



Universidade Estadual de Maringá

Pós-graduação em Física

Francielle Sato

**ESTUDO DA BEBIDA DO CAFÉ UTILIZANDO A
ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA E A
INTERFEROMETRIA ÓPTICA**

Orientador: Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso

Maringá-Pr, Junho de 2005

Dê um peixe a um homem faminto e você o alimentará por um dia. Ensine-o a pescar, e você o estará alimentando pelo resto da vida.
(Provérbio chinês)

*Dedico este trabalho à guerreira Edinéia Morato
(Dino) “in memoriam”, por 40 anos de luta e
valiosas lições de vida.*

Agradecimentos

Agradeço a Deus, por abrir meus caminhos para mais uma conquista;

À minha família, ao meu pai Jorge, minha mãe Shirley que sempre me incentivaram em todos meus passos curtos e me estenderam a mão em passos longos e a minha irmã Joyce por momentos de humor inesquecíveis;

Ao Yudi por conseguir, ainda, ser meu namorado durante esses anos de stress contínuo e por estar sempre cuidando de mim;

Aos meus amigos de ócio produtivo, Mano, Ivan. e Andressa, por nossas frutíferas conversas e por me adotarem em todos os momentos como irmã caçula;

Aos meus amigos Gisele, Kelly, Josiane, Ricardo Jaguará, Iris Maeda e Sabrina pela amizade sincera;

As meninas do meu coração Erica Umeda, Lie Shimura e Vanessa Sá pela amizade eterna;

As minhas mães postizas Olinda S. Wakasugui e Theresa T. Itami por me incentivarem em minha vida acadêmica e sempre terem um colinho disponível;

Ao pessoal lá do H-57, Fran Pedrochi, Allyson Steimacher, Nelson Astrath, Alcir, Evaristo e o Juranadir, por todo apoio, esclarecimentos e boas risadas;

Ao pessoal do mestrado, Cesar Yednak, Maycon Rotta e Valdecir Biondo por todo apoio no decorrer do curso;

Aos professores, Antonio Medina Neto, Antonio Carlos Bento, Paulo Roberto Borba Pedreira, pelas longas e sábias conversas;

Ao Marcos e Welligton da Cocamar pelas amostras de café;

Ao Grupo de Cristal Líquido – UEM pelo empréstimo de materiais;

Aos técnicos Jurandir Alves Pereira e Márcio Hideki Babata pela ajuda na parte mecânica dos experimentos;

Aos funcionários do DFI e, em especial, à Akiko Nisida, pela dedicação;

E em especial, ao professor Mauro por toda paciência, amizade, dedicação em sua orientação e principalmente pelo voto de confiança em mim concedido.

Índice

ÍNDICE.....	V
RESUMO.....	VI
ABSTRACT.....	VIII
Introdução	9
Objetivo	15
Considerações sobre os métodos utilizados	16
3.1. Espectroscopia de Lente Térmica	16
3.2. Formação da lente térmica	20
3.3. Modelo teórico para a espectroscopia de lente térmica na configuração de dois feixes no modo descasado	21
3.4 Interferometria Óptica	32
Experimental	37
4.1. Preparação das amostras	37
4.2. Arranjo Experimental	41
4.3. Interferometria	47
4.4. pHmetria	49
Resultados e Discussões	50
Medidas de lente térmica, interferometria óptica e pH em função da temperatura	50
5.1. Medidas nas amostras de café e fubá com concentração de 5%	50
5.2. Medidas em função da temperatura para diferentes concentrações de café e de fubá	62
5.3. Diferenciação de sementes	77
Conclusão	81
APÊNDICE A.....	82
Variação do índice de refração com a temperatura	82
A.1 Introdução	82
A.2 Fatores que afetam o índice de refração	83
LISTA DE SÍMBOLOS.....	86
REFERÊNCIAS.....	88

Resumo

O objetivo deste trabalho é empregar a espectroscopia de lente térmica e a interferometria óptica para a determinação das propriedades ópticas e térmicas da bebida do café em função da temperatura. As propriedades determinadas serão utilizadas para se avaliar o potencial destes métodos para a detecção da presença de adulterantes nas amostras de café e ainda para a diferenciação entre diferentes espécies de grãos de café. Além disso, a pHmetria foi utilizada como técnica complementar. Foram determinados os valores de dn/dT (coeficiente de temperatura do índice de refração, n) em função da temperatura utilizando a interferometria

óptica, enquanto que a lente térmica foi empregada para determinar o coeficiente $\frac{1}{K} \frac{dn}{dT}$ e a

difusividade térmica, D , em função da temperatura, sendo K a condutividade térmica das amostras. As medidas foram realizadas variando-se a temperatura entre 25°C e 65°C, em amostras de café cocamar (*blend* com 85% de café arábica e 15% de café robusta), café arábica, café robusta, fubá comercial e em misturas de café cocamar e fubá. O fubá foi utilizado como um adulterante misturado ao café. As amostras foram torradas no padrão de torra americano, ou seja, de coloração mais clara do que a torra de café consumido no Brasil. Tanto na interferometria óptica quanto na lente térmica observou-se que dn/dT aumenta, em módulo, com a temperatura. A partir desse comportamento realizamos um ajuste com a equação de uma reta para os dados obtidos com a lente térmica e com uma função exponencial para aqueles determinados com a interferometria óptica. Foram determinados os valores do

coeficiente angular de $\frac{1}{K} \frac{dn}{dT}(T)$ para a ELT e a derivada de $dn/dT(T)$ para a interferometria óptica. Os resultados mostraram que o comportamento dos valores de dn/dT em função da temperatura não permitem a detecção da presença de fubá no café, uma vez que tanto os

coeficientes angulares de $\frac{1}{K} \frac{dn}{dT}(T)$ como as derivadas de $dn/dT(T)$ mantiveram-se constantes em função da concentração de café e fubá. Por outro lado, os resultados sugerem que os dois métodos podem ser empregados na classificação das diferentes espécies de grãos de café, uma vez que o comportamento dos parâmetros permitiu a diferenciação entre o café arábica e cocamar. Em conclusão, os resultados mostraram o potencial da lente térmica e da interferometria óptica como métodos promissores para serem utilizados na certificação de

conformidade do café, indicando que possam ser adotadas para o estudo de outros alimentos in natura e processados.

Abstract

The aim of this work is to apply the thermal lens and the optical interferometry to study the thermal and optical properties of coffee as a function of temperature. The data will be explored in terms of using the techniques for the coffee adulteration and species classification purposes. pH measurements were also performed as complementary information. From the optical interferometry, the parameter dn/dT (coefficient of temperature of the refraction index, n) was measured as a function of temperature. From the thermal lens data we obtained the parameter θ (describes TL signal amplitude) and t_c (characteristic time for the TL formation) and

then the coefficient $\frac{1}{K} \frac{dn}{dT}(T)$ and the thermal diffusivity, $D(T)$, were determined. The measurements were performed as a function of temperature, in the range between 25°C and 65°C in pure cocamar coffee (blend with 85% of arabic coffee and 15% of robust coffee), arabic coffee and robust coffee. Commercial roasted corn meal was used as the adulterant by mixing it with cocamar coffee in several proportions. The samples were prepared in the american rostead standard, clearer color than that of Brazilian roasted coffee. The results showed that $dn/dT(T)$ increased, in module, with the temperature. We performed a theoretical fitting with a linear finction fot the thermal lens TLS data, while an exponential treatment was used in the dn/dT values. We observed that the temperature dependence of the measured parameters did not allow the detection of the presence of corn meal in the coffee samples. On the other hand, both methods provide values for the measured parameters that could be used to differentiate two types of coffee. In summary, the use of TLS and the optical interferometry showed to be efficient to investigate coffee brew and may be promising methods to be used for foodstuffs certification.

Capítulo 1

Introdução

O café é importante para o Brasil desde a época do império. O produto se adequou tão bem às nossas condições climáticas, que quatro anos após o estabelecimento da cultura no país, em 1727, já ocorriam às primeiras exportações. No ano de 1849, a produção brasileira de café já atingia 40% da produção mundial e chegou a contribuir isoladamente com 70% do valor de nossas exportações no período de 1925/1929. Nos anos de 1987 até 2000, cerca de 25% da produção mundial, aproximadamente 100 milhões de sacas anuais, eram provenientes do Brasil. Embora a participação do café nas exportações brasileiras tenha diminuído ao longo dos anos, ele ainda é um importante gerador de divisas para o Brasil.

Hoje, o café é o segundo maior gerador de riquezas do planeta perdendo apenas para o petróleo. Um mercado gigantesco que movimenta, anualmente, 91 bilhões de dólares. A cadeia emprega direta ou indiretamente meio bilhão de pessoas em todo o mundo, ou 8% da população mundial [0].

O Brasil possui uma área plantada de 2,7 milhões de hectares, com aproximadamente seis bilhões de pés, sendo Minas Gerais o estado que possui a maior parte. Com uma exportação média de 28 milhões de sacas, é o principal exportador, responsável por mais de um terço de toda a produção mundial. O setor gera sete milhões de empregos diretos e indiretos no país e uma riqueza anual de 10 bilhões de reais [0]

Estima-se que o consumo interno esteja em torno de 9,3 milhões de sacas por ano.. Porém, apesar deste número elevado o consumo anual, per capita, tem apresentado uma queda ao longo dos anos. Em 1965, este consumo era superior a 4,8 kg por pessoa, por ano, enquanto que, em 1989, este valor era estimado em torno de 2,27 kg.

A fim de reverter este quadro, a ABIC (Associação Brasileira da Indústria de Café) instituiu, em 1989, o Programa de Controle do Café Torrado e Moído / Selo de Pureza ABIC, um programa de auto-regulamentação do setor. Em 1987, diante de uma pesquisa constatou que,

para o consumidor brasileiro, "todo café era igual", "a maioria tem mistura" e que "o melhor produto era exportado". Como consequência surgiu então o Selo de Pureza. Essa falta de credibilidade foi consequência direta do programa de aumento de consumo interno desenvolvido na década de 60 pelo extinto IBC (Instituto Brasileiro do Café), que resultou na proliferação de torrefadoras que não seguiam nenhum padrão de qualidade [0].

Essas fraudes são feitas através da adição de matérias estranhas ao café, como milho e cevada, por exemplo. O aspecto granuloso, a textura oleosa e aderente e a cor do café contribuem para que tais substâncias estranhas tornem-se quase imperceptíveis. Isto faz com que seja difícil detectar as adulterações a partir de métodos convencionais.

As análises que determinam a qualidade do café consumido atualmente avaliam se o produto está de acordo com as seguintes características [0]:

- *Características Organoléptica* - avaliam as características do pó de café;
 - Aspecto: o pó deve ser homogêneo;
 - Cor: sua cor pode variar, de acordo com o processo de torrefação, do castanho-claro ao castanho-escuro;
 - Cheiro: deve ser próprio do café recentemente submetido ao processo de torrefação pois, à medida que o café envelhece, seu odor se modifica devido à alterações químicas sofridas pelo grão.

Estas características podem servir como indicativos para a análise microscópica do produto. A presença de uma quantidade excessiva de cascas, por exemplo, modifica o aspecto e o aroma do café puro.

- *Características Microscópicas*: procuram avaliar a pureza da amostra de café analisada, ou seja, verifica a presença de impurezas e a incidência de substâncias estranhas adicionadas ao produto com o propósito de fraudá-lo, as chamadas "misturas", tais como : cascas do café, paus, milho torrado, açúcar, cacau torrado, terra, areia, etc. De acordo com a Resolução nº 12/78, o máximo permitido para impurezas presentes no café, seja em grão ou moído, é de 1% do seu peso líquido total, por embalagem.
- *Características Físico-químicas*: são realizados para esclarecer possíveis dúvidas que possam surgir durante a verificação microscópica a respeito da sua pureza. São realizadas as seguintes análises:
 - Substâncias voláteis a 105 °C (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%.

Há torrefadoras que, com a intenção de encobrir a fraude, torram excessivamente o café. Neste caso, o produto analisado é condenado pelo baixo teor de cafeína encontrado na análise química que é volatilizada devido ao excesso de temperatura durante o processo de torra.

- *Características Microbiológicas:* avaliam a conformidade do produto em relação aos seguintes parâmetros:
 - Salmonelas: ausência em 25 gramas do produto;
 - Coliformes Fecais: máximo de 10 NMP (número mais provável de colônia) por grama do produto;
 - Bolores e Leveduras: máximo de 5×10^3 de colônias por grama do produto.

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

- *Avaliação Metrológica:* verificaram se o conteúdo líquido declarado na embalagem do produto, corresponde ao seu conteúdo efetivo.

No geral, as análises descritas acima são dependentes ainda de fatores regionais, tais como, clima, solo, altitude, umidade do ar, condições de plantio e colheita entre outros, uma vez que são variáveis que definem o tipo da bebida.

A análise da bebida de café (pó de café misturado a água quente) é realizada por provadores [0], chamado de teste de xícara. É o tipo de bebida o aspecto mais importante que é observado no processo de classificação. Nesta etapa os provadores identificam os cafés como sendo de bebida "mole", "dura", "riada", "rio" e "rio zona". A bebida "mole" apresenta sabor e aroma suave e adocicado. A bebida "dura" tem gosto adstringente e áspero, apesar de não apresentar um paladar estranho. O leve sabor de iodo é uma das características da bebida "riada", sendo que a "rio" apresenta um gosto mais acentuado, além de ter também o aroma deste elemento químico. A "rio zona", considerada de qualidade muito inferior, tem características ainda mais acentuadas do que as da bebida "rio".

A identificação da bebida é feita através de degustação. Antes de ser provado o café é torrado e moído. Em uma xícara é feita a infusão de 10g de pó com 100ml de água quente. Após misturar, o provador já sente o aroma da infusão. Depois disso a espuma é retirada e o processo de degustação é iniciado quando o pó estiver depositado no fundo e a mistura estiver morna.

Com o auxílio de uma concha, o degustador sorve uma quantidade de líquido, que mantém na boca o tempo suficiente para sentir o sabor. Em seguida esse líquido é expelido. As provas de café são feitas simultaneamente com diversas amostras. Por esse motivo o degustador deve ter um paladar apurado e, principalmente, deve poder distinguir a diferença entre as bebidas.

É bem provável que o número total de substâncias presentes no café torrado atinja a casa das centenas de milhares [0]. A Tabela 1.1 mostra alguns componentes que fazem parte da composição química do café verde [0].

Tabela 1.1: - Composição Química do Café Verde.

Componente	% em base seca	
	Café arábica	Café robusta
Cafeína	1,2	2,2
Trigonelina	1,0	0,7
Cinzas (41%=K)	4,2	4,4
Ácidos:		
Ácido clorogênico total	6,5	10,0
Alifáticos	1,0	1,0
Quínico	0,4	0,4
Açúcares:		
Sacarose	8,0	4,0
Redutores	0,1	0,4
Polissacarídeos	44,0	48,0
Lignina	3,0	3,0
Pectina	2,0	2,0
Proteína	11,0	11,0
Aminoácidos livres	0,5	0,8
Lipídeos	16,0	10,0

Essa composição química pode se alterar durante a torrefação formando novos compostos através de recombinações,[0] ou ainda por influências regionais, tais como umidade relativa do ar, solo, clima, altitude e condições de plantio e colheita.

Diante de um sistema tão complexo é cada vez maior a necessidade de se realizar novas investigações com metodologias inovadoras que possam contribuir para um melhor entendimento das propriedades físico-químicas do café. Espera-se que estes métodos possam ainda contribuir para melhorar a detecção dos níveis mínimos de adulterantes premeditadamente incluídos no café e ainda na classificação dos tipos de bebidas a fim de se obter vantagens econômicas [0].

A procura por novos métodos já vem de longe. A utilização de técnicas como a ressonância paramagnética e os métodos fototérmicos, como a Espectroscopia Fotoacústica e a Espectroscopia de Lente Térmica (ELT), já demonstraram que estes são métodos promissores para avaliar a presença de adulterantes e o envelhecimento do café. Vinha [0] utilizou a fotoacústica na região do infravermelho para detectar a presença de cevada em amostras previamente preparadas e classificadas por provadores do extinto IBC. Em sua tese de doutorado, o referido autor empregou ainda a ressonância paramagnética eletrônica para avaliar a concentração de radicais livres nas amostras. A combinação dos dois métodos permitiu verificar que freqüentemente os provadores fornecem informações contraditórias em relação à qualidade das bebidas avaliadas. Mais recentemente, Fontes e outros [0] utilizaram a ELT para avaliar a presença de adulterantes em amostras de café comercial. Neste trabalho o foco da discussão foi a utilização dos valores medidos do coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT), com especial atenção à variação do coeficiente de temperatura da variação da refatividade (proporcional a polarizabilidade eletrônica) (φ), em função da concentração de pó utilizado na preparação da bebida. Estas medidas foram realizadas em temperatura ambiente. Este é um dos poucos métodos utilizados até agora no qual a medida é realizada diretamente na bebida e não no pó. Conforme descrito no Apêndice A, o parâmetro dn/dT depende do índice de refração, n , e dos coeficientes de temperatura da expansão volumétrica, (β), e de φ , respectivamente. Nos trabalhos mencionados ficou evidente que o parâmetro dn/dT pode ser um aliado importante na avaliação das propriedades físico-químicas da bebida de café, com informações relevantes sobre as propriedades microscópicas da bebida.

Embora estes trabalhos tenham evidenciado a possibilidade de utilização destes novos métodos para o controle de qualidade do café, ainda hoje o procedimento mais utilizado se baseia em métodos convencionais, como por exemplo, na microscopia óptica para a visualização dos adulterantes e no uso de provadores para a classificação das bebidas. Portanto, tanto a procura por novos métodos como à validação daqueles desenvolvidos recentemente parece ser de grande importância uma vez que se trata de um tema de relevância não só para nossa região como para o Brasil.

Nos últimos anos o Grupo de Estudos Fenômenos Fototérmicos (GEFF) vem consolidando uma experiência de combinar diversas técnicas fototérmicas com métodos convencionais para estudos em função da temperatura. Entre estes métodos estão a ELT e a Interferometria Óptica. Esses dois métodos permitem a obtenção do comportamento de dn/dT

da amostra em função da temperatura. No caso da ELT é importante ressaltar que a técnica permite ainda determinar de forma simultânea as propriedades térmicas da amostra.

Portanto, considerando que o parâmetro dn/dT além de fornecer importantes informações sobre a bebida do café, e que o mesmo pode variar significativamente quando a temperatura da bebida é variada, a proposta deste trabalho é empregar a ELT e a interferometria óptica para investigar as propriedades ópticas e térmicas da bebida do café em função da temperatura, no intervalo entre aproximadamente 25 e 65 °C.

Capítulo 2

Objetivo

O objetivo principal deste trabalho é utilizar a Espectroscopia de lente térmica e a Interferometria óptica para determinar as propriedades ópticas e térmicas da bebida do café em função da temperatura em amostras de café arábica, robusta, em misturas com várias proporções entre eles, além de amostras adulteradas com diferentes concentrações de fubá torrado. As medidas foram realizadas no intervalo de temperatura entre 25°C e 65 °C. Como medida complementar foram realizados experimentos para determinar os valores do pH das amostras no mesmo intervalo de temperatura. Os resultados obtidos serão utilizados para avaliar o potencial das duas técnicas na detecção da presença de fubá como adulterante e para a diferenciação entre as bebidas preparadas com as três espécies de café.

Capítulo 3

Considerações sobre os métodos utilizados

3.1. Espectroscopia de Lente Térmica

3.1.1. Lente térmica de feixe único

Depois do maser de microondas, a descoberta do *laser* (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) nos anos 60 [0] possibilitou inúmeros estudos sobre a interação da radiação eletromagnética, com a matéria, levando muitos pesquisadores a utilizá-lo no desenvolvimento de novos métodos de investigação.

O efeito de lente térmica foi observado pela primeira vez em 1964 quando um grupo de pesquisadores, dentre eles os brasileiros Prof. Dr. Sérgio P. S. Porto e o Prof. Dr. Rogério C. C. Leite, estudavam o espectro Raman de corantes introduzidos dentro da cavidade de um laser de He-Ne. Eles observaram que a intensidade no centro do laser, no detector, variava na escala de mili-segundo [0]. E denominaram o referido fenômeno de efeito de lente térmica. Este efeito deu origem à técnica Espectroscopia de Lente Térmica (ELT).

Na Figura 3.1 temos a representação do primeiro experimento para a ELT intracavidade.

