

Desenvolvimento do Sistema Analisador de Alimentos e Café - Ali-C



República Federativa do Brasil

Luiz Inácio Lula da Silva
Presidente

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA

Roberto Rodrigues
Ministro

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa

Conselho de Administração

Luis Carlos Guedes Pinto
Presidente

Silvio Crestana
Diretor-Presidente

Alexandre Kalil Pires
Ernesto Paterniani
Hélio Tollini
Cláudia Assunção dos Santos Viegas
Membros

Diretoria Executiva da Embrapa

Silvio Crestana
Diretor-Presidente

José Geraldo Eugênio de França
Kepler Euclides Filho
Tatiana Deane de Abreu Sá
Diretores

Embrapa Instrumentação Agropecuária

Ladislau Martin Neto
Chefe Geral

Carlos Manoel Pedro Vaz
Chefe Adjunto de Pesquisa e Desenvolvimento

Maria do Socorro Gonçalves de Souza Monzane
Chefe Adjunto de Administração

Ricardo Yassushi Inamasu
Gerente da Área de Comunicação e Negócios



*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação Agropecuária
Ministério da Agricultura e do Abastecimento*

ISSN 1518-7179

Dezembro, 2005

Documentos 19

Desenvolvimento do Sistema Analisador de Alimentos e Café - Ali-C

Washington Luiz de Barros Melo

São Carlos, SP
2005

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação Agropecuária

Rua XV de Novembro, 1452

Caixa Postal 741

CEP 13560-970 - São Carlos-SP

Fone: (16) 3374 2477

Fax: (16) 3372 5958

www.cnpdia.embrapa.br

E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: Dr. Carlos Manoel Pedro Vaz

Secretária-Executiva: Valéria de Fátima Cardoso

Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,

Dr. João de Mendonça Naime,

Dr. Washington Luiz de Barros Melo

Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto

Revisor de texto: Dr. Victor Bertucci Neto

Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso

Tratamento de ilustrações: Valentim Monzane

Foto da capa: Diego Fernando Novi

Editoração eletrônica: Valentim Monzane

1ª edição

1ª impressão (2005): tiragem 300

Todos os direitos reservados.

**A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).**

CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.

Embrapa Instrumentação Agropecuária

M528d Melo, Washington Luis de Barros

Desenvolvimento do sistema Analisador de Alimentos e Café

- **Ali-C.** / Washington Luis de Barros Melo. -- São Carlos: Embrapa
Instrumentação Agropecuária, 2005.

78p. -- (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Documentos,
ISSN 1518-7179; 19).

1. Fototérmica Metodologia. 2. Condutividade térmica.
3. Café. 4. Alimentos Fraude. I. Título. II. Série.

CDD 21 ED 681.763

© Embrapa 2005

Autor

Washington Luiz de Barros Melo
Doutor, Físico, Embrapa Instrumentação Agropecuária
Rua XV de Novembro, 1452, Caixa Postal 741,
CEP 13560-970, São Carlos, São Paulo,
wlbmelo@cnpdia.embrapa.br

Apresentação

Seja bem-vindo, aceita um cafezinho?

Nesta publicação da série Documentos, o pesquisador Washington Luiz de Barros Melo relata o seu trabalho no desenvolvimento da metodologia e na posterior construção de um instrumento Analisador de Alimentos e Café, o ALI-C. Apresenta a sua motivação, os problemas que enfrentou e as decorrentes mudanças que implementava para que o sistema atingisse os objetivos propostos.

Como eu, o leitor certamente notará que algumas passagens do texto trazem os tons típicos de um relato literário, cores que dão vida aos registros do desenvolvimento de um projeto onde dificuldades e sucessos caminharam ombreados, na busca de aperfeiçoamentos para o Ali-C, a superação das barreiras e o encontro com as soluções compuseram o clímax desta história.

