



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

ADRIANA DA SILVA FONTES

*Efeito de Lente Térmica produzido por laser para a avaliação
das propriedades ópticas e térmicas e da presença de
adulterantes na bebida do café*

Maringá, 2000.

*Efeito de Lente Térmica produzido por laser para a avaliação
das propriedades ópticas e térmicas e da presença de
adulterantes na bebida do café*

Adriana da Silva Fontes

Orientador: Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso

**Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado
do Departamento de Física da Universidade
Estadual de Maringá, para a obtenção do Título
de Mestre em Física.**

17/02/2000

Universidade Estadual de Maringá

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado no laboratório de fototérmica da Universidade Estadual de Maringá, sob a orientação do Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso, coordenador do Mestrado em física da Matéria Condensada e pioneiro no projeto de investigação em que se enquadra este trabalho. Desejo expressar-lhe minha profunda gratidão e reconhecimento por sua inestimável ajuda na realização do mesmo.

Gostaria de agradecer principalmente a Deus, por me permitir chegar onde estou para mais esta conquista;

À minha família, com os quais aprendo todos os dias, por serem tão importantes para mim;

Ao Wilson Toscan por estar sempre disposto em todos os momentos a oferecer-me ajuda incondicional;

Aos professores do grupo de fototérmica: A.C. Bento, José Roberto D.P. e A. Medina N., pela manifesta contribuição ao trabalho;

Ao prof. Luís C. M. Miranda, pelas suas sábias sugestões e análises que vieram sempre a acrescentar na realização deste;

Aos professores Sandro Fontanini, Paulo Udo, Palangana, Paulo Mathias, Creuza, Maria do Carmo, João Mura e Maria de Lurdes Mesquita, pelos empréstimos dos equipamentos e auxílio durante o uso dos mesmos;

Aos parceiros de laboratório: Ademar, Daniele pelo auxílio e amizade e em especial: à Roselene T. Ferrari pela sua importante colaboração na obtenção das

medidas de absorbância , ao Jurandir R. e ao Élderi pela amizade e disposição em me auxiliar na organização do texto e preparação dos recursos de apresentação deste trabalho ;

Ao Prof. e amigo Paulo Pedreira, pela paciência e amizade ;

Aos funcionários Serginho, Jura, Marega, Márcio, Dirlei, Akiko e outros, pelas informações e elaboração dos diversos materiais utilizados;

Ao CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DO PARANÁ - Campo Mourão, pela concessão do afastamento e suporte financeiro; Em especial aos colegas do departamento de física do mesmo, pela disposição em assumir minha carga horária durante o período do afastamento; e à CAPES pela concessão da bolsa do programa PICDT.

Do mesmo modo, gostaria de expressar minha gratidão aos professores, colegas e amigos do curso com os quais muito aprendi;

ÍNDICE

Capítulo I

Introdução	10
I.1 - Espectroscopia de Lente Térmica.....	14
I.2 - Teoria para a espectroscopia da lente térmica.....	19
I.2.1 - Teoria da Espectroscopia de Lente Térmica no modo descasado.....	20
I.2.1.a - Determinação do aumento de temperatura na amostra induzido pelo feixe de excitação.....	21
I.2.1.b - Índice de refração.....	22
I.2.1.c - Propagação do feixe de prova até o detector.....	23

Capítulo II

Objetivos	28
------------------------	----

Capítulo III

Experimental	29
III.1 - Preparação das amostras	29
III.2 - Experimento de Lente Térmica.....	31
III.2.a - Cálculo de θ para o estado estacionário.....	34
III.2.b - Determinação dos parâmetros geométricos do sistema utilizado neste trabalho.....	34
III.3 - Técnicas complementares utilizadas.....	36
III.3.a - Espectrofotometria.....	36
III.3.b - Phmetria.....	36

Capítulo IV

Resultados e discussão	37
-------------------------------------	----

IV.1 - Determinação do espectro de absorvância óptica da bebida do café puro.....	37
IV.2 - Determinação do coeficiente de absorção óptica da bebida do café puro.....	38
IV.3 - Medidas de Lente Térmica na bebida do café puro.....	42
IV.4 - Determinação de dn/dT .da bebida de café puro.....	46
IV.5 - Medida de Lente Térmica na bebida de café com 4% de fubá.....	53
IV.6 - Medidas do pH das amostras de café puro e com fubá	54
IV.7 - Relação entre dn/dT e ΔH	57
IV.8 - Discriminação entre as amostras de café puro e com fubá.....	59

Capítulo V

Conclusão.....	62
Perspectivas de Estudos Futuros.....	63
Referências bibliográficas.....	64

RESUMO

Os mecanismos determinantes das propriedades físico-químicas da bebida do café ainda não foram totalmente compreendidos, devido principalmente à complexidade

de sua composição. Além disso, é freqüente a presença de adulterantes no pó de café comercial, o que fez com que a ABIC (Associação Brasileira das Indústrias de Torrefação e Moagem de Café) instituisse um selo de qualidade para garantir a pureza do produto. O principal método atualmente utilizado para a detecção de impurezas no café é a microscopia óptica. Esta técnica só pode ser empregada em amostras na forma de pó e tem um limite de resolução acima de 2%. Assim, é de grande importância o desenvolvimento de novos métodos mais precisos e de execução mais rápida para a determinação da presença de tais adulterantes.

A espectroscopia de lente térmica (ELT) faz parte de uma família de técnicas fototérmicas que vem cada vez mais mostrando sua potencialidade no estudo das propriedades ópticas e térmicas de materiais transparentes. Esta técnica apresenta alta versatilidade para o estudo de líquidos, é uma metodologia não destrutiva e os experimentos podem ser realizados com rapidez.

Neste trabalho, a ELT foi utilizada pela primeira vez como método para determinar as propriedades ópticas e térmicas da bebida do café. Além disso, combinada com a medida do pH e da espectrofotometria esta técnica foi empregada para a detecção de adulterantes na bebida do café.

Foram realizadas várias séries de experimentos com a bebida do café puro e com a bebida do café adulterado com 4% em peso de fubá. As concentrações de café puro e café com fubá variaram de 0,04% a 20% em peso. A ELT foi empregada para determinar o valor do parâmetro dn/dT (coeficiente que descreve a variação do índice de refração com a temperatura); a Phmetria foi utilizada para determinar o pH das amostras; enquanto que a espectrofotometria foi empregada para a determinação do espectro de absorbância na região do visível e do coeficiente de absorção óptica das amostras.

Os experimentos foram feitos em temperatura ambiente, imediatamente após a obtenção da bebida do café. Os resultados para o comportamento do parâmetro dn/dT obtido a partir da ELT em função da concentração de café puro quanto para a de café com fubá foram descritos através de uma curva com a forma de um pulso invertido, com um mínimo em torno de 0,6 % em peso. Este resultado indica que para as amostras com baixas concentrações, entre 0,04% até 0,6%, ocorre diminuição do valor do coeficiente de temperatura da polarizabilidade eletrônica (φ), como consequência da possível quebra dos agregados moleculares da água durante o processo de percolação da mesma através do pó do café. Para concentrações entre 0,6% até 20% os valores de dn/dT apresentaram uma taxa de variação semelhante a uma exponencial crescente, em que a

saturação ocorreu para concentrações em torno de 6%, indicando que o valor de φ aumentou neste intervalo de concentração.

Nas medidas de pH, observou-se também que a forma da curva de pH em função da concentração de café apresentou um comportamento semelhante a um pulso invertido, com o menor valor deste parâmetro em torno de 0,6 % em peso de café. Isto mostra que para a região de baixa concentração de café, a amostra apresenta uma maior quantidade de cargas livres, provavelmente devido à quebra dos agregados moleculares de água ocorrida durante a preparação da bebida, conforme observado para os resultados de dn/dT .

Assim, tanto os resultados obtidos para dn/dT como os de pH são concordantes no que se refere ao aumento de cargas livres na bebida para as concentrações no intervalo entre 0,04% até 0,6% e ao contrário, uma diminuição destas cargas livres à medida que a concentração de café foi sendo aumentada a partir de 0,6%.

A partir dos resultados de dn/dT em função da concentração de café, observamos que a taxa de variação do valor deste parâmetro em função da concentração apresenta diferenciação para as amostras de café puro e café com fubá.

Os resultados obtidos a partir das medidas de pH também mostraram que a taxa de variação do valor de pH em função da concentração de café foi diferente para as amostras puras, quando comparadas às com fubá.

Portanto, os resultados obtidos para o pH são concordantes com os valores de dn/dT determinados a partir da ELT tanto no que se refere a diferenciação entre as amostras da bebida de café puro das com fubá, quanto ao comportamento do número de cargas livres da solução.

Esta é a primeira vez que a ELT é empregada para o estudo da bebida do café. Os resultados mostraram que a ELT é uma técnica que pode ser empregada para estudos quantitativos das propriedades ópticas e térmicas do café, sendo portanto um novo método de investigação para este material, que é um dos principais produtos de nossa economia. Quanto à identificação de adulterantes e afora este objetivo específico, os resultados indicam ainda que a referida técnica pode ser igualmente aplicada a outros tipos de alimentos processados, tais como, farináceos, óleos comestíveis, dentre outros.

Abstract

The mechanism responsible for the physical and chemical properties of coffee's brews has not been completely understood mainly due to its complex composition.

Furthermore, it is frequent the presence of adulterants in the Brazilian commercial coffee, which has motivated the introduction of a seal of quality in order to control the purity of the product

The optical microscopy is the main current method used to detect these contaminants. This technique can only be applied in powder samples and it has a limit of detection above 2 wt %.

Therefore, the development of new sensitive methods to study both the physical and chemical properties and the presence of adulterants in coffee brews is of outmost importance.

Thermal lens spectrometry is a powerful technique to study thermo-optical properties of transparent liquids. This technique is non-destructive, is simple to be used and can provide the absolute values of the thermo-optical properties of transparent samples.

The aim of this work was to apply, for the first time, thermal lens spectrometry to determine the thermo-optical properties of the coffee brews. Furthermore, combining TLS with pH and spectrophotometric measurements the presence of adulterants in the coffee brews was detected.

The experiments were performed in both pure commercial coffee and coffee mixed with 4 wt % of toasted corn meal. The concentration of the investigated samples, pure and adulterated, varied in the range from 0.04 wt % to 20 wt %. TL measurements provided the values of the parameter dn/dT (temperature coefficient of the refractive index of the samples). Furthermore, combining this technique with pH and optical absorption coefficient measurements the presence of adulterants in the coffee brew was investigated. The experiments were performed at room temperature, immediately after the preparation of the coffee brew.

The dn/dT data plotted against coffee concentration showed that this parameter changed in such a way that it can be described by an inverse pulse curve with a minimum at about 0.6 wt %. These results indicate that in the range of low concentration a decrease in the value of the temperature coefficient of the electronic polarizability (ϕ) occurs as a consequence of the possible dissociation of the water aggregates during the coffee percolation process. For concentrations higher than 0.6 wt

%, the increase of dn/dT values can be described by an exponential growth curve saturating around 6 wt %.

Likewise, pH data as a function of the coffee concentration can be also described by an inverse pulse curve. This suggests that in the low range concentration the amount of free charges in the solution increases, probably due to the dissociation of the solution's complexes.

Therefore, the results of both dn/dT and pH are in agreement with respect to the changes in the amount of free charges in the sample when the concentration is modified.

By performing an exponential fitting in the results of dn/dT we have observed that the value of the parameter, t_1 , which describes the variation of dn/dT as a function of coffee concentration differs when the results for pure and adulterated coffee are compared. This procedure was also followed in the pH measurements data and again we were able to differentiate pure coffee brew from the adulterated one.

Therefore, both results for dn/dT and pH measurements have show that combination of these methods can be successfully applied to detect adulterants in coffee by investigation of the brew.

This is the first time that the Thermal lens spectrometry is applied to investigate coffee beverage. The results have shown that this technique can be used to determine the thermo-optical properties of coffee, which is one of the most important product of our economy. Regarding the presence of adulterants, our results indicate that this technique may be an useful method to study other industrialized foods like oils.

Capítulo I

Introdução

O café continua sendo um produto muito importante para o Brasil. Ele teve seu papel mais importante no século XIX, quando trouxe o progresso para este país. Até hoje esta bebida é muito consumida, sendo ainda um dos principais produtos de nossa economia.

O café foi descoberto nos meados do século XV [1], mas só chegou no Brasil em 1727, trazido da Guiana Francesa pelo sargento-mor Francisco de Melo Palheta [2].

No Rio de Janeiro, chegou no início do século XIX. A chegada de D. João VI provocou um grande êxodo da população carioca. Muitos desses moradores partiram de suas propriedades rurais, onde se dedicavam à cafeicultura, dando início à marcha vitoriosa do café pelas terras fluminenses e paulistas do Vale do Paraíba.

O café trouxe para o país muitos benefícios, entre os quais:

- Estradas de ferro;
- Transformação da cidade de São Paulo em metrópole do café;
- Progresso também para as cidades do interior com o surgimento de casas bancárias
- Imigrantes entre os quais os italianos.

Em 1850, o Brasil já era o maior produtor mundial da rubiácea, participando com 40% da produção total, percentagem que atingiria 81% no início do século XX.

Na década de 60 [3], o agora extinto Instituto Brasileiro do Café (IBC) criou algumas medidas visando o aumento do consumo interno. Dentre estas medidas figurou o tabelamento de preços, resultando na abertura de novas torrefadoras que, além de não possuírem requisitos mínimos de qualidade dos grãos utilizados, ainda adulteravam seus produtos. Tem-se observado que a diversidade de adulterantes é cada vez maior. Dentre eles destacam-se a presença de cascas do café, paus, milho torrado, açúcar, cacau torrado, terra, areia, etc.

No café em pó comercializado, o órgão fiscalizador permite no máximo 1% em peso de adulterantes. No entanto, o método utilizado para a identificação destes

adulterantes é muito antigo e trabalhoso, e consiste em identificar as partículas dos referidos adulterantes através da microscopia óptica [4]. A detecção máxima obtida é de aproximadamente 2% em peso. Essas constatações impõem que métodos que reúnam ao mesmo tempo precisão e rapidez de análise sejam aplicados à determinação desses adulterantes, viabilizando a eficiência na fiscalização e no controle de qualidade do produto.

Motivado por uma pesquisa do INMETRO [3] que constatou que para os consumidores brasileiros "todo café é igual"; "a maioria apresenta mistura" e que "o melhor produto é o exportado", a ABIC(Associação Brasileira das Indústrias de Torrefação e Moagem de Café), em 1987, decidiu introduzir o selo de Pureza do produto comercializado, visando com isto dar mais segurança ao consumidor quanto à qualidade do produto e garantia de baixa taxa de adulterantes no café [3]. A punição para empresas associadas que não atendam aos limites mínimos exigidos por esta associação varia desde a suspensão do uso do selo de Pureza até a sua perda definitiva e exclusão do quadro de associado.

Atualmente, no Brasil, a qualidade do café é determinada pelo Instituto Adolfo Lutz. O procedimento adotado basicamente segue os seguintes passos:

a. Caracterizações organolépticas: avaliam as características do pó de café quanto a:

- Aspecto, que deve ser homogêneo;
- Cor, que pode variar, de acordo com o processo de torrefação, do castanho-claro ao castanho-escuro;
- Cheiro, que deve ser próprio do café recentemente submetido ao processo de torrefação, pois à medida que o café envelhece, seu odor se modifica lentamente devido à alterações químicas sofridas pelo grão

A análise destas características pode servir como indicativo para análise microscópica do produto. A presença de uma quantidade excessiva de cascas, por exemplo, modifica sensivelmente o aspecto e o aroma do café puro.

b. Caracterizações microscópicas: avaliam a pureza da amostra, ou seja, verifica-se a presença de impurezas e a incidência de substâncias estranhas adicionadas ao produto

com o propósito de fraudá-lo, as chamadas "misturas", como: cascas do café, paus, milho torrado, açúcar, cacau torrado, terra e areia. De acordo com a Resolução nº 12/78 (INMETRO), o máximo permitido para impurezas presentes no café, seja em grão ou moído, é de 1% do seu peso líquido total, por embalagem.

C. Caracterizações físico-químicas: são realizadas para esclarecer possíveis dúvidas a respeito da pureza do produto que possam surgir durante a verificação microscópica.

São realizados os seguintes ensaios:

- Substâncias voláteis a 105⁰C(umidade): máximo de 6%;
- Resíduo mineral fixo: máximo de 5%;
- Resíduo mineral fixo, insolúvel em ácido clorídrico a 10%: máximo de 1%.
- Extrato aquoso: mínimo de 20%;
- Cafeína: mínimo de 0.7%

d. Caracterizações Microbiológicas avaliam a conformidade do produto em relação aos seguintes parâmetros:

- Salmonelas: ausências em 25g do produto;
- Coliformes Fecais;10NMP (número mais provável de colônia) por grama do produto;
- Bolores e Leveduras: máximo de 5 x 10³ colônias por grama do produto.

Este tipo de contaminação geralmente acontece após a torrefação do café devido às condições higiênicas envolvidas durante o manuseio e o acondicionamento do produto final.

Os resultados dos ensaios têm mostrado que a tendência de qualidade do café torrado e moído encontrado no mercado nacional, pelo menos daquelas marcas que possuem o Selo de Pureza da ABIC, é de estarem “conformes” em relação aos regulamentos vigentes. Entretanto, naquelas marcas que não possuem o Selo de Pureza frequentemente encontram-se problemas relacionados às características físico-químicas e microscópicas do café. O milho é nestes casos o adulterante mais frequente.

Embora a maior parte do café produzido no Brasil seja da variedade Arábica, influências regionais, tais como umidade do ar, tipo de solo, incidência de radiação solar, temperatura média, etc., bem como técnicas de colheita e secagem, conduzem à obtenção de diferentes bebidas com diferentes valorizações comerciais [4].

