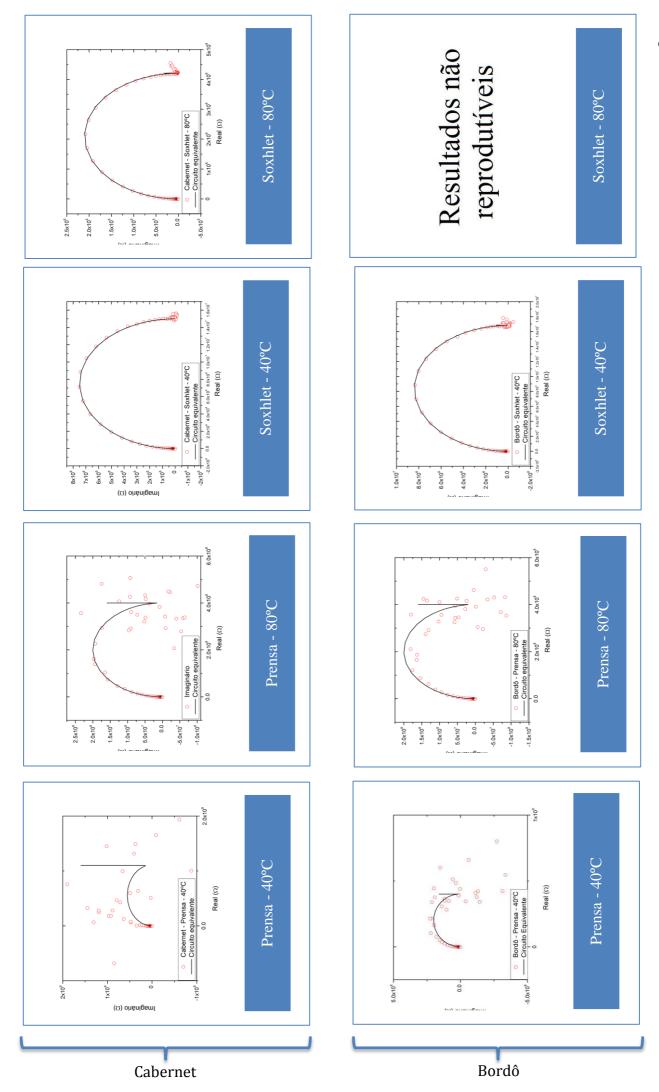
A partir dos resultados obtidos pelo ajuste feito com o circuito teórico proposto, é possível constatar que este fornece resultados satisfatórios, principalmente quando as sementes passavam pelo processo de secagem com temperatura de 80°C e os óleos eram extraídos pelo método Soxhlet. Considerando que algumas medidas experimentais possuem grandes flutuações em seus valores, a curva de impedância elétrica fornecida pelo circuito ainda é um bom ajuste.

A seguir, apresentamos os resultados conjuntamente para fazer uma melhor observação destes resultados a fim de fazer algumas comparações.





Cabernet Bordô



CAPÍTULO 3 – MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA

A Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP) é uma técnica importante no estudo de mesofases líquido cristalinas e de temperatura de transição de fase em cristais líquidos. O intuito neste trabalho é observar se as amostras apresentam algum tipo de textura característica ou algum tipo de partícula que seja proveniente do processo de extração e até se possuí um caráter birrefringente.

A birrefringência é uma propriedade óptica do material que possui um índice de refração que depende da polarização e da direção da propagação da luz. É possível determinar dois índices de refração quando uma onda eletromagnética polarizada incide sobre um cristal uniaxial: o índice ordinário (n_o), observado quando o vetor campo elétrico vibra perpendicularmente ao eixo óptico e o índice extraordinário (n_e), onde o vetor campo elétrico é paralelo ao eixo óptico. Por exemplo, em cristais líquidos uniaxiais, o eixo óptico é expresso pelo vetor diretor \vec{n} . Sendo assim, o índice paralelo ao diretor correspondente ao extraordinário (n_e) e o índice perpendicular ao diretor é o ordinário (n_o), sendo a birrefringência $\Delta n = n_e - n_o$ [26].

O objetivo desta parte do trabalho não é de calcular a birrefringência do fluido analisado, e sim, verificar se, por ventura, existe esse aspecto físico presente.

3.1 Descrição da Técnica

O microscópio utilizado neste trabalho foi o *Leica – DM 2500*, mostrado na Figura 3.1, que possui um dispositivo de polarização da luz denominado polarizador (este filtra a luz permitindo que a amostra receba somente luz polarizada) situado abaixo da base onde é colocado a amostra, e outro dispositivo semelhante denominado analisador localizado acima da lente objetiva [2].

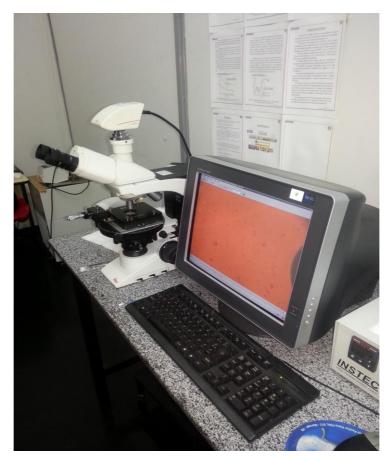


Figura 3.1: MicroscópioLeica DM, equipado com câmera Leica DFC 290 e computador utilizado nas medidas de Microscopia Óptica de Luz polarizada. Laboratório de Fluidos Complexos – DFI.

Quando o polarizador e o analisador estão cruzados, nenhuma luz é transmitida pelo microscópio a não ser que ela passe através de uma substância anisotrópica colocada entre o polarizador e o analisador. Em sua passagem pela amostra, a luz pode vir a sofrer modificação de seu plano de polarização em virtude da anisotropia óptica do material, revelando uma série de imagens que na área de cristais líquidos são conhecidas como texturas [2].

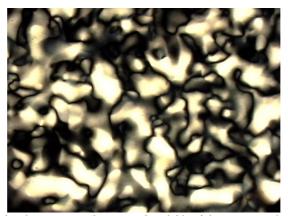


Figura 3.2: Exemplo de textura de um cristal líquido termotrópico [27].

3.2 Procedimento Experimental

3.2.1 Confecção dos capilares

As amostras foram inseridas em capilares de 150 µm de espessura com a ajuda de uma seringa e de uma pequena mangueira, como pode ser observado na Figura 3.3. Para a confecção do aparato mostrado na Figura 3.3, utilizamos uma seringa de 5,0 ml, uma mangueira pequena, que pode ser substituída por um canudinho de refrigerante por exemplo, o capilar e parafilme *M-parafilm* para conectar a seringa com a mangueira, e a mangueira com o capilar. Primeiramente conectamos a seringa com a mangueira utilizando o parafilme; fazemos isso para nos certificar de que não haverá nenhum fluxo de ar nessa conexão. Da mesma maneira, utilizando o parafilme, unimos a mangueira com o capilar, certificando-nos mais uma vez de que nenhum fluxo de ar ocorra nessa conexão.



Figura 3.3: Seringa pronta para preenchimento do capilar

Devemos nos certificar que as conexões estão bem vedadas, evitando o fluxo de ar, para que não tenhamos nenhum tipo de problema ao fazer a sucção da amostra quando puxarmos o êmbolo da seringa. Depois de nos certificar de que as uniões seringa mais mangueira e mangueira mais capilar estão totalmente vedados, inserimos a ponta do capilar onde a amostra de interesse se encontra e puxamos o êmbolo, cuidadosamente, sempre observando se o

capilar está sendo preenchido. Depois que o capilar foi preenchido, com o parafilme vedamos a extremidade que foi inserida na amostra e com a ajuda de um estilete, desfazemos a conexão entre o capilar e a mangueira com cuidado, certificando que a amostra não está vazando pela extremidade que acabou de ser fechada. Esse trabalho exige muito cuidado, já que o capilar é muito frágil e pode se quebrar facilmente. Após ter vedado uma das extremidades do capilar e tê-lo desconectado da mangueira, vedamos a outra extremidade dele. Podemos observar como fica um capilar preenchido na Figura 3.4.