O texto é técnico, sem ser árido, e sua agradável leitura servirá tanto para informar, quanto para projetar no leitor um sentimento de resistência frente ao desânimo e às dificuldades que o autor experimentou com perseverança e obstinação. Ademais, apresenta informações básicas sobre o café, suas variações, diferenças nas torras e efeitos dos adulterantes. O leitor mais atento encontrará, nas páginas seguintes, prazer para os sentidos e para a alma, como se provasse de um bom café.

Ladislau Martin Neto
Chefe Geral

Sumário

1 - Introdução	7
2 - As técnicas Fototérmicas	8
3 - Verificação da viabilidade das técnicas fototérmicas	9
3.1 - Instrumentação	9
3.2 - Procedimento para as medições fotoacústicas	10
3.3 - Medições do café em pó por fotopirelétrica (PPE)	12
4 - Desenvolvimento do protótipo (versão I)	17
4.1 - Descrição detalhada	18
5 - Montagem e uso geral do Protótipo	21
5.1 - O corpo do Protótipo	21
5.1.1 - O Sistema Sensitivo em detalhes	21
5.2 - Medições realizadas com o Protótipo - Fase I	26
5.3 - Medições realizadas com o Protótipo - Fase II	37
6 - Novo Sistema de medição	43
6.1 - Descrição do circuito eletrônico de controle do movimento do sensor	46
6.2 - Dispositivo para colocação de amostra	48
6.3 - Programa de aquisição de dados	48
6.4 - A metodologia	48
6.4.1 - Um simples modelo	49
6.4.1.1 - Mistura binária	50
6.4.1.2 - Mistura terciária	50
7 - Verificação das influências do grau de torra e da granulometria	51
7.1 - Influência do grau de torra	51
7.2 - Influência da granulometria	53
8 - Tratamento da amostra	64
9 - Procedimentos de medição	65
10 - Determinação dos padrões	65
11 - Aplicação da metodologia e do sistema Ali-C	67
11.1 - Adulteração binária por palha de café	67
11.1.1 - Pelo método por gravidade	68
11.1.2 - Pelo método por motor	69
11.1.2.1 - Adulteração binária por borra medida através do método por motor	71
11.2.1 - Adulteração terciária por palha e borra medida através do método por motor ...	72
12 - Possíveis fontes de erro	75
13 - Conclusão	76
Agradecimentos	76
Referências Bibliográficas	77

Desenvolvimento do Sistema Analisador de Alimentos e Café - Ali-C

Washington Luiz de Barros Melo

1 - Introdução

O Brasil é o maior produtor de café do mundo, entretanto, grande parte do café torrado vendido no território nacional não é de boa qualidade, pois sofre adulteração por milho, cevada, centeio, caramelo e cascas que levam a perda de qualidade do produto. Na média geral, os grãos tem diversas qualidades, manejos e origens, diversificando ainda mais os aspectos do produto final.

A adulteração do café teve início a partir de meados dos anos 70 durante o período de tabelamento de preços. O tabelamento restringiu qualquer possibilidade de segmentação de mercado. Com alta inflação e preços tabelados, muitas empresas passaram a sobreviver graças ao retorno do investimento no mercado financeiro. Em termos de estratégia de mercado, as torrefadoras entraram em uma concorrência suicida e passaram a adulterar o café, misturando-o com produtos mais baratos.

Segundo a "lei do café puro" de 1938 (Decreto Lei 165 de 5/01/38) é considerado café o produto que tiver até 1% de impurezas. A Resolução 12 de 1978 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos - CNNPA proíbe a adição de produtos estranhos ao café, de forma que o produto só pode ter no máximo 1% de cascas e paus.