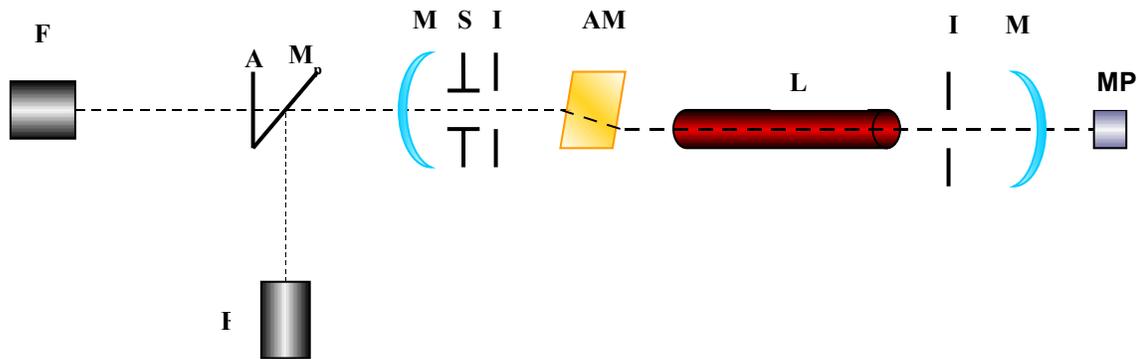


Figura 3.1: Primeiro experimento com formação de lente térmica intracavidade. F: fotodiodos; A: abertura; M_p : espelho de reflexão parcial, M: espelhos, I: íris; S: obturador; L: tubo do laser; AM: amostra; MP: medidor de potência.

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

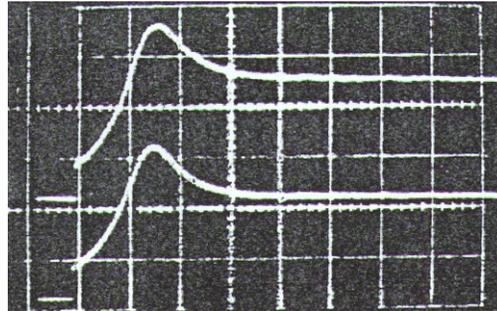


Figura 3.2: Primeiros sinais de lente térmica

O primeiro experimento extra-cavidade foi apresentado por Rieckhoff (1966) [0]. Em 1973, Whinnery e Hu [0] demonstraram que o efeito de lente térmica extra-cavidade era mais simples de ser tratado do ponto de vista teórico, oferecendo ainda vantagens com relação ao intracavidade, se tornando um método mais fácil de ser utilizado. A configuração experimental para ELT extracavidade de feixe único está representada na Figura 3.3.

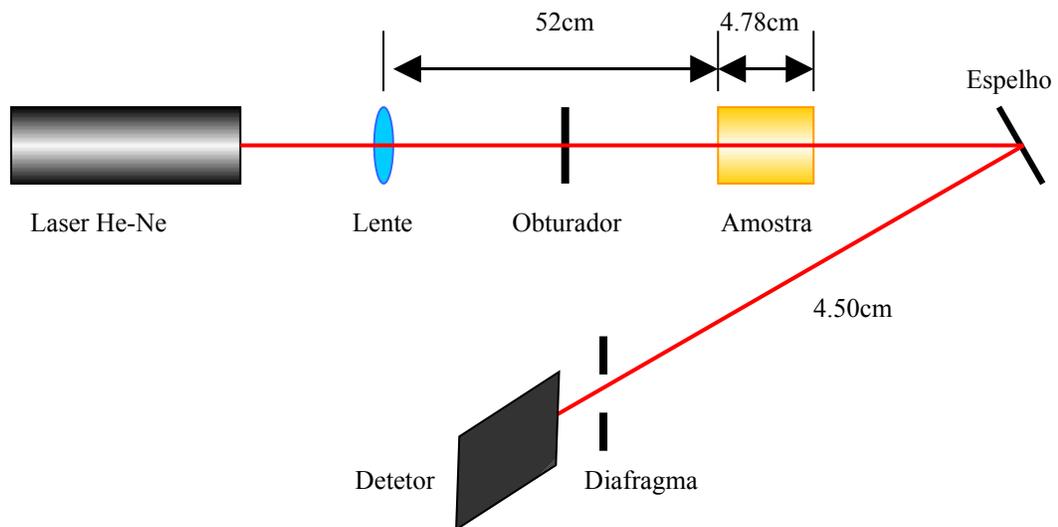


Figura 3.3: Primeiro experimento extra-cavidade.

O primeiro modelo teórico para o efeito de lente térmica considera a lente térmica como sendo fina e ideal e é chamado de modelo parabólico. Porém, em 1967, Whinnery e outros [0] observaram a presença de anéis de interferência formados durante o experimento de lente térmica, o que evidenciou sua natureza aberrante. Em 1982, Sheldon e outros [0], desenvolveram um modelo teórico que considerava as aberrações esféricas na lente térmica, tratando a propagação do feixe de laser a partir da teoria de difração de Fresnel.

3.1.2. Lente térmica de dois feixes

Em 1976, Long e outros [0] desenvolveram a lente térmica com dois feixes laser no modo casado, ou seja, feixes com mesmo diâmetro na amostra, como mostra a Figura 3.4.

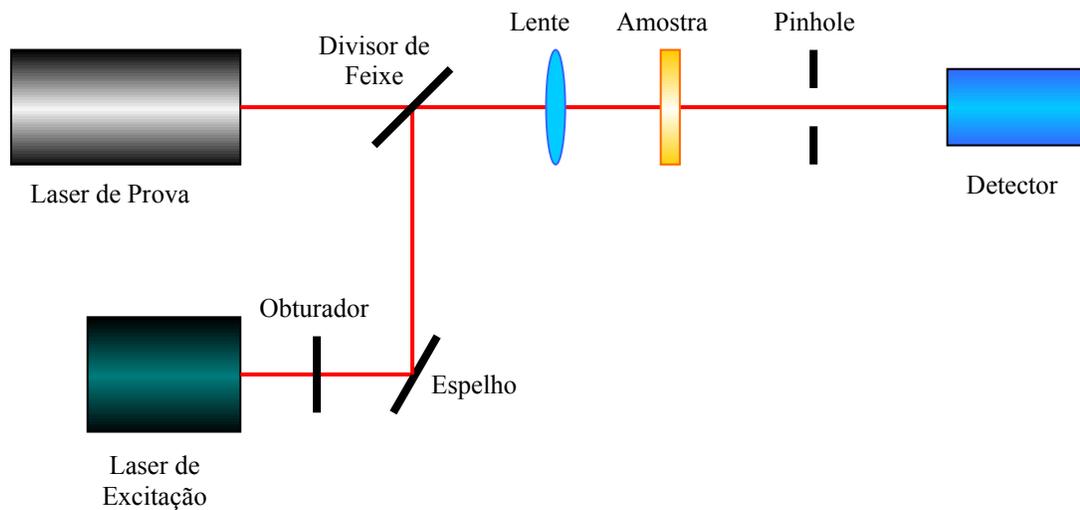


Figura 3.4: Configuração para ELT no modo casado

Depois da configuração no modo casado, em 1983, Higaishi e outros [0] desenvolveram o primeiro arranjo experimental no modo descasado, mostrado na Figura 3.5. Este arranjo caracteriza-se por utilizar os feixes de laser com diâmetros diferentes na amostra, o que aumenta a sensibilidade do método se comparado tanto ao modo casado quanto ao de feixe único. Em 1992, Shen e outros [0], desenvolveram o modelo teórico que descreve a lente térmica aberrante no modo descasado. Esta configuração consiste na utilização de dois feixes laser, um para excitação com a cintura na amostra onde a densidade de potência é máxima e o outro para provar a lente criada.

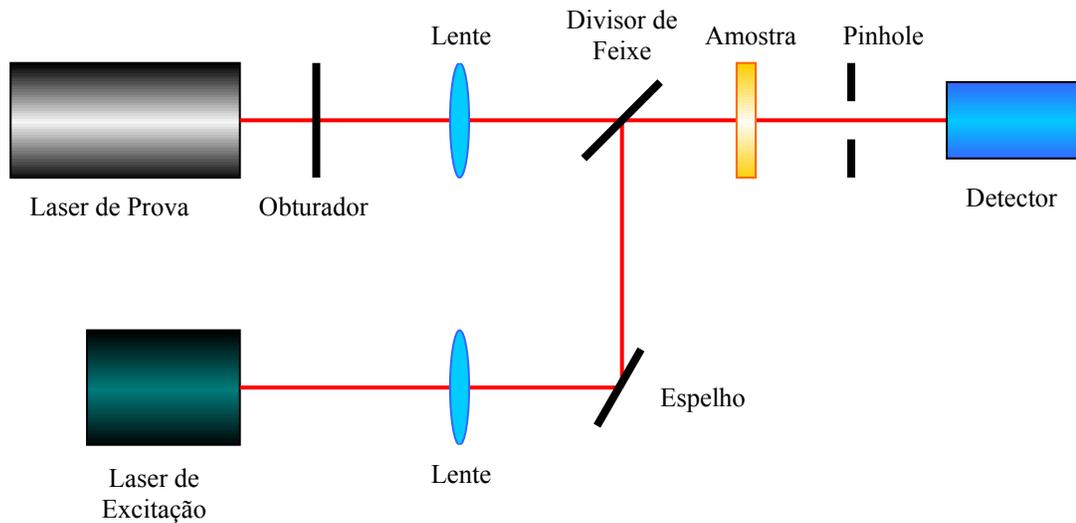


Figura 3.5: Configuração para ELT no modo descasado

3.2. Formação da lente térmica

O princípio físico envolvido na formação da lente térmica pode ser interpretado da seguinte forma: um feixe laser, que denominamos de feixe de excitação, ao passar por uma amostra tem parte de sua energia absorvida e convertida em calor. Como consequência ocorre uma variação de temperatura na amostra, modificando seu índice de refração com uma distribuição espacial gaussiana semelhante a uma lente. Esse é o efeito de Lente térmica (LT).

A propagação de um outro feixe laser, que denominamos de feixe de prova, através da lente térmica gerada é afetada, resultando em convergência ou divergência do feixe, como mostra a Figura 3.6.

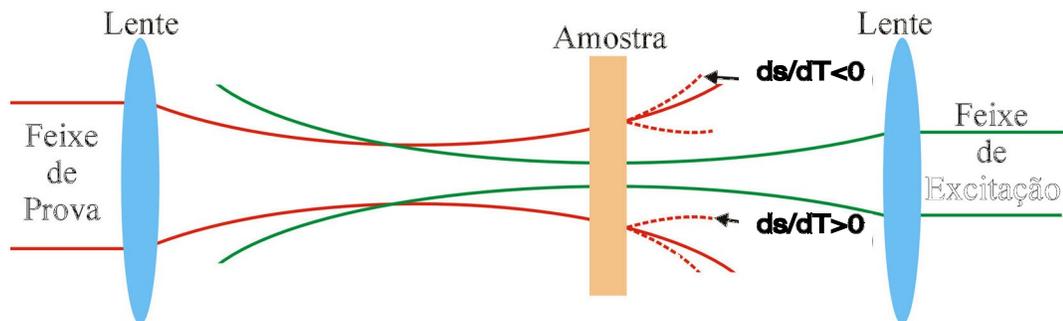


Figura 3.6.: Amostra com efeito de lente térmica

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

Quando (dn/dT) é negativo dizemos que temos uma lente divergente, como ilustra a Figura 3.7a) e quando for positiva, tem-se uma lente convergente, como ilustra a Figura 3.7-b).

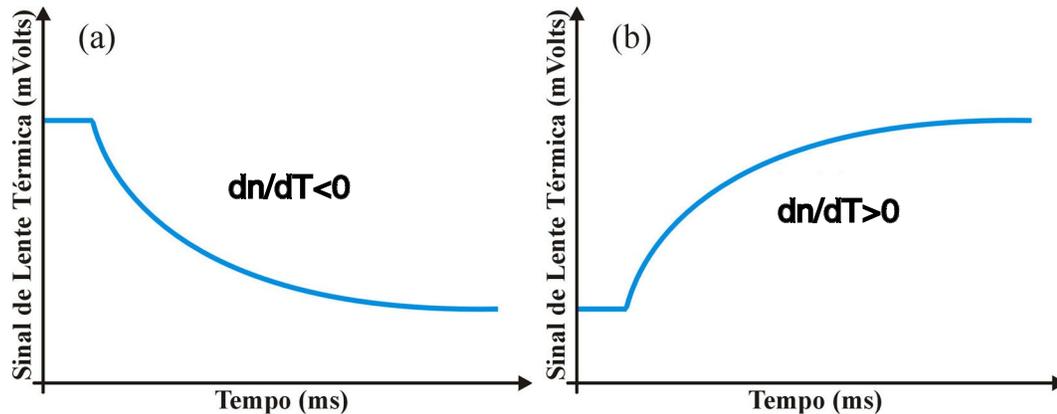


Figura 3.7: Formação da lente térmica: a) divergente ; b) convergente.

Neste processo da interação da luz com a amostra as propriedades ópticas e térmicas são perturbadas e conseqüentemente podem ser estudadas.

3.3. Modelo teórico para a espectroscopia de lente térmica na configuração de dois feixes no modo descasado

Como mencionado anteriormente, o modelo de lente térmica no modo descasado foi desenvolvido considerando o caso em que os dois feixes laser têm perfil de intensidade gaussiano. Assim, inicialmente descreveremos as características de um laser no modo transversal TEM_{00} ou modo fundamental.

3.3.1. Característica de um feixe gaussiano

O decréscimo da amplitude do campo elétrico com a distância r do eixo no feixe gaussiano é descrito pela equação [0] :

$$E(r) = E_0 \exp\left(\frac{-r^2}{\omega^2}\right)$$

Portanto, a distribuição de intensidade do feixe é expressa por:

$$I(r) = I_0 \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega^2}\right)$$

com

$$I_0 = \frac{2P_0}{\pi \omega^2}$$

ω é a distância radial na qual a amplitude do campo elétrico decai para $\frac{1}{e}$ de seu valor sobre o eixo e a intensidade $I(r)$ diminui na taxa $\frac{1}{e^2}$ do seu valor axial. O parâmetro ω é chamado de raio do feixe, P_0 é a potência do feixe. As frações da potência total de um feixe gaussiano que estão contidas na abertura radial de $r = \omega$, $r = 1,5\omega$, e $r = 2\omega$ são iguais a 86,5%, 98,9% e 99,9%, respectivamente. Quando um feixe gaussiano passa por uma abertura radial de 3ω , somente 10^{-6} % da potência do feixe é perdida devido à sua obstrução.

Considerando agora a propagação de um feixe gaussiano, podemos observar que mesmo com uma distribuição de intensidade gaussiana a largura do perfil de intensidade muda ao longo do eixo de propagação em toda seção reta do feixe. O feixe gaussiano reduz-se a um diâmetro mínimo de $2\omega_0$ na cintura, onde a fase da frente da onda é planar. Se medirmos a

largura do feixe a uma distância z desta cintura, a lei de expansão para um feixe gaussiano assume uma forma simples. O raio do feixe a uma distância z de sua cintura expande-se como uma hipérbole, que tem a forma:

$$\omega(z) = \omega_0 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2} \right)^2 \right]^{1/2}$$

A assíntota está inclinada em um ângulo $\varepsilon/2$ em relação ao eixo, conforme mostra a Figura 3.8.

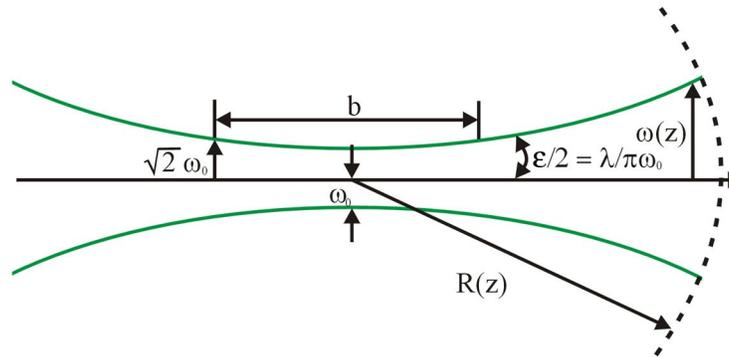


Figura 3.8: Geometria para um feixe laser

O ângulo de divergência total para o modo fundamental é dado por:

$$\varepsilon = \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{2\omega(z)}{z} = \frac{2\lambda}{\pi \omega_0} = 1.27 \frac{\lambda}{\omega_0}$$

Destas considerações, para pontos distantes o suficiente, o raio do feixe aumenta linearmente com z , e o feixe diverge com a forma de um cone constante de ângulo ε . O ponto mais interessante aqui é que, quanto menor o raio do feixe ω_0 na cintura, maior será a sua divergência.

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{\pi \omega_0^2}{\lambda z} \right) \right]$$

É importante notar que no feixe Gaussiano a frente de onda tem a mesma fase através de toda superfície.

É conveniente especificar o parâmetro confocal como:

$$Z_c = \frac{b}{2} = \frac{\pi \omega_0}{\lambda}$$

em que b é a distância entre os pontos de cada lado da cintura do feixe para o qual $\omega = \sqrt{2}\omega_0$ e Z_c é a distância confocal do feixe, Figura 3.8.

3.3.2. Modelo aberrante para a lente térmica no modo descasado.

Conforme mencionado anteriormente, na configuração de modo descasado a amostra é iluminada por dois feixes lasers. A Figura 3.9 mostra o arranjo dos feixes.

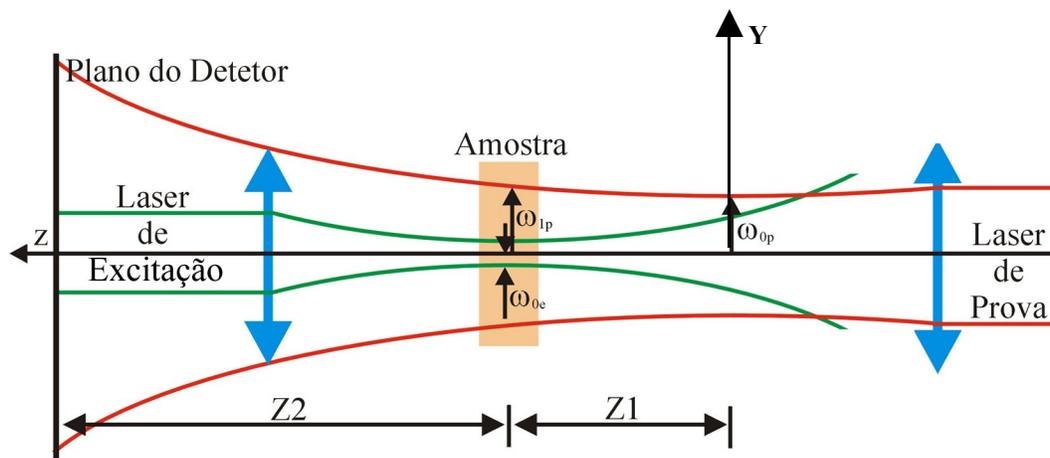


Figura 3.9 : Arranjo experimental com dois feixes na forma descasada.

Neste arranjo a sensibilidade do experimento aumenta em função do acréscimo da razão entre os diâmetros dos lasers de prova e de excitação.

A propagação do laser de prova através da lente térmica induzida pelo feixe de excitação resultará em uma variação da sua intensidade num campo distante. A posição da cintura do feixe de prova é tomada como a origem ao longo do eixo z , enquanto a amostra é posicionada em Z_1 . O plano do detector é posicionado em Z_1+Z_2 . O raio do feixe de prova na cintura é definido como ω_{op} ; os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra são respectivamente ω_{rp} e ω_{oe}

Na ELT o aumento de temperatura é uma das variáveis mais importantes, porém o seu valor absoluto é difícil de ser calculado usando tanto o modelo teórico de lente térmica aberrante quanto o modelo teórico parabólico, uma vez que ambos consideram a amostra com dimensões infinitas, em que o equilíbrio da lente térmica não poderia ser alcançado. Esta dificuldade deve-se ao fato de que a solução da equação de difusão de calor exige que a variação da temperatura induzida pela lente seja finita e portanto, nula na interface amostra-ar ou amostra-suporte.

O desenvolvimento do modelo aberrante ocorreu em etapas. Na primeira as condições de contorno empregadas consideram que o calor gerado pelo laser de excitação vai a zero quando o raio r da lente térmica vai ao infinito. Este é o denominado modelo aberrante infinito. Posteriormente, as condições de contorno para o caso de amostras finas e ainda o tratamento tri-dimensional da lente térmica foram incluídas no referido modelo.

Algumas considerações devem ser observadas [0]:

- 1) A espessura da amostra deve ser menor do que a distância confocal do laser de prova, para garantir que o diâmetro do feixe seja constante ao longo da espessura da amostra;
- 2) A dimensão radial da amostra deve ser maior do que o raio do feixe de excitação, para evitar efeitos de borda;
- 3) A potência absorvida pela amostra deve ser pequena, para evitar correntes de convecção no caso de amostras líquidas e distorção da LT no caso de sólidos;
- 4) O parâmetro dn/dT não deve variar no interior da amostra durante a excitação;
- 5) A potência do laser de prova deve ser pequena, comparada à do laser de excitação, para evitar a formação de LT estacionária adicional.