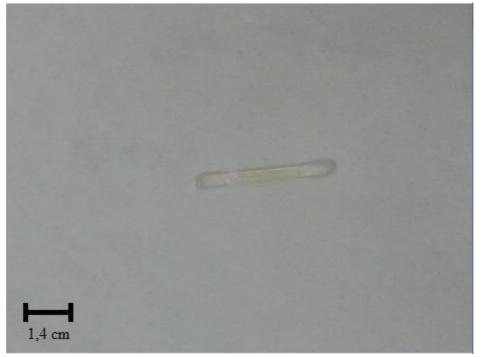


Figura 3.4: Capilar preenchido com amostra.

É importante destacar que em todo preenchimento de capilar com uma nova amostra, um óleo diferente, o conjunto todo – seringa, mangueira e logicamente capilar - era trocado afim de prevenir a contaminação da nova amostra com resquícios da amostra preparada anteriormente.

3.2.2 Análise das amostras

Os capilares contendo os óleos em questão neste trabalho foram analisados nos ângulos de 0°, 45° e 90° entre o polarizador e o analisador em temperatura ambiente. Primeiramente, retirávamos a placa protetora de amostras no microscópio para que pudéssemos inserir o capilar. Depois que o capilar foi inserido, deixamos o analisador em um ângulo de 0° com

relação ao polarizador para que toda luz passe pela lente objetiva para que possamos ajustar o foco da imagem. Utilizou-se aqui uma lente objetiva para ampliar a imagem 10 vezes. Não colocou-se a placa protetora novamente pois a distância de foco poderia ir além desta e quebrar seu vidro de observação. Assim que a imagem do capilar estava focada capturamos as imagens nos ângulos de 0°, 45° e 90° pela câmera que se conectava ao microscópio por meio do *software Irfanview*.

3.4 Resultados

A seguir serão apresentados uma série de imagens que correspondem aos resultados da análise de todos os óleos em seus respectivos ângulos.

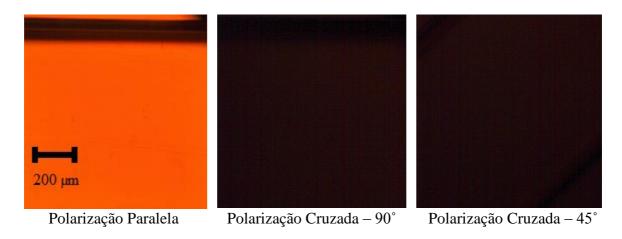


Figura 3.5: Alecrim rosmarinus (Alecrim).

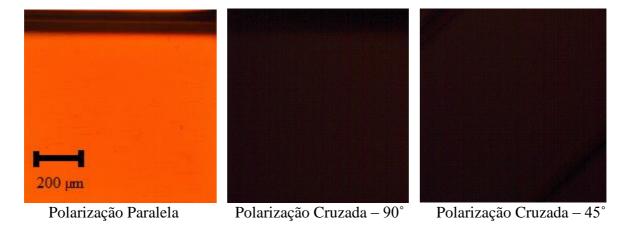


Figura 3.6: *Lavandula officinalis* (Alfazema).

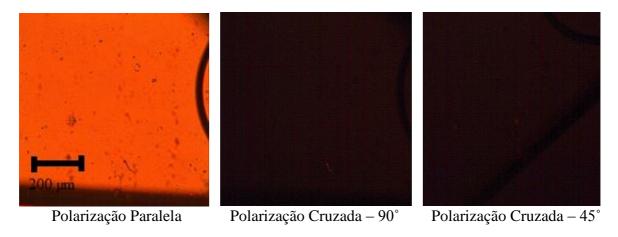


Figura 3.7: Óleo de semente de uva Bordô – Método Prensa - Temperatura de secagem 40°C .

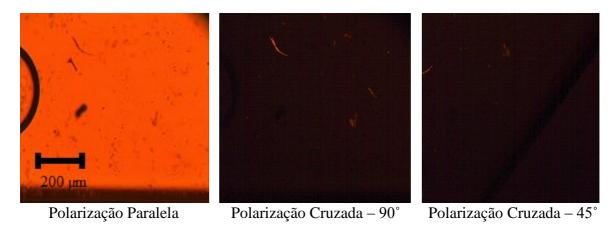


Figura 3.8: Óleo de semente de uva Bordô – Método Soxhlet - Temperatura de secagem 40°C.

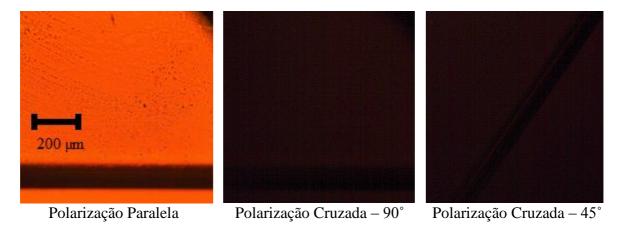


Figura 3.9: Óleo de semente de uva Bordô – Método Prensa - Temperatura de secagem 80°C.

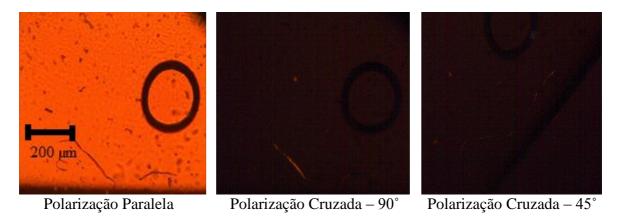


Figura 3.10: Óleo de semente de uva Bordô – Método Soxhlet – Temperatura de secagem 80°C.

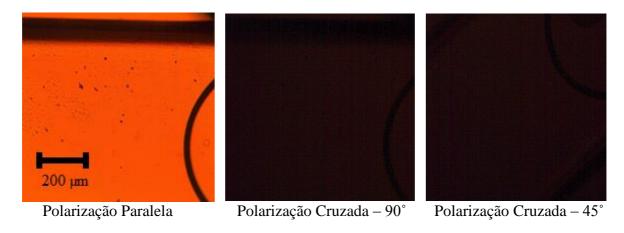


Figura 3.11: Óleo de semente de uva Cabernet – Método Prensa - Temperatura de secagem 40°C.

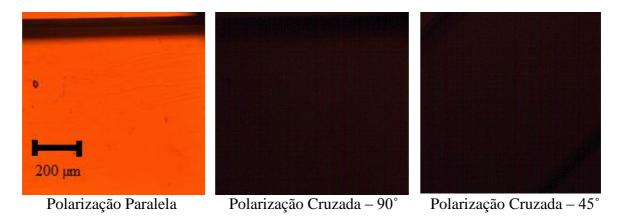


Figura 3.12: Óleo de semente de uva Cabernet – Método Soxhlet - Temperatura de secagem 40°C.

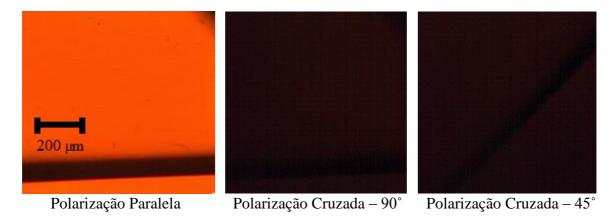


Figura 3.13: Óleo de semente de uva Cabernet – Método Prensa - Temperatura de secagem 80°C.