Em agosto de 1989 a Associação Brasileira da Indústria de Café - ABIC juntamente com o extinto IBC lançaram o programa "Selo de Pureza" e atualmente a ABIC é que possui a responsabilidade sobre o programa. Ela tem a função de cuidar da fiscalização do setor e das análises das amostras de café de todo o País, com auxílio de empresas de auditoria independentes. Inicialmente, este Programa passou a ser realizado mediante um convênio com o Instituto Adolfo Lutz de São Paulo e com a auditora Ernest & Young. Entretanto, a metodologia utilizada no programa é demorada e feita a "olho nu". O aspecto granuloso do café, sua textura oleosa e aderente e a sua cor contribuem para que tais substâncias estranhas tornem-se quase imperceptíveis, o que dificulta o reconhecimento da qualidade do café sem o auxílio de aparelhos e métodos analíticos especiais, assim, não se tem garantia total da distinção entre os adulterantes e o café. Apesar da certificação e do selo de pureza outorgados pela ABIC, ainda há muitos produtos no mercado que apresentam índices diversos de adulteração e preços que não condizem com a qualidade do produto, em outras palavras, há uma prática desleal.

Para aprimorar a metodologia convencional, pesquisadores da Embrapa Cerrados e Embrapa Tecnologia de Alimentos desenvolveram uma metodologia

para identificação de adulterantes usando técnicas de reconhecimento de padrões de cores e recursos de fotografias e de processamento digital de imagem por computador. Em outras palavras, substituíram o olho humano por uma câmara fotográfica. Este método é baseado na análise da superfície do pó, ainda sofre limitações. Com vista nisso, a detecção da qualidade do café requeria um sistema de análise que fosse mais quantitativo e menos subjetivo.

O trabalho de pesquisa e de desenvolvimento do Sistema Analisador de Alimentos e Café, Ali-C, teve início com uma montagem básica de um espectrômetro fotoacústico na Embrapa Instrumentação Agropecuária por volta do ano de 2000. O autor já conhecia os trabalhos realizados em café pelo grupo de pesquisa do professor Helion Vargas do Departamento de Física da Unicamp. Naquele ano, o autor recebeu alguns pacotes de café em pó, vindos de um produtor de São Sebastião do Paraíso, MG, para começar a verificar a possibilidade da criação de um método de detecção de impurezas no café.

2 - As técnicas Fototérmicas

As técnicas fototérmicas tornaram-se largamente utilizadas em estudos espectroscópicos de absorção e na caracterização térmica de materiais nos diversos estados, especificamente em sólidos. Dentre as técnicas fototérmicas se sobressaem a fotoacústica e a fotopirelétrica. A fotoacústica (PA) teve sua origem com a descoberta do *efeito fotoacústico* por A. G. Bell em 1881. A partir da década de 70, após os trabalhos de Rosencwaig e Gersho (1976), esta se tornou, definitivamente, uma técnica espectroscópica aplicada a sólidos. De um modo geral na técnica PA, o *efeito fotoacústico* surge quando um feixe de luz, periodicamente modulado, incide sobre uma amostra dentro de uma câmara fechada e cheia de gás, geralmente o ar. A luz é absorvida pela amostra causando uma variação de pressão no gás, resultante do fluxo de calor periódico da amostra para o gás, da expansão térmica da amostra, entre outros. Essa variação de pressão é detectada por um microfone dentro da câmara fotoacústica.

No meado da década de 80, com os trabalhos de Coufal (1984), Mandelis e Zver(1985), surgiu a técnica fotopiroelétrica (PPE). Esta técnica difere da anterior apenas no modo da detecção do sinal elétrico. A técnica fotopirelétrica usa um detector pirelétrico em contato íntimo com a amostra. Esse detector é constituído de um filme fino polimérico de Polivinilideno difluor (PVDF) na forma , metalizado em ambas as faces. O PVDF apresenta características piezelétricas, como também pirelétricas. Outros materiais, cristais ou cerâmicas piezelétricas, são aplicados como detectores, porém o PVDF tem baixo custo e é de fácil manuseio.

O efeito fotopirelétrico ocorre quando uma luz periódica incidindo na face frontal da amostra é absorvida e convertida em calor gerando uma onda de temperatura que se propaga através da amostra até atingir o detector. Este, por sua vez, sente uma variação de temperatura em suas superfícies gerando um sinal elétrico periódico proporcional à intensidade da temperatura, à frequência de modulação, às propriedades térmica e óptica da amostra.