Durante a torrefação do café, a concentração de radicais livres é substancialmente aumentada [4,5]. Este também é o caso dos hidrocarbonetos policíclicos, que são compostos cancerígenos. Por outro lado, existe uma diminuição na concentração de alguns ácidos orgânicos. É bem provável que o número total de substâncias presentes no café torrado atinja a casa das centenas ou milhares [4]. Estudos realizados por Streuli [6] podem dar uma idéia dessa complexidade composicional do café. Na tabela 1.1 estão mostrados alguns dos componentes químicos do café.

Tabela 1.1 – Alguns componentes químicos do café[4].

Componentes	Café Crú(Arábica)	Café Torrado(Arábica)
Ácidos Orgânicos	7.5	4
Minerais(Cátions)	2	2.2
Cafeína	1.2	1.3
Trigonelina	1	0.5
Proteínas aparentes		13
Carboidratos	59	45
Lipídeos	16	17
Proteína	11	
Total	~98	~83

Assim, é cada vez maior o interesse em realizar-se novas investigações com metodologias que possam contribuir para um melhor entendimento das propriedades físico-químicas deste produto [7-16]. Estas propriedades, também, são importantes na área médica. Vários estudos tem procurado correlacionar a influência de fatores como o

índice de acidez, a osmolaridade e a composição do café com os efeitos farmacológicos na função gastrointestinal humana, com resultados ainda controversos [17].

Nos últimos quinze anos têm-se observado uma crescente utilização das técnicas fototérmicas em vários campos da ciência. Estas técnicas consistem em detectar ondas térmicas que se propagam em uma amostra depois que a mesma gerou calor ao absorver radiação incidente (luz visível, microondas, raio X, etc.). Com o desenvolvimento de novos arranjos experimentais vem se ampliando a sua aplicação para o estudo de novos tipos de materiais [18-32]. Estas diferentes técnicas se distinguem pelo tipo de detecção empregada. Atualmente existem métodos para a investigação de materiais tanto opacos quanto transparentes, nos estados sólido, líquido e gasoso. As técnicas mais importantes desta família são: Espectroscopia Fotoacústica, Radiometria Infravermelha, Efeito Miragem, Reflexão Fototérmica, Interferometria de Ondas Térmicas, Espectroscopia de Lente Térmica. A Espectroscopia de Lente Térmica(ELT) é a mais vantajosa no estudo de materiais líquidos, principalmente por sua alta sensibilidade, permitindo determinação de coeficientes de absorção óptica da ordem de 10^{-7} cm^{-1} [23].

Considerando-se, portanto a importância da investigação das propriedades físico-químicas do café e a potencialidade da ELT já demonstrada para o estudo de líquidos, nossa hipótese é a de que esta técnica poderá contribuir para uma melhor compreensão das propriedades ópticas e térmicas da bebida do café. Além disso, lembrando que a maior parte dos métodos empregados atualmente para a detecção de adulterantes avaliam o pó de café, consideramos que este poderá ser um novo método para a detecção de adulterantes na bebida do café.

I.1 - Espectroscopia de Lente Térmica

O efeito de lente térmica é resultante do processo de interação de um feixe laser com um meio absorvedor. A radiação absorvida e convertida em calor pela amostra induz um perfil de temperatura radial ao longo do feixe com uma distribuição espacial gaussiana de índice de refração semelhante a uma lente. Como consequência, a propagação de um laser de prova através da lente térmica gerada é afetada, provocando mudança no caminho óptico deste laser. Este efeito deu origem à técnica denominada

Espectroscopia de Lente Térmica (ELT). O efeito da lente térmica foi descoberto em 1964, três anos após o desenvolvimento do primeiro laser [33,34]. Estudando o comportamento de substâncias orgânicas e de vidros inseridos dentro de uma cavidade de um laser de He-Ne, um grupo de pesquisadores da Bell Laboratories (EUA), entre eles os brasileiros Prof. Dr. Sérgio P. S. Porto e o Prof. Dr. Rogério C. Cerqueira Leite, observaram que a presença destas amostras dentro da cavidade do laser induzia uma mudança na intensidade do feixe laser. Este efeito foi denominado de “efeito de lente térmica” [33,34]. A figura 1.1 mostra o arranjo experimental utilizado pelos referidos pesquisadores e a figura 1.2 mostra o transiente que representa a mudança de intensidade no centro do feixe do laser de He-Ne durante a formação da lente térmica.

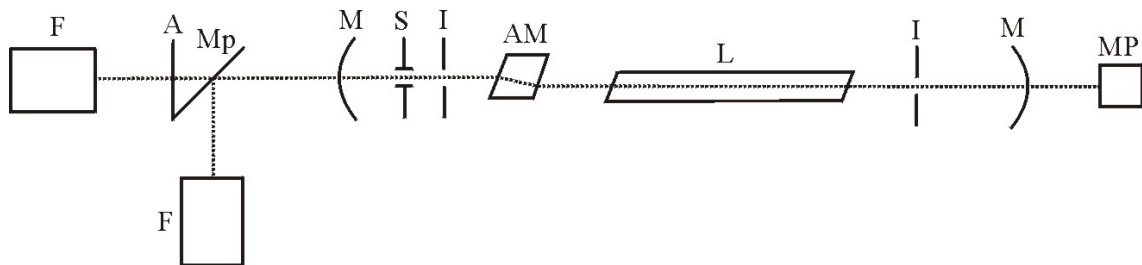


Fig. 1.1 Primeiro diagrama experimental para a espectroscopia de lente térmica intracavidade. F: fotodiodos; A: abertura; Mp: espelho de reflexão parcial; Ms: espelhos; Is: íris; S: obturador; L: tubo do laser; AM: amostra e MP: medidor de potência [34].

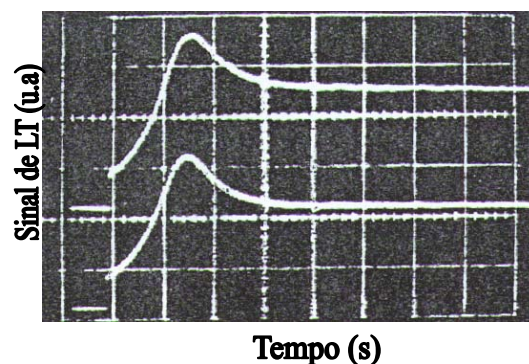


Fig. 1.2 Primeiro sinal de lente térmica observado[34].

O efeito de lente térmica com a amostra fora da cavidade do laser foi observado em 1970 [35]. A interpretação do fenômeno, utilizada até hoje, é a energia

do feixe laser ao ser absorvida e convertida em calor produz aquecimento na região iluminada; como a intensidade do feixe é maior em seu centro, uma distribuição radial de temperatura é criada, produzindo uma variação do índice de refração em função do aquecimento (dn/dT) e, conseqüentemente, uma variação do caminho óptico percorrido pelo laser. Isto faz com que a região iluminada se comporte como uma lente que poderá mudar a intensidade do centro do feixe laser. Esta mudança depende do coeficiente de absorção óptica, do coeficiente de temperatura da polarizabilidade eletrônica, do coeficiente de expansão térmica e da condutividade térmica do material analisado [21,23,27].

O desenvolvimento da lente térmica ocorre através de um transiente térmico que é da ordem de milisegundos. Este é o tempo necessário para que o equilíbrio térmico seja alcançado. Na maioria dos líquidos, o índice de refração diminui com a temperatura devido à diminuição da densidade dos mesmos na região iluminada. Neste caso dn/dT é negativo, e a lente térmica provocará divergência do feixe laser. Em sólidos, dn/dT pode ser positivo ou negativo, dependendo da composição da amostra. Para o caso da amostra com alta mudança da polarizabilidade eletrônica com a temperatura, dn/dT pode ser positivo e assim o feixe laser convergirá depois de passar pela amostra.

A partir da utilização de um pequeno orifício posicionado na frente de um fotodiodo, a intensidade do centro do feixe pode ser monitorada e associada à absorção do material, permitindo a determinação quantitativa de suas propriedades ópticas e térmicas.

Em 1973, Hu e Whinnery [35] demonstraram que o efeito de lente térmica induzido quando a amostra estava fora da cavidade do laser era mais simples de ser tratado do ponto de vista teórico oferecendo ainda vantagens com relação ao intracavidade. Este experimento, além de ser mais fácil de ser realizado, poderia também ser empregado para o estudo de amostras extremamente transparentes, uma vez que o método é muito sensível, apresentando maior reprodutibilidade nos resultados obtidos. Nos primeiros testes com a amostra fora da cavidade os autores já obtiveram o valor do coeficiente de absorção óptica do álcool na ordem de 10^{-4} cm^{-1} , que até então

não podia ser obtido através da espectroscopia convencional . A tabela 1.2 mostra os valores do coeficiente de absorção óptica para vários líquidos que foram obtidos por Whinnery através da espectroscopia de lente térmica [36].

Tabela 1.2 Coeficientes de absorção óptica para vários líquidos obtidos através da ELT [36]

Líquidos	Coefficiente de absorção Óptica (10^4 cm^{-1})
Tetracloroeto de carbono	<0.1
Clorofórmio	0.17
Bromobenzeno	0.19
Benzeno	0.21
Clorobenzeno	0.23
Tricloroetileno	0.41
Água pesada	<0.47
Disulfato de Carbono	1.4
Tolueno	3.3
Ciclohexano	7.6
Etanol	15.5
Água	29
Nitrobenzeno	58

Nos anos posteriores vários arranjos experimentais tanto com um laser como com dois feixes lasers foram sendo desenvolvidos com o intuito de aumentar ainda mais a sensibilidade do sistema [23]. A fig.1.3 mostra o diagrama experimental para a Espectroscopia de Lente Térmica de feixe único.

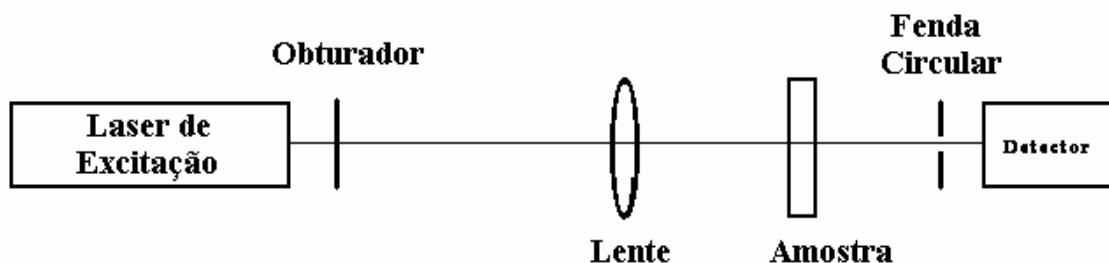


Fig. 1.3: Configuração para a ELT com apenas um Laser

Este arranjo experimental não é muito utilizado atualmente, pois, apesar da facilidade em seu alinhamento, ele apresenta menor sensibilidade quando comparado ao sistema que utiliza dois feixes lasers. A figura 1.4 mostra a configuração experimental que utiliza dois feixes lasers no modo casado. Neste caso os dois feixes têm o mesmo diâmetro na amostra.

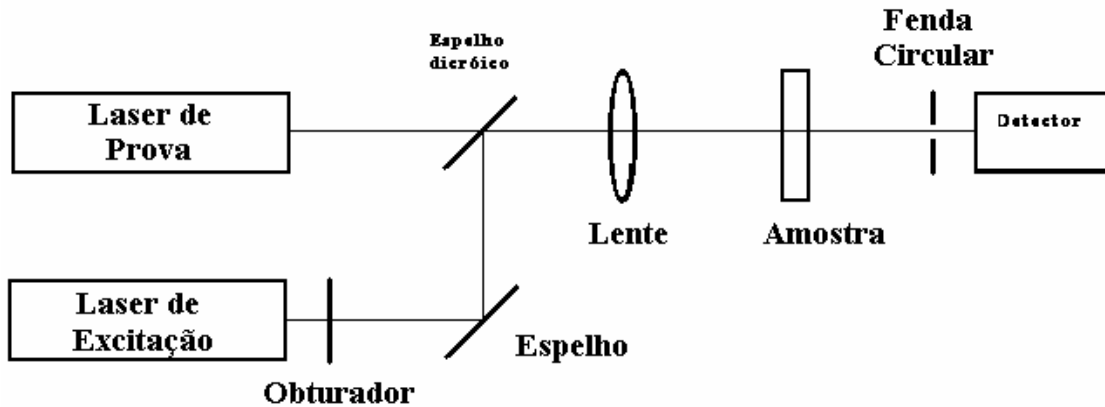


Fig. 1.4: Configuração para a ELT no modo casado.

A configuração denominada descasada (Figura 1.5) consiste na utilização de dois feixes lasers, um para excitação com a cintura na amostra onde a densidade de potência é máxima, e o outro para provar a lente criada em função da absorção, com a amostra geralmente posicionada na sua posição confocal. Neste caso utiliza-se o feixe de prova na amostra com diâmetro maior do que o do laser de excitação.

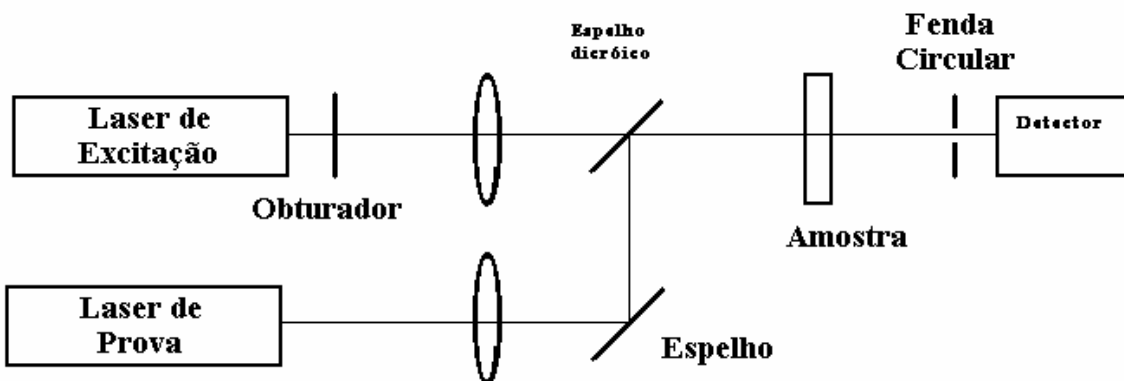


Fig. 1.5: Configuração para a ELT no modo descasado

Esta configuração é a mais sensível já encontrada, e só começou a ser utilizada em estudos quantitativos nos últimos sete anos quando o modelo teórico que descreve a lente térmica gerada foi desenvolvido [20-28,37]. Esta técnica foi introduzida no Brasil

por nosso grupo que desenvolveu também parte do referido modelo utilizado atualmente para a descrição dos dados experimentais [20-22,24-28]. Esta configuração tem sido utilizada com sucesso em estudos de soluções com muito baixa concentração de impurezas. O limite de detecção alcançado para o coeficiente de absorção óptica é da ordem de 10^{-7} cm^{-1} , quatro ordens de grandeza mais sensível do que o obtido através da espectroscopia de transmissão convencional (10^{-3} cm^{-1}) [23]. Isto fez com que a ELT tenha sido utilizada para a determinação de baixas concentrações de impurezas em água e em álcool, para níveis de concentração não obtido antes[23].

Além destas aplicações a técnica tem sido utilizada no estudo de vidros ópticos [20-23,25-28,38] e polímeros[39]. Recentemente[27], nosso grupo utilizou, pela primeira vez, esta técnica para a determinação das propriedades ópticas e térmicas de vidros em função da temperatura. Na verdade, o fato de se ter uma expressão analítica para descrever quantitativamente as propriedades ópticas e térmicas das amostras tem permitido ampliar a aplicação da técnica para o estudo de outros materiais transparentes. Um exemplo do grande interesse na utilização da Espectroscopia de Lente Térmica está demonstrado se considerarmos que a partir dos resultados obtidos com esta técnica, em 1998 foram publicados 65 trabalhos em periódicos internacionais de boa qualidade [40].

I.2 Teoria para a espectroscopia da lente térmica

O primeiro modelo teórico para descrever o efeito de lente térmica foi desenvolvido por Gordon e cols [34]. Este modelo considera a lente térmica como uma lente ideal e é chamado de modelo parabólico. No entanto, em 1967, Whinnery e cols [35] observaram a presença de anéis de interferência formados pela lente térmica, o que evidenciou sua natureza aberrante [35]. Assim, considerando a natureza aberrante da LT, Sheldon e cols [41], apresentaram um novo modelo aberrante que é mais preciso que o modelo parabólico para descrever a LT. Até então, os dois modelos eram derivados para uma configuração que utiliza apenas um feixe laser ou dois feixes na configuração no modo casado [42].

O modelo aberrante para a configuração descasada foi desenvolvido recentemente [20-22,37]. Como este arranjo experimental, mostrado na figura 1.6, é o que utilizamos neste trabalho, descrevemos a seguir os passos mais importantes necessários para o desenvolvimento do modelo teórico aberrante para esta configuração descasada.

I.2.1-Teoria da Espectroscopia de Lente Térmica no modo descasado

Neste modelo [23], a amostra é iluminada por um laser (feixe de excitação) gaussiano TEM_{00} em que a energia absorvida e convertida em calor produz um aumento de temperatura na amostra. A conseqüente variação no índice de refração com a temperatura forma na amostra um elemento óptico semelhante a uma lente, a qual denominamos de lente térmica. Quando o raio do laser de prova passar por essa lente, ele sairá da amostra apresentando uma variação na sua intensidade. Essa mudança de intensidade fornece informações sobre as propriedades ópticas e térmicas da amostra estudada [23].

Para o desenvolvimento do modelo aberrante devemos considerar as seguintes suposições:

- 1 - A espessura da amostra deve ser menor que a distância confocal do laser de prova;
- 2 - As dimensões da amostra devem ser maiores do que o raio do feixe de excitação no centro da mesma.
- 3 - A potência absorvida pela amostra deve ser baixa, a fim de evitar correntes de convecção na amostra;
- 4.- dn/dT deve ser constante no interior da amostra.