A dedução do modelo aberrante segue três passos principais [0]:

- Determinar o aumento de temperatura, $\Delta T(r,t)$, na amostra induzida pela LT;

- Determinar a variação no caminho óptico (ds/dT), induzido pela variação de temperatura $\Delta T(r,t)$ na amostra;
- Determinar a intensidade ($I(t)$) para o campo elétrico do laser de prova na posição do detector (fotodiodo). Neste passo utiliza-se a teoria de difração de Fresnel para descrever a propagação do laser de prova a partir do plano de saída da amostra, após passar pela LT, até o plano do detector.

3.3.3. Determinação do aumento de temperatura na amostra

O calor induzido na amostra devido à absorção parcial do laser de excitação por unidade de comprimento e por unidade de tempo, no intervalo entre r e $r+dr$ pode ser representado por [0]:

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

A_e é o coeficiente de absorção da amostra dado em (cm^{-1}), no comprimento de onda do laser de excitação e $I(r)$ descreve a intensidade do feixe de excitação (modo TEM_{00}), ou seja,

$$I(r) = \frac{2P_e}{\pi \omega_{0e}^2} \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega_{0e}^2}\right)$$

Em que P_e é a potência do laser de excitação.

A equação de difusão de calor é dada por [0] [0]:

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

c é o calor específico ($\text{J} \cdot (\text{g} \cdot \text{K})^{-1}$), ρ é a densidade ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), K é a condutividade térmica ($\text{Js}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$) e $\Delta T(r,t)$ é a variação de temperatura na amostra induzida pelo laser de excitação.

Devemos considerar as seguintes condições de contorno:

- $\Delta T(r,0) = 0$ ($r < \infty$), ou seja, para o tempo igual a zero não há mudança de temperatura na amostra, uma vez que a LT ainda não foi gerada.
- $\Delta T(\infty,t) = 0$ ($t > 0$), ou seja, nesse limite radial o calor gerado pelo laser de excitação já foi totalmente atenuado, não provocando, portanto, aumento de temperatura nesta região.

Este modelo é chamado de radial infinito, uma vez que a temperatura induzida pelo laser só vai a zero quando $r \rightarrow \infty$. Para a solução da equação de difusão temos [0]:

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

com $G(r,r',t')$ sendo uma função de Green proposta por Carslaw e Jaeger [0]:

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

com

$$D = \frac{K}{\rho c}$$

D é a difusividade térmica (cm^2/s) e J_0 é uma função de Bessel modificada. Assim a variação $\Delta T(r,t)$ pode ser expressa por [0] [0] :

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

dado

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

sendo t_c uma constante característica de tempo, que governa a formação da lente térmica.

3.3.4. Índice de refração

Podemos expressar a variação do índice de refração da amostra com a temperatura como,

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

que se comporta como se fosse um elemento óptico, introduzindo uma diferença de fase no feixe de prova [0]. Em que n_0 é o índice de refração para a temperatura inicial.

3.3.5. Propagação do laser de prova até o detector

A amplitude complexa do campo elétrico do feixe de prova gaussiano no modo TEM₀₀ incidente na amostra é dada por [0]:

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

Sendo P_p é a potência total do feixe de prova (mW), R_{1p} é o raio de curvatura do feixe de prova em Z_1 , onde Z_1 é a distância entre a cintura do feixe de prova e a amostra (Figura 3.9), e ω_{1p} é o comprimento de onda do laser do feixe de prova.

A amplitude complexa do feixe de prova que sai da amostra, que está sujeita à diferença de fase $\Phi(r,t)$ devido à formação da lente térmica pode ser expressa como [0]:

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

Em que

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

Assumimos que a potência do feixe de prova absorvida é desprezível quando comparada com a do feixe de excitação.

Quando o feixe de prova sai da amostra e propaga-se até o detector, ele pode ser tratado através da teoria de difração de Fresnel [0]. Tendo em vista o alto grau de dificuldade exigido pela teoria de difração. Este modelo considera somente o centro da mancha luminosa do feixe de prova no plano do detector. Assim, a amplitude complexa do campo elétrico em coordenadas cilíndricas, é dada por [0]:

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

$Z_1 + Z_2$ é a distância da cintura do feixe de prova até o plano do detector. Fazendo a substituição:

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

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

Das equações , , e , temos:

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

Da óptica de propagação de feixes gaussianos, temos que:

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

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

com

$$Z_c = \frac{\pi \omega_{0p}^2}{\lambda_p}$$

Substituindo as equações e no segundo termo da exponencial da equação , temos:

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

em que

$$V' = \frac{Z_1}{Z_c}$$

Como $Z_2 \gg Z_c$ ($Z_2 \sim 6\text{m}$ e $Z_c \sim 2\text{cm}$) isso implica que $V' \approx V$, assim podemos simplificar a equação na seguinte forma:

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

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

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

com $\Delta \ll 1$. Assim a equação pode ser reescrita como:

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

Definindo

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

que representa a razão entre os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra. A diferença de fase do feixe de prova é dada por:

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

em que θ é definido como

$$\theta = - \frac{P_e A_e L}{K \lambda_p} \left(\frac{dn}{dT} \right)$$

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

Substituindo a equação em , integrando em g e depois em t' , o resultado da intensidade no centro da laser de prova no detector ($I(t) = |U_p(r, Z_1 + Z_2, t)|^2$) é:

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

em que $I(0) = \left| \frac{C}{1+jV} \right|^2$, $I(0)$ é o valor para $I(t)$ quando t ou θ é zero.

O segundo termo da equação vem da aproximação realizada na integral de Fresnel. Através do método de cálculo numérico verifica-se que este termo pode ser desprezado [0]. Assim, devemos considerar somente o primeiro termo desta equação, como sendo:

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

Esta é a expressão que descreve a evolução temporal do sinal de lente térmica no detector. Portanto é a que deve ser utilizada no ajuste dos dados experimentais da LT na configuração descasada, com θ e t_c como parâmetros ajustáveis.

3.4 Interferometria Óptica

Na Figura 3.10 temos representado a configuração básica da interferometria óptica.

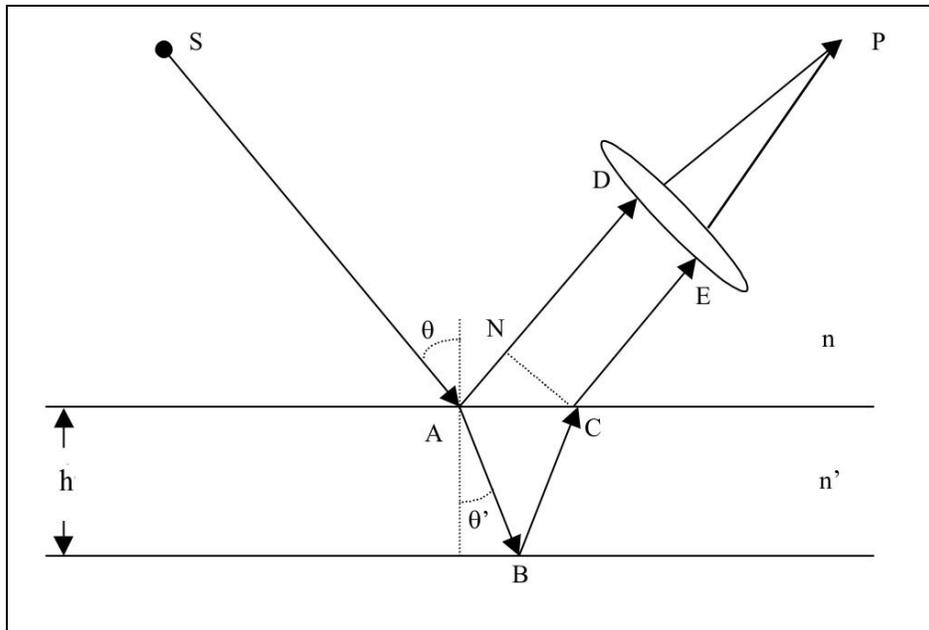


Figura 3.10: Representação da interferometria

Em que: S um feixe de luz monocromático, n' e n são os índices de refração da placa e da vizinhança, respectivamente. Sendo h a espessura da placa e θ e θ' os ângulos de incidência e refração em relação à normal.

A diferença de caminho óptico (Δs) entre dois feixes refletidos na primeira e segunda superfícies da amostra é expressa por [0]:

$$\Delta s = 2nL \cos \theta' = m\lambda$$

Para um ângulo de incidência pequeno, podemos escrever

$$\Delta s = 2nL = \lambda m$$

Os máximos de interferência são obtidos quando esta diferença de caminho óptico é igual a um número inteiro (m) de comprimentos de onda, ou seja:

$$\Delta s = 2nL = \lambda m \text{ ou } s = nL = \frac{\lambda}{2} m$$

E os mínimos quando m é igual a um número semi-inteiro de comprimentos de onda.

Diferenciando em relação à temperatura e dividindo por L temos:

$$\frac{1}{L} \left(\frac{ds}{dT} \right) = \left(\frac{dn}{dT} \right) + n\alpha = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT} \right)$$

Em que $\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$ é o coeficiente linear da expansão térmica, na direção do feixe de laser incidente.

Definindo $\frac{1}{L} \left(\frac{ds}{dT} \right) = \left(\frac{dS}{dT} \right)$, temos:

$$\left(\frac{dS}{dT} \right) = \left(\frac{dn}{dT} \right) + n\alpha = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT} \right)$$

Como para nossas medidas, a amostra (líquida) é colocada em uma cubeta de quartzo, cujo coeficiente de expansão térmica é muito pequeno ($6 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) se comparado ao coeficiente térmico do índice de refração da amostra ($\approx 10^{-4} \text{ K}^{-1}$), podemos desprezar a expansão na direção de propagação do feixe, e assim podemos escrever que:

$$\left(\frac{dS}{dT} \right) \approx \frac{dn}{dT} = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT} \right)$$

em que λ é o comprimento de onda do laser utilizado, L é a espessura da amostra e dm é o número de franjas que passam pelo detector no intervalo de temperatura dT . Esta é a equação de ajuste dos dados experimentais. Uma descrição mais detalhada deste experimento e das considerações teóricas pode ser encontrada na referencia [0].

Na Figura 3.11 temos um exemplo de uma medida de interferometria para uma amostra de café.

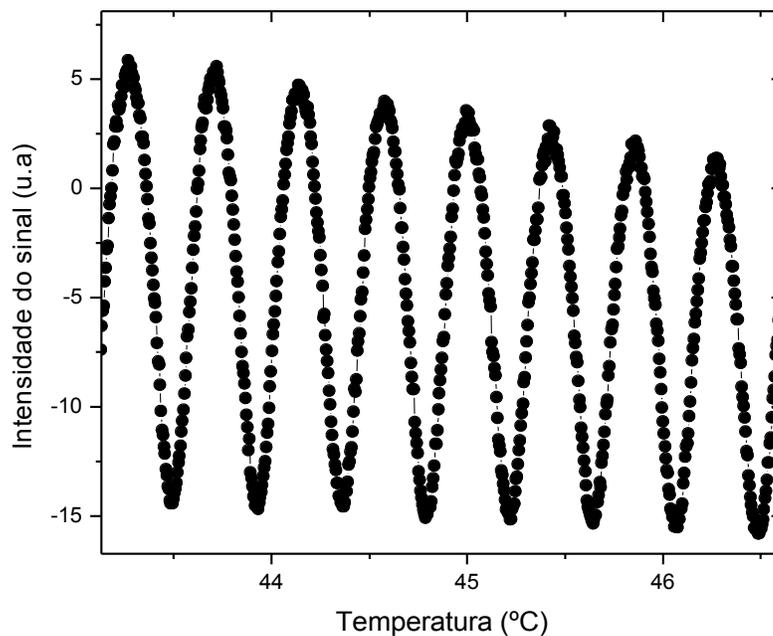


Figura 3.11 : Interferograma de uma amostra de café com concentração 0,7%, em peso.

Um fato importante de ser mencionado, é que embora as intensidades se apresentem de maneiras diferentes, por exemplo, em feixes de intensidades iguais, diferentes ou com múltiplos feixes, a posição dos máximos e mínimos com relação à fase é constante, conforme mostra a Figura 3.12. A medida do (dn/dT) é dependente deste fato, uma vez que as medidas de (dS/dT) dependem da posição dos máximos e mínimos em relação à temperatura.

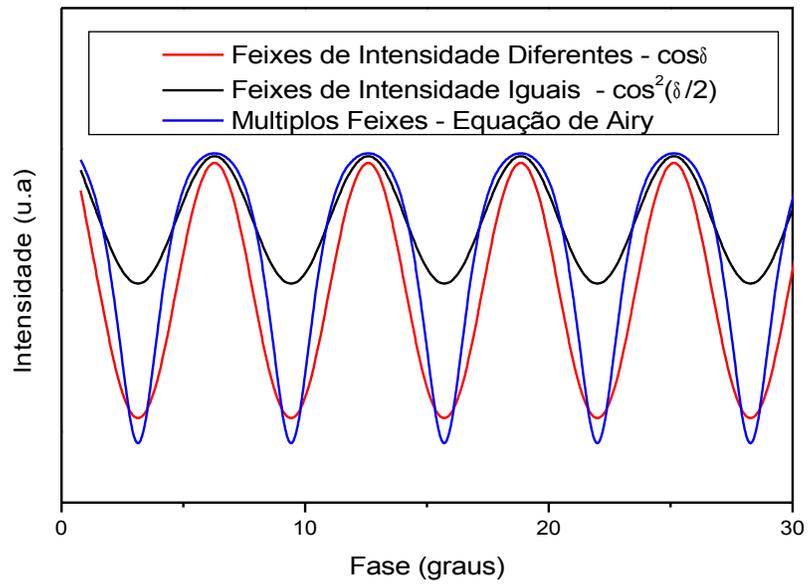


Figura 3.12 : Variação da intensidade com a diferença de fase – Interferência de dois feixes de intensidades diferentes, feixes de intensidades iguais e para múltiplos feixes.

Capítulo 4

Experimental

4.1. Preparação das amostras

As amostras foram preparadas a partir de grãos de café obtidos na Cocamar. Utilizou-se café arábica (*Coffea arabica L.*), café robusta (*Coffea canephora P.*) e o café Cocamar (85% café arábica + 15% de café robusta). Utilizamos fubá comercial como adulterante dos cafés. Todos as amostras de café foram preparadas com torração de padrão americana com grãos em tons marrom claro. O fubá foi torrado até se obter aproximadamente a mesma cor dos grãos de café.



Figura 4.13: Comparação entre a torra de consumo brasileira e a torra padrão americano.

Na primeira etapa preparamos bebidas de café cocamar sem adulterante, em 5 concentrações diferentes. Estas concentrações foram calculadas, em massa, em relação às quantidades de pó e água utilizadas. Em seguida amostras de fubá em 5 concentrações diferentes também foram preparadas.

Na segunda etapa escolhemos a concentração de 5% para preparar as misturas do café Cocamar com fubá. Um total de 7 amostras foi obtido com diferentes proporções entre café e fubá.

Finalmente preparamos bebidas de café arábica e robusta, sendo 4 concentrações para cada espécie da 3ª remessa e 3 concentrações de café arábica da 2ª remessa. Como dissemos anteriormente essas duas variedades compõem o *blend* (85% arábica e 15% robusta) do café Cocamar.

Os grãos de café foram torrados na Cocamar. O técnico responsável controlou o grau de torração a partir das cores dos grãos. Isto acarretou que mesmo solicitando a mesma torra (americana), os grãos de café possuíam colorações diferentes a cada nova remessa. A Figura 4.14 ilustra o modelo do torrador utilizado para a preparação das amostras.



Figura 4.14: Ilustração do torrador utilizado

As amostras de café podem ser divididas em 3 remessas, as tabelas (4.1), (4.2) e (4.3) mostram as amostras preparadas durante este trabalho.

Tabela 4.2: Amostras de café preparadas

Café										
Lente Térmica	1ª remessa			2ª remessa			3ª remessa			Concentração am.nascn
	cocamar	arábica	robusta	cocamar	arábica	robusta	cocamar	arábica	robusta	
Lente Térmica	-	-	-	0,3%	0,3%	-	-	-	-	Concentração am.nascn
	-	-	-	0,7%	5%	-	-	-	-	
	-	-	-	5%	15%	-	-	-	-	
	-	-	-	10%	-	-	-	-	-	
	-	-	-	15%	-	-	-	-	-	
Interferometria	cocamar	arábica	robusta	cocamar	arábica	robusta	cocamar	arábica	robusta	Concentração am.nascn
	-	-	-	0,7%	0,3%	-	0,3%	0,3%	0,3%	
	-	-	-	5%	5%	-	4%	4%	4%	
	-	-	-	10%	15%	-	5%	5%	5%	
	-	-	-	15%	-	-	15%	15%	15%	

Tabela 4.3 : Amostras de fubá preparadas

Fubá							
Lente Térmica	1ª remessa		2ª remessa		3ª remessa		Concentração am.nascn
	1%	2%	3%	5%	10%	1%	
Lente Térmica	1%	-	-	-	-	-	Concentração am.nascn
	2%	-	-	-	-	-	
	3%	-	-	-	-	-	
	5%	-	-	-	-	-	
	10%	-	-	-	-	-	
Interferometria	1%	-	-	-	-	-	Concentração am.nascn
	3%	-	-	-	-	-	
	5%	-	-	-	-	-	
	10%	-	-	-	-	-	

Tabela 4.4: Amostras de Café adulteradas com fubá

Café + milho – concentração de 5% (em peso)							
	1ª remessa		2ª remessa		3ª remessa		
	Café cocamar	fubá	Café cocamar	fubá	Café cocamar	fubá	
Lente Térmica	0%	100%					Concentração
	50%	50%					
	70%	30%					
	90%	10%					
	95%	5%					
	98%	2%					
	100%	0%					
Interferometria	0%	100%					Concentração
	50%	50%					
	70%	30%					
	90%	10%					
	95%	5%					
	98%	2%					
	100%	0%					

As massas foram determinadas em uma balança modelo *V-333 Acculab* com precisão de 0.001g. Aqueceu-se em um becker 200ml de água destilada e deionizada. Destes, 100ml foram separados em um outro becker. Essa quantia de água aquecida foi despejada em um terceiro becker que continha o pó (de café, fubá ou café e fubá) e agitada durante 25 segundos até se obter uma mistura homogênea. Essa mistura foi despejada em um filtro de polietileno comercial, aguardando-se a completa filtragem da bebida. O tempo total da filtragem aumentava de acordo com a concentração.

A estimativa para cada concentração da bebida de café é dada por:

$$C = \frac{m_s}{m_{solução}} \times 100\%$$

em que C é a concentração (% em peso), m_s é a massa do pó (soluto) para preparação da amostra e $m_{solução}$ é massa da solução, ou seja, a massa de água destilada e deionizada igual a 100g, que corresponde a um volume de 100 ml.

O processo de filtragem da bebida de café influencia na medida com a espectroscopia de lente térmica devido à presença de muitas partículas na bebida. Assim, as amostra com a mesma concentração (repetidas para efeito de confirmação) podem apresentar pequenas diferenças em termos dos parâmetros medidos.

Depois da bebida pronta, ela ficava armazenada em um recipiente plástico sem contato com o ar, pois o café possui muitos radicais livres que são formados por moléculas de lipídios

que reagem com o oxigênio do ar [0]. Esperou-se a temperatura diminuir até próximo da ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$), para que todas as amostras fossem submetidas às mesmas condições e para que a maioria das partículas da bebida decantasse. Assim, em seguida as medidas de lente térmica, interferometria óptica e pHmetria foram realizadas.

4.2. Arranjo Experimental

4.2.1. Lente Térmica

A Figura 4.15 mostra o esquema do arranjo experimental para a lente térmica utilizado neste trabalho. O laser de Argônio *Coherent modelo Innova 90 Plus* com 6 watts de potência nominal e comprimento de onda de $514,5\text{nm}$ foi utilizado como feixe de excitação (LE); o laser de He-Ne, *JDS Uniphase* com 1 miliwatts de potência nominal, no comprimento de onda de $632,8\text{nm}$, foi empregado como feixe de prova (LP).

Os fotodiodos (F_1 e F_2) possuem resposta linear para a variação de intensidade da luz, e com tempo de resposta na escala de microsegundos. O fotodiodo F_1 foi utilizado como gatilho para iniciar a transferência do sinal de lente térmica detectado no fotodiodo F_2 . O osciloscópio utilizado foi um *Hewlet Packard 54615B, 500MHz*, equipado com memória de armazenamento de dados. Os dados são transferidos para um microcomputador (PC) *Pentium II 450MHz*, através de um sistema de aquisição constituído da uma placa de comunicação do tipo GPIB (*Ziatech padrão IEE488*) comandada por instruções de código, executadas no ambiente gráfico Windows.