Dentre as propriedades térmicas temos a difusividade térmica a qual envolve a condutividade térmica, o calor específico e a densidade. Assim, a difusividade térmica é considerada uma “impressão digital” da matéria. Ela informa sobre quão rápido o calor atravessa a amostra, enquanto que a condutividade térmica expressa a facilidade com que o calor atravessa a mesma.

3 - Verificação da viabilidade das técnicas fototérmicas

A opção de iniciar o trabalho de pesquisa e de desenvolvimento do sistema Ali-C tendo como amostra o café em pó, torrado e moído, foi devido, além dos motivos já citados anteriormente, a este ser um produto de alto interesse sócio-econômico e que vem sofrendo adulterações em larga escala.

Inicialmente, o trabalho começou com as amostras de café do tipo Duro Exportação (referenciado neste texto como Puro), café escolha (baixa qualidade por ser obtido do grão arruinado e de restos colhidos na peneira), milho e palha de café torrados e moídos pelo próprio cafeicultor (São Sebastião de Paraíso, MG). Em seguida, alguns procedimentos de medição foram elaborados, levando em consideração as naturezas físicas, químicas e geométricas da amostra, tais como: a coloração, a umidade, odores (eliminação de voláteis), degradação com a luz e granulometria. Uma instrumentação básica foi montada e algumas medições preliminares foram realizadas com as técnicas fotoacústica e fotopiroelétrica, a fim de verificar a viabilidade da aplicação dessas técnicas.

3.1 - Instrumentação

A Fig. 1 apresenta o esboço da instrumentação, o Espectrômetro Fototérmico, o qual consiste de: uma lâmpada incandescente halogênica de 250W, um modulador mecânico (chopper), lentes de colimação, um amplificador Lock-in e um detector e sistema de aquisição de dados.

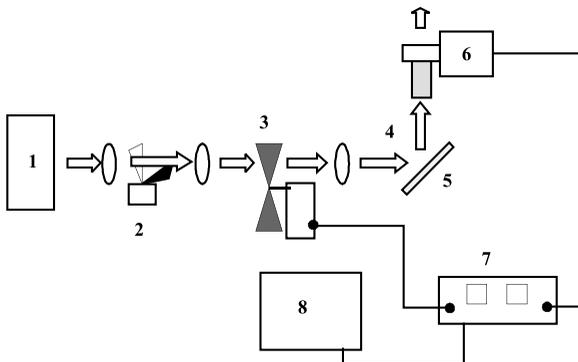


Fig. 1 - Esboço Instrumental. 1- Fonte de Luz; 2- obturador; 3- modulador mecânico (chopper); 4- feixe de luz; 5- espelho; 6- câmara PA - detector; 7- amplificador *Lock-in*; 8- computador.

O detector é uma câmara fotoacústica cujo transdutor é um microfone comum de eletreto. Nas experiências realizadas com café foi usada uma câmara cujo esboço é mostrado na Fig. 2.

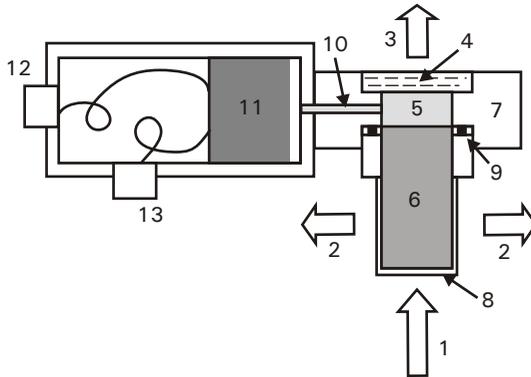


Fig. 2 - Detalhes da câmara PA. 1- Feixe de luz incidente; 2- luz espalhada; 3- luz transmitida; 4- janela óptica; 5- gás; 6- amostra; 7- corpo da câmara PA; 8- cubeta de amostra; 9- O-ring; 10- duto de ar; 11- microfone de eletreto; 12- conector de sinal PA; 13- conector para a alimentação do microfone

3.2 - Procedimento para as medições fotoacústicas, PA

O procedimento consiste em verificar o comportamento do sinal PA gerado pelo café em pó em função do tempo de iluminação.