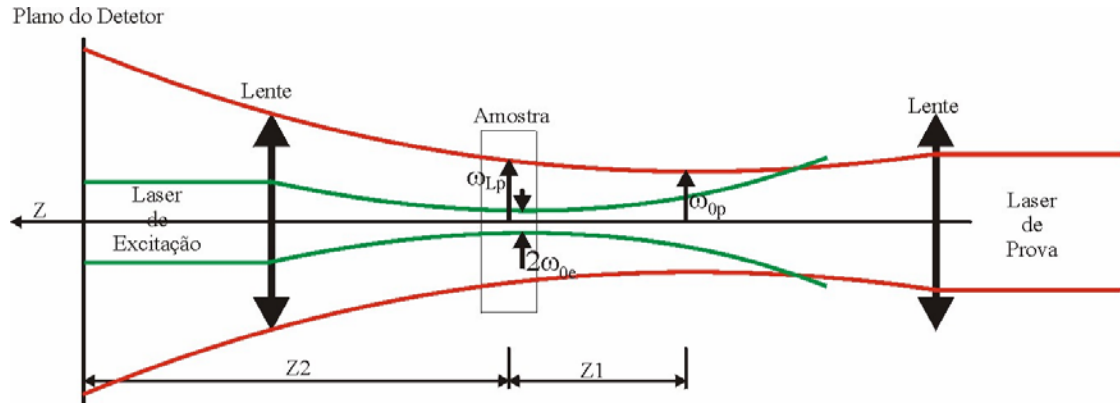


Fig.1.6 - Representação esquemática do arranjo experimental da ELT na configuração de dois feixes descasados.

I.2.1.a - Determinação do aumento de temperatura na amostra induzido pelo feixe de excitação.

O aumento de temperatura na amostra pode ser obtido a partir da equação de difusão de calor [23,29];

$$Q(r) = c\rho \left[\frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r,t)] - k\nabla^2 [\Delta T(r,t)] \right] \quad (1.1)$$

em que:

c = calor específico do material;

ρ = densidade da amostra;

k = condutividade térmica da amostra;

$Q(r)$ é o calor gerado na amostra resultante da absorção do laser de excitação por unidade de comprimento e por unidade de tempo na posição r ao longo do raio da lente térmica gerada, ou seja:

$$Q(r) = 2 \pi A_e I(r) dr \quad (1.2)$$

A_e = coeficiente de absorção óptica da amostra no comprimento de onda do feixe de excitação;

$I(r)$ = descreve a intensidade do feixe de excitação incidente.

A intensidade, $I(r)$, do feixe de excitação, que deve ser no modo TEM_{00} , é dada por:

$$I(r) = \frac{2P_e}{\pi\omega_e^2} \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega_e^2}\right) \quad (1.3)$$

$$\text{Se } r = 0 \quad \Rightarrow \quad I(0) = \frac{2P_e}{\pi\omega_e^2} \quad (1.4)$$

Em que P_e é a potência do laser de excitação.

Utilizando-se as seguintes condições de contorno:

$$\text{a) } \Delta T(r,0) = 0$$

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

A solução para a equação de difusão de calor foi derivada por Gordon como:

$$\Delta T(r,t) = \int_0^\infty \int_0^t Q(r') G(r,r',t') dt' dr' \quad (1.5)$$

em que $G(r,r',t')$ é uma função de Green, que é expressa por:

$$G(r,r',t') = \frac{1}{4\pi kt'} \exp\left(-\frac{r^2 + r'^2}{4Dt'}\right) J_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) \quad (1.6)$$

em que:

$$D = k/\rho c \quad (1.7)$$

J_0 = função de Bessel modificada;

D = difusividade térmica da amostra;

K = é a condutividade térmica da amostra.

Substituindo as equações (1.2), (1.3), (1.6), (1.7) em (1.5), chegamos à:

$$\Delta T(r,t) = \frac{2P_e A}{\pi p c w_e^2} \int_0^t \frac{1}{1 + \frac{2t'}{t_c}} \exp\left(\frac{-2r^2 / w_e^2}{1 + \frac{2t'}{t_c}}\right) dt' \quad (1.9)$$

em que

$$t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D}$$

t_c = tempo característico de formação da lente térmica.

1.2.1.b - Índice de refração

A variação do índice de refração da amostra com a temperatura pode ser escrita como [41]:

$$n(r,t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r,t) \quad (1.10)$$

Esta variação atua como um elemento óptico, causando uma diferença de fase do feixe de prova ao passar pela lente térmica, em que:

n_0 = é o índice de refração na temperatura inicial e dn/dT é o coeficiente da mudança do índice de refração com a temperatura.

1.2.1.c - Propagação do laser de prova até o detector

A amplitude complexa [23] do campo elétrico do feixe de prova Gaussiano TEM_{00} incidente em uma amostra pode ser expressa como:

$$U_p(r, Z_1) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{w_{1p}} \exp\left[-j \frac{\pi}{\lambda_p} \left(2Z_1 + \frac{r^2}{R_{1p}}\right) - \frac{r^2}{w_{1p}^2}\right] \quad (1.11)$$

Sendo P_p a potência total do feixe de prova e R_{1p} o raio de curvatura do feixe de prova em Z_1 . λ_p é o comprimento de onda do laser de prova.

A amplitude complexa para o feixe de prova que emerge da amostra, que está sujeito a uma diferença de fase, Φ , devido à lente térmica é dada por.

$$U_p(r, Z_1) = B \exp \left[-j \left(\frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{R_{1p}} + \Phi \right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2} \right] \quad (1.12)$$

em que

$$B = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp \left(-j \frac{\pi}{\lambda_p} 2Z_1 \right) \quad (1.13)$$

Aqui, assume-se que a potência do feixe de prova absorvida pela amostra é desprezível se comparada com a potência do feixe de excitação.

O feixe de prova ao emergir da amostra propaga-se até o plano do detector e pode ser tratado através da teoria de difração de Fresnel [23]. Considerando-se somente o centro do feixe de prova no plano do detector, sua amplitude complexa, usando coordenadas cilíndricas, é:

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = \frac{j2\pi}{\lambda_p Z_2} \exp \left(-j \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2 \right) \int_0^\infty U_p(r, Z_1) \exp \left(-j \frac{\pi}{\lambda_p} \frac{r^2}{Z_2} \right) r dr \quad (1.14)$$

fazendo

$$g = \left(\frac{r}{\omega_{1p}} \right)^2 \quad (1.15)$$

$$C = B \frac{j\pi\omega_{1p}^2}{\lambda_p Z_2} \exp \left(-j \frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2 \right), \quad (1.16)$$

substituindo a equação (1.16) na equação (1.14), temos

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^{\infty} \exp \left\{ -g - j \left[\frac{\pi}{\lambda_p} \left(\frac{\omega_{1p}^2}{R_{1p}} + \frac{\omega_{1p}^2}{Z_2} g + \Phi \right) \right] \right\} dg \quad (1.17)$$

para um feixe Gaussiano podemos ainda escrever:

$$\omega_{1p}^2 = \omega_{0p}^2 \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (1.18)$$

$$R_{1p} = \frac{(Z_1^2 + Z_c^2)}{Z_1}, \quad (1.19)$$

logo

$$\frac{\pi}{\lambda_p} \omega_{1p}^2 \left(\frac{1}{R_{1p}} + \frac{1}{Z_2} \right) = \frac{Z_1}{Z_c} + \frac{Z_c}{Z_2} \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right] = V' + \frac{Z_c}{Z_2} (V'^2 + 1) = V \quad (1.20)$$

sendo

$$V' = \frac{Z_1}{Z_c} \quad (1.21)$$

quando $Z_2 \gg Z_c$, $V \approx V'$.

A equação (1.11) pode agora ser reescrita como

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^{\infty} \exp \left[-(1 + jV)g \right] e^{-j\Phi} dg \quad (1.22)$$

Esta integral é difícil de ser resolvida. Uma aproximação é portanto feita para obter-se uma expressão analítica:

$$\exp(-j\Phi) \approx 1 - j\Phi \quad (1.23)$$

fazendo-se $\Phi \ll 1$. Então a integral de difração torna-se:

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^{\infty} (1 - j\Phi) \exp[-(1 + jV)g] dg. \quad (1.24)$$

fazendo agora

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_e} \right)^2, \quad (1.25)$$

que indica a razão entre os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra. A diferença de fase do feixe de prova é então

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + \frac{2t'}{t_c}} \left[1 - \exp\left(\frac{-2mg}{1 + 2t'/t_c} \right) \right] dt'. \quad (1.26)$$

Substituindo a equação (1.26) na equação (1.24), integrando em g e depois em t' , o resultado final da intensidade no centro do feixe de prova no detector é dado por:

$I(t) = |U_p(Z_1 + Z_2, t)|^2$. Assim,

$$I(t) = I(0) \left\{ \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] \left(\frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 + \left[\frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{[1 + 2m/(1 + 2t/t_c)]^2 + V^2}{(1+2m)^2 + V^2} \right) \right]^2 \right\} \quad (1.27)$$

aqui

$$I(0) = \left| \frac{C}{1 + jV} \right|^2 \quad \text{é o valor de } I(t) \text{ quando } t \text{ é zero ou } \theta \text{ é zero.}$$

Quando $m = 1$, temos a situação para dois feixes no modo casado (diâmetros dos dois feixes iguais) ou lente térmica com apenas um laser. Nestes cálculos foi feita a aproximação $\frac{a^4}{\lambda_p} \langle Z^3 \rangle$, em que a é a dimensão transversa máxima do feixe de prova, ou seja o detector deve estar posicionado no campo distante da amostra.

O segundo termo da equação (1.27) é consequência da aproximação realizada na integral de Fresnel e pode ser mostrado por método de cálculo numérico que pode ser desprezado [37]. Assim, devemos considerar apenas o primeiro termo desta equação. Desta maneira,

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2mV}{\left[(1 + 2m)^2 + V^2 \right] \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (1.28)$$

sabendo que:

$$\theta = - \frac{P_e A_e l_0}{k \lambda_p} \left(\frac{dn}{dT} \right)_p \quad (1.29)$$

A equação (1.28) é portanto uma expressão analítica que pode ser utilizada para ajustar os dados experimentais da ELT no modo descasado. Ela fornece os valores absolutos das grandezas físicas especificadas na equação (1.29). Estas são as equações que foram utilizadas neste trabalho.

Para facilitar a leitura, a tabela 1.3 resume o significado de todas as constantes definidas durante desenvolvimento do modelo teórico para a ELT na configuração descasada.

Tabela 1.3 Parâmetros experimentais

Parâmetros	Significado	Unidade
t_c	é o tempo característico constante para a formação da lente térmica	ms
ω_{0e}	Raio da cintura do laser de excitação	cm
D	Difusividade térmica da amostra	cm ² /s
K	Condutividade térmica	J.s ⁻¹ cm ⁻¹ k ⁻¹
Pe	Potência do laser de excitação	W
Ae	Coefficiente de absorção óptica da amostra no comprimento de onda do laser de excitação	cm ⁻¹
L_o	Espessura da amostra	cm
Z_c	Distância confocal do laser de prova	cm
Z_1	Distância entre a cintura do feixe de prova e a amostra	cm
Z_2	Distância entre a amostra e o detector	cm
λ_p	é o comprimento de onda do laser de prova	nm
ω_{1p}	é o raio do feixe de prova na amostra	cm
θ	é aproximadamente a diferença de fase do feixe de prova entre $r = 0$ e $r = \omega_e$ induzido pela lente térmica	rd
I(0)	Valor de I(t) quando o tempo t ou θ forem zero	w/cm ²

Capítulo II

Objetivos

Os objetivos deste trabalho são:

- Introduzir a ELT como um método para determinar as propriedades ópticas e térmicas da bebida do café;
- Utilizar a ELT combinada à pH metria e a espectrofotometria para a detecção de adulterantes na bebida do café.

Os objetivos específicos são:

- Determinar o valor do coeficiente de temperatura do índice de refração (dn/dT) em função da concentração da bebida do café puro e do café adulterado com fubá;
- Determinar o valor do pH em função da concentração do café puro e do café com fubá;
- Relacionar o comportamento dos valores de pH com os de dn/dT ;
- Identificar a presença de adulterantes no café a partir dos resultados de dn/dT e de pH.

Capítulo III

Experimental

III.1 - Preparação das amostras

As amostras utilizadas foram:

1. Café puro: café comercial marca Damasco extra forte;
2. Café com adulterante: café comercial marca Damasco extra forte misturado com 4% em peso de fubá comercial.

Na confecção da bebida do café utilizamos o volume de água fervida como parâmetro constante, cujo valor era de 200ml. As massas de café em pó foram determinadas em uma balança modelo S2000 da Bosch com precisão de 0,001 g. Foram preparadas amostras com concentrações a partir de 0,04% até 20%, em peso, de café puro e café com fubá.

As massas foram medidas poucos instantes antes de sua utilização a fim de evitarmos perdas de odor e qualquer outra variação de suas propriedades devido ao contato com o ar.

A água mineral foi fervida em uma jarra elétrica, cujo revestimento interno era feito com teflon, por aproximadamente 3 minutos. Feito isto, colocamos o café em um béquero e sobre ele, a água fervente, agitando a mistura por aproximadamente 14s (equivalente a 4 mexidas). Em seguida, coamos em coador de polietileno por 1 minuto e 15 segundos, que foi portanto o tempo de contato do café com a água.

A escolha deste procedimento foi adotada a partir da observação de que para a menor concentração de café, o processo de filtração era concluído em 1 minuto e 15 segundos. Vale chamar a atenção para o fato que qualquer que seja o procedimento que for adotado para o processo de filtração, haverá dificuldades para encontrar-se uma descrição física do processo de interação que ocorre entre a água fervente e o pó de café, que resultará na bebida obtida. Este processo é chamado de percolação, ou seja, é a operação de passar um líquido através de um meio para filtrá-lo ou para extrair substâncias deste meio. Este efeito torna-se ainda mais complicado quando pretende-se comparar filtrações com a mesma quantidade de líquido através de diferentes concentrações do pó escolhido. Isto porque durante a percolação inicia-se um processo de compactação do pó molhado que governará o fluxo de líquido que será obtido no recipiente de coleta da bebida pretendida.

Uma consequência desta escolha em controlar o tempo de filtração é que o volume da bebida de café obtido diminui à medida em que a concentração de café

umenta. Isto deve ainda contribuir para a possível não linearidade que deve ocorrer no processo de extração das substâncias do pó de café durante a filtragem.

Após o término da filtragem, as amostras eram acondicionadas em recipientes plásticos vedados para evitar-se o contato da bebida com o ar. Este procedimento foi rigorosamente seguido, porque observamos inicialmente que para baixas concentrações de café tanto os dados de pH quanto os de LT eram sensíveis ao contato do café com o ar.

Após este procedimento, ligávamos o ar condicionado do laboratório na posição de frio máximo a fim de acelerar o processo de resfriamento para chegarmos à temperatura desejada de 23,5°C e darmos sequência às medidas de pH, LT e absorção. A tabela 3.1 mostra as séries de amostras preparadas durante este trabalho.

Tabela 3.1 – Séries de amostras preparadas

Séries	Data	Concentração do café puro	Concentração do café com fubá
A	11/06/99	2,0% - 12%	
B	02/07/99	0,3% - 3%	
C	06/07/99	0,2% - 2.5%	
D	07/07/99	0,1% -1.5%	
E	08/07/99	0,9% - 30%	
F	13/07/99	0,1% - 12%	
G	29/07/99		0,1% - 20%
H	09/08/99	0,1% - 12%	0,1% - 12%
I	27/09/99	0,1% - 20%	0,1% - 20%
J	20/10/99		0,1% - 20%
K	27/10/99	0,1% - 3%	
L	28/10/99	0,1% - 20%	
M	30/11/99	0,05% - 0.6%	0,05% - 0.6%
N	02/12/99	0,04% - 4%	
O	03/12/99		0,04% - 3%

III.2 - Experimento de ELT

A Fig. 3.1 mostra o diagrama experimental utilizado para os experimentos de lente térmica. O laser de Argônio, Coherent modelo Innova 90 Plus, foi empregado como fonte de excitação(LE) no comprimento de onda de $\lambda = 514,5$ nm. O laser de prova(LP) foi um laser de He-Ne, Uniphase em 632,8nm [24,26,28]. A exposição da

amostra ao feixe de excitação foi controlada por um obturador de luz(O), Melles Griot. A potência do laser de prova foi reduzida na amostra para aproximadamente 0,5 mW através um filtro de densidade neutra.

Os fotodiodos utilizados apresentam resposta linear para a variação da intensidade da luz laser assim como tempo de resposta da ordem de nanosegundos. O segundo fotodiodo F2 foi utilizado como gatilho para disparar o osciloscópio no início da formação da LT. O osciloscópio(OD), modelo HP 54615B, 500MHz com memória para armazenamento dos dados foi utilizado para a aquisição do transiente de lente térmica e posterior transferência dos dados para o microcomputador. Cada arquivo contém mil pontos.

Normalmente o sinal da LT era medido em 5 conjuntos de transientes, para posterior obtenção da média destas medidas. As lentes L1 e L2 foram colocadas em transladores XY para facilitar o alinhamento dos dois feixes. Todo o sistema foi montado sobre uma mesa óptica, Melles Griot (1,8mx2m). O sistema de aquisição utilizado foi uma placa de comunicação do tipo GPIB(Ziathec padrão IEE 488) comandada por instruções de código, executadas no ambiente gráfico windows. O laser de prova, após passar pela amostra foi desviado através dos espelhos M1-M5 para o fotodiodo (F2) conectado ao sistema de aquisição de dados. Um diafragma com abertura de 2mm foi colocado sobre este fotodiodo possibilitando a detecção somente do centro do feixe laser. O ângulo de inclinação do laser de prova é de aproximadamente um grau em relação ao feixe de excitação. Esta inclinação elimina a necessidade de se utilizar espelho dicróico para desviar o laser de prova até o detector. Estes espelhos, dependendo da potência utilizada, podem gerar lente térmica e assim interferir no resultado final obtido. Um filtro com banda passante em 632,8nm foi posicionado na frente do fotodiodo F2, impedindo que a luz ambiente ou do laser de excitação interferissem no sinal.