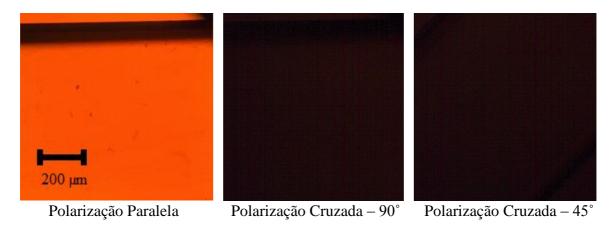
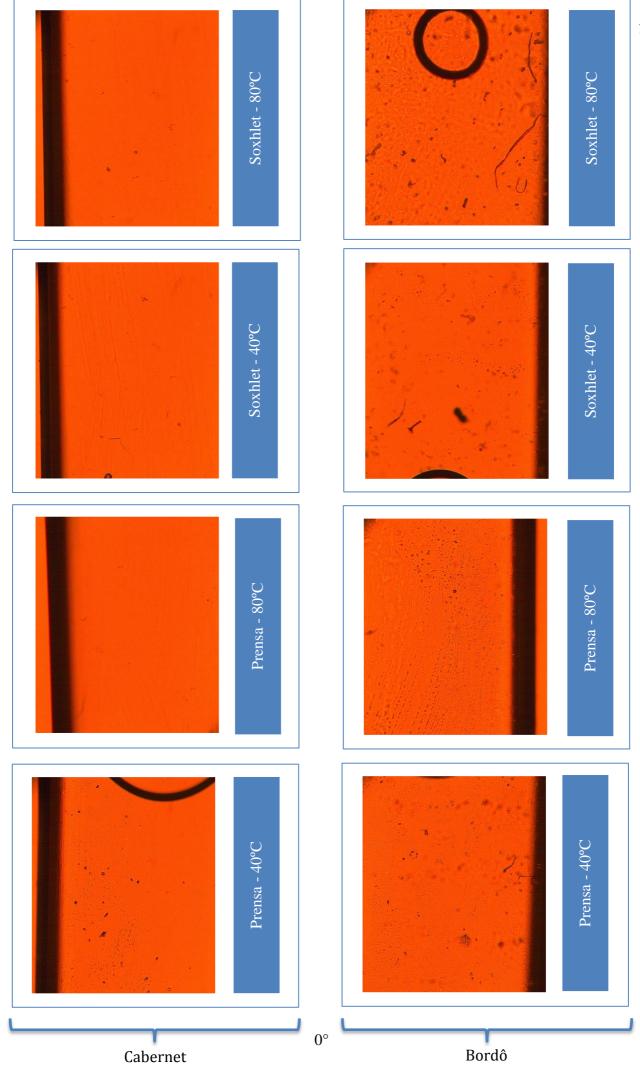
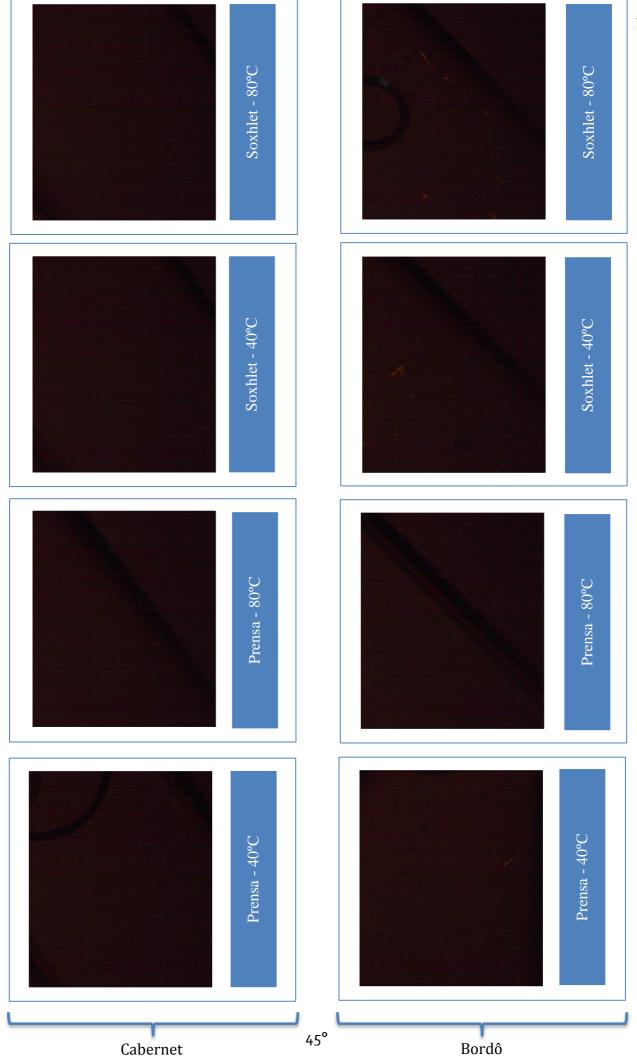


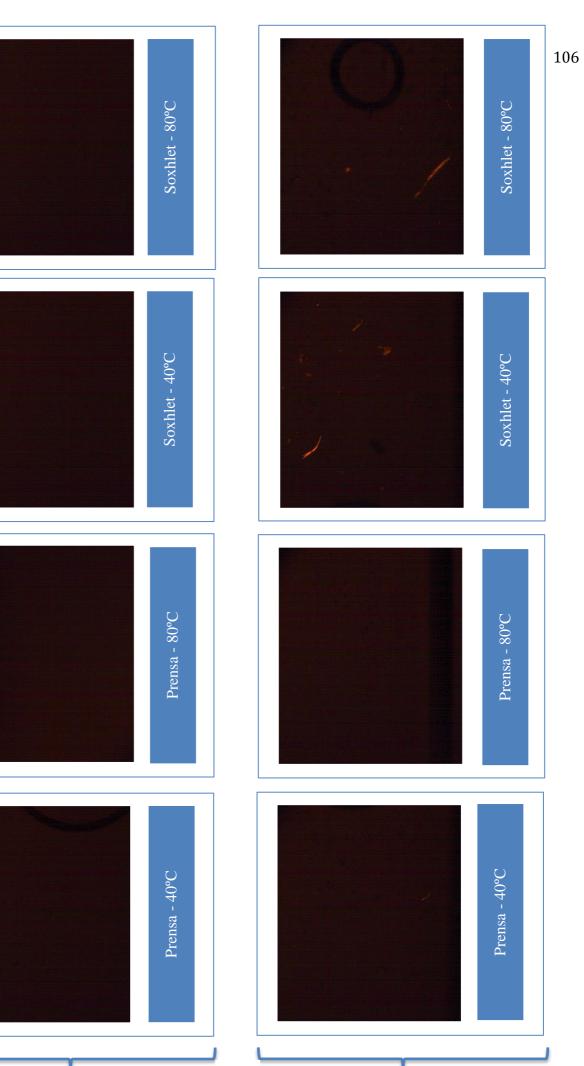
Figura 3.14: Óleo de semente de uva Cabernet – Método Soxhlet – Temperatura de secagem 80°C.

Primeiramente é importante deixar claro que os traços escuros nas imagens, referentes a semicírculos e retas, são das bolhas de ar e o limite do capilar respectivamente. As bolhas de ar nos indicam que o capilar foi preenchido com a amostra que é transparente. Outro aspecto que deve ser observado é que essas amostras foram preparadas mais de uma vez, para certificar de que as partículas observadas nas imagens obtidas pela microscopia óptica de luz polarizada não eram decorrentes de erros grosseiros e/ou sistemáticos.