Pequenas porções de pó eram colocadas dentro da cubeta de amostra, cujo volume é de 2,7 ml, feita com material acrílico. Para cada porção introduzida na cubeta eram dadas leves batidas na base desta para que o pó se compactasse, este procedimento era realizado até enchê-la totalmente. Em seguida, a cubeta era conectada a abertura inferior da câmara PA para que a iluminação incidisse de baixo para cima, conforme mostrado nas Fig. 1 e 2.

Para adquirir os dados, um programa de aquisição de dados fazia com que o computador controlasse o espectrômetro. Quando a aquisição iniciava, o obturador era aberto e deixava passar a luz que incidia na amostra. Quando a aquisição de dados findava, o obturador era fechado e mantendo-se a amostra no escuro.

Esse procedimento se realizou para todas as amostras nas aquisições do Sinal PA versus Tempo. Cada aquisição ocorria durante três (3) minutos (Tempo de Iluminação), após isto, a amostra permanecia dentro da câmara por 15 minutos sem receber luz (Tempo de Escuro). Em seguida, a esse tempo de espera, nova medição era realizada. Este procedimento possibilitava observar as mudanças no comportamento do sinal PA, sendo repetido diversas vezes para cada amostra. As medições também eram realizadas com tempos de escuro maiores, isto é, períodos de no mínimo 2 horas até 2 dias em algumas amostras.

Todas as medidas eram realizadas na frequência de modulação de 10 Hz, potência elétrica na lâmpada incandescente de 90W, constante de tempo do *Lock-in* de 1 segundo, sensibilidade de 5mV, área de colimação na base da cubeta < 10mm.

A Fig. 3 mostra as curvas obtidas das amostras de café “puro”, e de palha de café torrada e moída.

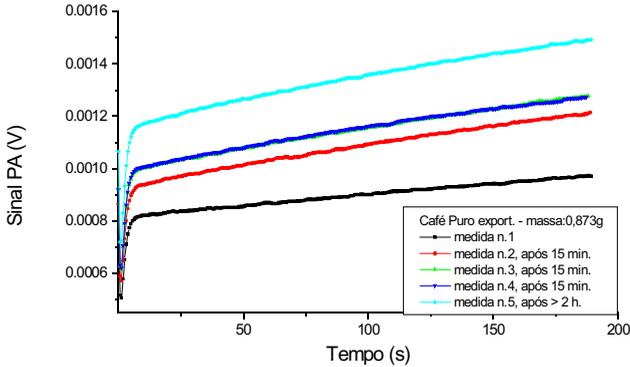


Fig. 3 - Café tipo Exportação (café “puro”).

Os comportamentos dos sinais PA mostrados na Fig. 3 podem ser devidos a, no mínimo, dois fatores: liberação de gases ou de vapor d'água contribuindo para o aumento da pressão parcial no interior da câmara PA. Observa-se na Fig. 3 que o sinal PA cresceu após cada tempo de escuro e estabilizou-se na terceira e quarta medidas como se tivesse ocorrido uma saturação ou estabilização da pressão parcial. Também se observa um aumento do sinal depois de várias horas de escuro.

Para a amostra da Fig. 4, o sinal PA cresce como já relatado acima, tendendo ao comportamento de saturação do sinal.