Para os experimentos, os seguintes passos foram adotados: inicialmente a amostra foi posicionada na cintura do laser de excitação e a aproximadamente 10 cm da cintura do laser de prova, conforme mostra a Figura 3.1. Em seguida, através do ajuste do espelho M5 realizou-se o alinhamento de modo a que o centro do laser de prova passasse pelo diafragma, maximizando-se portanto o sinal no detector. Durante este processo a luz do laser de excitação é interrompida através de um anteparo posicionado antes do espelho obturador. O próximo passo a ser seguido é permitir que o laser de

excitação passe através da amostra. Para que se obtenha um perfeito alinhamento, através do translador XY, a lente L1 é ajustada de modo que o laser de excitação passe pelo centro do laser de prova. Nesta fase podem ocorrer duas situações: se a amostra apresenta dn/dT positivo, o laser de prova tornar-se-á convergente ao passar pela lente térmica da amostra e portanto o sinal no fotodiodo F1 aumentará; caso contrário, o sinal no referido detector diminuirá. Portanto, o processo de alinhamento consiste sempre em maximizar o sinal do laser de prova após passar pela lente térmica quando dn/dT for positivo ou minimizá-lo se dn/dT for negativo. Uma vez obtido o alinhamento, o experimento no modo transiente pode ser realizado automaticamente com o controle eletrônico do obturador. Ao abri-lo, o sinal gerado no detector é armazenado em função do tempo e assim uma curva característica do tempo de formação da lente térmica é transferida para o computador. Um exemplo do transiente que pode ser obtido está mostrado nas figuras 3.2 e 3.3.

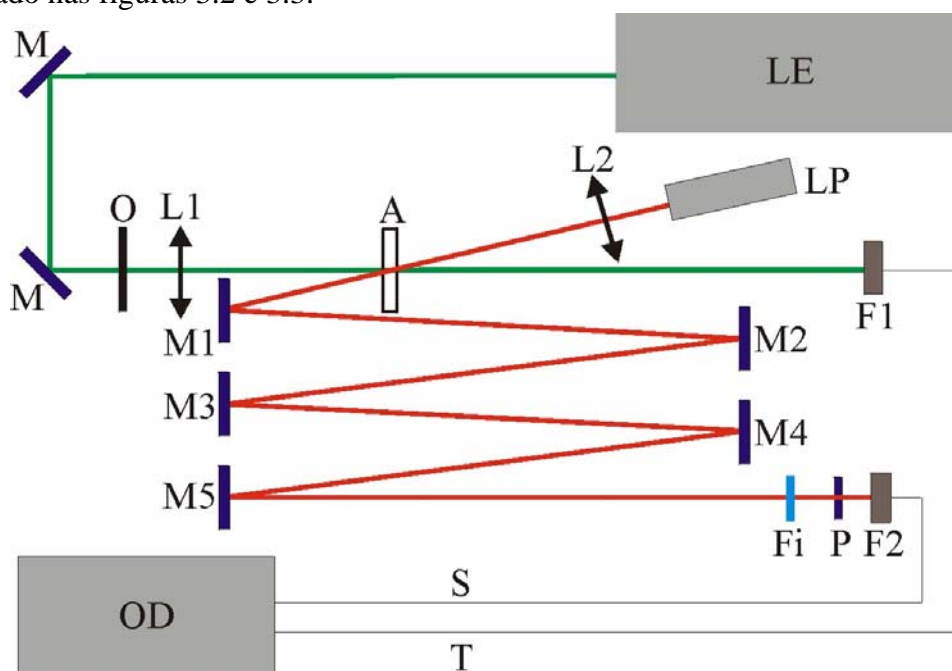


Fig. 3.1 – Diagrama experimental utilizado

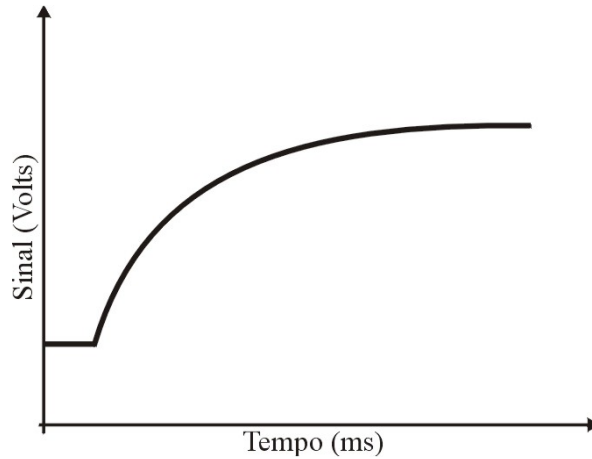


Fig. 3.2: Comportamento do sinal de LT no osciloscópio para dn/dT positivo

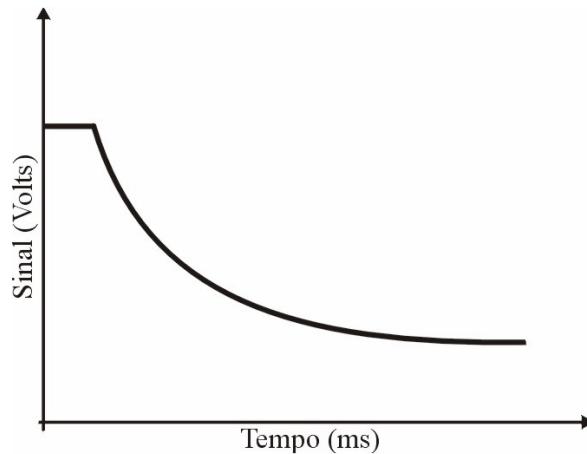


Fig. 3.3: Comportamento do sinal de LT no osciloscópio para dn/dT negativo.

Outro procedimento que pode ser adotado é a realização das medidas no estado estacionário. Esta condição é obtida considerando-se $t = \infty$ na equação 1.28. Experimentalmente a medida no estado estacionário é obtida aproximadamente um segundo após a formação da lente térmica.

As amostras foram colocadas em cubetas de quartzo de 2mm de espessura. Para as medidas de LT da água mineral utilizamos uma cubeta com espessura de 5mm. Todas as medidas foram realizadas com as amostras na temperatura de 23.5°C.

Simultaneamente a este experimento, mediu-se o coeficiente de absorção óptica da amostra, a partir da medida da transmitância da mesma.

III.2.a - Cálculo do parâmetro θ para o Estado Estacionário

Conforme visto no capítulo 1, $I(t)$ em transiente, pode ser dado por:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2mv}{\left[(1+2m)^2 + v^2 \right] \frac{tc}{2t} + 1 + 2m + v^2} \right] \right\}^2 \quad (3.1)$$

Para o estado estacionário, devemos considerar $t \rightarrow \infty$, o que implicará na anulação do 1º termo do denominador, logo,

$$\left(\frac{I(\infty)}{I(0)} \right)^{1/2} = \left\{ \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2mv}{1 + 2m + v^2} \right] \right\}^2 \right\}^{1/2} \quad (3.2)$$

Isolando θ , obtemos:

$$\theta = - \left(\left(\frac{I(\infty)}{I(0)} \right)^{1/2} - 1 \right) \frac{2}{\tan^{-1} \left[\frac{2mv}{1 + 2m + v^2} \right]} \quad (3.3)$$

III.2.b - Determinação dos parâmetros geométricos do sistema utilizado neste trabalho

Para determinar os valores de m e v , necessários para a realização dos ajustes dos dados experimentais, realizamos um experimento independente para determinar o perfil dos lasers utilizados. Como exemplo, a Fig. 3.4, mostra a dependência da intensidade do laser de Argônio ao longo do eixo Z , após passar por uma lente de aproximadamente 25 cm de distância focal e incidir em um orifício com diâmetro muito menor do que o do referido feixe laser. Com a varredura ao longo do eixo z e a partir do ajuste com a equação para a intensidade do feixe que atinge o detector, pode-se obter os valores de Z_c e de Z_0 dos dois Lasers através da equação abaixo [23].

$$P_{\text{det}}(Z - Z_0) \cong \frac{2P\delta^2 / \omega_0^2}{1 + [(Z - Z_0) / Z_c]^2} \quad [\delta^2 \ll \omega^2 (Z - Z_0)] \quad (3.4)$$

Em que $2P\delta^2 / \omega_0^2$ é uma constante que depende do feixe laser usado no experimento e da área de incidência no detector; Z_0 é a posição da cintura do feixe.

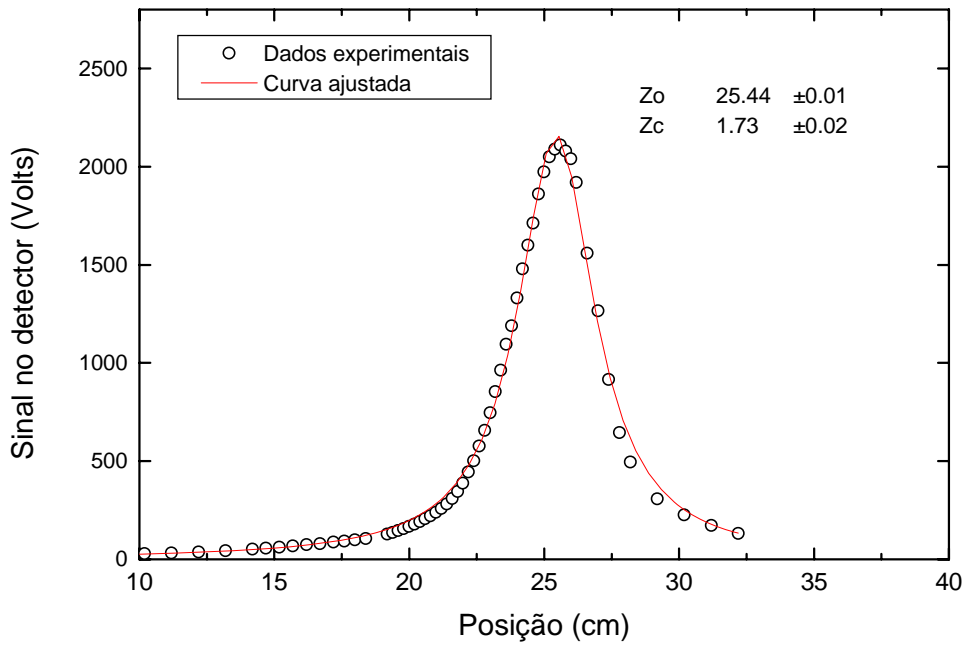


Fig. 3.4: Perfil da intensidade do Laser Argônio ao passar por uma lente de aproximadamente 25 cm de distância focal.

$$\omega = \sqrt{\frac{Z_c \lambda}{\pi}}$$

$$\omega_z = \omega_o^2 \left[1 + \left(\frac{Z - Z_0}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (3.5)$$

Relembrando que

$$Z_1 = (Z - Z_0) \quad (3.6)$$

e

$$v = \left(\frac{Z - Z_0}{Z_c} \right) \quad (3.7)$$

Tabela 3.2 – Parâmetros experimentais utilizados

Potência do laser de prova na amostra	$\cong 0,5 \text{ mW}$
Raio do laser de prova na amostra	$(25,9 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ cm}$
Raio do laser de excitação na amostra	$(5,3 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ cm}$
Distância confocal do laser de prova	$2,58 \pm 0,02 \text{ cm}$
Distância confocal do laser de excitação	$1,73 \pm 0,02 \text{ cm}$
m	$23,67 \pm 0,20$
V	$3,45 \pm 0,20$
Comprimento de onda do laser de excitação	514,5 nm
Comprimento de onda do laser de prova	632,8 nm

III.3 - Técnicas complementares utilizadas

III.3.a – Espectrofotometria

As medidas de absorção óptica foram realizadas através de um espectrofotômetro modelo B380-184 MICRONAL. Para as medidas foi utilizada uma cubeta de quartzo com espessura de 2 mm.

A água mineral utilizada na preparação das amostras foi empregada como amostra referência.

As medidas de transmitância foram realizadas após a preparação da bebida de café, quando a temperatura da amostra atingia 23,5 °C.

III.3.b - Phmetria

Utilizamos um Microprocessador modelo OAKTON para as medidas de pH das diversas amostras de café puro e café com fubá. Este instrumento foi calibrado com

uma solução tampão Merck, que deve indicar para a temperatura de 23,5°C um pH de 7,01.

Capítulo IV

Resultados e discussão

IV.1 - Determinação do espectro de absorbância óptica da bebida do café.

A figura 4.1 mostra a absorbância, ou seja, $\log(I/I_0)$ para seis amostras com diferentes concentrações da bebida do café. Em que I/I_0 é a transmitância da amostra utilizando-se a água mineral como amostra referência. Pode-se observar que nos comprimentos de onda maiores que 400 nm a absorção óptica é baixa, mesmo para altas concentrações. Assim, os experimentos de lente térmica, que exigem que as amostras sejam transparentes, puderam ser realizados. Conforme mencionado no capítulo 3, utilizamos 514,5 nm como comprimento de onda para o feixe de excitação e 632,8 nm

para o feixe de prova

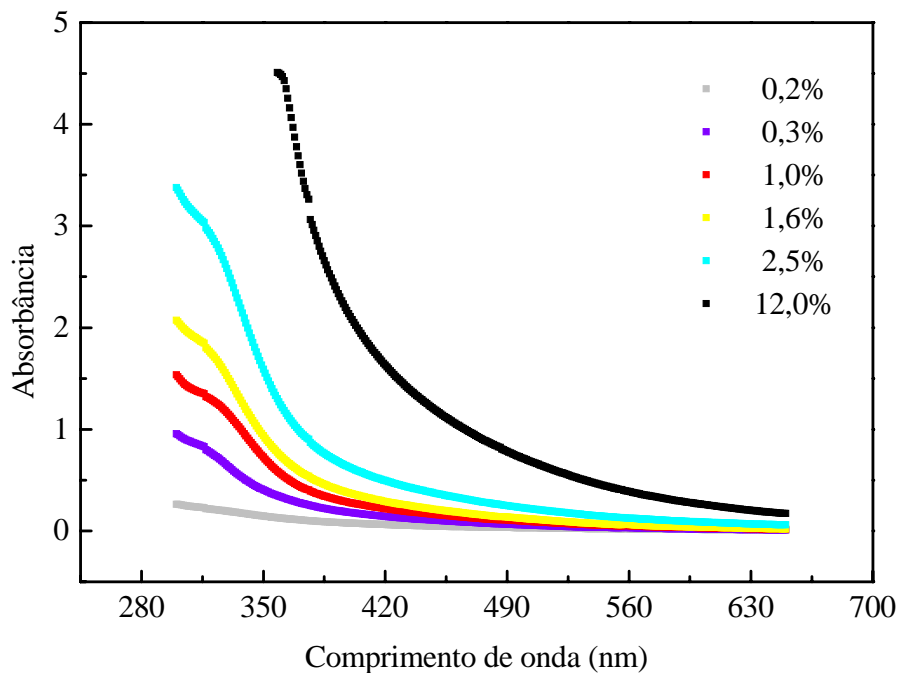


Fig. 4.1: Espectro de absorvância para seis concentrações diferentes de café puro.

IV.2 - Determinação do coeficiente de absorção óptica da bebida do café.

O valor do coeficiente de absorção óptica das amostras(A) foi determinado apenas em 514 nm, que é o comprimento de onda do laser de excitação utilizado. Para sua determinação medimos a absorvância(Abs_{ca}) ou densidade óptica da amostra de café em relação à água mineral utilizada. Este procedimento é comumente adotado para determinar-se a absorção óptica de corantes em líquidos. Assim, com a água mineral como referência ajusta-se o espectrofotômetro de modo a obter-se a mudança na transmitância(T) induzida pela adição do café. Desta forma, temos:

$$Abs_{ca} = -\log T \quad (4.1)$$

em que

$$Abs_{ca} = 2.303 A_{ac} / l$$

A_{ac} = coeficiente de absorção óptica do café;
 l = espessura da cubeta.

O coeficiente de absorção óptica total da bebida do café deve ser escrito como uma soma do coeficiente de absorção óptica do café, obtido a partir da medida de transmitância, mais o coeficiente de absorção óptica da água mineral, que definimos como A_{ag} . Ou seja:

$$A = A_{ac} + A_{ag} \quad (4.2)$$

em que:

A = coeficiente de absorção óptica total da bebida de café;
 A_{ag} = coeficiente de absorção óptica da água mineral utilizada.

Vale lembrar que o coeficiente de absorção óptica da água mineral não pode ser obtido através da medida de transmitância a partir da utilização do espectrofotômetro ou em arranjo equivalente de medida de transmissão. Seu valor é da ordem de 10^{-3} cm^{-1} , fora portanto do limite de detecção destas metodologias. Assim, para sua determinação utilizamos a espectroscopia de lente térmica, que sabemos apresentar sensibilidade suficiente para a determinação deste parâmetro em amostras altamente transparentes.

Os experimentos foram realizados com a utilização de uma cubeta 0,5 mm de espessura e com diversas potências para o laser de excitação, no intervalo entre 800 mW e 1.2 W. O valor do parâmetro θ normalizado pela potência encontrado foi: $\theta/P = 0,000060 \pm 0,000006$. A partir da equação 1.29 para este parâmetro, dos valores de dn/dT e do valor da condutividade térmica, k , da água obtidos da literatura (tabela 4.1) o coeficiente de absorção óptica da água mineral foi obtido como $A_{ag} = (0,00042 \pm 0,00005) \text{ cm}^{-1}$.

Tabela 4.1. Valores das constantes físicas da água pura [43-45].