Apresenta-se a seguir, o conjunto dos resultados obtidos para ambas as sementes de uva em função do método de extração e das temperaturas de secagem para uma melhor observação.







Cabernet 90° Bordô

3.5 Discussão dos resultados

Observando as imagens referentes, primeiramente ao óleo de semente de uva bordô, vemos que o método de extração Soxhlet, quando comparado com o método de extração Prensa, apresenta mais partículas suspensas e ainda algumas destas conduz o meio a apresentar uma característica birrefringente, como podemos observar nas Figuras 3.8 e 3.10. Analisando a temperatura de secagem, T, como variável experimental, observa-se que em T = 80°C existe um menor número de partículas do que em T = 40°C para o método de extração por prensa.

Ao observar o que se diferencia nas imagens do óleo de semente de uva Cabernet quando comparamos as seguintes variáveis experimentais: método de extração e temperatura de secagem, vemos que não existe uma diferença gritante no número de partículas, que são pouquíssimas, quando comparamos os dois métodos de extração. Para a temperatura de secagem de 40°C existe um número muito pequeno de partículas em ambos os métodos de extração e, esse número de partículas diminui mais ainda quando observamos os dois métodos de extração na temperatura de secagem de 80°C. Outro aspecto que deve ser observado é de que nenhuma das partículas observadas levaram o meio a apresentar comportamento birrefringente.

Observa-se também que em ambos os óleos de semente de uva nenhuma textura foi observada independentemente do método de extração do óleo ou da temperatura de secagem das sementes.

3.6 Conclusão

Podemos fazer algumas conclusões parciais a respeito deste método: o método de extração Soxhlet deixa mais partículas, mais impurezas nos óleos de semente de uva, principalmente na Bordô. O método de extração prensa parece ser o método de extração que produz um óleo mais limpo, puro por assim dizer. Pelas imagens obtidas por meio da microscopia óptica de luz polarizada, podemos ver claramente que as melhores condições para se obter um grau de pureza maior no óleo de semente de uva tanto Bordô quando Cabernet é o método de extração prensa com temperatura de secagem das sementes a 80°C.

Quanto aos óleos essenciais de *Alecrim rosmarinus* e *Lavanda officinalis*, não foi observado nenhum tipo de partícula e nenhuma mudança de comportamento óptico em relação aos ângulos de polarização, o que indica a não existência de texturas com anisotropia óptica, assim como foram observados nos óleos vegetais de semente de uva Bordô e Cabernet.

CAPÍTULO 4 - ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Quando uma onda de luz atinge uma superfície lisa separando dois meios transparentes (tal como o ar e o vidro ou a água e o vidro), em geral a onda é parcialmente refletida e parcialmente refratada (transmitida) para o outro material [28].

O índice de refração n é uma relação definida como a razão entre a velocidade da luz c no vácuo e a velocidade da luz v no material.

$$n = \frac{c}{v} \tag{4.1}$$

A luz sempre se propaga mais lentamente através de um material do que no vácuo, portanto, o valor de n em qualquer meio material é sempre maior do que 1. No vácuo, n = 1. Visto que n é a razão entre duas velocidades, trata-se de um número puro sem unidades [28].

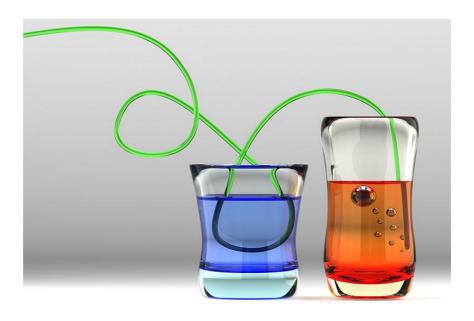


Figura 4.1: Índice de refração: a diferença de velocidade dos dois meios faz com que o tubo pareça estar quebrado.

Fonte: (http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Glass_is_Liquide.jpg)

4.2 Descrição da Técnica

Para efetuar-se as medidas de índice de refração, utilizou-se um refratômetro de ABBE, modelo *Atago RX 5000α*, como mostrado na Figura 4.2. A escala é completa, compreendendo toda a faixa do índice de refração de 1,32700 até 1,58000 com precisão na leitura de ±0,00004

e BRIX de 0,00% a 100,00% com precisão de 0,03%. O refratômetro possui ainda recurso para iluminação pelo prisma superior, o que possibilita analisar substâncias opacas. Possui conectores para termostatização, permitindo que se façam leituras sempre na mesma temperatura ou ainda fazer medidas a diferentes temperaturas, num intervalo de 5°C até 60°C, eliminando assim à necessidade de correção dos valores lidos [2]. Neste trabalho, a faixa de temperatura utilizada para a realização das análises foi de 16,0 a 50,0° C. Dessa forma, foi possível observar a dependência do índice de refração dos óleos vegetais e essenciais com diferentes formulações com a temperatura.



Figura 4.2: Refratômetro *Atago RX 5000α*. Laboratório de Fluidos Complexos – DFI.

4.3 Procedimento Experimental

Antes da realização de qualquer tipo de medida no refratômetro, deve-se garantir que o local onde a amostra será inserida não contém nenhum tipo de impureza que possa comprometer os resultados do índice de refração, visto que o aparelho possui uma precisão de 0,2%. Para a total certeza de que o local de leitura da amostra não está comprometido com nenhum outro tipo de substância, sempre antes de qualquer medida, deve-se efetuar a limpeza do mesmo.

A limpeza em questão era feita utilizando uma solução de 50,0 mL de água destilada e 50,0 mL de detergente. Essa solução era despejada no local de leitura da amostra e, com um cotonete ou um algodão limpo, se limpa suavemente a superfície a fim de não riscá-la. Após a

limpeza, foi utilizado papel toalha sem perfume para a retirada da água por capilaridade. O procedimento de limpeza era realizado mais de uma vez para que a superfície ficasse livre de qualquer outro tipo de material que não fosse a amostra de interesse.

Após a limpeza era feita a calibração do refratômetro utilizando água destilada. A água destilada era colocada no local de leitura por meio de uma pipeta automática *Lab-Mate LM1000* com capacidade de 100,00 a 1000,00 μL e uma ponteira descartável, como mostrado na Figura 4.3.



Figura 4.3: Pipeta automática *LM1000* + Ponteira.

É necessário apenas uma gota (V = 0,01 mL) de amostra para que se possa efetuar a medida. Para a calibração do refratômetro, a temperatura deve ser de 20°C, como indicado no manual de instruções. O valor do índice de refração que deve ser medido para a água destilada é de 1,299 a 1,300 [23]. Se ao efetuar a medida o valor do índice de refração que aparecer no visor do refratômetro estiver dentro deste intervalo, o aparelho está calibrado. Se o valor não for correspondente a este intervalo, uma nova limpeza deverá ser realizada para uma nova tentativa de calibração.

Após a calibração, retira-se a água destilada com papel toalha então é inserida a amostra por meio da pipeta com a ponteira. É importante ressaltar que todas as ponteiras eram descartadas após sua utilização para se ter a garantia de que a medida se refere somente à amostra inserida. Após a inserção da amostra, uma gota é suficiente, é só ajustar o refratômetro para a temperatura em que se deseja fazer a medida e esperar a estabilização do mesmo.