As lentes convergentes (L_1 e L_2) foram dispostas sobre transladares XY para permitir um perfeito alinhamento dos dois feixes. Todo sistema foi montado sobre uma mesa óptica, da marca *Melles Griot*, tamanho $1,8\text{m} \times 2,0\text{m}$. A incidência do laser de excitação na amostra foi controlada por um obturador de luz da marca *Melles Griot*, acionado por sinais digitais provenientes da porta de comunicação paralela do microcomputador.

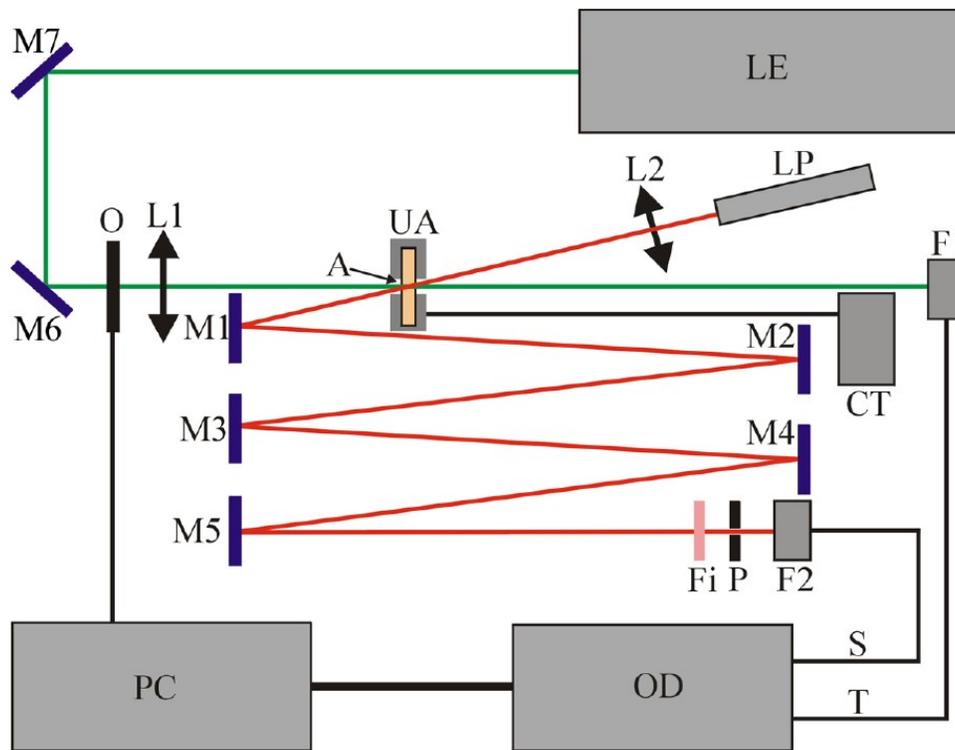


Figura 4.15: Configuração experimental de LT no modo descasado. UA: unidade de aquecimento, M_i : espelhos planos, L_i : lentes convergentes, LP: laser de prova, LE: laser de excitação, CT: controlador de temperatura, A: amostra, Fi: filtro, F_1 e F_2 : fotodiodos, O: obturador, P: diafragma, PC: computador para aquisição, OD: osciloscópio

As amostras foram colocadas em uma cubeta de quartzo de 2mm de espessura e aquecidas na unidade de aquecimento elétrico (UA) utilizando resistores, com uma rampa de ambiente até 65°C, numa taxa de aquecimento de 1 °C por minuto. O esquema da unidade de aquecimento está representado na Figura 4.16.

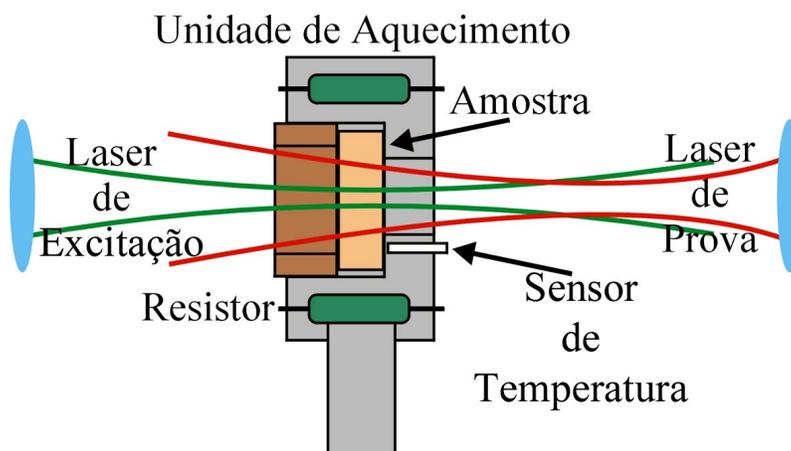


Figura 4.16: Corte transversal da unidade de aquecimento (UA)

A temperatura da unidade de aquecimento foi controlada e monitorada por um controlador de temperatura *LakeShore 340*, através de um sensor PT 100. A abertura no centro da unidade de aquecimento permite a passagem dos dois feixes laser de modo que ambos estejam centralizados na amostra.

O laser de prova, após passar pela amostra, é desviado pelos espelhos *M1* a *M5*, chegando até o fotodiodo (*F₂*) que está conectado ao sistema de aquisição de dados. Um diafragma (*P*) com abertura de 2mm, foi colocado na frente e junto ao fotodiodo, possibilitando analisar somente o centro do feixe laser. O ângulo de inclinação do laser de prova na amostra é menor do que 2°, em relação ao feixe de excitação. Para impedir que a luz ambiente ou do laser de argônio contribuísse para o sinal, um filtro (*Fi*) com banda passante em 632,8 nm, foi posicionado na frente do fotodiodo (*F₂*).

A amostra foi posicionada na cintura do feixe do laser de excitação e, a aproximadamente 10cm da cintura do feixe do laser de prova. Em seguida, através dos espelhos *M1* a *M5*, foi feito o alinhamento de modo que o centro do feixe do laser de prova passasse pelo diafragma, que se encontra na abertura do fotodiodo (*F₂*), maximizando-se o sinal no detector. A distância de aproximadamente 6m entre a amostra e o fotodiodo (*F₂*), tem por objetivo aumentar o diâmetro do feixe de prova, permitindo assim que apenas o centro do feixe seja detectado. Esta condição está de acordo com a aproximação feita durante o desenvolvimento do modelo teórico (capítulo 3 e seção 3.3.5.), $Z_2 \gg Z_c$.

Durante este processo, o feixe do laser de excitação fica interrompido por um obturador (*O*) posicionado depois do espelho *M6*. O próximo passo a ser seguido é fazer com que o feixe do laser de excitação passe através da amostra. Para que se obtenha um perfeito alinhamento, a lente *L1* é ajustada de modo que o feixe do laser de excitação passe pelo centro do feixe do laser de prova. Nesta fase, duas situações podem ocorrer: se a amostra apresentar um dn/dT negativo, o laser de prova torna-se mais divergente ao passar pela lente térmica da amostra e, portanto, o sinal no fotodiodo *F₂* diminui; caso contrário, ou seja, para dn/dT positivo, o feixe torna-se mais convergente, aumentando o sinal no detector. Portanto, o processo de alinhamento consiste sempre em minimizar o sinal do laser de prova após passar pela lente térmica quando dn/dT for negativo, ou maximizá-lo, se dn/dT for positivo.

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 sinal em função do tempo de formação da lente térmica é transferida para o computador. Um cuidado a ser tomado, é no sentido de minimizar o possível atraso na geração do sinal, devido à velocidade de abertura do obturador. Isto pode interferir nos valores dos dados do início do transiente, que é a região mais importante para o ajuste teórico dos dados obtidos. O obturador, *Melles Griot*, utilizado é composto por cinco lâminas que se abrem radialmente e, assim, é possível observar se o laser está centralizado no ponto de convergência das lâminas.

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

4.2.1.1. Determinação dos parâmetros geométricos do sistema

Para determinar os parâmetros geométricos do sistema adotado é necessário determinar o perfil de intensidade dos lasers utilizados. Após passar por uma lente convergente de aproximadamente 25 cm de distância focal, o laser de Argônio, incide em um orifício de 25 μm de diâmetro que está acoplado na frente de um fotodetector. Deste modo determinamos a mudança de intensidade do feixe ao longo do eixo z, como mostra a Figura 4.17, obtida para o laser de Argônio. Este procedimento foi repetido para o laser de He-Ne.

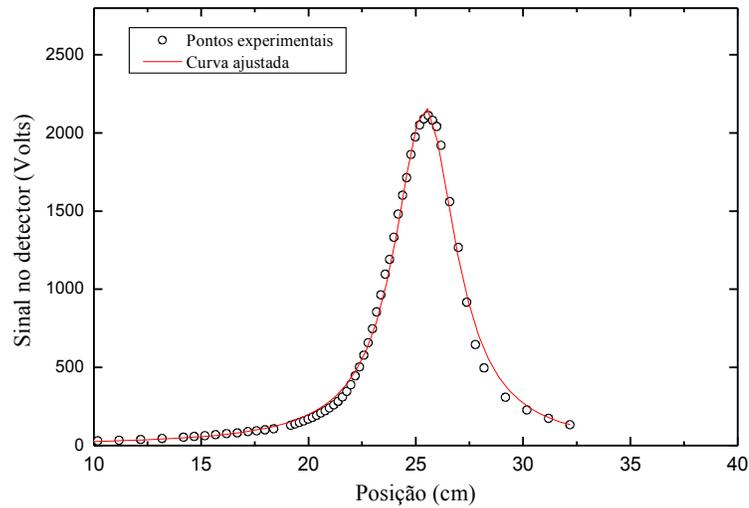


Figura 4.17 : Perfil de intensidade do laser de Argônio ao passar por uma lente de aproximadamente 25cm de distância focal.

A intensidade de um feixe gaussiano no modo TEM₀₀ ao longo do eixo z pode ser expressa pela equação abaixo [0]:

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

O raio do feixe na posição z é dado por:

$$\omega(z)^2 = \omega_0^2 \left(1 + \left(\frac{z}{z_c} \right)^2 \right)$$

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

A potência no detector pode ser expressa por:

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

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

Substituindo z por $(z-z_0)$, as equações e podem ser escritas como,

$$\omega(z-z_0)^2 = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{z-z_0}{Z_c} \right)^2 \right]$$

e

$$P_{\text{det}} \approx \frac{2P\delta^2}{\omega(z-z_0)^2}$$

Para $\delta \ll \omega(z-z_0)^2$

Substituindo a equação em temos a expressão para a potência no detector como função da posição:

$$P_{\text{det}}(z-z_0) \approx \frac{\frac{2P\delta^2}{\omega_0^2}}{\left[1 + \left(\frac{z-z_0}{Z_c} \right)^2 \right]}$$

Com $\frac{2P\delta^2}{\omega_0^2}$ sendo uma constante que depende do feixe laser utilizado no experimento

e da área de incidência no detector. z_0 é a posição da cintura do feixe, ω_0 é o raio da cintura do feixe laser e Z_c é a distância confocal do laser devido à lente (posicionada em $Z = 0$).

A equação é usada no ajuste teórico dos dados experimentais obtidos ao longo do

eixo z , fornecendo os valores de z_0 , Z_c e $\frac{2P\delta^2}{\omega_0^2}$.

No capítulo 3, seção 3.1, vimos que a distância confocal pode ser escrita como,

$$Z_c = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda}, \text{ onde } \lambda \text{ é o comprimento de onda do laser.}$$

Com os resultados obtidos aplicados as equações e podemos determinar os valores de ω_0 , m e V .

Na tabela a seguir, encontram-se os valores obtidos para os parâmetros geométricos do sistema adotado.

Tabela 4.5: Parâmetros geométricos da configuração experimental

Comprimento de onda do feixe de excitação	514,5 nm
Comprimento de onda do feixe de prova	632,8 nm
Distância confocal do feixe de excitação	1,43 ± 0,03cm
Distância confocal do laser de prova	2,84 ± 0,03cm
Raio do feixe de excitação na amostra (ω_{0e})	48,4 ± 0,5 μ m
Raio do feixe de prova na amostra (ω_{1p})	201,0 ± 0,5 μ m
V	2,46 ± 0,01cm
M	17,2 ± 0,1 cm

4.3. Interferometria

O esquema do arranjo experimental para interferometria óptica está representado na Figura 4.18 Nesta montagem, utilizamos um laser de He-Ne ($\lambda = 632,8nm$), não-polarizado, como fonte de luz. O feixe do laser é expandido por uma lente convergente (lente 1), de foco de 10cm, colocada a 15 cm do laser, incidindo na amostra que está na cavidade de um forno resistivo, a uma distância de aproximadamente 30cm da lente 1. O feixe incide quase que perpendicular à amostra ($\theta \approx 0,8^\circ$ em relação ao ângulo normal à superfície da amostra), de modo que a reflexão da primeira superfície da amostra venha interferir com a reflexão da segunda superfície. As duas reflexões ainda são expandidas em uma segunda lente convergente (lente 2), de foco de 3cm, até atingirem o fotodiodo, que tem um diâmetro de 3mm e está a uma distância de 20 cm da lente 2. Desta forma, o espaçamento entre as franjas no fotodiodo é de aproximadamente 5 mm, de modo que a intensidade entre máximos e mínimos seja bem definida [0].

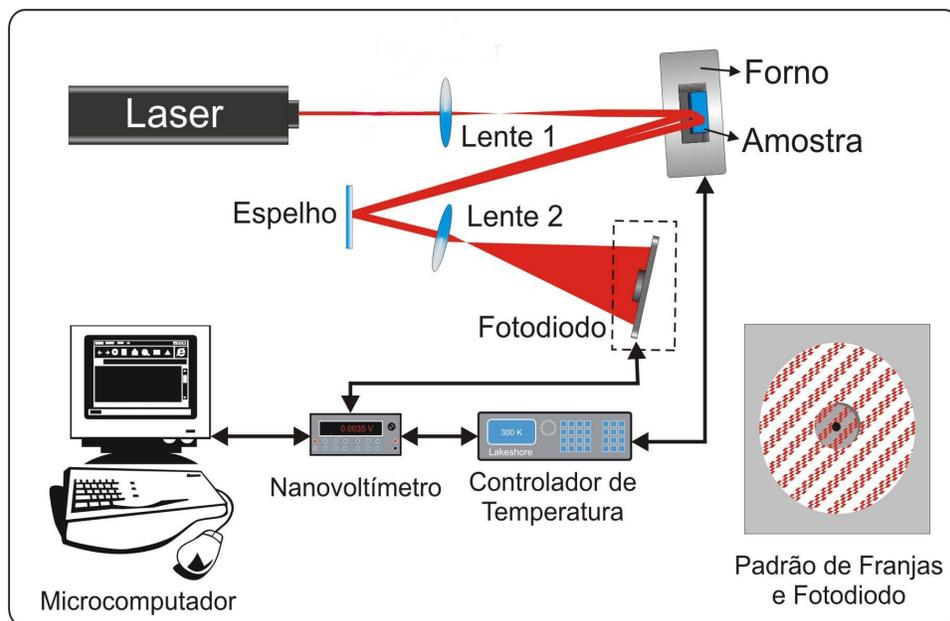


Figura 4.18: Configuração da interferometria óptica - No detalhe: Padrão das franjas de interferência no fotodiodo.

As amostras que utilizamos foram colocadas em uma cubeta de quartzo de 5 mm de espessura e depois posicionadas dentro do forno resistivo, neste caso as franjas de interferência resultam da superposição das ondas refletidas nas paredes internas da cubeta.

A variação de temperatura do forno resistivo é controlada por um controlador de temperatura (*Lakeshore Cryonics Inc. - mod. 340*), utilizando um sensor PT-100. Os experimentos foram realizados com a temperatura variando desde temperatura ambiente (em torno de 27°C) até 65°C, numa taxa de 0,5°C/min. A variação da temperatura na amostra provoca o deslocamento dos máximos e mínimos de intensidade das franjas de interferência, que é detectado pelo fotodiodo. A aquisição do sinal do fotodiodo é feita por um nanovoltímetro (*Keithley- mod. 2182*), e enviado ao microcomputador através do programa em linguagem *Microsoft Quick Basic V 4.5*.

A técnica da interferometria óptica apresenta muita sensibilidade a vibrações, motivo pelo qual a maioria das medidas foi realizada durante a noite, ou em períodos em que houvesse pouca atividade nos laboratórios. Pequenas vibrações, como pessoas andando ou um ar-condicionado ligado na sala, causavam deslocamentos das franjas de interferência, o que gerava ruído nas medidas. Um outro problema apresentado durante as medidas foi o

deslocamento de ar próximo ao forno, enquanto este era aquecido. Este problema foi minimizado utilizando um *shield* no forno.

4.4. pHmetria

Para as medidas de pH utilizamos um pHmetro, *Anallion PM602*, equipado com um eletrodo combinado, *v620*.

Foram realizadas medidas de pH nas amostras de bebida de 5% de café, (cocamar, arábica e robusta), 5% de fubá e em água destilada deionizada em função da temperatura. O sistema de aquecimento utilizado é composto por um banho térmico, *MQBM.01* da *Microquímica Equipamentos Ltda*, acoplado a um suporte metálico, por onde circula a água. As amostras foram colocadas em um becker para impedir qualquer tipo de reação com o metal.

O pHmetro foi calibrado em cada temperatura com duas soluções tampão de pH 7 e pH 4, para uma maior precisão.

As amostras foram submetidas a uma variação de temperatura de 30°C a 65°C. Em cada temperatura o pH foi medido com o pHmetro já calibrado.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

A apresentação dos resultados será feita na seguinte sequência: inicialmente serão apresentados os resultados das medidas de lente térmica, interferometria óptica e pH em função da temperatura nas amostras com 5% de café e naquelas com 5% de fubá; em seguida as medidas com as três técnicas em função da concentração de café e de fubá serão discutidas e finalmente será feita uma comparação entre os dados obtidos com a lente térmica e a interferometria óptica nas diferentes espécies de café visando diferenciar os tipos de grãos.

Medidas de lente térmica, interferometria óptica e pH em função da temperatura

5.1. Medidas nas amostras de café e fubá com concentração de 5%

5.1.1. Lente Térmica

A Figura 5.19 mostra o transiente do sinal de LT para a amostra de café cocamar na concentração de 5% para a temperatura de 50,81°C. O ajuste teórico foi feito com a equação e a potência do laser de excitação na amostra foi de 1,62 *mW*. Os valores dos parâmetros ajustáveis foram $\theta = (0,0028 \pm 0,0001)$ e $t_c = (0,0027 \pm 0,0004)$ *ms*.

A difusividade térmica foi obtida a partir da equação $D = \frac{\theta_{0e}^2}{4t_c}$. O valor encontrado foi $D = (2,18 \pm 0,02) \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

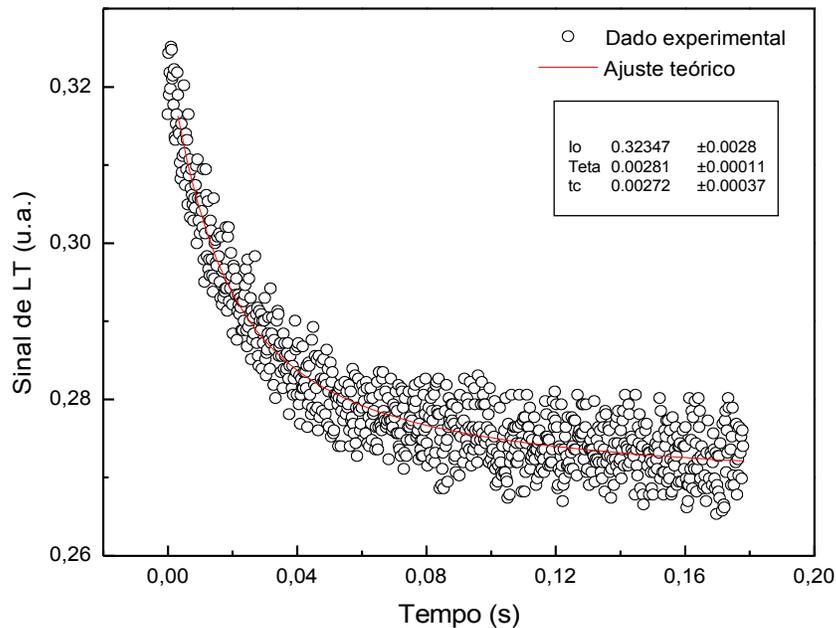


Figura 5.19: Transiente do sinal de lente térmica na amostra com 5% de café cocamar . A potência utilizada foi de 1,62 mW.