Difusividade térmica (cm ² /s)	Condutividade térmica(mW/cmK)	Coefficiente de absorção(cm ⁻¹)	dn/dT (K ⁻¹)
14 x 10 ⁻⁴	6,09	0,000257 – 0,000290	-1,06 x 10 ⁻⁴

Trata-se de um resultado que ilustra a potencialidade da espectroscopia de lente térmica para a determinação dos valores de coeficientes de absorção óptica de amostras altamente transparentes que não podem ser obtidos através da espectroscopia convencional.

Assim, com o valor de A_{ag} e com os valores dos coeficientes de absorção óptica das amostras de café obtidos a partir do espectrofotômetro, os coeficientes de absorção óptica total das amostras podem ser obtidos através da equação 4.2.

A figura 4.2 mostra os resultados obtidos para este parâmetro em função da concentração de café. A curva representa a média dos dados obtidos para todas as sequências de amostras preparadas. Observa-se que para baixas concentrações, como mostra o detalhe desta figura, o aumento deste parâmetro é linear. No entanto, acima de 1,8 % a referida linearidade não ocorre. Esta dependência dos valores com a concentração foi semelhante para todas as séries de amostras estudadas, indicando que o processo de preparação das mesmas foi reprodutível. O ajuste teórico foi realizado através da função $y = P_1 + P_2 \cdot (1 - \exp(-x/P_3))$, em que o parâmetro P_1 foi mantido constante enquanto P_2 e P_3 foram ajustados. O ajuste linear foi realizado para o intervalo entre 0,04 % até a concentração de 1.8%.

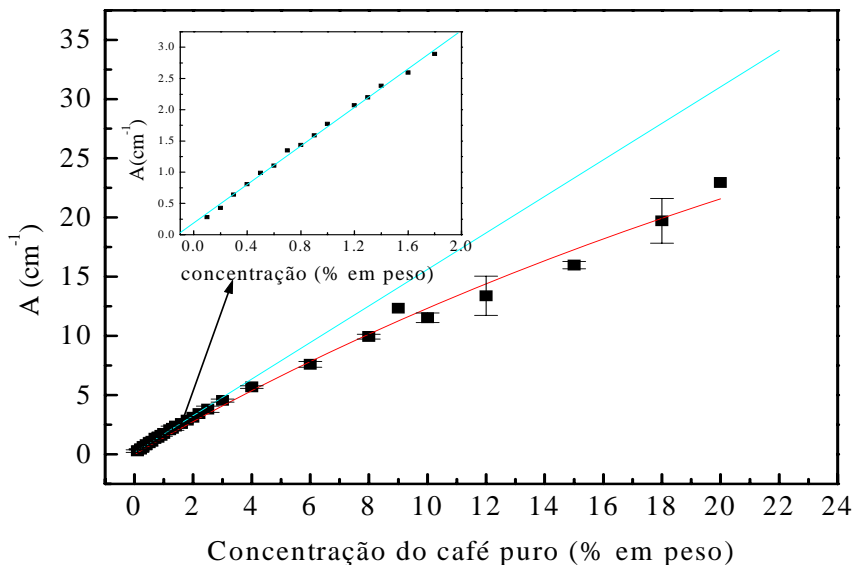


Fig. 4.2: Coeficiente de absorção óptica em função da concentração do café puro

Conforme mencionado no capítulo 3, o volume de bebida obtido diminui à medida em que a concentração do café vai sendo aumentada (fig. 4.3). A fim de verificar a influência deste efeito no coeficiente de absorção óptica, mostramos na fig. 4.4 o produto destas duas grandezas em função da concentração de café. Observa-se que mesmo assim, a não linearidade do coeficiente de absorção óptica em função da concentração permanece. Estes resultados indicam que esta não linearidade no parâmetro A deve estar relacionada com o procedimento adotado para a preparação das amostras e revela a dificuldade que ocorre ao se tentar controlar o processo de percolação da água no pó de café.

Uma vez que não recuperamos a linearidade do coeficiente de absorção óptica para diferentes concentrações ao multiplicarmos seu valor pelo volume de bebida obtido, optamos por não adotar este procedimento neste estudo. Assim, para o cálculo de dn/dT utilizou-se o valor de A conforme o obtido a partir da equação 4.2.

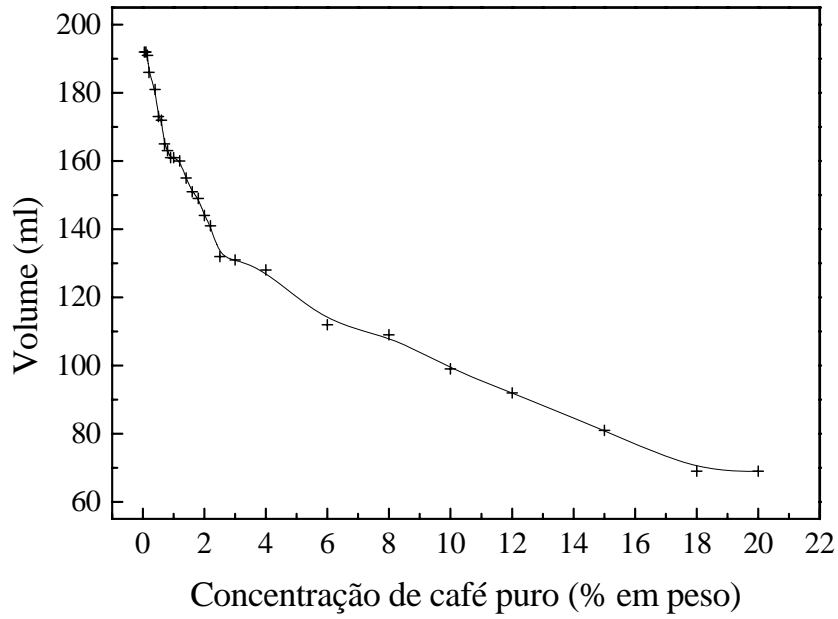


Fig. 4.3: *Volume de café em função da concentração(série L) .A curva contínua é apenas um guia visual.*

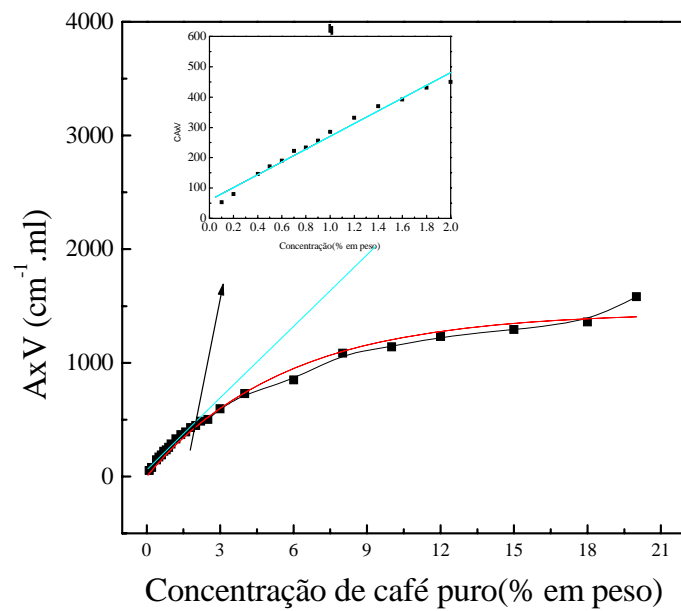


Fig. 4.4: *Coefficiente de absorção óptica do café puro x volume em função da concentração*

IV.3. - Medidas de Lente Térmica na bebida de café puro

A figura 4.5 representa o transiente do sinal de LT para a amostra com 1,2 % de café puro. O ajuste teórico foi feito com a equação 1.28 demonstrada no capítulo 1. Os valores de θ e t_c obtidos foram respectivamente: $0,2154 \pm 0,0007$ e $(4,08 \pm 0,06)$ ms.

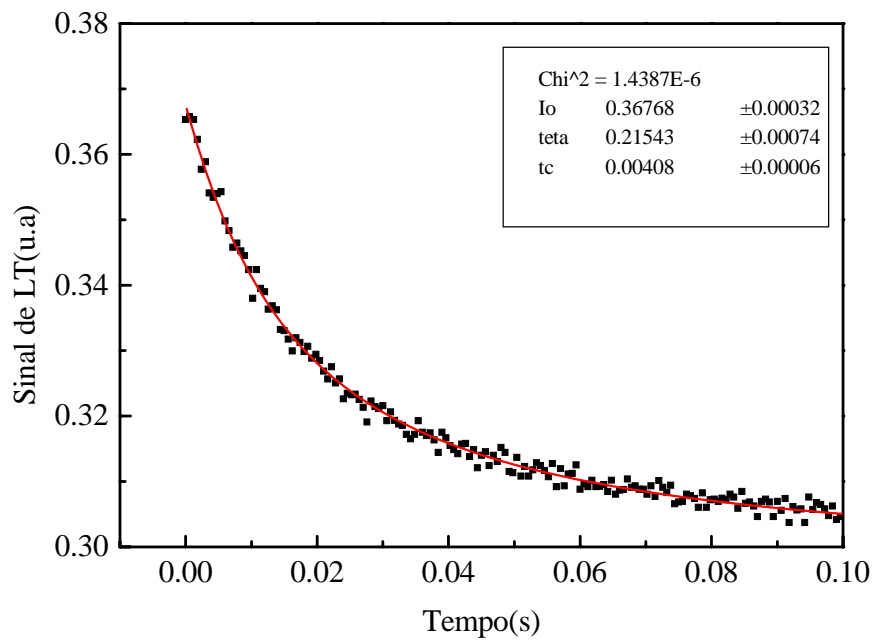


Fig.4.5 - Transiente do sinal de LT para a amostra com 1,2% de café puro.

A partir do valor de t_c , a difusividade térmica desta amostra foi então obtida através da equação: $D = \omega_e^2 / 4t_c$, em que o raio da cintura do laser de excitação utilizado foi $(0,0053 \pm 0,0001)$ cm. Assim, o valor encontrado foi $D = (1,74 \pm 0,02) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Repetindo-se o mesmo procedimento para todas as amostras estudadas obtivemos a dependência do valor da difusividade térmica em função da concentração de café. Estes resultados estão mostrados na figura 4.6. Dentro da margem de erro de aproximadamente 7 %, que obtivemos para o dados da difusividade térmica, vê-se que este parâmetro pode ser considerado como constante para o intervalo de concentração do café estudado. Através do ajuste linear, encontramos o valor médio para este parâmetro que foi $D = (1,4 \pm 0,01) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. Este valor é aproximadamente igual ao

da água pura, indicando que a difusividade térmica da bebida do café não é significativamente alterada quando a concentração da amostra é aumentada. Entre as fontes de erro na determinação da difusividade térmica podemos citar a imprecisão que ocorre na medida do diâmetro do laser de excitação e ainda o ruído no sinal provocado pelo movimento das partículas durante o processo de aquecimento induzido pelo laser. No primeiro caso, através da equação 1.8, vê-se que para o cálculo da difusividade térmica através de t_c a dependência com o diâmetro do feixe é quadrática, o que implica em um erro experimental da ordem de 7%, inviabilizando uma possível detecção de mudança deste parâmetro à medida em que a concentração do café foi sendo aumentada.

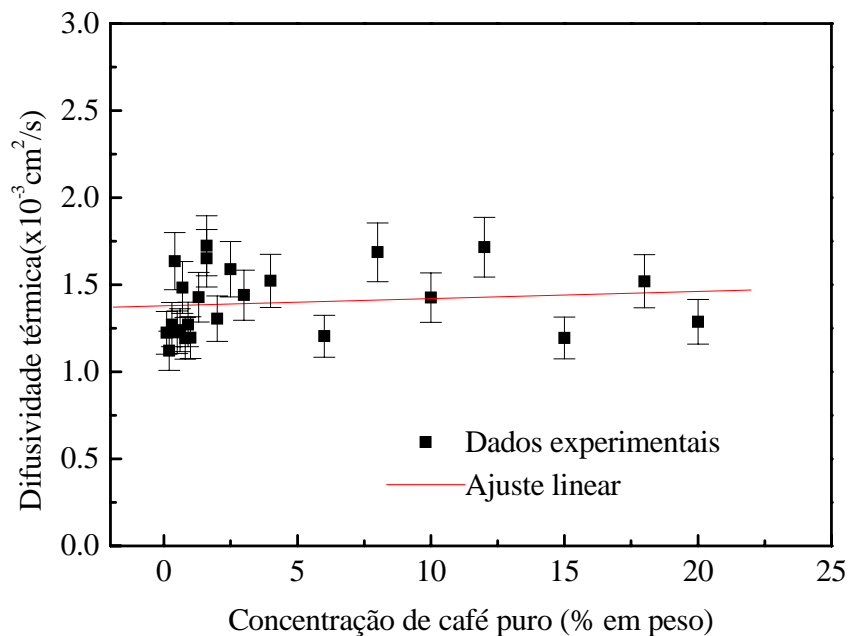


Fig.4.6 - Difusividade térmica para as amostras de café puro(série I).

O parâmetro θ que também é obtido a partir do ajuste teórico com a equação para $I(t)$ está diretamente relacionado com o dn/dT da amostra, equação 1.29. Este parâmetro pode ser determinado a partir da medida de lente térmica tanto no modo transiente quanto no estado estacionário. Nas medidas a partir do estado estacionário a equação para $I(t)$, conforme mostrado no capítulo 3, fica reduzida da seguinte forma:

$$\theta = - \left(\left(\frac{I(\infty)}{I(0)} \right)^{1/2} - 1 \right) \frac{2}{\arctan \left[\frac{2mv}{1 + 2m + v^2} \right]} \quad (4.3)$$

Nesta condição os experimentos podem ser realizados com maior rapidez, uma vez que não é necessária a obtenção do transiente da lente térmica, mas apenas determinar o valor inicial do sinal antes da formação da lente térmica e o valor final quando a mesma já atingiu o estado estacionário. Assim, pode-se obter uma melhor estatística para os resultados porque podem ser realizadas um maior número de medidas, inclusive para diferentes potências do laser de excitação. Como um exemplo deste procedimento, a figura 4.7 mostra os valores de θ em função da potência do laser de excitação, obtido para a amostra com 1,2 % de café. A dependência deste parâmetro com a potência é linear. Assim, todos os dados referentes aos valores de θ serão normalizados pela potência.

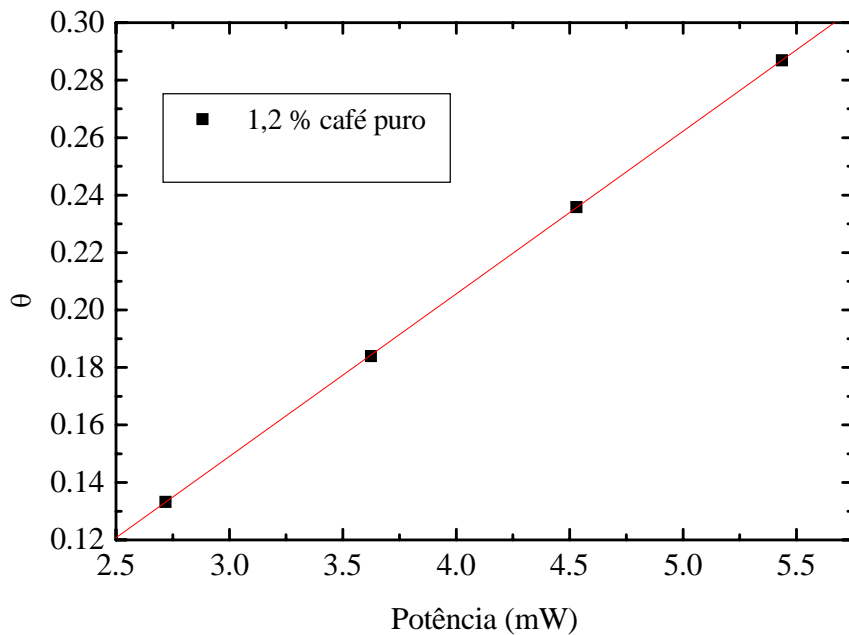


Fig. 4.7 – Valores do parâmetro θ em função da potência do laser de excitação.

Os resultados de θ normalizado pela potência para todas as amostras estão mostrados nas figuras 4.8 e 4.9. Não observamos diferença significativa entre os dois

procedimentos de medida. Uma vez que os experimentos a partir do método no estado estacionário contém um maior número de medidas, e portanto uma melhor estatística, optamos por apresentar somente os valores deste parâmetro determinados a partir da medida no estado estacionário. As barras de erro apresentadas nestes gráficos foram obtidas a partir do cálculo estatístico com os cinco valores do parâmetro θ obtidos para cada amostra.

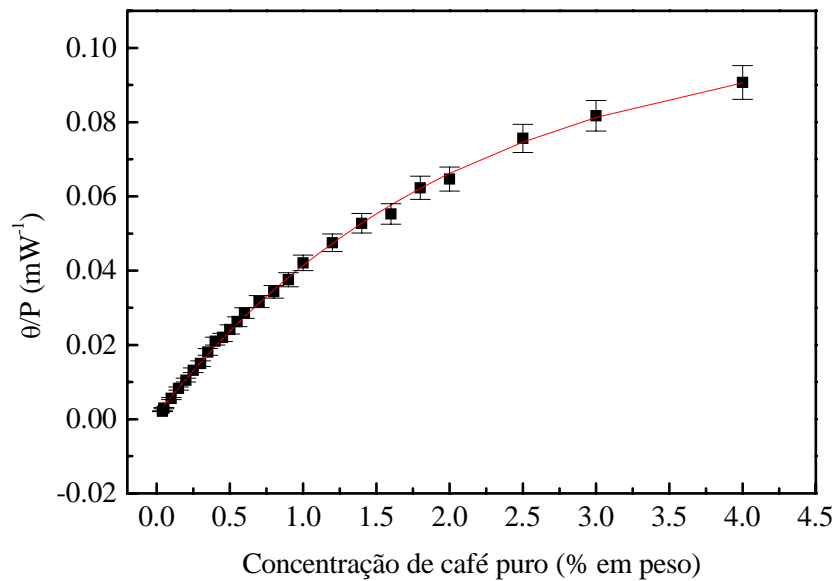


Fig 4.8: Valores de θ/P para o café puro obtidos através do experimento no modo transiente (série N).