No presente trabalho, as medidas foram feitas em um intervalo de temperatura entre 16°C e 50°C. De 16°C até 32°C a variação de temperatura foi de dois em dois graus e a partir de 35°C até 50°C a variação de temperatura foi de cinco em cinco graus. Depois de realizar as medidas aumentando a temperatura, a temperatura foi reduzida, respectivamente para 32°C, 22°C e 16°C a fim de constatar o comportamento do índice de refração. Não há uma razão específica para a escolha dos valores das temperaturas no processo de resfriamento da amostra; a escolha das mesmas foi totalmente aleatória.

4.5 Resultados

Os resultados dos índices de refração dos óleos serão apresentados na sequência de gráficos a seguir, onde as legendas dos gráficos "Aumentando" e "Diminuindo" significam que as medidas foram realizadas aumentando a temperatura nos intervalos descritos anteriormente e diminuindo para as temperaturas, também citadas anteriormente, respectivamente.

Iniciamos apresentando os resultados de refratometria para os óleos vegetais de semente de uva Bordô e Cabernet, posteriormente os resultados para os óleos essenciais de *Alecrim rosmarinus* e *Lavandula officinalis*.

Óleos Vegetais

• Óleo de semente de uva Bordô

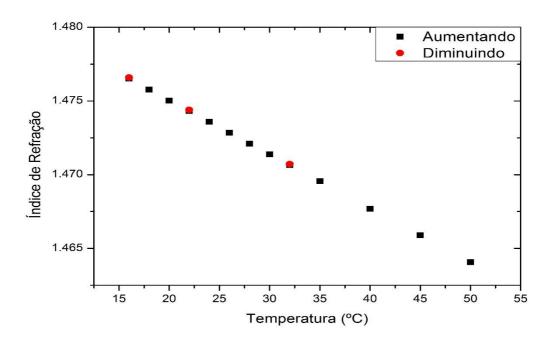


Figura 4.4: Óleo de semente de uva Bordô – Método Prensa - Temperatura de secagem 40°C.

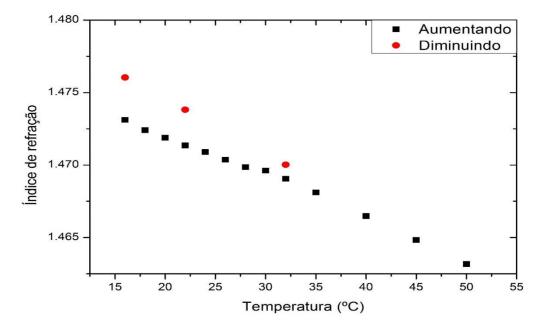


Figura 4.5: Óleo de semente de uva Bordô – Método Soxhlet – Temperatura de secagem 40°C.

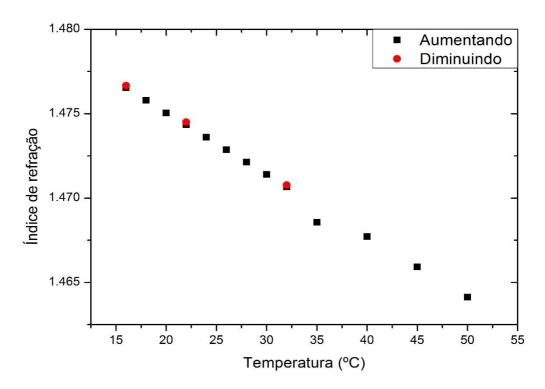


Figura 4.6: Óleo de semente de uva Bordô – Método Prensa – Temperatura de secagem 80°C.

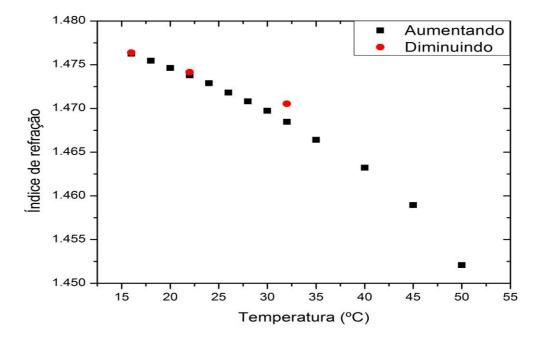


Figura 4.7: Óleo de semente de uva Bordô – Método Soxhlet – Temperatura de secagem 80°C.

• Óleo de semente de uva Cabernet

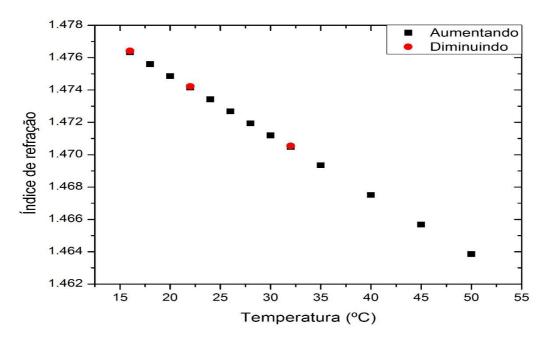


Figura 4.8: Óleo de semente de uva Cabernet – Método Prensa - Temperatura de secagem 40°C.

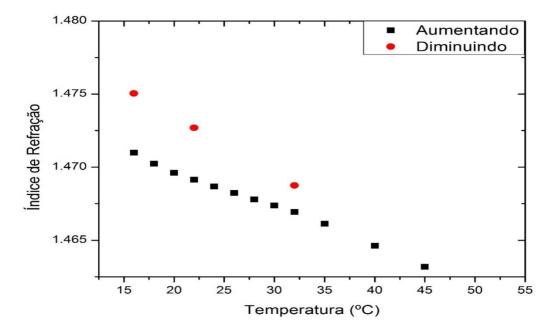


Figura 4.9: Óleo de semente de uva Cabernet – Método Soxhlet - Temperatura de secagem $40^{\circ}\mathrm{C}.$

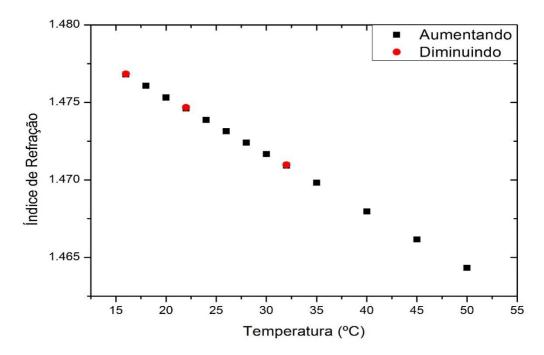


Figura 4.10: Óleo de semente de uva Cabernet – Método Prensa - Temperatura de secagem 80°C.

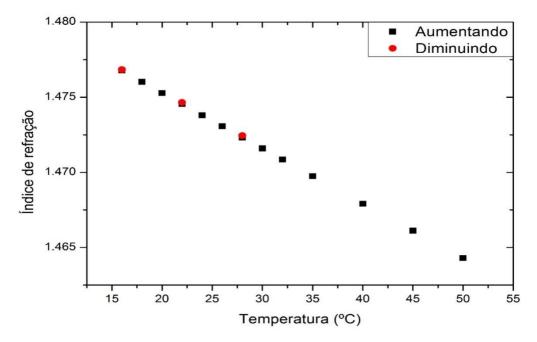


Figura 4.11: Óleo de semente de uva Cabernet – Método Soxhlet – Temperatura de secagem 80°C.

Agora apresentaremos os resultados de refratometria para os óleos essenciais de *Alecrim rosmarinus* e *Lavandula Officinalis*.