Conforme mencionado anteriormente, as medidas foram realizadas em função da temperatura com uma taxa de aquecimento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O critério adotado foi de se realizar um transiente a cada 10 s, o que implica em se obter aproximadamente seis transientes para cada grau $^{\circ}\text{C}$ de variação na temperatura. Este procedimento foi escolhido para garantir que a lente térmica estivesse completamente dissipada quando cada novo disparo era efetuado. Em geral, a lente térmica é completamente atenuada após transcorrer um intervalo de tempo de aproximadamente $1000 t_c$ depois da interrupção do feixe de excitação. Portanto, com t_c da ordem de 4 ms para nossas amostras, a espera de 10 s entre cada transiente consecutivo garante que o novo disparo é realizado com a amostra já termalizada na temperatura do forno.

Após o término da rampa de temperatura no intervalo entre 28 e 65°C , obteve-se um conjunto de aproximadamente 230 transientes. A partir do ajuste das curvas tem-se o comportamento da difusividade térmica e do parâmetro θ em função da temperatura. Este procedimento foi realizado para todas as amostras estudadas. Como exemplo a Figura 5.20

mostra o comportamento da difusividade térmica medida para a amostra com 5% de café e para a amostra com 5% de fubá em função da temperatura.

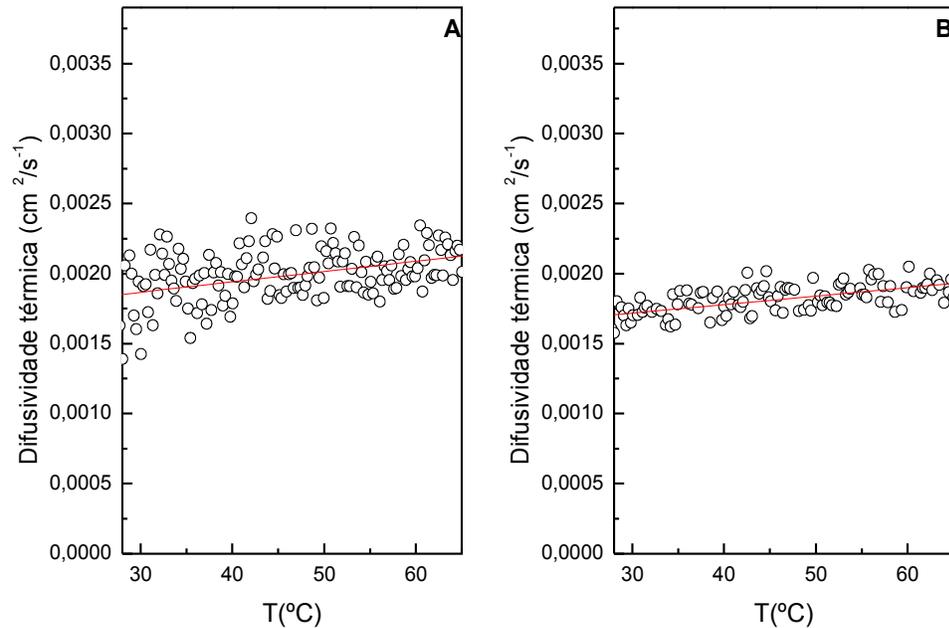


Figura 5.20: Difusividade térmica em função da temperatura: (A) amostra com 5% de café e (B) amostra com 5% de fubá.

Os dois resultados mostram que a difusividade térmica aumenta aproximadamente 20% no intervalo de temperatura entre 25°C e 65°C.

Até onde sabemos esta é a primeira vez que se determina o comportamento da difusividade térmica da bebida do café em função da temperatura. Para efeito de comparação apresentamos na Figura 5.21 os mesmos dados da difusividade térmica da bebida do café mostrados na Figura 5.20 (após ajuste linear) junto com a difusividade térmica água, calculados a partir de medidas independentes da densidade, do calor específico e da condutividade térmica obtidos da literatura [0]. Nota-se que a variação dos valores em função da temperatura são bem diferentes entre os dois casos, sendo da ordem de 20% para a bebida do café e de aproximadamente 40 % para a água. Entre os fatores que podem justificar esta diferença pode estar a taxa de aquecimento para as medidas que no nosso caso foi de 1°C por minuto,

enquanto os dados da literatura são obtidos por métodos que dependem da estabilização do sistema em cada temperatura medida, que resulta em uma taxa de aquecimento bem mais lenta. Outro fator que pode explicar a diferença observada pode ser a presença de partículas na bebida que poderia influenciar tanto no valor da difusividade térmica na temperatura ambiente, como na variação da mesma em função do aquecimento se comparada ao da água.

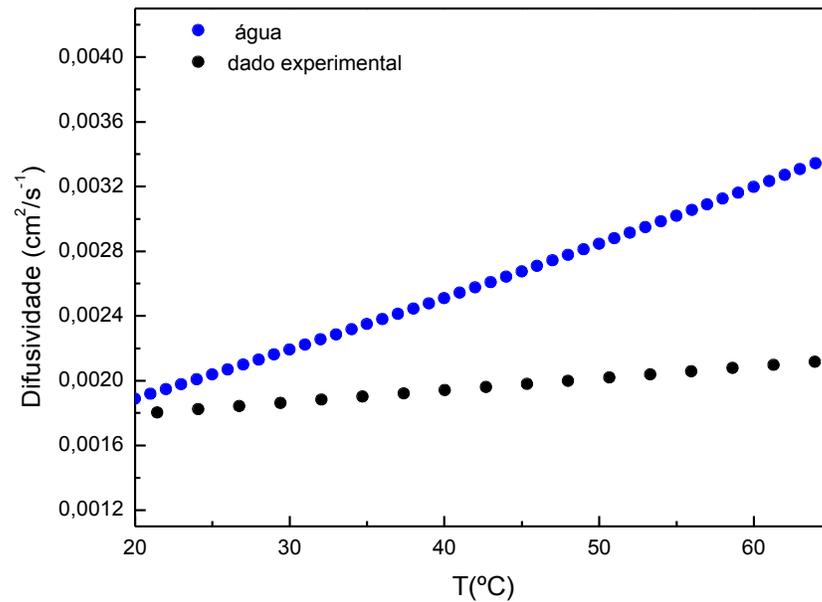


Figura 5.21 : Valores de $D(T)$ para a amostra com 5% de café. Os dados para a água foram obtidos da literatura [0].

Os valores obtidos para o parâmetro θ/P , em função da temperatura estão mostrados na Figura 5.22. Nota-se uma variação de mais de 80% ao se comparar os dados na temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) com aqueles em 65°C .

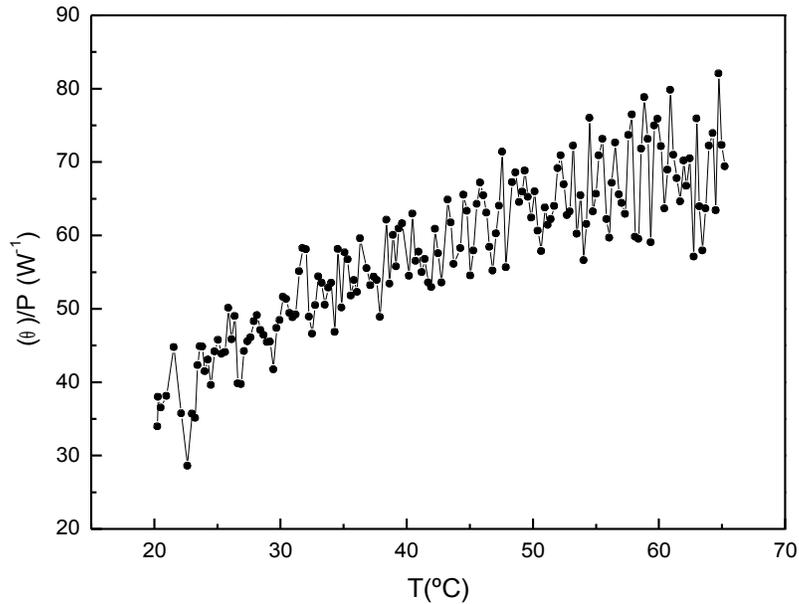


Figura 5.22: Comportamento de θ/P em função da temperatura para a amostra com 5% de café.

Para interpretar quais são as propriedades da bebida que devem contribuir para esta significativa variação em $\theta/P(T)$, utilizaremos a equação , rerepresentada aqui por conveniência como:

$$\frac{\theta}{P} = - \frac{A_e L}{K \lambda_p} \frac{dn}{dT}$$

Os parâmetros que determinam a inclinação de θ/P em função da temperatura seriam $K(T)$ e $dn/dT(T)$. Isto porque L , a espessura da cubeta, λ_p (comprimento de onda do feixe de prova) e A_e (coeficiente de absorção óptica da amostra) se mantiveram constantes com o aumento da temperatura. A confirmação de que A_e permaneceu constante no intervalo de temperatura estudado foi obtida a partir da medida da transmitância das amostras no mesmo intervalo de temperatura, isto é, entre 25°C e 65°C. Em outras palavras, o comportamento de $\theta/P(T)$ obtido a partir das medidas de lente térmica é governado pelo comportamento do fator

$$\frac{1}{K} \frac{dn}{dT}(T) \text{ nas diferentes temperaturas.}$$

Para efeito de comparação entre as medidas com a lente térmica e com a interferometria óptica, ao invés de analisarmos $\theta/P(T)$, refizemos todas as figuras em termos do parâmetro $\frac{1}{K} \frac{dn}{dT}(T)$. Isto porque foi observado que a presença de partículas na bebida do café impede a determinação quantitativa do valor do coeficiente de absorção óptica. Portanto, como havíamos determinado que a transmitância da amostra não muda com a temperatura, normalizamos os valores de $\frac{1}{K} \frac{dn}{dT}(T)$ em relação aquele de 30°C. Assim, a Figura 5.23 mostra os dados da Figura 5.22 rerepresentado de forma que se tenha $\frac{1}{K} \frac{dn}{dT}(T)$ normalizado pelo seu valor em 30°C.

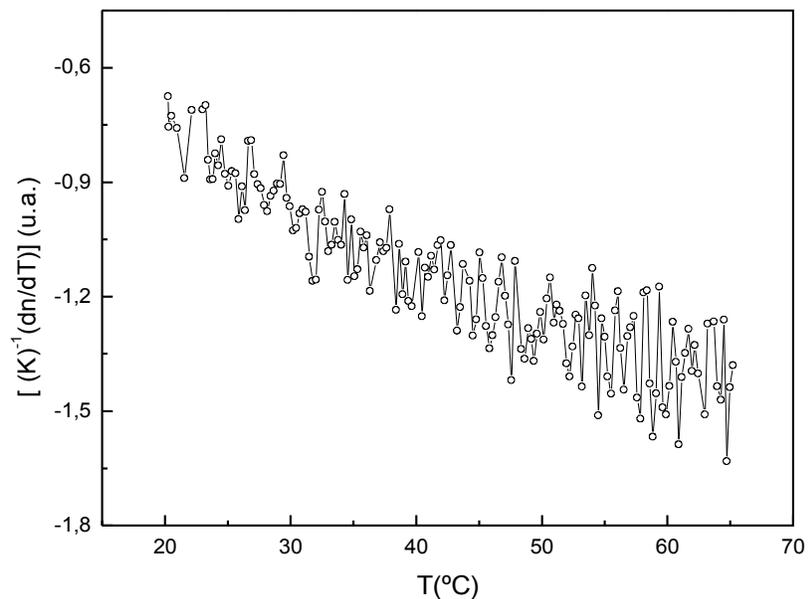


Figura 5.23: Valores de $\frac{1}{K} \frac{dn}{dT}$, normalizado em 30°C, em função da temperatura para a amostra com 5% de café.

O ajuste teórico dos dados experimentais de $\frac{1}{K} \frac{dn}{dT}(T)$ foi realizado a partir da equação de uma reta, $y = ax+b$, em que a e b são parâmetros ajustáveis. O grande número de partículas nas amostras e a possível formação de bolhas no interior do líquido nas regiões de temperaturas mais altas são fatores que prejudicam alguns intervalos de medida. Para minimizar esses efeitos escolhemos o intervalo de temperatura entre 35°C e 50°C para o qual foi feito o alisamento dos dados experimentais. Na Figura 5.24, a linha contínua mostra o ajuste teórico cujos valores para a e b ajustados são respectivamente $0,0155 \pm 0,0008$ e $0,52 \pm 0,03$.

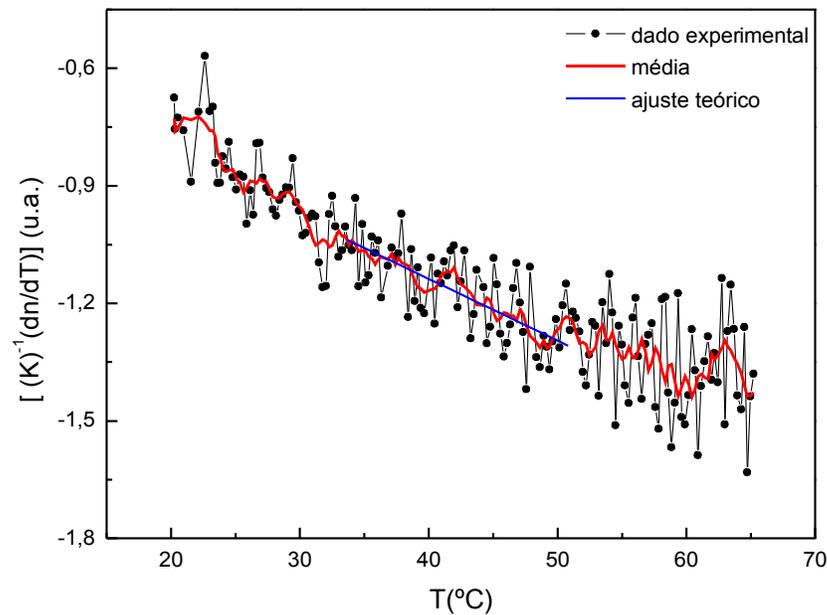


Figura 5.24: Valores de $\frac{1}{K} \frac{dn}{dT}(T)$ da amostra com 5% de café com o ajuste de uma reta entre 35 e 50 °C.

Para nossos estudos utilizamos o comportamento do coeficiente angular, a , que foi analisado para cada concentração preparada.

5.1.2. Resultados com a interferometria óptica

A Figura 5.25 é um interferograma que mostra o sinal detectado pelo fotodiodo em função da temperatura. Deste dado experimental obtém-se as temperaturas dos máximos e dos mínimos de intensidade (m), a partir dos quais se pode construir a curva de m versus a temperatura (T), como mostra a Figura 5.26. Em princípio, a escolha do primeiro valor de máximo (ou mínimo) é arbitrário, e portanto podemos escolhê-lo como zero [0].

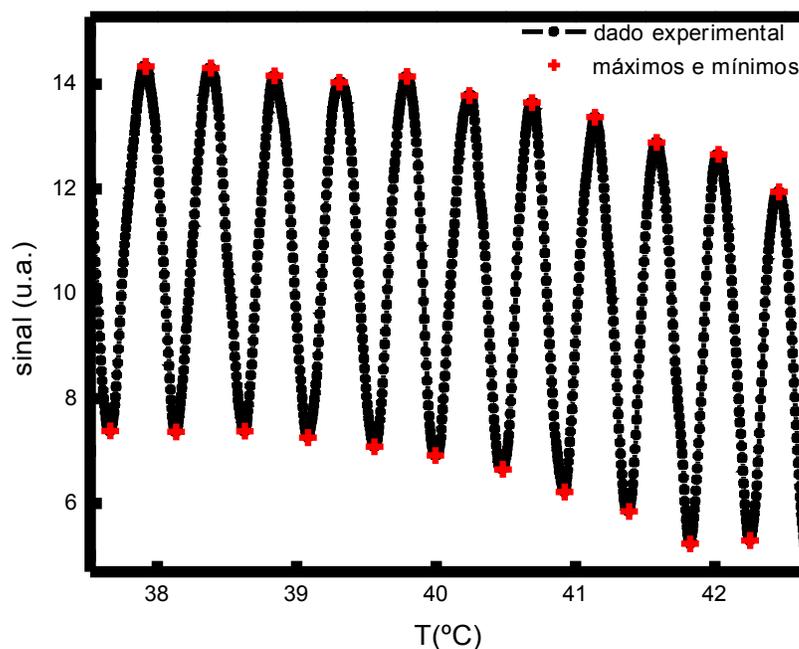


Figura 5.25 : Intensidade do sinal no fotodiodo em função da temperatura para a amostra com 5% de café. Os máximos e mínimos de temperatura estão indicados.

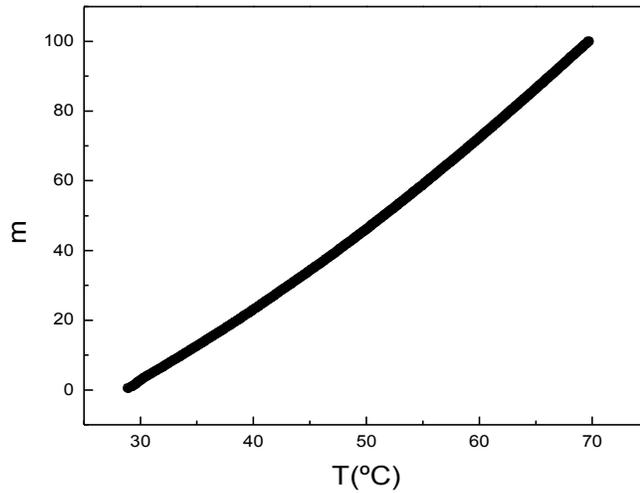


Figura 5.26: Valores de m em função da temperatura para a amostra com 5% de café.

A partir das curvas de m versus T calcula-se a derivada numérica (dm/dT) e por meio da equação , conhecendo a espessura da amostra ($L = 5 \text{ mm}$) e o comprimento de onda ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$), determina-se os valores de dn/dT em função da temperatura para as amostras preparadas, conforme mostra a figura abaixo.

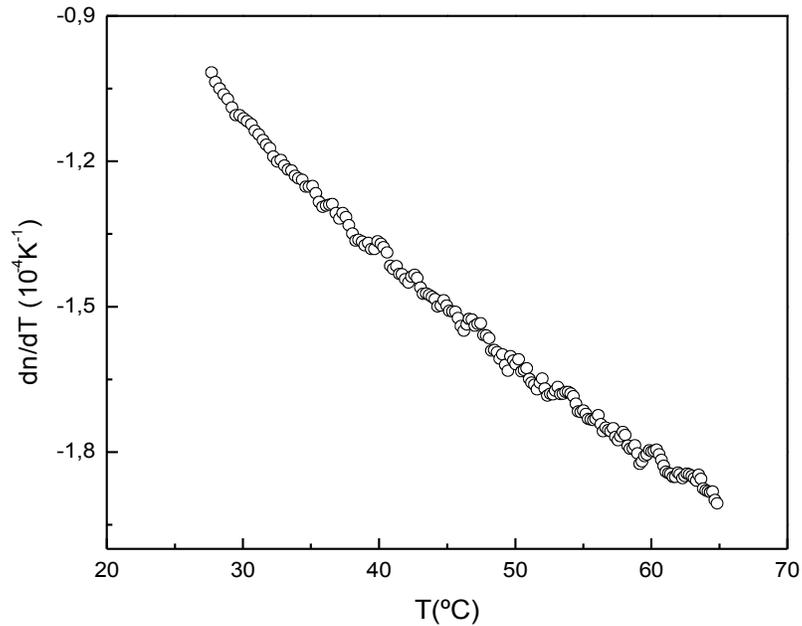


Figura 5.27: Valores de dn/dT em função da temperatura para a amostra com 5% de café.

Na interferometria, assim como observado na LT, houve influência das partículas e da formação de bolhas no líquido durante a realização dos experimentos. Estes ruídos foram mais pronunciados nas amostras com concentrações maiores do que 5%.

Para obtermos uma curva contínua e diferenciável em função de T , realizamos um

ajuste teórico dos dados experimentais utilizando a função $y = A \left(1 - \exp \left(\frac{-(t - t_0)}{p} \right) \right) + B$,

sendo A , t_0 , p e B parâmetros ajustáveis. A Figura 5.27 mostra a que curva contínua para a concentração de 0,7% é um bom ajuste para os dados experimentais, descrevendo como dn/dT varia com a temperatura.