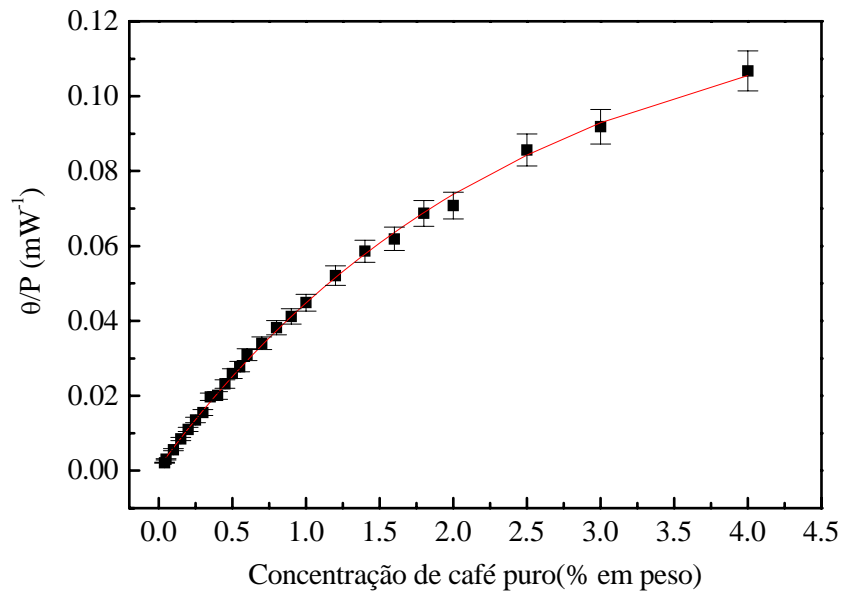


Fig.4.9 valores de θ / P para o café puro obtidos através do experimento no modo estacionário (série N).

IV.4 - Determinação de dn/dT para a bebida do café puro

Uma vez obtidos os valores do parâmetro θ normalizado pela potência do laser de excitação para o café puro, através da equação 1.29, isto é: $dn/dT = -(\theta k \lambda_p)/(P_e A_e l)$ observa-se que utilizando-se os valores do coeficiente de absorção óptica e ainda da condutividade térmica da amostra, pode-se determinar o valor de dn/dT para todas as amostras estudadas. Lembrando que λ_p é o comprimento de onda do laser de prova (632,8nm) e l é a espessura da cubeta, que é de 2mm. A condutividade térmica(k) foi determinada através da relação:

$$k = D\rho c \quad (4.4)$$

em que ρ e c são a densidade e o calor específico respectivamente. Para estes dois parâmetros utilizamos os valores conhecidos para a água pura, ou seja, $\rho = 1\text{g/cm}^3$ e $c = 1 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$. Para a difusividade térmica o valor encontrado em nossas medidas, que é semelhante ao da água pura, foi $D = 14 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$. Assim, a condutividade térmica

das amostras pode ser encontrada. O valor obtido foi $K = 58,5 \times 10^{-4} \text{ W/cm } ^\circ\text{C}$, que é o valor citado na literatura para a água pura [43-45] Para a obtenção dos valores do coeficiente de absorção óptica de todas as séries foi empregado o procedimento descrito na secção 4.2. Assim, podemos determinar o valor de dn/dT das amostras.

Nas figuras 4.10 e 4.11 estão mostrados os dados obtidos de dn/dT para duas séries de amostras de café puro, séries I e L. Na fig. 4.10 incluímos o valor de dn/dT da água pura obtido na ref. 43-45. Observa-se que os valores de dn/dT das amostras de café tornam-se menos negativos à medida em que a concentração do mesmo vai sendo aumentada. A curva contínua representa o ajuste teórico feito com uma função tipo sigmoidal. No caso da fig. 4.11 o ajuste foi realizado com uma função tipo “pulso invertido”. Discutiremos estes ajustes na secção 4.7. Para determinar as barras de erro destes valores do dn/dT em cada série de amostras medidas, seria necessário considerar os desvios das medidas do coeficiente de absorção óptica, da condutividade térmica e do parâmetro θ . Além disso, devido ao difícil controle do processo de percolação do café, a concentração de cada amostra especificada também deve contribuir significativamente para aumentar a barra de erro nos valores de dn/dT . Assim, optamos por não incluir barras de erros nos valores do dn/dT das séries individuais, mas sim apenas nos valores médios deste parâmetro obtidos a partir do cálculo estatístico com todas as séries estudadas.

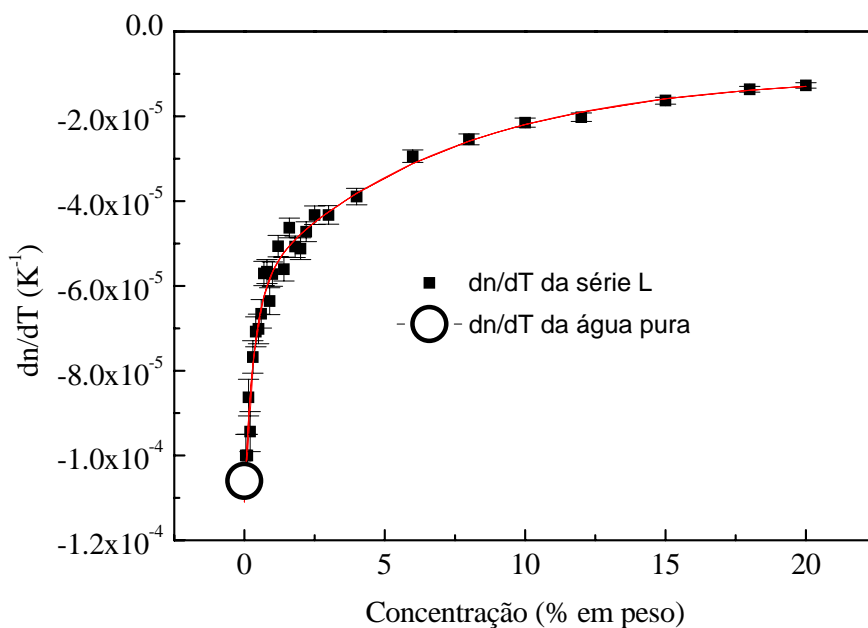


Fig.4.10: Valores de dn/dT em função da concentração de café puro(série L)

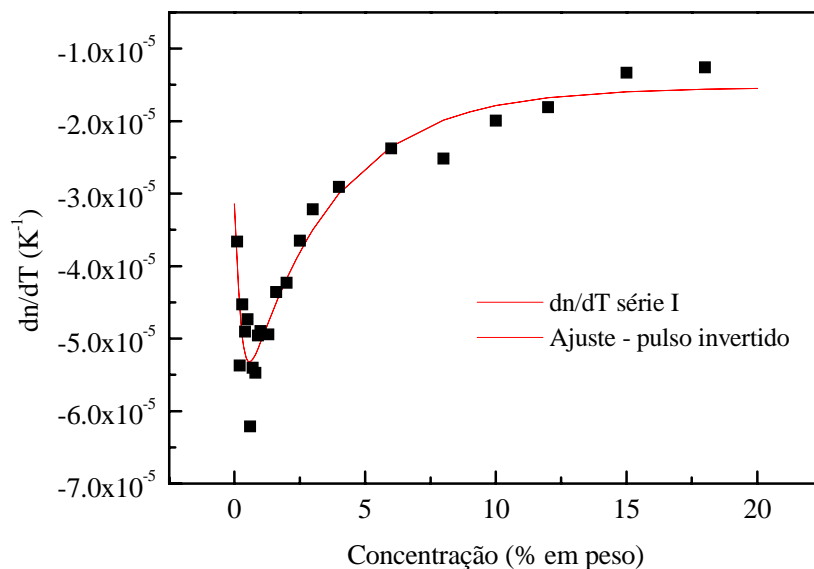


Fig.4.11 - Valores de dn/dT em função da concentração de café puro (série I).

Observa-se que para as duas séries de amostras os comportamentos dos valores de dn/dT são semelhantes apenas para concentrações acima de aproximadamente 0,6 % de café. Com o objetivo de obter-se uma melhor estatística para os dados experimentais, e portanto tentar elucidar o que provocou tal discrepância essas sequências de medidas foram realizadas mais oito vezes. Neste processo procurou-se observar a reprodutibilidade dos dados encontrados. Após realizados os experimentos para seis séries de medidas, observamos que a diferença de comportamento nos dados de dn/dT para a região de concentração entre 0,04 % e 0,6 % ainda persistia, enquanto que para as concentrações acima de 1% de café os resultados eram reprodutíveis. Nesta fase do trabalho já tínhamos evidência concreta de que os valores do pH das amostras com baixas concentrações de café eram extremamente sensíveis à variação de temperatura das mesmas. Suspeitamos então que flutuações na temperatura da sala poderiam estar influenciando os dados de lente térmica, ou seja, os valores de dn/dT .

Para sanar esta dúvida, fizemos novas medidas nas regiões de concentrações mais baixas, incluindo concentrações intermediárias, utilizando um controlador de temperatura com precisão de 0.01 °C. A figura 4.12 mostra os dados obtidos nesta nova condição experimental. Esta figura nos mostra que realmente existe uma diminuição significativa no valor de dn/dT para baixas concentrações, entre 0,04 % e aproximadamente 0,6 %. Assim, os resultados finalmente mostram que os valores deste

parâmetro apresentam duas tendências bem distintas quando a concentração de café é aumentada.

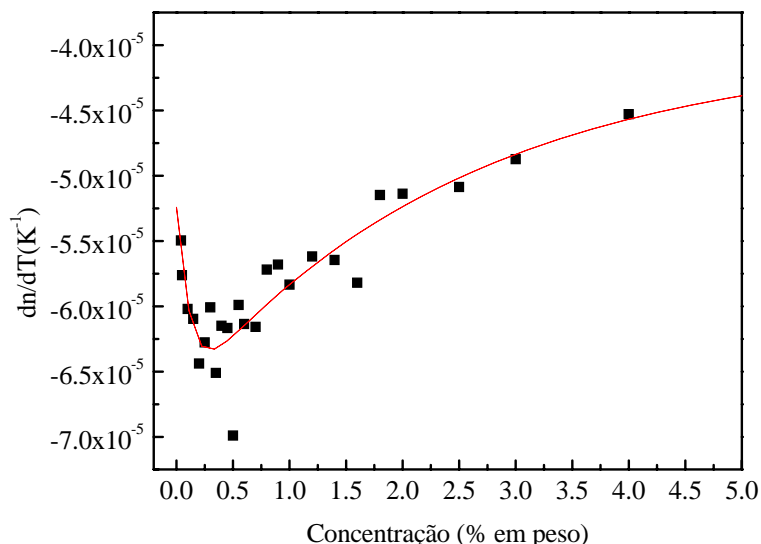


Fig.4.12: Valores de dn/dT para as amostras de café puro. Medidas realizadas utilizando-se o controlador de temperatura (sérieN).

Na figura 4.13 incluímos todos os dados obtidos, isto é, o valor médio das duas últimas sequências para a região de concentração até 0,6 % em que os experimentos foram realizados com o controlador de temperatura, e com todos os dados das sequências de medidas realizadas durante este trabalho para concentrações acima de 0,6%. Através desta figura, observa-se que inicialmente o valor de dn/dT diminui à medida em que a concentração de café foi sendo aumentada, até atingir um mínimo em torno de 0,6 %. Em seguida, para concentrações no intervalo entre 0,6 % até 20 % os valores de dn/dT apresentaram um comportamento inverso, aumentando com a taxa de variação semelhante a uma exponencial, sendo que a saturação desta variação ocorreu para as concentrações acima de 6 % de café. A barra de erro mostrada nesta figura foi obtida a partir da média estatística com todas as séries de medidas realizadas.

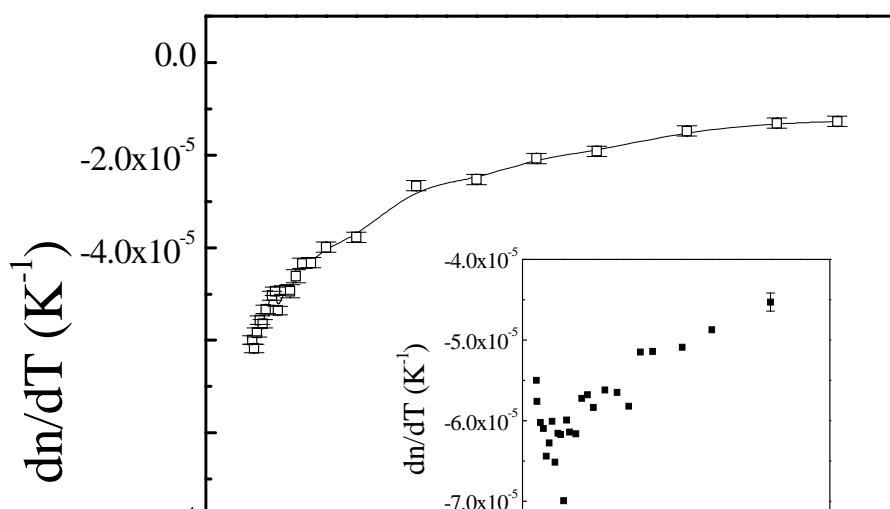


Fig. 4.13 - Valores médios de dn/dT para o café puro

Analisando os dados de dn/dT mostrados nas figuras anteriores, percebemos que eles são negativos. Isto mostra que a lente térmica é divergente, conforme mostra a equação 1.29.

Para explicar o comportamento da variação dos valores de dn/dT em função da concentração, utilizaremos a definição deste parâmetro.

A mudança no índice de refração de um material com a temperatura, ou seja, o parâmetro dn/dT , é resultante de dois processos [46]:

- 1 - o aumento do volume molar causa um decréscimo do índice de refração devido a um aumento no espaço inter-atômico das moléculas, ou, no caso de sólidos, da rede do material;
- 2 - de forma inversa, um aumento na polarização eletrônica, P , causa um aumento gradual no índice de refração, com a estrutura tendendo a um estado mais dissociado.

Esses dois fatores influenciam o índice de refração e são expressos pela relação de Lorentz-Lorenz, como:

$$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} = \frac{R}{V_e}, \text{ isolando } n \text{ teremos } n^2 = \frac{V_e + 2R}{V_e - R} \quad (4.5)$$

em que R é a refratividade específica, V_e o volume específico e n é o índice de refração do material.

Derivando esta equação em relação a n , temos:

$$2ndn = \frac{3VdR - 3RdV_e}{(V_e - R^2)} = \frac{3RV_e}{(V_e - R)^2} \left(\frac{dR}{R} - \frac{dV_e}{V_e} \right)$$

onde podemos escrever

$$\frac{3RV_e}{(V_e - R)^2} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{3} \quad (4.6)$$

Diferenciando esta equação em relação à temperatura T, é possível introduzir o coeficiente de temperatura da expansão volumétrica, como:

$$\beta = \frac{1}{V_e} \left(\frac{dV_e}{dT} \right) \quad (4.7)$$

e o coeficiente

$$\varphi = \left(\frac{dR}{R} \right) \frac{1}{dT} = \frac{1}{P} \left(\frac{dP}{dT} \right) \quad (4.8)$$

Em que $(1/R)(dR/dT)$ é o coeficiente de variação com a temperatura da refatividade, ou seja, o coeficiente de variação da polarizabilidade eletrônica denominado por φ . Desta forma temos:

$$\left(\frac{dn}{dT} \right) = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 1)}{6n} (\varphi - \beta) \quad (4.9)$$

em que:

φ = coeficiente de temperatura da polarizabilidade eletrônica

β = coeficiente de expansão térmica volumétrico.

A partir da equação 4.9 pode-se verificar que dn/dT pode apresentar duas situações bem distintas, ou seja:

se $\varphi > \beta \Rightarrow dn/dT > 0$, a lente térmica será convergente

se $\varphi < \beta \Rightarrow dn/dT < 0$, a lente térmica será divergente.

Para melhor entender estes dois parâmetros podemos fazer um paralelo com a explicação utilizada para a interpretação física dos valores de dn/dT em sólidos, conforme ilustra a figura 4.14 [47].

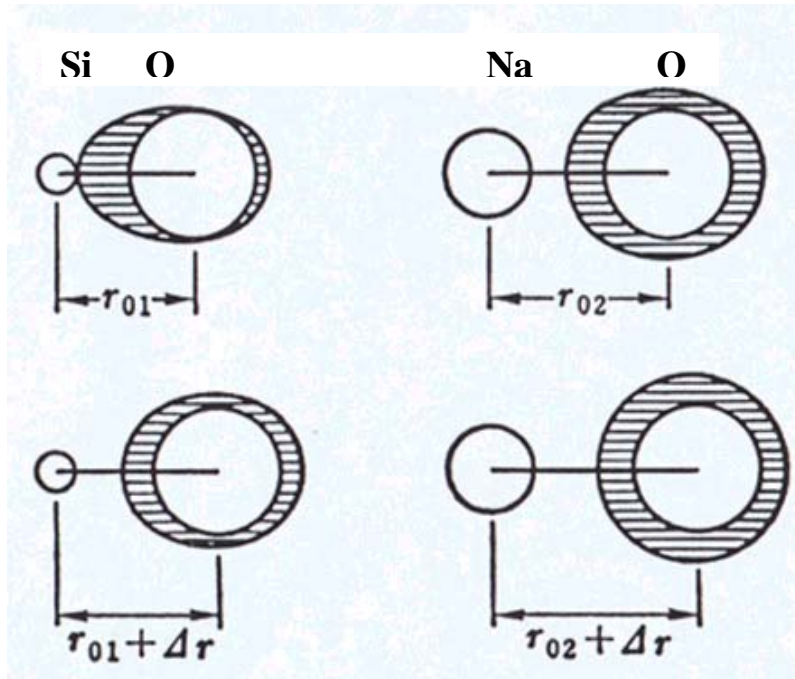


Fig. 4.14 Representação esquemática do comportamento da variação da polarizabilidade eletrônica causada pela mudança na distância inter-atômica provocada pelo aumento da temperatura. a) átomo Si com O; b) átomo Na com O

A ligação entre os átomos Si e O é intensa, implicando que ao se fornecer energia térmica para este sistema, ocorrerá uma distorção significativa da nuvem eletrônica do átomo O, que poderá até resultar em contração do material. Neste caso o coeficiente de temperatura da polarizabilidade eletrônica é alto, se comparado ao coeficiente de expansão térmica. Ao contrário, quando a ligação entre os átomos Na e O recebe energia térmica, o sistema expande-se facilmente e assim o coeficiente de expansão térmica será alto. Assim, a partir do valor de dn/dT do material, pode-se investigar o comportamento da micro-estrutura da amostra em termos dos coeficientes de expansão térmica e da polarizabilidade eletrônica.