Óleos Essenciais

• Alecrim rosmarinus

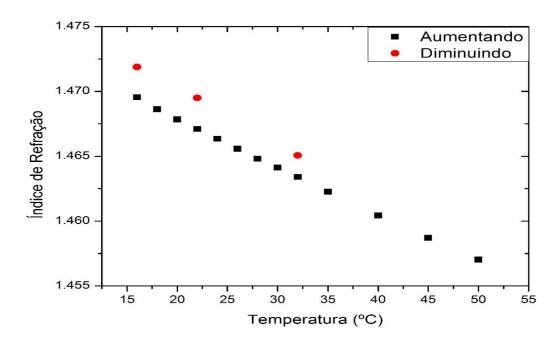


Figura 4.12: Medida de refratometria para o óleo essencial de *Alecrim rosmarinus*.

• Lavandula officinalis

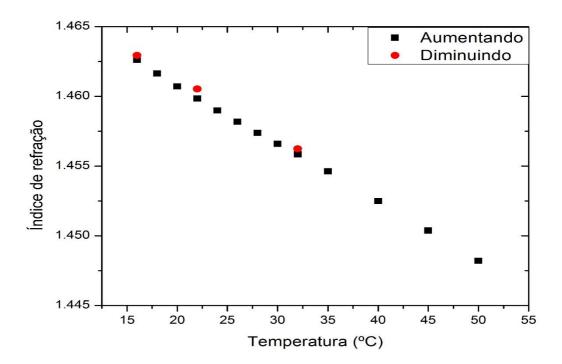
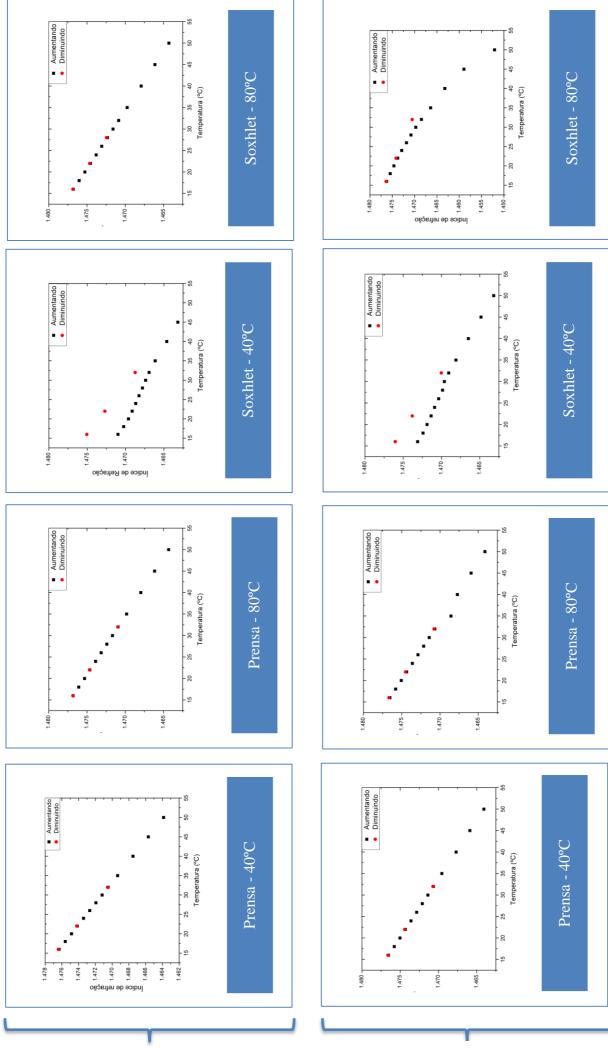


Figura 4.13: Medida de refratometria para o óleo essencial de Lavandula officinalis.

É importante destacar que todas as medidas foram realizadas mais de uma vez, principalmente para os óleos que foram extraídos pelo método Soxhlet, os quais tiveram valores distintos quando compara-se a etapa onde se aumenta a temperatura com a etapa onde se diminui a temperatura. As comparações entre os comportamentos do índice de refração dos óleos de semente de uva, podem ser analisadas de maneira mais fácil quando olhamos para a sequência de imagens a seguir.



Cabernet Bordô

4.6 Análise dos resultados

Pode-se ver claramente que todos os óleos, tanto essenciais quanto vegetais, possuem um comportamento linear do índice de refração em função da temperatura, exceto pelos óleos de semente de uva que foram extraídos pelo método Soxhlet.

Para os óleos de semente de uva, é possível ver que os índices de refração são lineares para ambas as uvas, Cabernet e Bordô, quando os óleos são extraídos pelo método Prensa, sem muitas diferenças quando as temperaturas de secagem das sementes mudam. Já para os óleos extraídos pelo método Soxhlet, com exceção do óleo de semente de uva Cabernet com temperatura de secagem das sementes a 80°C, todos possuem comportamentos não lineares.

O fato destes óleos não possuírem um comportamento linear do índice de refração talvez seja devido ao fato de existir partículas anisométricas imersas neles, como visto nos resultados da MOLP (Figuras 3.5 a 3.14) e a seguir (Figuras 4.14 a 4.17) na comparação dos resultados principalmente no óleo de semente de uva Bordô, onde a não linearidade do índice de refração em função da temperatura é mais evidente para o método de extração Soxhlet.

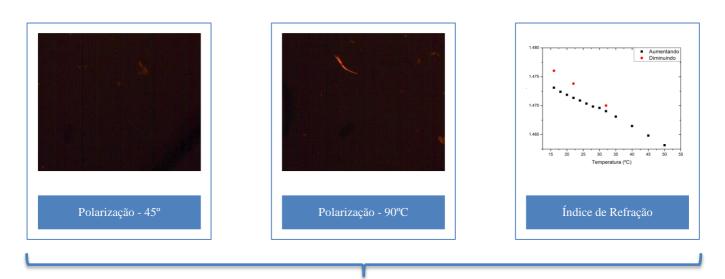


Figura 4.14: Óleo de semente de uva Bordô – Método de extração Soxhlet – Temperatura de secagem das sementes 40°C.



Figura 4.15: Óleo de semente de uva Bordô – Método de extração Soxhlet – Temperatura de secagem das sementes 80°C.

É possível ver também (Figura 4.15) que o comportamento do índice de refração é não linear para o óleo de semente de uva Cabernet extraído pelo método Soxhlet onde as sementes passaram por um processo de secagem de 40°C e quando as sementes passam pelo processo de secagem com uma temperatura de 80°C esse comportamento não linear já não é mais visível.



Figura 4.16: Óleo de semente de uva Cabernet – Método de extração Soxhlet – Temperatura de secagem das sementes 40°C.

Acima (Figura 4.16) é possível ver que não existe nenhuma partícula que conduza o meio a um comportamento birrefringente como era observado nos óleos de semente de uva Bordô extraídos pelo método Soxhlet e ainda assim o índice de refração é não linear. É possível então associar o comportamento não linear ao método do índice de refração ao método de extração Soxhlet, que de alguma forma deixa resíduos provenientes do solvente utilizado no processo para a extração do óleo. Porém, quando a temperatura de secagem das sementes

aumenta, o óleo de semente de uva Cabernet extraído pelo método Soxhlet não possuí esse comportamento não linear do índice de refração.

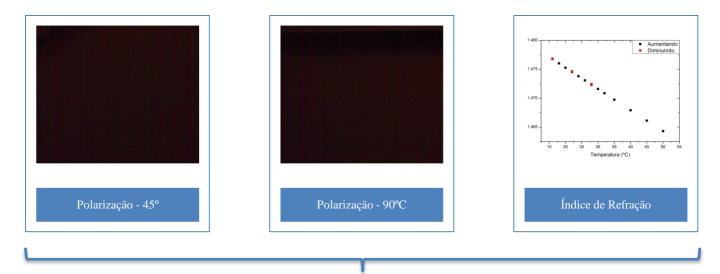


Figura 4.17: Óleo de semente de uva Cabernet – Método de extração Soxhlet – Temperatura de secagem das sementes 80°C.