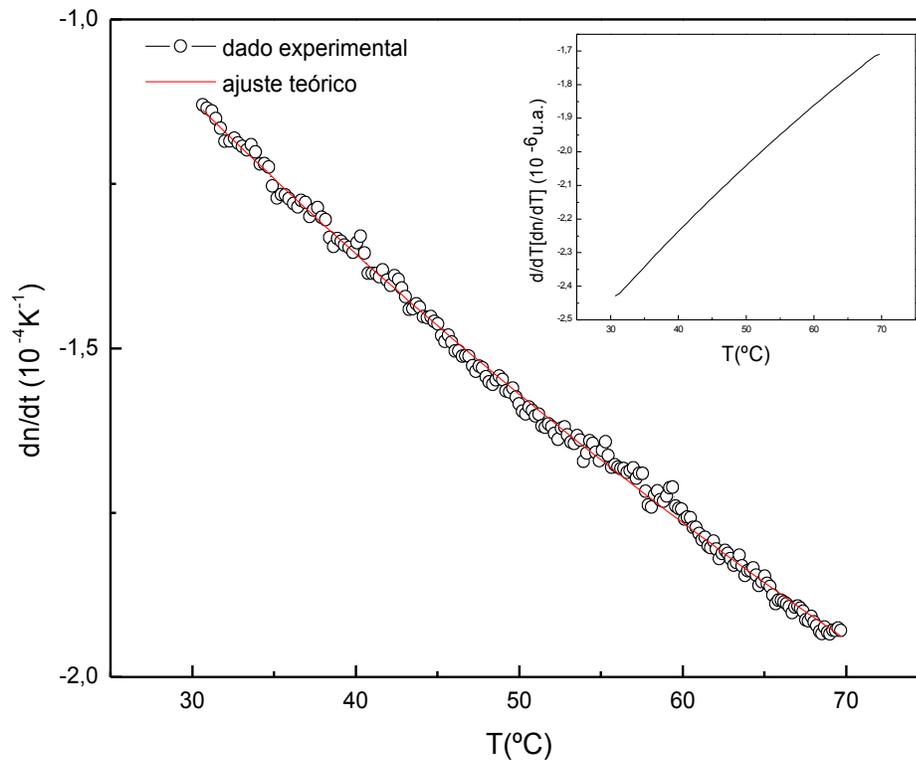


Figura 5.28: Valores de $\frac{dn}{dT}(T)$ com o ajuste teórico realizado a partir da função exponencial proposta. O detalhe mostra a derivada do ajuste teórico.

O objetivo, neste caso, ao se ajustar os valores de $\frac{dn}{dT}(T)$ com uma função do tipo exponencial decrescente é de se obter a derivada da curva, como mostra a Figura 5.28, o que equivaleria ao coeficiente angular obtido para os dados da LT. O fato de que a condutividade térmica da água aumenta com a temperatura, explica porque os dados da LT na bebida do café apresentam um comportamento mais aproximado do linear se comparado ao que ocorre com a curva de $dn/dT(T)$ da bebida, que se aproxima mais de um comportamento exponencial.

5.1.3. Medidas do pH

A Figura 5.29 mostra a variação do pH com a temperatura para as amostras de café e fubá na concentração de 5%. Para efeito de comparação, as medidas foram realizadas também na água destilada e deionizada.

É sabido que $\text{pH} = 7$ significa que a solução é neutra. Para $\text{pH} < 7$ a solução é ácida, enquanto que para $\text{pH} > 7$ é básica (alcalina). Nota-se, portanto, que o fubá é mais ácido do que o café em todas as temperaturas medidas. Os resultados mostram que os valores do pH são praticamente constantes em função da temperatura. O erro relativo do aparelho de acordo com as especificações técnicas é de $\pm 0,01$.

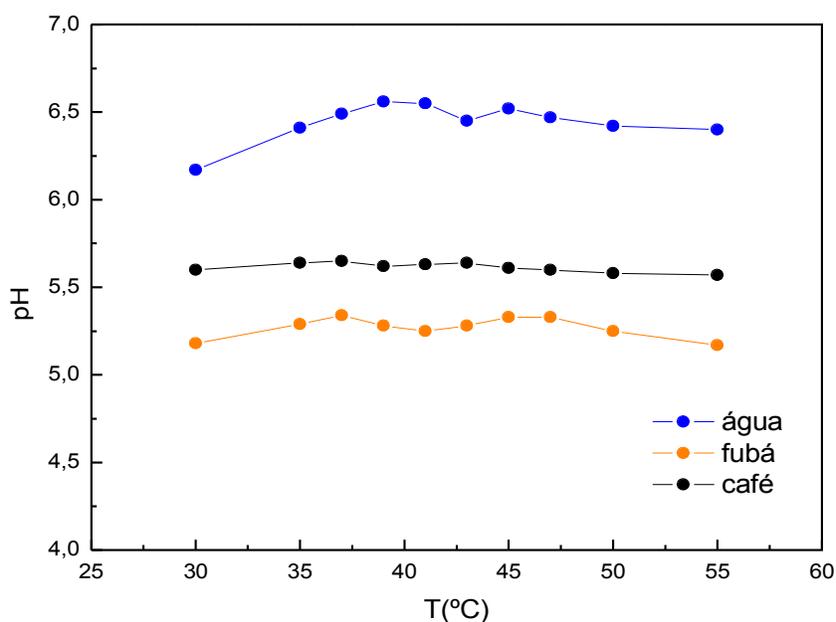


Figura 5.29: Valores do pH em função da temperatura para a água destilada e deionizada e para as amostras com 5% de café e com 5% de fubá

O procedimento adotado tanto para as medidas como para a análise dos dados das amostras com 5% de café e de fubá foi repetido para todas as amostras estudadas neste trabalho. Portanto, passamos a discutir as medidas em função da concentração de café e de fubá.

5.2. Medidas em função da temperatura para diferentes concentrações de café e de fubá

5.2.1. Lente Térmica

Depois de realizada a análise em função da temperatura para as amostras com 5% de café e 5% de fubá, repetimos o mesmo procedimento adotado para avaliar as amostras em função da concentração dos mesmos.

Primeiramente apresentaremos os resultados obtidos com a lente térmica nas amostras de café. Nesta técnica, como dito anteriormente, analisamos os valores dos

coeficientes angulares de $\frac{1}{K} \frac{dn}{dT}(T)$ (normalizado em 30°C) para cada amostra preparada.

A Figura 5.30 mostra as curvas com os valores de $\frac{1}{K} \frac{dn}{dT}(T)$ para as diferentes concentrações da bebida de café. Mostramos também para efeito de comparação os valores deste coeficiente para a água, que foi calculado a partir dos dados de $K(T)$ e $dn/dT(T)$ obtidos na literatura. Não fizemos as medidas de lente térmica na água utilizando o mesmo procedimento adotado neste trabalho por limitação do nosso sistema de refrigeração do laser. Isto porque para induzir a lente térmica na água pura é necessário utilizar o laser de excitação com potências superiores a 1,5 W. Desta forma, como não podemos manter o laser neste regime de potência por um período de tempo prolongado, optamos por utilizar os dados da literatura.

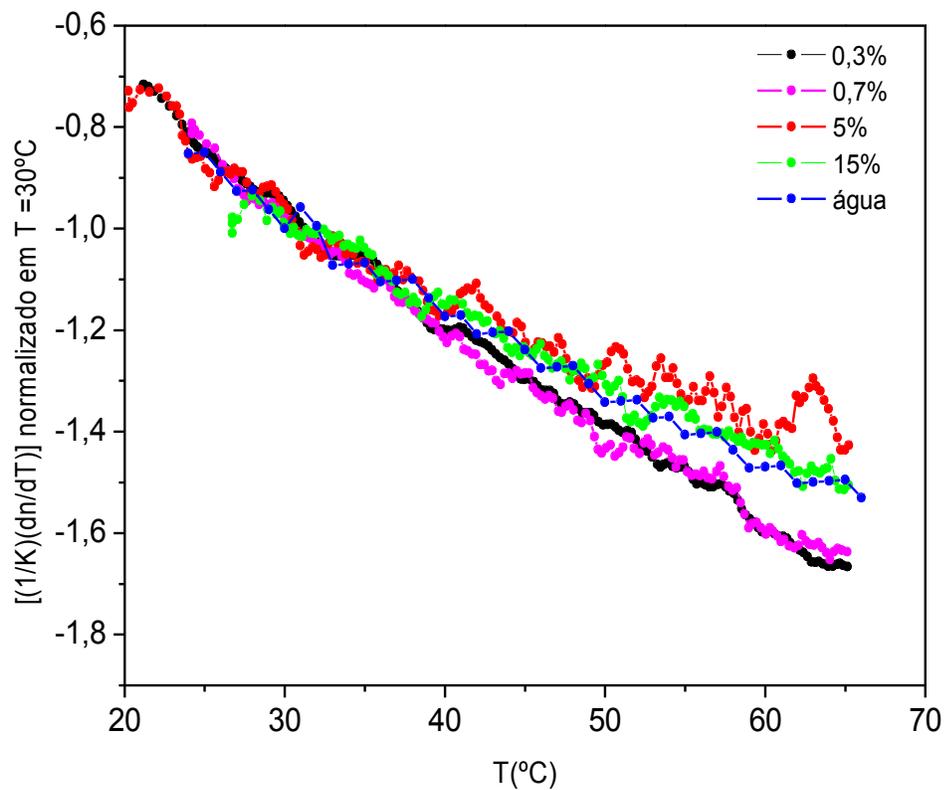


Figura 5.30: Valores de $\frac{1}{K} \frac{dn}{dT} (T)$ para as diferentes concentrações de café.

A Figura 5.31 mostra como variam os coeficientes angulares destas curvas, utilizando somente os dados no intervalo de temperatura entre 35° e 50°C, em função da concentração de café. A linha sólida representa o ajuste linear. A Tabela 5.6 mostra os valores numéricos mostrados na figura.

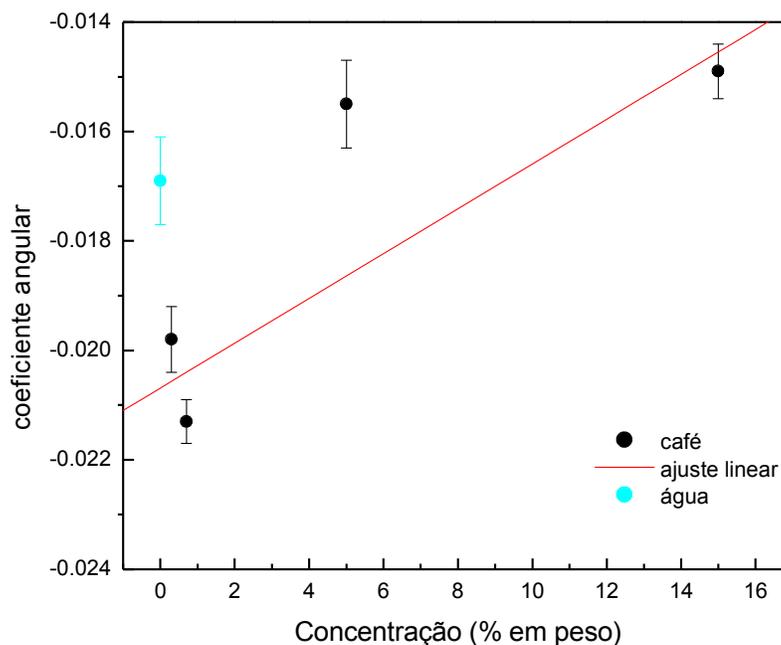


Figura 5.31: Coeficiente angular dos valores de $\frac{1}{K} \frac{dn}{dT} (T)$ em função da concentração medido com a LT.

Tabela 5.6 : Coeficiente angular dos valores de $\frac{1}{K} \frac{dn}{dT} (T)$ em função da concentração medido com a LT.

Concentração (% em peso)	Coeficiente angular normalizado em T = 30°C
água	-0,0169 ± 0,0008
0,3 %	-0,0198 ± 0,0006
0,7 %	-0,0213 ± 0,0004
5 %	-0,0155 ± 0,0008
15 %	-0,0149 ± 0,0005

Estes resultados mostram que os coeficientes angulares tendem a diminuir (em módulo) com a concentração, ou seja, as inclinações de $\frac{1}{K} \frac{dn}{dT} (T)$ ficam menores à medida que a concentração aumenta.

O mesmo procedimento foi adotado para as medidas nas amostras com diferentes concentrações de fubá. Os resultados estão mostrados na Figura 5.32

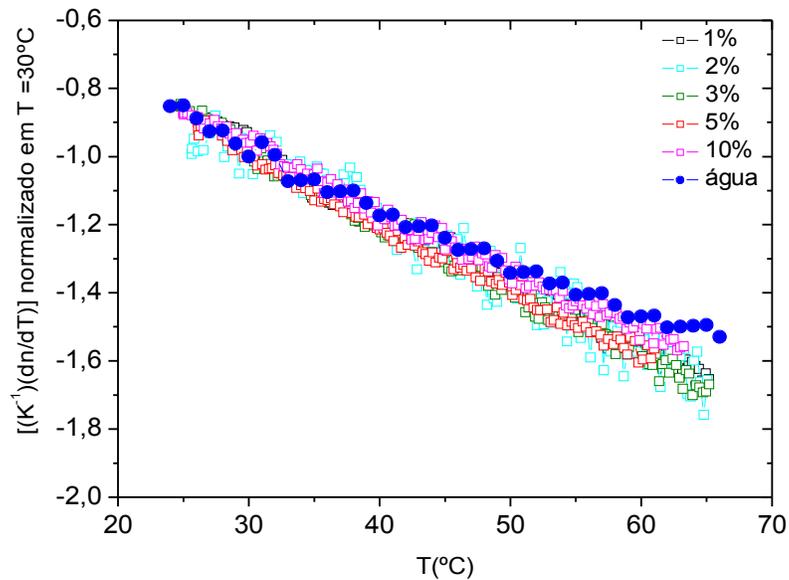


Figura 5.32: Valores de $\frac{1}{K} \frac{dn}{dT}$ para diferentes concentrações de fubá.

Os correspondentes valores dos coeficientes angulares estão mostrados na Figura 5.33. A linha sólida é o ajuste linear. Neste caso, diferentemente do que observamos para o café, a tendência de aumento é bem menor, da ordem de 10%. A Tabela 5.7 mostra os dados obtidos.

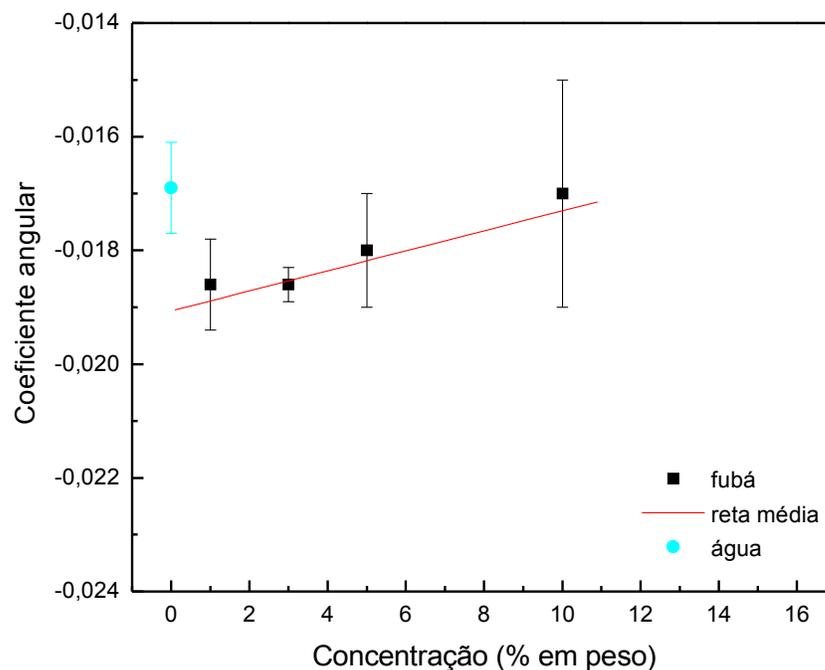


Figura 5.33: Valores do coeficiente angular de $\frac{1}{K} \frac{dn}{dT} (T)$ em função da concentração de fubá medido com a LT

Tabela 5.7: Valores do coeficiente angular de $\frac{1}{K} \frac{dn}{dT} (T)$ em função da concentração de fubá medido com a LT

Concentração (% em peso)	Coefficiente angular normalizado em T = 30°C
Água	-0,0169 ± 0,0008
1 %	-0,0186 ± 0,0008
3 %	-0,0186 ± 0,0003
5 %	-0,018 ± 0,003
10 %	-0,017 ± 0,002

Durante a preparação das amostras observamos que a filtragem é a etapa que requer maior cuidado. O processo de percolação da água através do pó, a moagem dos grãos (que define o tamanho das partículas), a sedimentação e a compactação do pó durante a filtragem

são fatores que determinam as propriedades da bebida preparada (no caso do café) e do líquido filtrado (no caso do fubá) e são fontes de erro que podem influenciar os resultados obtidos.

Realizados os experimentos em função da concentração, nosso próximo passo foi preparar novas amostras com misturas de café e fubá. As misturas foram realizadas definindo-se uma concentração total (quantidade de café + fubá, em peso) de 5%. Foram preparadas sete amostras, o que excluindo os extremos equivale a cinco concentrações com diferentes proporções entre café e fubá. As medidas em função da temperatura foram realizadas conforme a descrição apresentada na seção anterior.

A Figura 5.34 mostra o comportamento de $\frac{1}{K} \frac{dn}{dT}(T)$ para as amostras medidas. Os valores de $\frac{1}{K} \frac{dn}{dT}(T)$ da água foram mais uma vez apresentados para comparação. Nota-se que todas as curvas apresentam um comportamento muito semelhante, sugerindo que estas medidas em função da temperatura provavelmente não permitem a identificação das amostras adulteradas. Para quantificar o comportamento de cada curva fizemos o ajuste linear dos dados entre 35°C e 50°C conforme descrito anteriormente. A Figura 5.35 mostra os valores dos coeficientes angulares obtidos. Os dados estão também apresentados na Tabela 5.8. Estes resultados mostram um comportamento praticamente constante em função da concentração, confirmando que os parâmetros medidos não permitiram diferenciar as amostras adulteradas daquela de café puro.

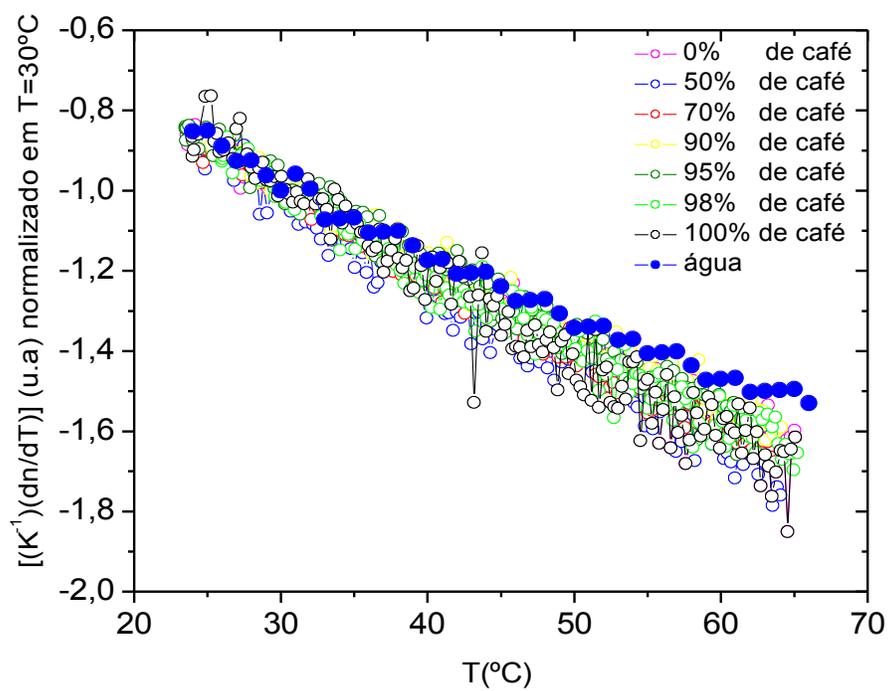


Figura 5.34: Valores de $\frac{1}{K} \frac{dn}{dT}$ para as amostras de café com fubá.