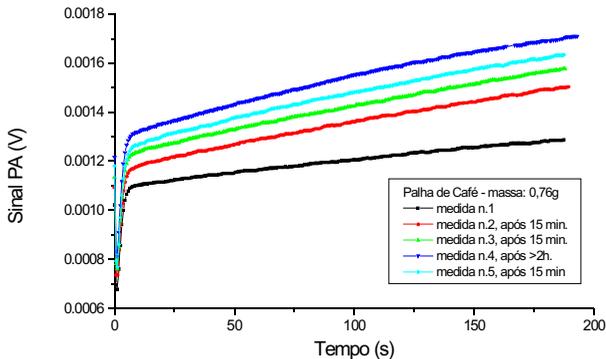


Fig. 4 - Palha de Café torrada e moída.

Os procedimentos de medição apresentados acima foram repetidos para as outras amostras, milho e café escolha, obtendo comportamentos semelhantes. Acredita-se que a inclinação da curva seja devido ao processo de expansão térmica da amostra e dos gases.

A Fig. 5 mostra as curvas em escala log do tempo para a medida número 1 das amostras: café “puro”, café escolha, palha de café e milho torrado. A palha de café por ser mais escura, isto é, mais absorvedora de luz, gerou um sinal PA mais intenso do que as demais amostras. O café escolha, por ter palha em sua composição, apresentou sinal PA mais alto do que aquele produzido pelo café “puro”. O milho, apesar de ser torrado, apresentou um sinal PA mais baixo de todos por ser uma amostra mais clara, menos absorvedora.

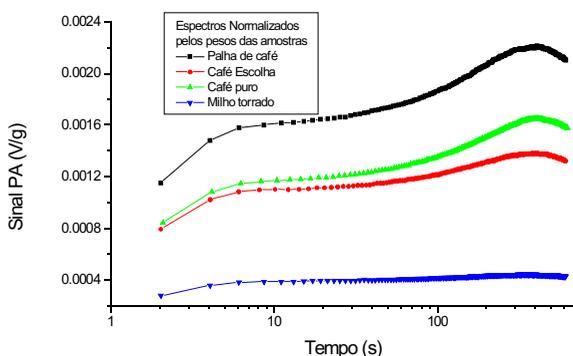


Fig. 5 - Espectros normalizados das amostras individuais.

Apesar dos resultados demonstrarem a possibilidade da técnica PA ser usada para determinar o teor de adulterantes, foram encontradas dificuldades experimentais de medição e de manuseio da amostra que acarretavam incertezas nos resultados encontrados, além disso, sujeitos a sérias interferências do ambiente e de estrutura da amostra.

Após o intenso trabalho com a fotoacústica, procurou-se aplicar a técnica fotopirelétrica na análise do café em pó, já que esta técnica fornece melhor estabilidade do sinal e não necessita de vedação da câmara.

3.3 - Medições do café em pó por fotopirelétrica (PPE)

Para realizar estas medições, usou-se uma câmara fotopirelétrica cujo elemento sensor é um filme de PVDF metalizado e polarizado. A frequência de modulação da luz foi mantida durante todas as experiências em 12Hz e o peso das amostras foi fixado em 1g.

Com o contato entre a superfície metalizada do filme de PVDF e o pó de café, esta superfície sofria danos e ficava inutilizada. Um outro problema era o suporte de amostra que tinha uma janela de vidro transparente por onde a luz incidia sobre a amostra. Dependendo da quantidade e do tamanho das partículas do pó de café, a luz atravessava a amostra e atingia o filme que

gerava um sinal adicional. Além disso, os efeitos da absorção óptica e da propagação da onda térmica variavam dependendo do tipo da amostra e de sua homogeneidade, como também o papel da granulometria, da compactação e da porosidade. Todos esses parâmetros dificultavam as medições. Sabendo disso, procurou-se eliminar esses efeitos.

Assim, o melhoramento começou com o projeto de uma nova câmara fototérmica, de forma que, o filme de PVDF não fosse danificado. A amostra teve o peso e a compactação controlados, mas foi mantida a janela por onde a luz incidia na amostra. Devido a um efeito transiente observado, resolveu-se usar uma folha fina de alumínio pintada de preto para impedir que a luz atingisse a amostra. Este procedimento melhorou muito o comportamento do sinal, mas a folha de alumínio era facilmente danificada pelas partículas duras do pó. Além do mais, a pressão de compactação não era mantida, isto é, variava dependendo da granulometria do pó.