Como as sementes que passam por um processo de secagem com uma temperatura maior possuí uma quantidade de água menor (uma umidade menor), o produto final, ou seja, o óleo, vai possuir uma quantidade menor de água em sua composição. Talvez o solvente que fique presente no óleo devido ao processo de extração Soxhlet de certa forma se ligue a água remanescente e cause o efeito observado no índice de refração. Isso explica porque o índice de refração no óleo de semente de uva Cabernet extraído pelo método Soxhlet onde as sementes passaram por um processo de secagem de 40°C possui um comportamento não linear e o óleo cujas sementes passaram por um processo de secagem a 80°C possui um comportamento não linear.

Pode-se ver claramente que o índice de refração se comporta de maneira linear na maioria dos óleos, com exceção dos óleos vegetais de semente de uva extraídos pelo método Soxhlet. Um resultado interessante é que os óleos de semente de uva, tanto Bordô quanto Cabernet, extraídos pelo método prensa, se comportam de maneira linear e os pontos obtidos pelo aumento da temperatura coincidem com os pontos obtidos pelo decréscimo de temperatura.

Já para o método de extração Soxhlet, além do comportamento não ser linear, os pontos obtidos no aumento da temperatura não coincidem com os pontos obtidos no decréscimo de temperatura. Porém, observa-se que para o óleo de semente de uva Cabernet extraído pelo método Soxhlet com temperatura de secagem das sementes a 80°C, Figura 4.11, o

comportamento é linear e os pontos obtidos no aumento de temperatura coincidem com os pontos obtidos no decréscimo de temperatura.

Os óleos essenciais também possuem a característica linear no comportamento do índice de refração, tanto no aumento quanto no decréscimo da temperatura, com uma pequena diferença nos pontos medidos do óleo de *Alecrim rosmarinus* nas duas etapas da medida, o índice de refração possui um comportamento linear, porém, quando se realiza a etapa onde a temperatura é diminuída, o valor do índice de refração mostra-se um pouco acima do valor quando o índice de refração é medido na primeira etapa, onde a temperatura é aumentada.

4.7 Conclusões

Para os óleos vegetais de semente de uva Bordô e Cabernet, observa-se que o índice de refração possui um comportamento linear para o método de extração Prensa e não linear para o método de extração Soxhlet, com exceção do óleo de semente de uva Cabernet extraído por este método com temperatura de secagem das sementes a 80°C.

Devido a estas observações, é tentador dizer que o método de extração Soxhlet, apesar de extrair óleo em maior quantidade, parece afetar de alguma maneira o produto final, fazendo com que este não seja um óleo totalmente puro.

Os óleos essenciais não apresentaram nenhum comportamento tão anômalo quanto ao dos óleos vegetais de semente de uva extraídos pelo método Soxhlet. O único fato observado foi uma pequena diferença nos pontos medidos do óleo de *Alecrim rosmarinus* nas duas etapas da medida, onde o índice de refração possui um comportamento linear, porém, quando se realiza a etapa onde a temperatura é diminuída, o valor do índice de refração está um pouco acima do valor de quando o índice de refração é medido na primeira etapa, onde a temperatura é aumentada.

As comparações entre os comportamentos do índice de refração dos óleos de semente de uva, podem ser analisadas de maneira mais fácil quando olhamos para a sequência de imagens a seguir.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Uma observação geral dos resultados das análises feitas pelos métodos experimentais descritos nos capítulos anteriores, torna possível algumas considerações finais sobre os métodos de extração dos óleos vegetais e suas influências, assim como da temperatura de secagem das sementes destes óleos.

Analisando os aspectos ópticos dos óleos de semente de uva, é possível perceber uma grande diferença entre os óleos obtidos pelos diferentes métodos de extração, Prensa e Soxhlet. Também é perceptível a diferença destes óleos quando se observa a temperatura de secagem das sementes. Quando se observa as imagens obtidas pela técnica de Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP) a diferença entre as imagens obtidas é evidente. Foi observado que para ambos os métodos de extração, o produto final apresenta algumas partículas imersas. O fato é que quando observa-se os óleos extraídos pelo método Soxhlet, existe um número maior de partículas imersas no óleo e ainda, algumas delas apresentam características anisométricas. Nos óleos obtidos pelo método de extração Prensa também observa-se a existência de partículas, porém em menor quantidade e, para este método de extração, observou-se a existência de partículas anisométricas somente para as semente de uva Bordô que passaram por um processo de secagem de 40°C. Quando a temperatura de secagem das sementes aumenta, as poucas partículas anisométricas que existiam no óleo de semente de uva Bordô (temperatura de secagem 40°C) não existem mais. No método de prensagem e para o método Soxhlet esse número também diminui. Visto que os óleos de semente de uva Cabernet, para ambos os métodos e temperaturas de secagem das sementes, não possuem tantas partículas como o óleo de semente de uva bordô, porém, é possível perceber que quando a temperatura de secagem das sementes aumenta, o pequeno número de partículas presentes no óleo com temperatura de secagem das sementes a 40°C, diminui quando as sementes são secas a 80°C. Também é possível observar que o produto obtido pelo método prensa possui menos partículas imersas quando comparado com o óleo obtido pelo método Soxhlet.

Confrontando essas últimas observações com os resultados obtidos pelo método de refratometria, pode-se verificar que os óleos extraídos pelo método prensa possuem um comportamento linear, isso pode ser devido a não existência de partículas anisométricas. Já os óleos extraídos pelo método Soxhlet não apresentam um comportamento linear, talvez devido a existência destas partículas anisométricas. Observe que para o óleo de semente de uva Cabernet extraído pelo método Soxhlet com temperatura de secagem das sementes a 80°C, o

comportamento do índice de refração é linear. Isso concorda com os resultados obtidos na MOLP, visto que para este óleo, o número de partículas existentes era mínima e não foi observado nenhuma partícula que tivesse o aspecto que conduza a birrefringência do meio. Deste modo, é possível dizer que o óleo de semente de uva Cabernet obtido como produto final pelo método de prensa, com uma temperatura de secagem a 80°C, apresenta os comportamentos ópticos mais lineares observando o índice de refração e mais limpos, talvez de certa forma mais puros, observando as imagens de microscopia óptica de luz polarizada.

Para a Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE), observou-se que os óleos extraídos pelo método Soxhlet, em geral apresentavam um comportamento mais característico com o circuito elétrico proposto como modelo teórico para descrever o comportamento da impedância elétrica desses óleos. Os resultados da análise elétrica para os óleos de semente de uva extraídos pelo método Prensa não eram tão bem comportados comparado com os resultados obtidos para os óleos extraídos pelo método Soxhlet.

Visando as análises, é possível dizer que caso não seja necessário um grau de pureza muito elevado, o uso do óleo de semente de uva extraído pelo método Soxhlet pode ser levado em conta, principalmente o óleo de semente de uva Cabernet extraído pelo método Soxhlet cujas sementes passaram por um processo de secagem de 80°C, pois não apresenta muitas partículas imersas e nenhuma anisométricas e seu comportamento óptico é linear, compatível com os óleos extraídos pelo método Prensa.

Para um uso mais específico, como por exemplo, alimento, os óleos extraídos pelo método prensa são mais aconselháveis, pelo fato do grau de pureza ser maior, ou seja, apresentar menos partículas imersas do que os óleos extraídos pelo método Soxhlet, sendo o melhor dele o óleo de semente de uva Cabernet extraído pelo método Prensa com uma temperatura de secagem das sementes de 80°C.