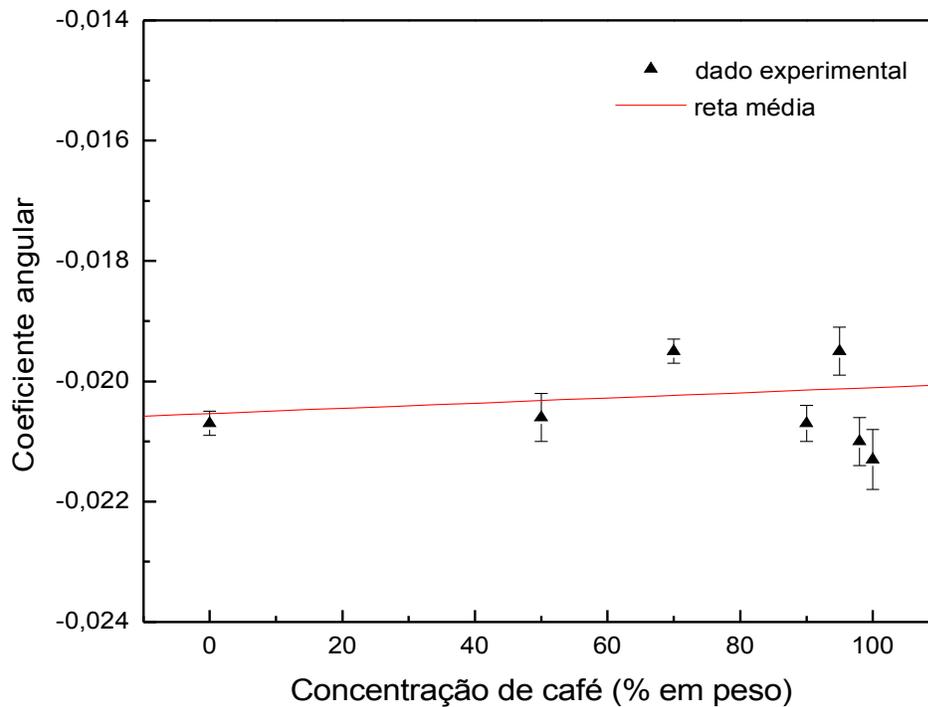


Figura 5.35: Comportamento dos valores dos coeficientes angulares de $\frac{1}{K} \frac{dn}{dT} (T)$ para as misturas de café com fubá, utilizando a concentração total com 5% de pó (café+fubá).

Tabela 5.8: Coeficiente angular das misturas de café com fubá medidos com a LT.

Concentração da mistura - 5% (em peso)		Coeficiente angular normalizado em T = 30°C
Café (% em peso)	Fubá (% em peso)	
0%	100%	-0,0207±0,0002
50%	50%	-0,0206±0,0004
70%	30%	-0,0195±0,0002
90%	10%	-0,0207±0,0003
95%	5%	-0,0195±0,0004
98%	2%	-0,021±0,0004
100%	0%	-0,0213±0,0005

Portanto, os valores de $\frac{1}{K} \frac{dn}{dT} (T)$ não permitiram demonstrar que as medidas de lente térmica em função da temperatura possam ser utilizadas para a detecção de fubá no café.

5.2.2. Resultados com a interferometria óptica

Na interferometria óptica, como dito anteriormente, realizamos um ajuste teórico com uma função do tipo exponencial para transformar os dados em uma curva contínua e diferenciável. Desta forma, em vez de apenas um coeficiente angular como o obtido para os dados da lente térmica, escolhemos os valores para os coeficientes angulares, derivada do $dn/dT(T)$, em três temperaturas diferentes (35°C, 45°C e 55°C). Foi utilizado o café cocamar, sendo que o pó corresponde à 2ª remessa.

Na Figura 5.36 (A), (B) e (C) estão os dados para dn/dT nas três temperaturas em função da concentração. Em termos percentuais a variação de dn/dT entre as curvas de 35°C, 45°C e 55°C se comparado às amostras de café e de fubá é de aproximadamente 25%.

Derivando numericamente a curva contínua de $dn/dT(T)$, obtivemos três comportamentos bastante distintos, com valores em módulo decrescentes para o café e o fubá (Figura 5.36 (D) e (E)), enquanto que para as amostras obtidas a partir das misturas, os valores das derivadas se mantiveram constantes, (Figura 5.36 (F)).

Mais uma vez, assim como observado na LT, os resultados de $dn/dT(T)$ não permitiram a diferenciação entre a amostra pura e a adulterada com fubá.

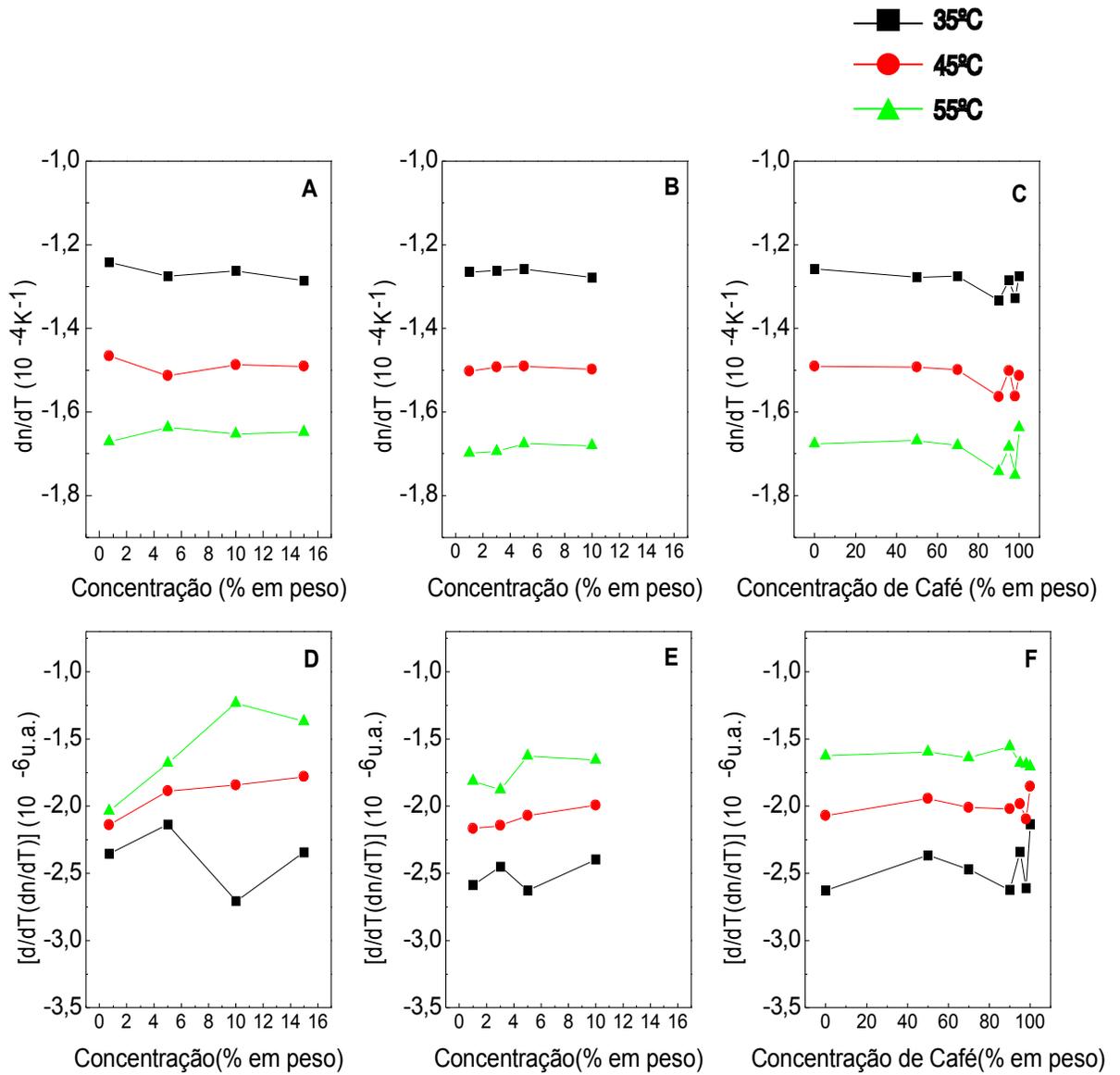


Figura 5.36: Superior: dn/dT em 35°C, 45°C e 55°C para as amostras de: (A) café, (B) fubá e (C) café com fubá: Inferior: derivada de dn/dT em 35°C, 45°C e 55°C para as amostras de: (D) café, (E) fubá e (F) café com fubá.

Para simplificar a comparação entre os dados obtidos com a interferometria óptica e a LT escolhemos os valores da derivada de $dn/dT(T)$ da interferometria óptica em 45°C, uma vez que os valores do coeficiente angular de $\theta/P(T)$ foram determinados no intervalo de temperatura entre 35°C a 50°C. Desta forma, as comparações seriam feitas para os coeficientes angulares determinados na mesma região de temperatura, em torno de 45°C. A Figura 5.37 mostra os valores de $[d/dT(dn/dT)](T)$ para as amostras de café e de fubá em função da concentração de pó utilizado para a preparação das amostras. A variação nos valores para as amostras de café e de fubá foram da ordem de 17% e de 8%, respectivamente. O erro experimental nas medidas de dn/dT foi de aproximadamente 2%. Para efeito de comparação, os valores do coeficiente angular de $\theta/P(T)$ estão mostrado no lado direito da figura. Nota-se que os resultados obtidos com as duas técnicas apresentam comportamentos semelhantes em função da concentração de pó utilizada.

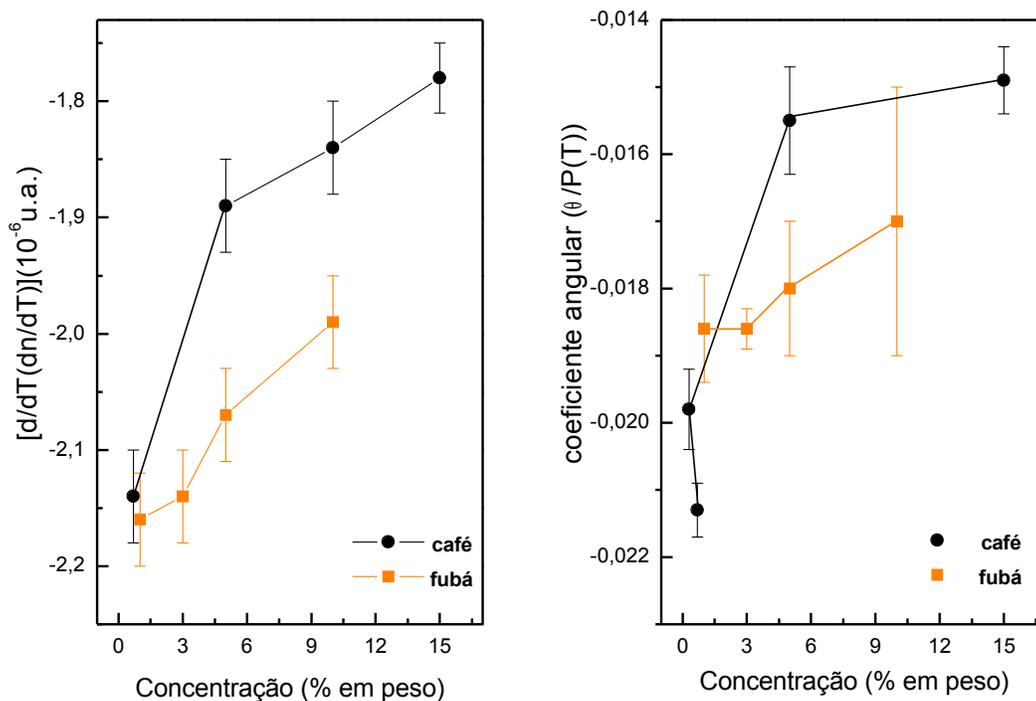


Figura 5.37: Comparação entre os dados da LT e da interferometria para as amostras de café e de fubá.

Uma vez observado que $dn/dT(T)$ e $\frac{1}{K} \frac{dn}{dT}(T)$ variam significativamente com o aumento da temperatura, é conveniente comparar essas variações com aquelas que se observa na água. Isto poderá permitir uma melhor análise sobre as possíveis mudanças nas amostras ocorridas devido ao aumento de temperatura e de concentração.

Nos dados da interferometria óptica observou-se um cruzamento das curvas de $dn/dT(T)$ para as diferentes concentrações de café com a curva da água, de modo que para a região acima de 45°C há uma inversão de comportamento de $dn/dT(T)$ com a concentração, ou seja, o valor absoluto de $dn/dT(T)$ é maior para as amostras de menor concentração, conforme mostra a Figura 5.38 e Figura 5.39.

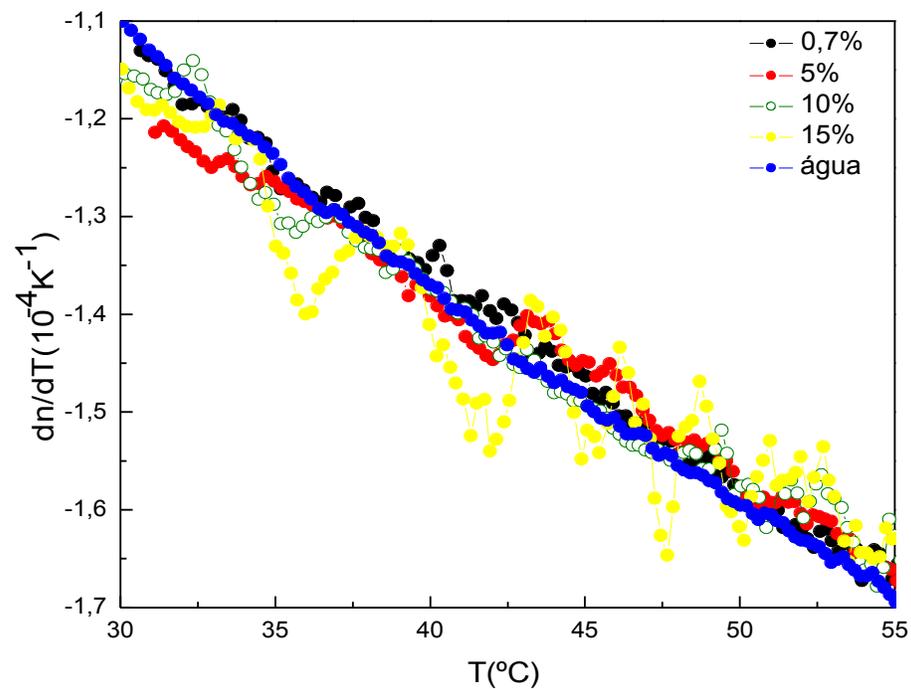


Figura 5.38: Valores de $dn/dT(T)$ para as amostras de café e água destilada e deionizada.

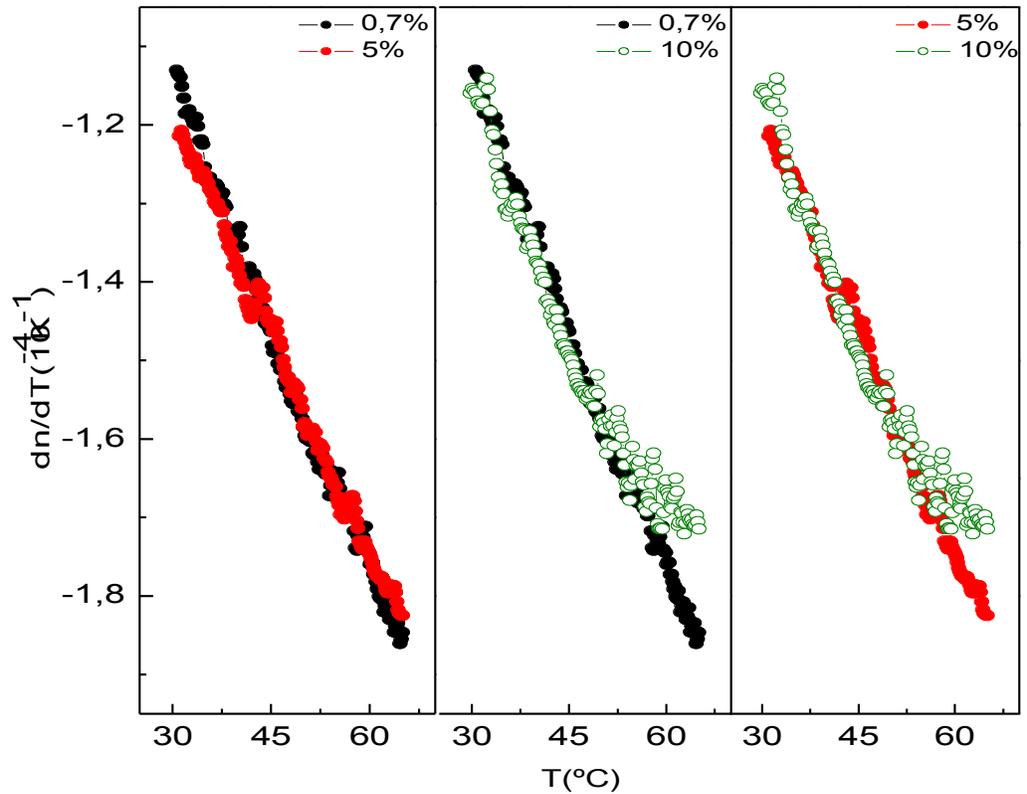


Figura 5.39: Valores de dn/dT em função da temperatura para as amostras com 0,7%, 5% e 10% de café.

Esse cruzamento entre as curvas de $dn/dT(T)$ é mais pronunciado quando se compara a concentração mais baixa com aquelas mais altas, sugerindo que a variação de $dn/dT(T)$ é menos acentuada para as amostras mais concentradas. Esta variação em termos percentuais é de aproximadamente 39%, 34% e 33% para as amostras de 0,7%, 5% e 10% respectivamente.

A partir da relação de Lorentz-Lorenz [0], o parâmetro dn/dT pode ser escrito em termos do índice de refração da amostra (n), do coeficiente térmico da expansão volumétrica (β) e do coeficiente de temperatura da refratividade (φ), conforme descrito no Apêndice A. Ou seja,

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

Estudos feitos sobre o dn/dT da mistura de água e NaCl [0] demonstram um comportamento similar ao do café. No caso da mistura da água com o NaCl o termo

$\frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n}$ varia aproximadamente 6% no intervalo de temperatura entre 20°C e 60°C,

enquanto que dn/dT varia aproximadamente 30%. Assim, o fator que mais contribui para a variação de dn/dT é a diferença $(\varphi - \beta)$. Podemos enumerar duas situações envolvendo φ e β :

- Se $\beta > \varphi$ teremos $dn/dT < 0$. Este caso ocorre em substâncias como líquidos cristais iônicos, vidros orgânicos, etc. que possuem ligações mais fracas entre os átomos.
- Se $\beta < \varphi$ teremos $dn/dT > 0$. Este caso ocorre em substâncias com forte ligação entre seus constituintes, tendo expansão volumétrica baixa, como ocorre nos cristais covalentes, vidros óxidos, etc.

Na região do visível do espectro eletromagnético, a polarizabilidade dominante é a eletrônica e/ou a atômica que no caso dos líquidos, na região de temperatura estudada, o coeficiente térmico da polarizabilidade é muito menor se comparado ao coeficiente de expansão volumétrica. Esta hipótese pode ser verificada a partir da Figura 5.40 obtida do trabalho de L-N Lin e outros [0], na qual os referidos autores determinam o coeficiente de expansão térmica de soluções aquosas iônicas em função da temperatura. Nota-se um comportamento semelhante ao observado em nossos resultados porque há um cruzamento no comportamento dos valores do coeficiente de expansão térmica em torno de 45 °C, revelando que o mesmo apresenta menor variação (se comparado ao da água) com o aumento da temperatura à medida que a concentração de íons aumenta na amostra. Este comportamento tem sido atribuído à quebra da estrutura da água pelos íons, ou seja, a interação íon-água predomina sobre a interação água-água (as pontes de hidrogênio) perturbando o arranjo estrutural de longo alcance.

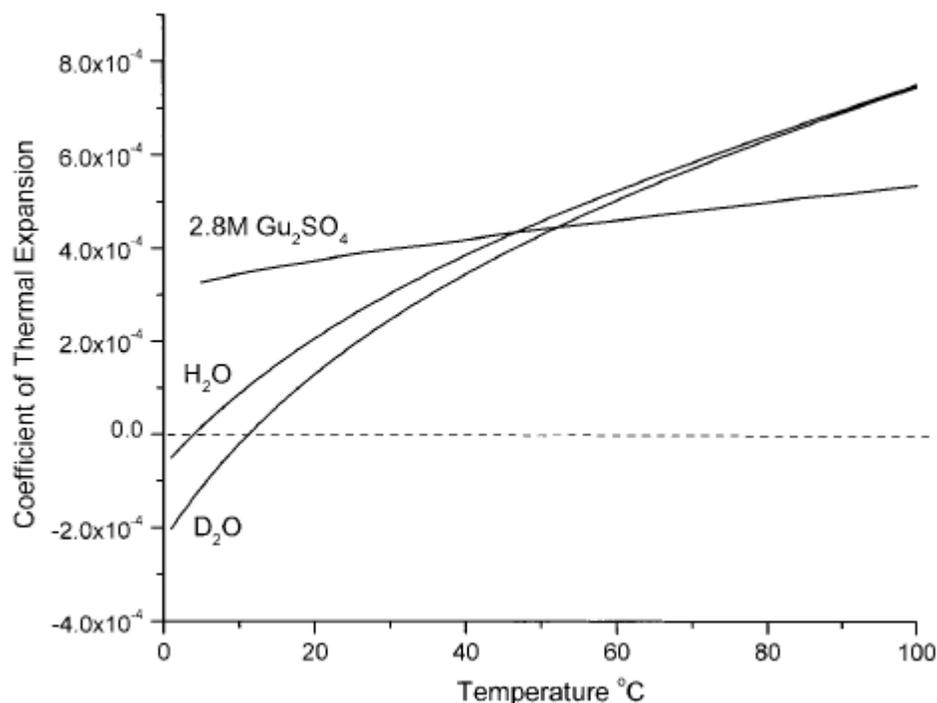


Figura 5.40: Coeficiente de expansão térmica volumétrica para água (H_2O), água “pesada” (D_2O) e guanidinium sulfate (Gu_2SO_4) em função da temperatura [0].