Para resolver estes problemas, foi projetado um outro suporte de amostra em que a compactação podia ser variada através de uma rosca, como também mantinha a amostra sem receber luz. Desta forma, só a onda térmica se propagaria através da amostra, sendo esta propagação dependente da compactação, da granulometria e dos parâmetros físicos do meio, como: difusividade e condutividade térmica. A janela de vidro sob o suporte de amostra tinha a função de transmitir a luz e também de impedir que a lâmina fina se deformasse durante a compactação. A Fig. 6 apresenta os pontos experimentais obtidos na compactação da palha de café torrada e moída. O mesmo tipo de curva também foi obtido com amostras de café puro e adulterado. Para obter estes dados, usou-se um suporte de amostra feito de latão, cuja face inferior tinha a espessura de aproximadamente 200 μm .

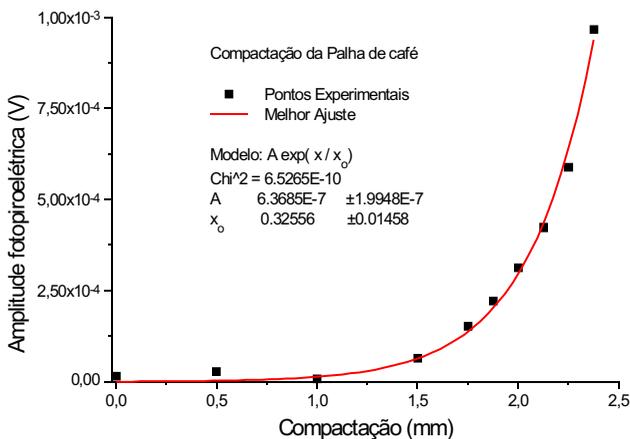


Fig. 6. Curva da compactação da palha do café torrada e moída e seu ajuste exponencial.

Esta curva indica a evolução do sinal PPE com a diminuição da espessura da amostra, isto é, quanto mais compactada mais alto é o sinal, dentro de certos limites. Verificou-se que a presença da janela na base do suporte de amostra causava uma diminuição considerável do sinal quando comparado àquele obtido sem janela. Isto ocorre devido às diferenças nas propriedades térmicas dos dois meios, vidro e pó, acarretando em diferentes modos de propagação da onda térmica. Também, devido ao efeito de reflexão nas superfícies da janela de vidro. A Fig. 7 demonstra este fenômeno ocorrido com o sinal quando se usa ou não a janela de vidro.

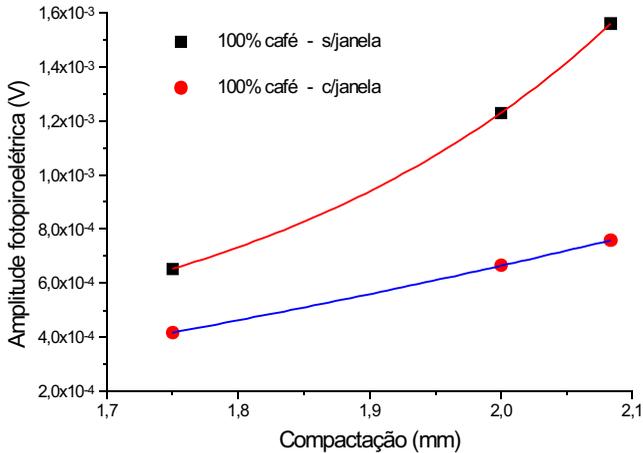


Fig. 7 Comportamento do sinal PPE para a amostra de café com relação ao uso da janela ou não.