Os óleos essenciais forneceram imagens via MOLP mostrando ser um óleo muito puro (sem nenhuma partícula imersa), da mesma maneira que o comportamento de seus índices de refração são todos lineares. Os resultados de EIE mostraram que o modelo de circuito elétrico teórico proposto se adequa bem aos resultados obtidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AOUADA, F. A., FERNANDES, P. R. G., RUBIRA, A. F. e MUNIZ E. C. Caracterização óptica e morfológica de sistemas compostos por hidrogéis de poliacrilamida e cristal líquido. In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos materiais, CBECIMAT, 2004, Porto Alegre.
- [2] CRUZ, M. G. F. O uso de óleos essenciais na terapêutica. UNIVAG, Instituto Centro de Vida, Cuiabá, Mato Grosso. (www.aja.org.br/oleos/oleos_essenciais_terapias.pdf acessado em 28/10/2013.)
- [3] BLANCO, M. C. S. G., SOUZA, M. M. S., BOVI, O., MAIA, N. B. Cultivo de plantas aromáticas e medicinais. Campinas: CATI, 2007. 72 p. il. color. il. (CATI. Boletim técnico, 247) il.
- [4] MATTOSO, E. O Mercado Interno de óleos Essenciais: Desafios e Oportunidades. In: SIMPOSIO BRASILEIRO DE ÓLEOS ESSENCIAIS, IV, 2007, Fortaleza- CE.
- [5] BARATA, L. E.S., VILHA, A. M., CARVALHO, R. Mercado de Perfumes e cosmética no Brasil. In: III Simpósio Brasileiro de Óleos Essenciais, Campinas: IAC, 2005.
- [6] BUSATTA, C. Caracterização Química e Atividade Antimicrobiana in vitro e em Alimentos dos Extratos de Orégano e Manjerona. Erechim, 2006, 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Departamento de Ciências Agrárias, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai das Missões.
- [7] CORSO, M. P. Estudo da Extração de Óleo de Sementes de Gergelim (Sesamun indicum L.) Empregando os Solventes Dióxido de Carbono Supercrítico e N-propano Pressurizado. Dissertação de Mestrado Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo. 2008.
- [8] LIMA, N. Recuperação de Rejeitos da Clarificação de Óleos Vegetais Por Dessorção/Extração. 2003. 95 f. Dissertação de Mestrado Centro de Tecnologia e Geociênais, Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 2003.
- [9] OLIVEIRA, G. P.; ECHEVENGUÁ, M.M.; MESSIAS, R.S.; Processo de extração e caracterização do óleo de semente de uva, UFSC, Santa Catarina, 2003.
- [10] ROHR, R. Óleos e Gorduras Vegetais seus subprodutos proteicos: etiologia tecnologia, significado e importância na alimentação humana e animal, Campinas, Brasil: Fundação Centro Tropical de Pesquisas e Tecnologia de Alimentos, 1974. 192 p.: ill.
- [11] OLIVEIRA, J. A. Grau de Saponificação de Óleos Vegetais na Flotação Seletiva de Apatita de Minério Carbonatítico. Dissertação de Mestrado Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. 2005.
- [12] STEVENSON, T. Vinho; tradução Bazán Tecnologia e Linguística, Ed. Publicações, RJ, 1998.

- [13] RABAK, F. Grape-Seed Oil. The Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Bureau Of Plant Industry, U.S. Department Of Agriculture, Washington, D.C., p. 919, Oct.1921.
- [14] FREITAS, L. S. Desenvolvimento de Procedimentos de Extração do Óleo de Semente de Uva e Caracterização Química dos Compostos Extraídos. Tese de Doutorado Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2007.
- [15] KINSELLA, J. E., FRANKEL, E.; GERMAN, B.; KANNER, J.; 1993. Possible mechanisms for the protective role of antioxidants in wine and plant foods. Food Technol. 47, 85-89.
- [16] GUERRA FILHO, S.S.; FANAN, S. Visão cosmética dos radicais livres. Cosmetics Toiletries (edição em português), v. 6, n. 2, p.51-54, mar./abr. 1994.
- [17] ESTEVE, M. M.; KRISTEN, R. M. Estudo de um complexo ativo para prevenção do envelhecimento cutâneo. Cosmetics & Toiletries (edição em português), v. 2, n. 1, jan./fev., p.31-40, 1990.
- [18] MENEZES, M. L.; KUNZ, C. C.; PERINE, P. T. A., BARROS, S. T. D.; Estudo da cinética de secagem do bagaço de maracujá amarelo.VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Uberlândia, Minas Gerais, Brasil. 27 a 30 de julho de 2009.
- [19] FIORENTIN, L. D. *et al.* 2006. Estudo da cinética de secagem do bagaço de laranja. Tese de doutorado. PEQ/UEM.
- [20] MENEZES, M. L. Relatório do projeto de doutorado, 2013.
- [21] VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B. Ácidos graxos em óleos e gorduras: Identificação e Quantificação 2ª Edição. 2. Ed. Maringá: EDUEM, 2011. V. 1. 122p.
- [22] HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acids methyl esters from lipids. Lab Pract. 1973 Jul; 22(6): 475-6 passim. PMID: 4727126 [PubMed indexed for MEDLINE]
- [23] FREITAS, L. S., Desenvolvimento de procedimentos de extração do óleo de semente de uva e caracterização química dos compostos extraídos. PhD Thesis, Institute of Chemistry, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
- [24] YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. Física III: Eletromagnetismo. 12ª edição. São Paulo. Editora Pearson, julho de 2010.
- [25] PETRUCCI, T. Dissertação de Mestrado, Medidas de impedância elétrica em água Milli-Q e difusão anômala, DFI/UEM, 2013.
- [26] Kimura, N. M. Investigação Experimental da Fase Isotrópica Reentrante de um Cristal Líquido Liotrópico. 2003. 84. Dissertação de Mestrado Universidade Estadual de Maringá. Maringá.

- [27] FERNANDES, P.R.G, MUKAI, H. "Cristais Líquidos e Mostradores de Informação", Aula 1, Curso de Extensão: Fluidos Complexos para o Ensino Médio, INCT-FCx, Maringá, 2010.
- [28] YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. Física IV: Ótica e física moderna. 12ª edição. São Paulo. Editora Pearson, julho de 2010.
- [29] MACDONALD, J. R. and BARSOUKOV, E., Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications, Second Edition, Wiley-Interscience, 2005;
- [30] LENZI, E. K.; FERNANDES, P. R. G.; PETRUCCI, T.; MUKAI, H. and RIBEIRO, H. V., Phys. Rev. E 84, 041128 (2011);
- [31] BATALIOTO, F.; DUARTE, A. R.; BARBERO, G. and FIGUEIREDO, A. M., J. Phys. Chem. B 114, 3467 (2010);
- [32] NUSSENZVEIG, H. M., Curso de Física Básica, Vol. 3, 1a edição, Edgard Blücher, 1997;
- [33] http://www.ipt.br/solucoes/284-fluidos_complexos.htm. Acessado em 26/03/2013.
- [34] http://www.if.ufrgs.br/historia/if45anos/fluidoscomplexos/fluidoscomplexos.pdf. Acessado em 26/03/2013.
- [35] MUKAI, H., Sistemas Integrados de Gestão de Design, Qualidade, Ambiente, Saúde e Segurança no Trabalho: Aplicação às Pequenas e Médias Empresas do Setor Moveleiro. Tese de Doutorado Centro Tecnológico Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2012.