A partir da equação 4.9, observa-se que o sinal do dn/dT de um determinado material depende da diferença entre os valores de φ e de β do referido material. Neste trabalho consideramos que o parâmetro β deve ser constante para todas as concentrações de amostras preparadas. Assim, o comportamento inicial dos valores de

dn/dT das amostras em função da concentração de café mostrados na Fig. 4.13, variando de $-0,5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ para a amostra com 0,04 % de café puro até aproximadamente $-0,7 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ para a amostra com concentração de 0,6 %, indica que o parâmetro φ diminui à medida que a concentração de café aumenta, fazendo com que dn/dT torne-se mais negativo. Uma possível explicação para este efeito é que, neste intervalo de baixa concentração de café deve ocorrer, durante o processo de percolação, a quebra das moléculas de água com o aparecimento de íons na solução. Como consequência a polarizabilidade eletrônica por cm^3 da amostra diminui fazendo com que o valor do coeficiente φ também decresça, conforme demonstra o comportamento de dn/dT nesta região de concentração. Esta interpretação esta de acordo com aquela obtida a partir dos dados de pH que serão mostrados na secção 4.6 Para concentrações acima de 0,6 % a tendência de mudança passa a ser invertida, ou seja, dn/dT cresce e portanto o parâmetro φ aumenta gradativamente à medida em que a concentração de café vai sendo aumentada. Nesta região observa-se um comportamento tipo exponencial crescente para dn/dT com saturação a partir de concentrações em torno de 6%. Este resultado indica que a lente térmica permitiu a obtenção de informações microscópicas da estrutura da amostra, uma vez que a grandeza φ é um parâmetro que depende das características da estrutura do material, fig. 4.14.

IV.5 - Medida de LT na bebida de café com 4% de fubá

Para as amostras de café adulterado com fubá adotamos o mesmo procedimento utilizado nas medidas do café puro. A figura 4.15 mostra os valores de dn/dT para estas amostras. Observa-se que o comportamento deste parâmetro em função da concentração é muito parecido com o observado para o café puro, mostrado na Fig. 4.13.

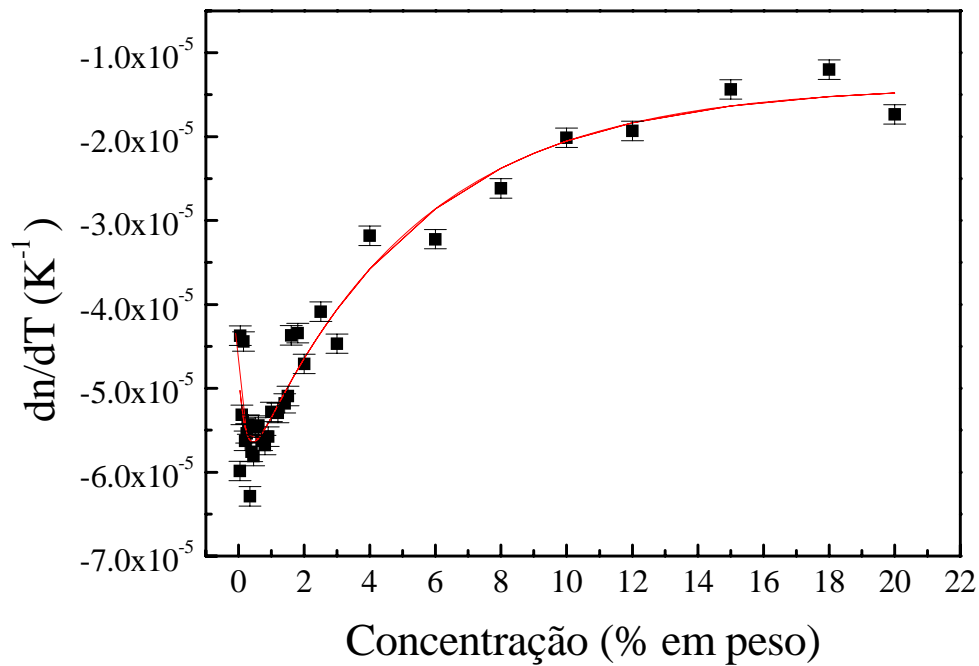


Fig. 4.15 - Valores médios de dn/dT para o café com fubá

IV.6 - Medidas do pH das amostras de café puro e café com fubá

Os resultados das medidas de pH das amostras estão mostrados nas Figs. 4.16 e 4.17. Estes resultados são uma média dos dados obtidos com todas as séries de amostras preparadas neste trabalho.

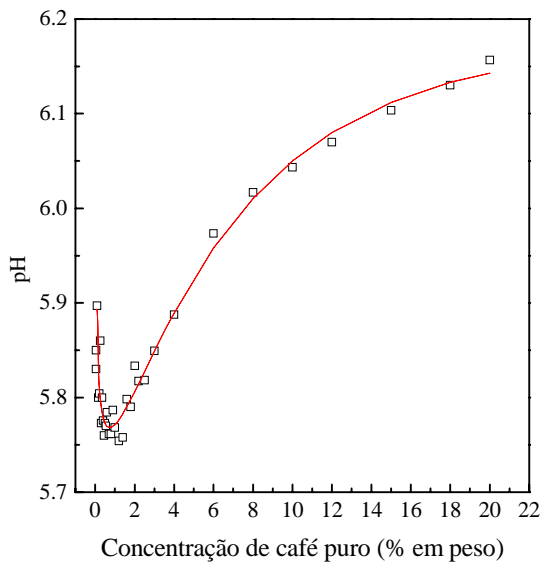


Fig. 4.16: *pH médio do café puro*

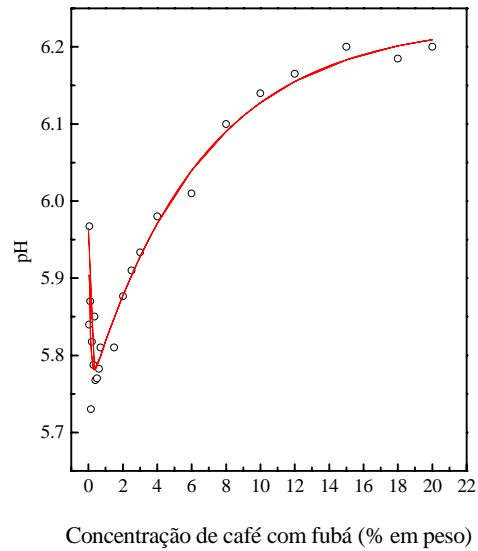


Fig. 4.17: *pH médio do café com fubá*

Ao contrário do ocorrido para as medidas de LT, os resultados de pH para todas as séries de amostras sempre mostraram um comportamento semelhante, mesmo para as regiões de baixa concentração de café. A figura mostra que para concentrações menores do que 0,6% pequenas alterações na concentração do café induzem significativas diminuições nos valores do pH. Ao contrário, para concentrações acima deste valor, o pH volta a crescer até atingir a região de saturação acima de 12 % de café. Aqui também o ajuste foi feito com uma equação que tem a forma de um pulso invertido.

O pH é um parâmetro que fornece as condições de acidez, neutralidade ou alcalinidade de um meio ou de uma solução [48]. Segundo a definição de Sorensen [48], o pH de uma solução pode ser descrito como:

$$pH = -\log [H^+]$$

$$pH_0 = -\log [H^+]_0 \tag{4.10}$$

em que o pH representa o potencial dos íons de hidrogênio de uma dada solução com determinada concentração, c , e pH_0 é o valor do pH para a concentração inicial. A concentração de H^+ , representada por $[H^+]$, pode ser escrita como:

$$[H^+] = [H^+]_0 + [\Delta H^+] \quad (4.11)$$

$[\Delta H^+]$ representa a diferença entre a concentração de H^+ na solução com concentração c e a solução inicial. Assim, a quantidade ΔH mede essencialmente a variação da concentração de H^+ relativa ao seu valor inicial.

Assim, podemos escrever:

$$\frac{1}{pHn} = \frac{pH_0}{pH} = \frac{\log[H^+]_0}{\log[H^+]} = \frac{\log[H^+]_0}{\log\left([H^+]_0 + [\Delta H^+]\right)}$$

Em que pH_n é o valor do pH normalizado com relação a solução inicial, ou seja,

$$\frac{1}{pHn} = \frac{\log[H^+]_0}{\log\left([H^+]_0 \cdot \left(1 + \frac{[\Delta H^+]}{[H^+]_0}\right)\right)} = \frac{\log[H^+]_0}{\log[H^+]_0 + \log\left(1 + \frac{[\Delta H^+]}{[H^+]_0}\right)}$$

Para pequenas variações da concentração de H^+ , usando $\log(1+x) \cong x$, podemos finalmente escrever o inverso do pH normalizado, $1/pHn$, como:

$$\frac{b_{Hn}}{I} = I + \frac{b_{H^0}}{I} \cdot \frac{[H^+]_0}{[\Delta H^+]} \quad (4.12)$$

Isto é, $(pHn)^{-1}$ mede essencialmente a variação da concentração de H^+ , relativa ao valor de sua concentração na solução inicial.

A forma da curva de $(pHn)^{-1}$ parece refletir um crescimento exponencial até um máximo, seguido de um decaimento também exponencial. Assim, propusemos descrevê-la por uma função, da seguinte forma:

$$f = P1 + P2 \cdot (1 - \exp(-x/P3)) + P4 \cdot \exp(-(x - P5)/P6) \quad (4.13)$$

O segundo termo reflete o crescimento exponencial inicial, enquanto que o último representa o decaimento exponencial, após passar por um máximo em $x=P5$.

A Fig. 4.18 mostra o ajuste dos dados de $(1/pHn) - 1 = \Delta H$ obtidos para as amostras de café puro e também com fubá. Na Tabela 4.2 estão resumidos os valores dos parâmetros ajustados.

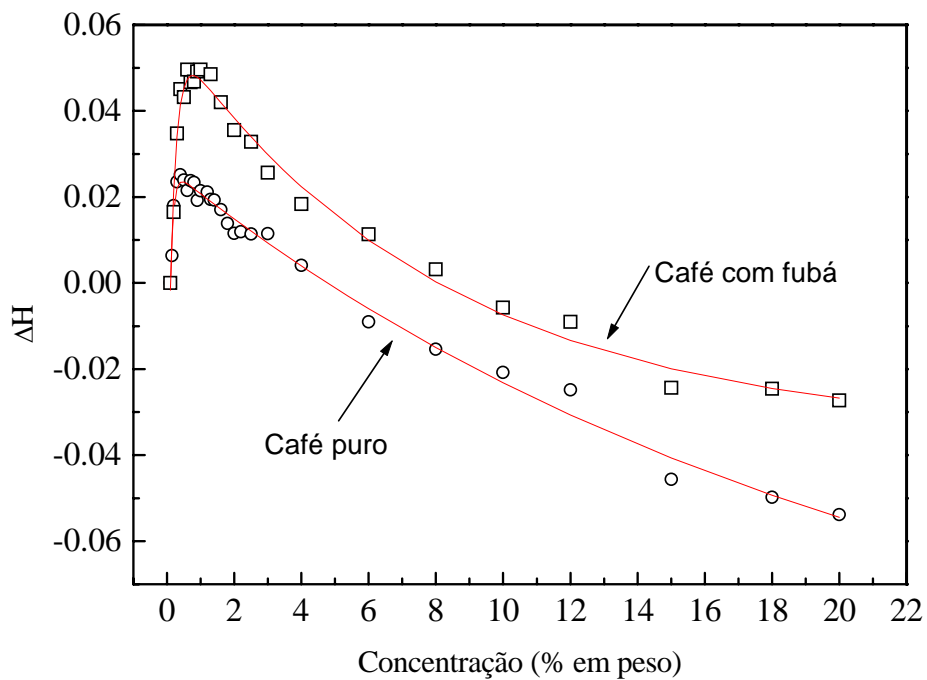


Fig. 4.18 Comportamento do ΔH do café puro e do café com fubá em função da concentração

Tabela 4.2 Valores dos parâmetros ajustados a partir da equação para $1/pHn$

Parâmetros	Café puro	Café com fubá
P1	-0,18973	-0,13323
P2	0,08328	0,09845
P3	0,09063	0,1961
P4	0,1284	0,07964
P5	0,8	1,3
P6	21,22703	8,15158

χ^2	$6,25 \times 10^{-6}$	$9,31 \times 10^{-6}$
$\langle Ph_0 \rangle$	$5,85 \pm 0,21$ (3.6%)	$5,88 \pm 0,18$ (3.1%)

Os resultados obtidos para o comportamento de ΔH e/ou pH para as concentrações mais baixas, entre 0,04 % e 0,6 %, indicam que o processo de preparação, ou seja, o processo de percolação, da bebida do café provoca quebra dos complexos da água, induzindo conseqüentemente um aumento no número de cargas livres na solução, ou seja a amostra fica mais ácida. No entanto, a partir desta concentração, o valor do pH volta a crescer com diminuição na taxa de variação de ΔH , indicando que este processo passou por uma pequena região de saturação, provavelmente devido à diminuição da quantidade dos referidos complexos disponíveis para a reação. Além disso é possível ainda que ocorra a formação de novos complexos nesta região de maior concentração de café, fazendo com que o valor do pH aumente até atingir uma nova região de saturação em torno de 12%.

IV.7 - Relação entre dn/dT e pH

Podemos observar, portanto, que os resultados de dn/dT obtidos através da espectroscopia de lente térmica apresentam um comportamento em função da concentração, semelhante aos resultados das medidas de pH, representados para maior clareza na Fig. 4.19. Isto indica que o efeito da concentração no café tem duas regiões bem determinadas. Na primeira ocorre um decréscimo destes parâmetros com alta taxa de variação até atingir uma região de saturação em torno de 0,6 %. Em seguida, ocorre uma inversão de comportamento destas grandezas que começam a aumentar seus valores. Ambas, para concentrações acima de 0,6 %, têm uma taxa de variação semelhante a uma exponencial crescente. Trata-se de um resultado surpreendente porque indica que os dois métodos estão sendo sensíveis às modificações estruturais ocorridas nas amostras devido ao processo de percolação do café.

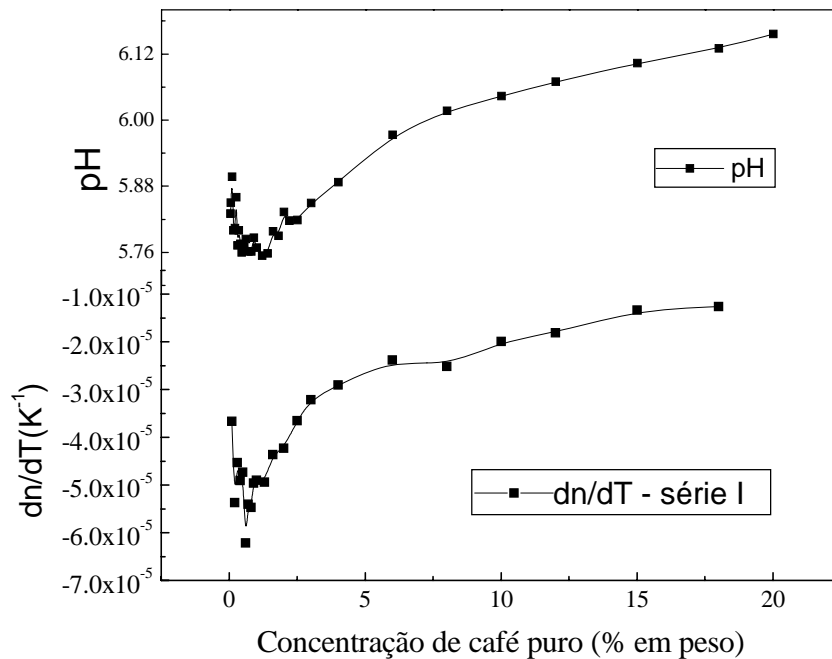


Fig.4.19 Valores de dn/dT e de pH em função da concentração de café puro.

Este comportamento comprova a interpretação dada para as mudanças de dn/dT que ocorreram nesta mesma região de concentração, apresentados anteriormente.

Isto pode ser entendido considerando-se o comportamento de dn/dT em termos do coeficiente de polarizabilidade eletrônica, φ , conforme discutido na seção 4.4. Ou seja, o aumento de ΔH para a região de baixa concentração, isto é, o aumento de cargas livres na solução, seria também refletido através da variação da polarizabilidade do meio, que diminui provavelmente devido ao decréscimo do número de moléculas ligadas do meio, com a consequente diminuição do parâmetro φ da amostra. Ao contrário, para concentrações de café acima de 0,6 % ΔH decresce enquanto os valores de φ diminuem. Ou seja, esta análise mostra que a interpretação dada tanto para dn/dT quanto para o pH em função da concentração de café são complementares.

IV.8 - Discriminação entre as amostras de café puro e com fubá.