Assim, a ocorrência de cruzamento das curvas de $dn/dT(T)$ com a da água deve-se provavelmente ao grande número de íons na amostra, especialmente naquelas de maior concentração. Estes íons induzem a quebra da estrutura da água fazendo com que o coeficiente de expansão térmica das amostras mais concentradas varie menos com o aumento da temperatura. É importante lembrar que nossas medidas de pH mostraram que o valor deste parâmetro diminui se comparado com o seu valor para a água. Ou seja, a bebida apresenta uma maior concentração de íons $[\text{H}^+]$, confirmando, portanto, a afirmação anterior.

Finalmente, para efeito de comparação as medidas com a LT mostradas nas curvas de

$\frac{1}{K} \frac{dn}{dT}(T)$ das amostras de café, Figura 5.30, também mostram a inversão do comportamento

de $\frac{1}{K} \frac{dn}{dT}(T)$ pelo menos para as concentrações maiores que 10%, uma vez que para as menores as curvas são praticamente paralelas.

Estes resultados obtidos com os dois métodos evidenciaram que as medidas em função da temperatura fornecem informações importantes sobre a estrutura da bebida do café, revelando a influência do coeficiente de expansão térmica na forma da curva de $dn/dT(T)$ e de

$$\frac{1}{K} \frac{dn}{dT}(T).$$

5.3. Diferenciação de sementes

Nesta parte do trabalho utilizamos as duas técnicas, ELT e interferometria óptica, para verificar se as mesmas podem ser empregadas para a diferenciação entre duas espécies de café. Inicialmente as medidas foram realizadas em amostras de café Cocamar e de café arábica. Lembrando que o café cocamar é uma mistura composta de 85% de café arábica e 15% do café robusta.

O tratamento dos dados foi realizado seguindo o mesmo procedimento adotado nas seções 5.1 e 5.2.

A Figura 5.41 mostra o resultado da comparação entre o café arábica e o cocamar a partir dos dados de $dn/dT(T)$ obtidos com a interferometria óptica.

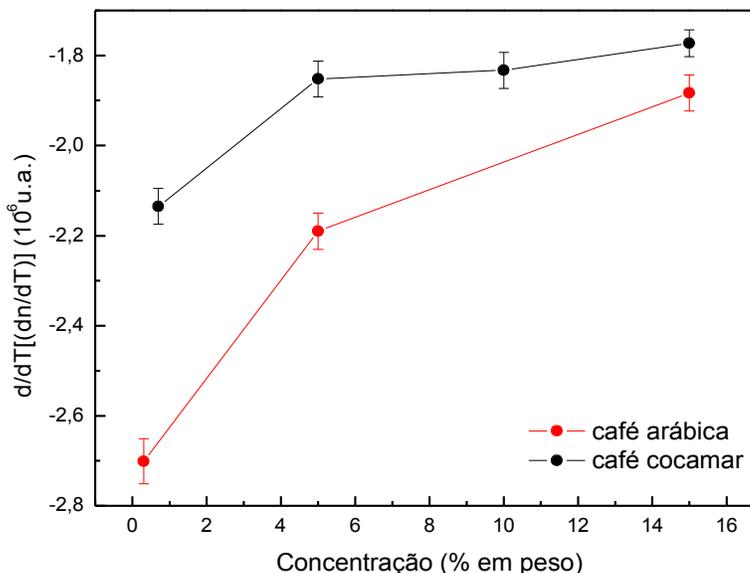


Figura 5.41: Comparação entre a derivada numérica dos valores de $dn/dT(T)$ do café arábica e do cocamar (em 45°C) em função da concentração.

Na LT, comparamos o coeficiente angular do parâmetro $\frac{1}{K} \frac{dn}{dT}(T)$, normalizado em 30°C, para as diferentes concentrações de café arábica e cocamar no intervalo de temperatura entre 35°C e 45°C, como mostra a Figura 5.42.

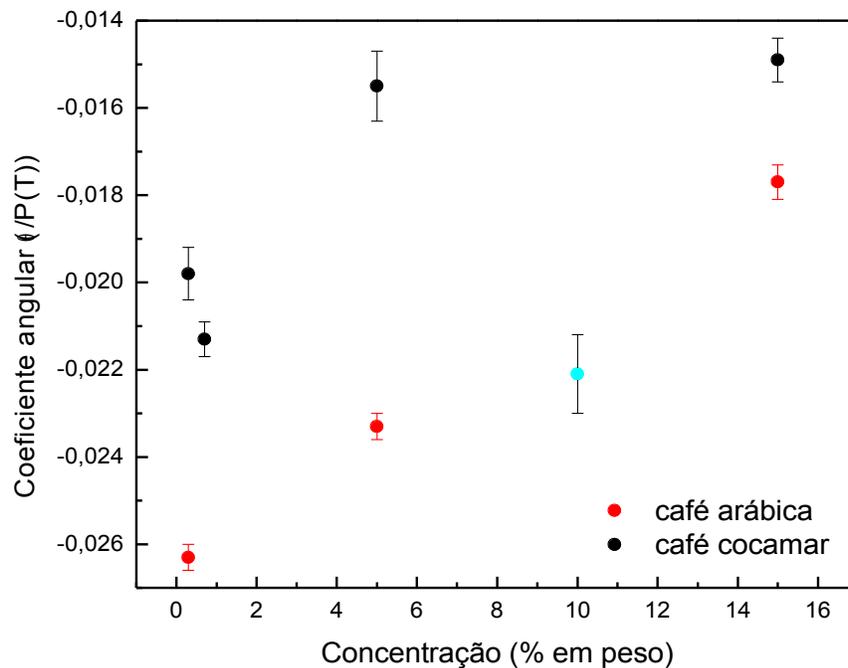


Figura 5.42: Comparação entre os valores do coeficiente angular de $\frac{1}{K} \frac{dn}{dT}(T)$ para o café arábica e o café cocamar.

Nas duas técnicas houve a diferenciação entre os dois tipos de café, ou seja, detectou-se 15% da presença do café robusta pertencente ao café cocamar.

Um aspecto importante nesse processo de diferenciação é o grau de torrefação tanto para LT quanto para interferometria óptica. Assim, para avaliar a influência do grau de torrefação foram realizadas repetições utilizando a interferometria óptica, o que foi feito com

grãos de café da 3ª remessa. Nesta remessa os grãos ficaram mais escuros do que os da 2ª e da 1ª remessas, resultando em uma bebida mais escura. Estas medidas foram feitas nos três tipos de café, ou seja, arábica, robusta e cocamar. A Figura 5.43 apresenta os resultados obtidos.

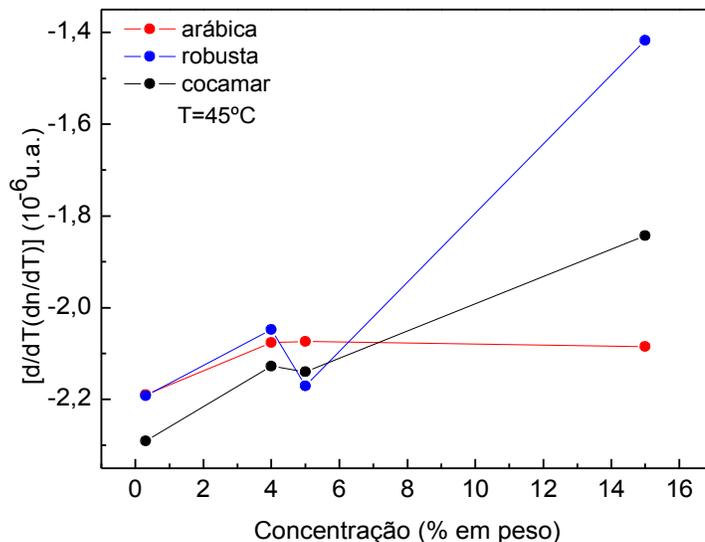


Figura 5.43: Valores da derivada de $dn/dT(T)$ para os cafés arábica, robusta e cocamar em $T = 45^{\circ}\text{C}$.

Nota-se neste caso que os valores são diferentes somente para a concentração de 15%, indicando que o grau de torrefação também influencia na dependência dos parâmetros com a temperatura e deve ser considerado em estudos futuros. Estes resultados sugerem que a medida de $dn/dT(T)$ pode ser adotada para diferenciar as espécies de café. Tratam-se de resultados promissores que devem estimular novos estudos para se obter índices analíticos que possam ser empregados rotineiramente no processo de classificação do café. Entre as fontes de imprecisão neste estudo estiveram o fato de as amostras serem classificadas por provadores e a impossibilidade de se obter os grãos de procedência conhecida. É sabido que a região de plantio, o modo de colheita assim com a armazenagem são fatores que influenciam na qualidade da bebida do café. Em termos das técnicas utilizadas, os resultados deste trabalho indicam que a medida de $dn/dT(T)$ pode ser empregada para a classificação do café. Os dois métodos são, em princípio, não muito caros e podem ser aprimorados para uso dedicado. No

caso da LT, embora tivéssemos utilizado o laser de Argônio para a realização das medidas, a potência necessária para induzir o efeito de LT é de alguns miliwatts, o que pode ser obtido com o uso de lasers de He-Ne.

Capítulo 6

Conclusão

Os resultados deste trabalho mostraram que a espectroscopia de lente térmica e a interferometria óptica podem ser empregadas para a determinação quantitativa das propriedades ópticas e térmicas da bebida do café em função da temperatura. Os dados mostraram que ao se torrar o fubá para se obter a mesma coloração do café dificulta-se à detecção do mesmo provavelmente pela destruição dos carotenos. Isto ocorreu por causa da pequena diferença entre os valores de $dn/dT(T)$ medidos para as amostras de café e de fubá.

Os resultados mostraram ainda que o aumento do coeficiente de expansão térmica (β) em função da temperatura domina a variação de $dn/dT(T)$, sendo portanto o responsável pela inversão na tendência de aumento dos valores de $dn/dT(T)$ para as amostras mais concentradas em relação ao que ocorre com a água. Esta observação foi associada ao aumento do número de íons na bebida com a consequente quebra da estrutura da água.

Embora seja necessário um número maior de experimentos para se avaliar outros fatores que possam influenciar nos resultados, como é o caso da origem dos grãos, observamos neste trabalho que a espectroscopia de lente térmica e a interferometria óptica são métodos que podem ser empregados para a diferenciação entre as espécies de café, o que

foi feito a partir do comportamento dos valores de $dn/dT(T)$ e de $\frac{1}{K} \frac{dn}{dT}(T)$.

As observações deste trabalho sugerem que futuros estudos devam ser realizados em amostras cuja origem seja conhecida e que as medidas sejam realizadas em diferentes graus de torrefação para se obter índices que possam ser adotados para a certificação de conformidade dos vários tipos de bebida. Este é um tema relevante porque ainda hoje a classificação dos diferentes tipos de café é realizada por provadores, sendo portanto um procedimento subjetivo.

Apêndice A

Varição do índice de refração com a temperatura

A.1 Introdução

O conceito de invariância do índice de refração introduzido por Gladstone para gases e, posteriormente estendido para líquidos e sólidos por Lorentz-Lorenz (1880), postula a existência de uma relação linear entre o volume molar (ou volume específico) de um meio e uma função definida de seu índice de refração $f(n)$, tal que:

$$f(n)V = R = cte$$

em que $f(n) = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$. A constante R , denominada de refratividade específica ou molar é uma medida da polarização molecular de uma substância.

Por um certo período de tempo e em primeira aproximação, pensava-se que tal polarização (distorção de uma nuvem eletrônica da molécula) seria independente da temperatura [0]. Atualmente a refratividade específica é entendida como dependente da temperatura, e que em geral, quando há uma variação de temperatura também existe uma variação moderada da refratividade, que não parece ser muito afetada por uma transformação de fase. A dependência do índice de refração com a temperatura tem importância fundamental na construção de sistemas ópticos que normalmente operam em temperaturas elevadas e inconstantes.

Com o advento dos lasers, telescópios, etc, o coeficiente térmico do índice de refração “ dn/dT ” assumiu grande importância prática em função da grande intensidade de energia com que operam, ou que recebem e, que é parcialmente absorvida pelos sistemas ópticos

transparentes, provocando um aumento de temperatura no material, e conseqüentemente, uma mudança no índice de refração, mudança essa que ocasiona uma variação no comprimento do caminho óptico da luz (ds/dT) através do material, causando aberrações ópticas e deslocamento da posição focal, inclusive determinando o aparecimento do efeito de lente térmica.

A.2 Fatores que afetam o índice de refração

Supõe-se como referência, numa dada temperatura T , que um determinado volume V de uma substância que contenha N constituintes, quando submetidos a ação de um campo externo, tenha uma polarização induzida total P e índice de refração igual a n . Ao variar a temperatura, a mudança no índice de refração passa a ser controlada por dois fatores que, normalmente, concorrem entre si e que são [0][0]:

- a) Se ocorrer o aumento de volume molar devido a um aumento de temperatura, haverá um aumento no espaço inter-atômico das moléculas, acarretando um reordenamento dos momentos dipolares individuais, resultando numa polarização média menor, e conseqüentemente, a um decréscimo do índice de refração.
- b) Se ocorrer a diminuição do volume decorrente de um aumento de temperatura, haverá uma diminuição do espaço inter-atômico, levando a um reordenamento direcional dos momentos dipolares induzidos. Essa situação fará com que o conjunto de constituintes se dissocie, diminuindo de tamanho e, à medida que a estrutura interna caminha para a estabilidade, haverá um aumento no número de dipolos mais organizados, acarretando num aumento gradual da polarização induzida total, que resultará numa variação positiva do índice de refração.

A influência dos dois fatores sobre o índice de refração pode ser equacionada de acordo com a equação de Lorentz –Lorenz [0], como:

$$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} = \frac{R}{V} \Rightarrow n^2 = \frac{V + 2R}{V - R}$$

Derivando obtém-se:

$$2ndn = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{3} \left[\frac{dR}{R} - \frac{dV}{V} \right]$$

Diferenciando em relação a temperatura T :

$$2ndn = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{3} \left[\frac{1}{R} \frac{dR}{dT} - \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \right]$$

Na equação , pode-se introduzir dois coeficientes de temperatura a saber:

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \text{ (coeficiente de temperatura da expansão volumétrica)}$$

$$\varphi = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \text{ (coeficiente de temperatura da variação da refração específica)}$$

Tem-se que a polarização " $P \propto \alpha_{mol}$ ", e que " $R \propto \alpha_{mol}$ ", onde α_{mol} é a polarizabilidade molecular, portanto " $P \propto R$ ". Dessa forma, a refração específica representa uma medida da polarização do material, logo:

$$\frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \propto \frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \varphi$$

Assim pode-se escrever o coeficiente térmico do índice de refração como sendo dado por:

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

Em líquidos dn/dT é usualmente negativo devido à predominância do coeficiente de expansão volumétrica sobre a polarizabilidade.

Lista de símbolos

Esta é uma lista dos principais símbolos utilizados neste trabalho:

dn/dT	Coefficiente térmico do índice de refração (K^{-1})
Z_c	Distância confocal do feixe de prova (cm)
Z_1	Distância da origem do eixo z até a amostra (cm)
Z_2	Distância da amostra até o plano do detector (cm)
ω_{0p}	Raio do feixe de prova na cintura, ou seja, em Z_c (cm)
ω_{1p}	Raio do feixe de prova na amostra (cm)
ω_{0e}	Raio do feixe de excitação na amostra (cm)
A_e	Coefficiente de absorção da amostra no comprimento de onda do laser de excitação (cm^{-1})
L	Espessura da cubeta (mm)
P_e	Potência do laser de excitação (mW)
c	Calor específico da amostra ($J.(g.k)^{-1}$)
K	Condutividade térmica da amostra ($J.(s.cm.K)^{-1}$)
D	Difusividade térmica da amostra ($cm^2.s^{-1}$)
t_c	Constante de tempo característica para a formação da lente térmica (ms)
P_p	Potência total do laser de prova (mW)
R_{1p}	Raio de curvatura do feixe de prova em Z_1 (cm?)
λ_p	Comprimento de onda do laser de prova (nm)
Φ	Diferença de fase do feixe de prova (rad?)
θ	Diferença de fase aproximada do feixe de prova entre $r = 0$ e $r = \sqrt{2}$ ω_{0e} (rad)
V	Parâmetro geométrico do sistema, onde $V \cong V' = Z_1/Z_c$ (cm)

- m Parâmetro geométrico do sistema, onde $m = \left(\frac{\theta_{1p}}{\theta_{0e}} \right)^2$ (cm)
- φ Coeficiente de temperatura da variação da refração
- β Coeficiente de temperatura da expansão volumétrica

Referências

- [0] <http://www22.sede.embrapa.br/cafè/unidade/historico.html>
- [0] <http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/cafè.asp>
- [0] <http://www.coffeekbreak.com.br/>
- [0] Fontes, A.S., “*Efeito de Lente Térmica produzido por laser para a avaliação das propriedades ópticas e térmicas e da presença de adulterantes na bebida de café*” Tese de Mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá – PR, 2000.
- [0] http://www.abic.com.br/cafè_composicao.html
- [0] Fobé, L. A.; Nery, J. P.; Tango, J. S. *Influência do grau de torração sobre a composição química do café*. Coletânea do ITAL, Campinas, vol.2, 251-268, 1967/1968.
- [0] Vinha, A.C., “*Aplicações da Espectroscopia Fotoacústica e Ressonância Paramagnética Eletrônica a materiais biológicos*”, Tese de Doutorado apresentada ao IFGW – Unicamp, 1988.
- [0] Fontes, A.S., Bento. A.C., Miranda, L.C.M, Baesso, M.L, *Analytical Sciences* 17 s526 (2001).
- [0] Maiman, T.H., *Nature*, 187 493 (1960).
- [0] Gordon, J.P., Leite, R.C.C., Moore, R.S., Porto, S.P.S. and Whinnery, J.R., *J. Appl. Phys.* 36 3 (1965)
- [0] Rieckhoff, K.E., *Appl. Phys. Lett.* 9, 87

- [0] Hu, C., Whinnery, J.R., Appl. Opt. 12 72 (1973).
- [0] Whinnery, J.R., Miller D. T. and Dabby, F. , IEEEJ, Quantum Electron, QE-3, 382 (1967)
- [0] Sheldon, S.J., Knight, L.V., Thorne, J.M., Appl. Opt. 21 1663 (1982).
- [0] Long, M. E., Swofford, R.L. and Albrecht, A.C., Science, 191, 183 (1976)
- [0] Higaishi T., Imasaka, T. and Ishibashi, N., Anal. Chem. 55, 1907 (1983)
- [0] Shen, J., Lowe, R.D., Snook, R.D., Chem Phys. 165 385 (1992).
- [0] Koechner, W., Springer Series in Optical Sciences, Solid-State Laser Engineering, 4th Ed. (1996)
- [0] Pedreira, P. R. B., "*Espectroscopia de Lente Térmica induzida por um laser. Uma Revisão*", Exame de Qualificação, 21/12/2003.
- [0] Carslaw, H.S., Jaeger, J.C., "Conduction of heat in solids", 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford, (1959).
- [0] Sigman, A.E., "*Introduction to Lasers and Masers.*", 2nd, McGraw-Hill, New York, (1971).
- [0] Fanm, T. Y., Daneu J.L., Applied Optics, 37, 1635 (1998).
- [0] Dorsey, E., N., American Chemical Society, 174 (1968).
- [0] Steimacher, A., "*Determinação de propriedades termo-ópticas de vidros e cristais utilizando técnicas de interferometria óptica*", Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (1999)".
- [0] Quast, Leda Battestin, Aquino, Arislete Dantas de, "*Oxidação do lipídios em café arábica e café robusta*", B.CEPPA, vol. 22, 2. 325-336, jul/dez, 2004.
- [0] Lin, L-N, Brandts, J. F., Brandts, J. M., Plotnikov, V., Analytical Biochemistry, vol. 302, 144, (2002)
- [0] Weiller, M. L., "*A Utilização da interferometria óptica para o estudo do coeficiente térmico do índice de refração de soluções aquosas em função da temperatura*". Tese de

mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (2004).

[0] Prod`homme, L. Physics and Chemistry of Glasses, vol. 1 (1960), (4), 119.

[0] Jewell, J. M., Non Crist. Solids. 146 (1992)] 145-153, North Holland