Nesta seção pretende-se comparar os dados obtidos tanto através da espectroscopia de lente térmica quanto das medidas de pH para verificar se esses dois métodos podem ser empregados para discriminar as amostras de café puro daquelas de café com fubá.

Por não haver descrição teórica conhecida para descrever o comportamento de dn/dT em função da concentração, optamos por utilizar os dados deste parâmetro apenas para as concentrações acima de 0,6 % de café, região em que os resultados são menos dependentes das condições de temperatura da sala. Para descrever os dados em função da concentração fizemos um ajuste dos dados de dn/dT utilizando uma função exponencial crescente.

$$y = y_0 + Dy * \left(1 - \exp\left(-\frac{x}{T_1}\right) \right) \quad (4.14)$$

As Figuras 4.20 e 4.21 mostram os ajustes realizados. A tabela 4.3 apresenta os parâmetros obtidos. Observa-se que a taxa de variação de dn/dT , ou seja o parâmetro T_1 , para a amostra pura é $4,3 \pm 0,4$ enquanto que para a amostra com fubá esta taxa é de $5,0 \pm 0,7$, com uma diferença de aproximadamente 15 % entre eles. Isto indica que a ELT, através do dados de dn/dT , permitiu diferenciar as amostras de café puro das de café com fubá. Trata-se portanto de uma nova metodologia que tem potencial para ser empregada para a detecção de adulterantes em café.

Através da figuras 4.18 em que foram realizados os ajustes de ΔH em função da concentração de café, poder-se observar também que P5, que representa o decaimento exponencial de ΔH , é 1,3 para as amostras com fubá e 0,8 para o café puro. Isto indica que este método também permite a diferenciação entre as amostras puras e com adulterantes, no caso o fubá. Desta forma, vê-se que os dois métodos foram complementares.

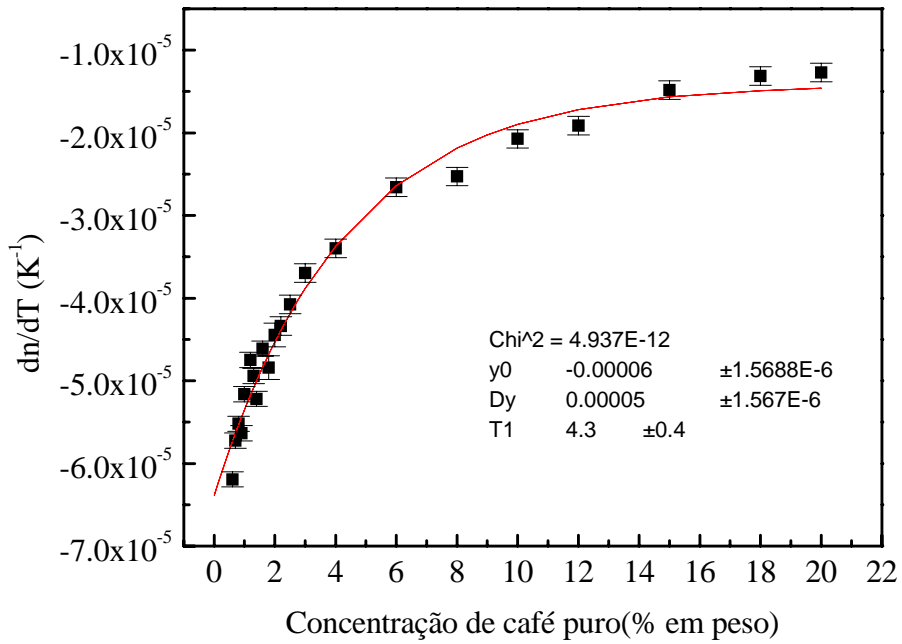


Fig. 4.20: dn/dT em função da concentração de café puro

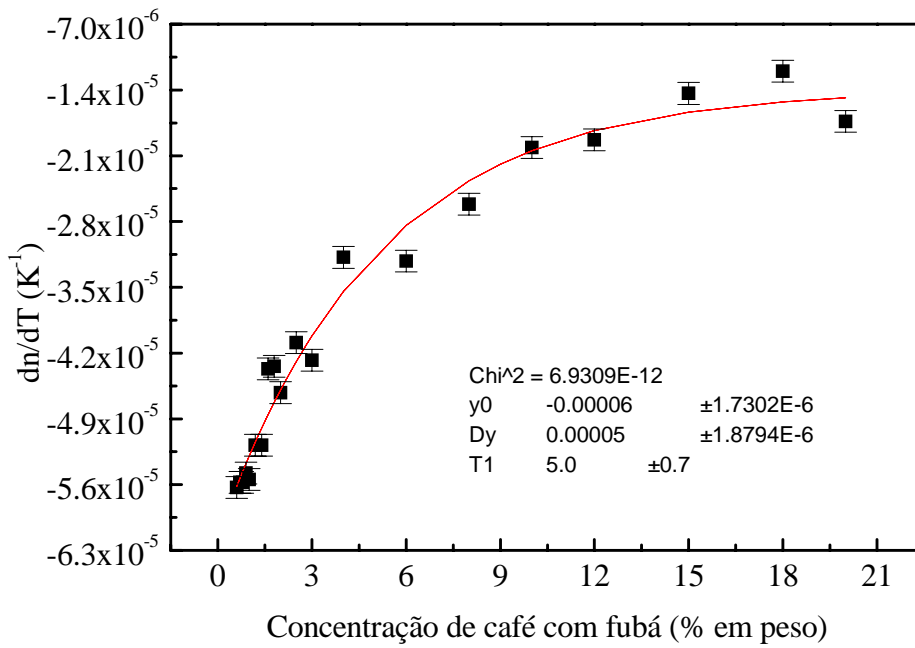


Fig. 4.21: dn/dT em função da concentração de café com fubá

Assim, os resultados deste trabalho em que a Espectroscopia de Lente Térmica combinada com medidas de pH foi pela primeira vez utilizada no estudo das propriedades físico-químicas da bebida do café, indicam a potencialidade deste método na detecção de adulterantes na bebida do café.

Tabela 4.3: Comparação dos parâmetros experimentais para as amostras de café puro e café com fubá ajustadas segundo a equação 4.14.

<i>Gráficos</i>	<i>Parâmetros</i>	<i>Café puro</i>	<i>Café com fubá</i>
dn/dT x concentração	Y ₀	0,00006±1,56E-6	0,00006±1,73E-6
	Dy	0,00005±1,56E-6	0,00005±1,87E-6
	T ₁	4,3±0,4	5,0±0,7

Capítulo V

Conclusão

Os resultados deste trabalho mostraram pela primeira vez que a espectroscopia de lente térmica pode ser empregada para a determinação quantitativa das propriedades ópticas e térmicas da bebida de café. O parâmetro dn/dT em função da concentração de café apresentou um comportamento descrito por uma curva semelhante a um pulso invertido com seu mínimo ocorrendo para as concentrações em torno de 0,6 % de café. A partir deste resultado foi possível observar que durante o processo de preparação da bebida de café as amostras com baixas concentrações de substâncias entre 0,04 % até 0,6 %, apresentam uma diminuição do valor do coeficiente de temperatura da polarizabilidade eletrônica (ϕ), indicando uma possível quebra dos agregados moleculares da água durante o processo de percolação da mesma através do pó do café. Ao contrário, para concentrações entre 0,6 % até 20 % os valores de dn/dT apresentaram uma taxa de variação semelhante a uma sigmoideal, indicando que o valor do parâmetro ϕ aumentou neste intervalo de concentração. A saturação da variação de dn/dT ocorreu para concentrações acima de 6 %.

Nas medidas de pH, observou-se também que a forma da curva de pH em função da concentração de café apresentou um comportamento parecido com um pulso invertido com o mínimo valor deste parâmetro em torno de 0,6 % em peso de café. Isto mostra que para a região de baixa concentração de café, a amostra apresentou uma maior quantidade de cargas livres na bebida, provavelmente devido à quebra dos agregados moleculares de água durante a preparação da bebida, semelhante ao observado para os resultados de dn/dT , mencionados anteriormente.

Assim, tanto os resultados obtidos para dn/dT como os de pH são concordantes no que se refere ao aumento de cargas livres na bebida para as concentrações no intervalo entre 0,04 % até 0,6 % e ao contrário, uma diminuição destas cargas livres à medida que a concentração de café foi sendo aumentada a partir de 0,6 %.

Além disso, através do ajuste dos resultados de dn/dT em função da concentração de café com uma função exponencial crescente, observou-se que a taxa de variação do valor deste parâmetro é diferente quando compara-se as amostras de café

puro com as de café com fubá. Para os resultados obtidos a partir das medidas de pH também foi observado que a taxa de variação do valor deste parâmetro em função da concentração de café foi diferente para as bebidas de café puro, quando comparadas às de café com fubá.

Portanto, os resultados obtidos para o pH são concordantes com os valores de dn/dT determinados a partir da ELT tanto no que se refere à diferenciação entre as amostras da bebida de café puro das com fubá, quanto ao comportamento do número de cargas livres da solução.

Uma vez que esta é a primeira vez que ELT é empregada para o estudo da bebida do café, os resultados deste trabalho mostraram que a ELT é uma técnica que pode ser empregada para estudos quantitativos das propriedades ópticas e térmicas do café, sendo portanto um novo método de investigação para este material, que é um dos principais produtos de nossa economia. A utilização rotineira deste método para a identificação de adulterantes evitaria práticas trabalhosas tais como: Coleta de partículas de adulterantes uma a uma, obtenção de extratos aquosos e sua subsequente desidratação, utilização e recuperação de solventes. Afora este objetivo específicos, os resultados, indicam ainda que a referida técnica pode ser igualmente aplicada a outros tipos de alimentos processados, tais como, farináceos, óleos comestíveis, dentre outros.

Perspectivas de estudos futuros

A partir dos resultados deste trabalho destacamos as possíveis aplicações futuras para a Espectroscopia de Lente Térmica nesta linha de pesquisa:

- Estudar a bebida do café em função da temperatura;
- Variar as quantidades e os tipos de adulterantes, a fim de verificar o limite mínimo em que esta técnica pode ser empregada para identificar as amostras adulteradas;
- Investigar o comportamento de dn/dT e do pH em função do envelhecimento das amostras de café puro e café adulterado.
- Repetir os estudos acima adicionando-se nas amostras agentes acidulantes e/ou oxidantes na solução.

Referências bibliográficas

1. Vinha,C.A, "Aplicações da Espectroscopia fotoacústica e ressonância paramagnética eletrônica a materiais biológicos", tese de Doutorado apresentada ao IFGW-Unicamp 1988
2. Baesso,M.L., Silva,E.C., Vargas,H., Cortez,J.G., Pelzl,J., Use of electron spin resonance for the determination of staling of roast coffee in polyethylene bag packs. *Z.Lebensm Unters Forsch* (1990) 191:24-27
3. Streuli,H. Der Heutige Stand der Kaffeechemie. ASSIC, 6e.Colloque, Bogota, 61, 1973.
4. Kumazawa K, Masuda,H., Nishimura, Hiraishi,S., Change in flavor of coffee drink during heating – *Journal of the Japanese society for food science and technology-Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*. 45: (2) 108-113 1998.
5. Chandrasekar,V., Viswanathan,R., Physical and thermal properties of coffee. *Journal of agricultural engineering research*. 73: (3) 227-234 1999.
6. White Dr., Monitoring the quality and authenticity of coffee. Abstracts of papers of the american chemical society. 212: 31-AGFD,part 1 AUG 215 1996.
7. Pizzirani,S., Romani,S., Anese,M., Barbanti,D., Study of the chemical and physico-chemical characteristics of roasted coffee and coffee brew – *Industrie alimentari* 35: (349) 658-663 1996.
8. Nogueira,W.A, Nogueira,F.N., Devens,D.C., Temperature and pH control in composting of coffee and agricultural wastes – *Water science and tecnologia*. 40: (1) 113-119 1999.
9. Pittet,A, Tornare,D., Huggett,A,Viani,R. –Liquid chromatographic determination of ochratoxin A in pure and adulterated soluble coffee using na immunoaffinity column cleanup procedure. – *Journal of agricultural and food chemistry*. 44: (11) 3564-3569 1996.
10. Pittia,P., DallaRosa,M., Pinnavaia,G., Massini,R., - Modification of some physical properties of coffee during roasting. –*Industrie Alimentari-* 35: (351) 945-950 1996.

11. Zimering,B.L., Boccara,A.C., - Optimisation of parameters for photothermal/mirage sensor desing in view of in situ environmental and industrial agricultural applications – Instrumentation science & technology. 26: (2-3) 261-279 1998.
12. Leite,I.P., Vilela, E.R., DeCarvalho, V.D., - Effect of storage in the chemical and physical composition of coffee grain in different processings. – Pesquisa Agropecuaria Brasileira – 31: (3) 159-163 1996.
13. deMaria,C.A.B., Trugo,L.C., Cora,G., Application of HPSE chromatography with a refractive index detector to green coffee analysis – Quimica Nova – 19: (4) 350-352 1996.
14. Boekema,P.J., Samsom,M., van Berge Henegouwen GP, Smout,A.J., Scand J. Gastroenterol Suppl 230:35-9(1999)
15. Bialkowski,S.E., “Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis”, John Wiley & Sons, INC. 1996.
16. Vargas,H., Miranda,L.C.M., “Photoacoustic and Related Photothermal Techniques”– Phys Reports. 161 n.2 1988
17. Baesso,M.L., Bento,A.C., Andrade,A.A., Catunda,T., Sampaio,J.A., Gama,S., Journal of Non-Crystalline solids .219 165-169(1997)
18. Baesso,M.L.,Shen,J., Snook,R.D., J. Appl. Phys. 75 8(1994).
19. Sampaio,J.A., “Investigação de vidros aluminato de cálcio dopados com íons terras-raras”, tese de mestrado apresentada ao IFGW – Unicamp,1997.
20. Shen, J. “Theoretical Modelling of Photothermal Lens Spectrometry and Its Experimental Applications”, tese de doutoramento apresentada a Universidade de Manchester – Inglaterra,1993.
21. Pereira,J.R.D.,”Espectroscopia de Lente Térmica aplicada ao estudo de Cristais Líquidos” ,tese de mestrado apresentada ao IFGW-Unicamp 1997.
22. Lima,S.M.,”Aplicações da técnica de Lente Térmica em materiais ópticos”, tese de mestrado apresentada ao IF-USP 1999
23. Duarte,A.R.,”Determinação das propriedades ópticas e térmicas de vidros Aluminato de Cálcio dopados com Nd₂O₃ através da Espectroscopia de Lente Térmica”, tese de mestrado apresentada ao dfi-UEM 1999.

24. Lima,S.M., Catunda,R. Lebullenger, Hernandez,A.C., Baesso,M.L., Bento,A.C., Miranda,L.C.M., Physical Review B. 60 22(1999).
25. Baesso,M.L., Bento,A.C., Duarte,A.R., Neto,A.M., Miranda,C.M., Sampaio,J.A., Catunda,T., Gama,S., Gandra,F.C.G., J.Appl.Phys.85 8112(1999).
26. Gordon,J.P., Leite,R.C.C., Moore,R.S., Porto,S.P.S., Whinnery,J.R.J. Appl. Phys.36 3 (1965).
27. Olenka,Laudilene “Caracterização do Polietileno Tereftalato tingido usando a Espectroscopia Fotoacústica: Monitoramento do Processo e propriedades térmicas” - Tese de mestrado apresentada ao departamento de Física da UEM(1999).
28. Mura,J., “Utilização da técnica Piezo-Piroelétrica para caracterização fototérmica de polímeros em função da temperatura”. Tese de Mestrado apresentada ao departamento de Física da UEM(2000).
29. Pereira,J.R., “Detecção Fotopirelétrica de materiais líquidos e pastosos”Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Física Gleb Wathagin –UNICAMP (1999).
30. Gordon,J.P., Leite,R.C.C., Moore,R.S., Porto,S.P.S., and Whinnery,J.R. Bull.Am. Phys. Soc. 9 501(1964
31. Gordon,J.P., Leite,R.C.C., Moore,R.S., Porto,S.P.S., and Whinnery,J.R.J. Appl. Phys. 36 3(1965).
32. Dabby,F.W., Gutafson,T.K., Whinnery,J.R., Kohanzadeh,Y., Kelley,L.P., Appl. Phys. Lett. 16 362(1970);. Hu,C., Whinnery,J.R., Appl. Opt. 12 72(1973).
33. Whinnery,John R., Laser Measurement of optical absorption in Liquids. Vol 7 225-231(1974)
34. Shen,J., Lowe,R.D., Snook,R.D., Chem. Phys. 165 385 (1992).
35. Stone,J. Journal of the optical Society of América. 62 327-333(1972).
36. Rohling,J.H., “Aplicação da espectroscopia de lente térmica no estudo de polímeros em função da temperatura – Monografia apresentada ao departamento de física da UEM(2000).
37. [http://143.108.25.200/\(the Web of Science\)](http://143.108.25.200/(the Web of Science))
38. Sheldon,S.J., Knight,L.V., Thorne,J.M., Appl. Opt. 21 1663(1982).
39. Fischer M., Georges J., Analytica Chimica ACTA.22 117-130(1996)

40. Seidman, Payne A., Journal of Chemical education.75:(7)897-900(1988) .
41. Weast, R.C., Handbook of Chemistry and Physics. 1st Student Edition. 1916-(1988).
42. Bass,M., Handbook of Optics – Sponsored by the Optical Society of America..1 2nd ed.
43. L.Prod’homme, Physics and Chemistry of Glasses. 1 4 (1960).
44. Izumitani,T., Toratani,H., J. Non-Cryst. Solids 40 611 (1980).
45. Willard,H.H, Merritt, L.L.Jr, Dean,J.A., Instrumental Methods of Analysis-Fifth Edition
46. <http://www.cafefarao.com.br/mitos.htm> p1.
47. <http://www.cafefarao.com.br/brasil.htm> p1.
48. <http://www.inmetro.gov.br/cafes.htm> p1-5.