Como pode ser visto, há uma diferença substancial entre as duas curvas. A partir destes resultados, resolveu-se não mais usar a janela, mas o problema da deformação da lâmina na base do suporte de amostra passou a ser significativo. Buscou-se determinar a melhor compactação que fornecesse boa qualidade do sinal sem comprometer a forma da base do suporte de amostra. Para isto, testou-se suportes de latão, aço inox e cobre com espessuras variadas para alcançar um compromisso entre bom sinal com baixa deformação, ao invés de ótimo sinal e alta deformação, o que comprometia a reprodutibilidade dos resultados.

A Fig. 8 apresenta as curvas obtidas para o café "puro" e para a palha de café, usando o suporte de cobre com a espessura de 200 μ m. Nesta curva, verifica-se o comportamento exponencial do sinal com a compactação e a ótima margem de distinção entre as duas amostras. O suporte de cobre com 200 μ m de espessura, a compactação de aproximadamente 2,5mm e o peso de 1g passaram a ser as condições padrão de medição.

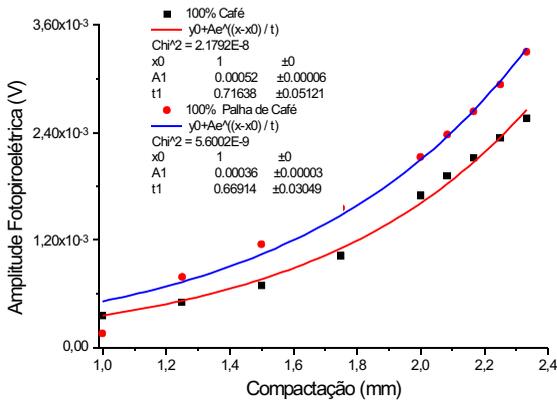


Fig. 8 Amplitudes PPE média para a amostra de café e da palha. Os melhores ajustes apresentam diferença nos coeficiente de crescimento dos sinais, t1.

Procurando criar condições padronizadas com relação a granulometria, com auxílio de um conjunto de peneiras de várias aberturas, determinou-se que a granulometria da palha de café, usada naquelas experiências, variava desde pequenas partículas, < 100 m, a tamanhos em torno de 500 m. Verificou-se que o café em pó apresentava granulometria < 500 m, então, resolveu-se misturar partículas < 100 m com partículas < 250 m na proporção de 2:1, já que o pó mais fino encobre mais facilmente o adulterante. O resultado disto está mostrado na Fig. 9, o mesmo comportamento é obtido para partículas < 100 m. Em outros experimentos, observou-se que aumentando a granulometria o comportamento das curvas se torna mais linear.

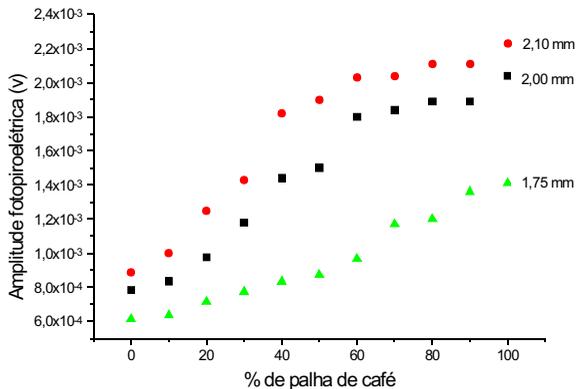


Fig. 9 Comportamento do sinal fotopirelétrico versus percentual de palha, mantendo constante a compactação.

Observa-se que há três regiões de sensibilidades (V/ %): 0-10% - baixa, mas de grande interesse; 10-50% - alta, porém de interesse mediano e 50-100%, baixa e sem interesse para a metodologia. Quando o tamanho das partículas aumenta para cerca de 300 μ m, o comportamento das curvas se torna linear. O interesse maior é na detecção de percentuais abaixo de 10%, então, para café adulterado por palha, com granulometria entre 250 a 500 μ m, nos percentuais de 1 a 10% com intervalo de 1%, são obtidas as curvas mostradas na Fig. 10.

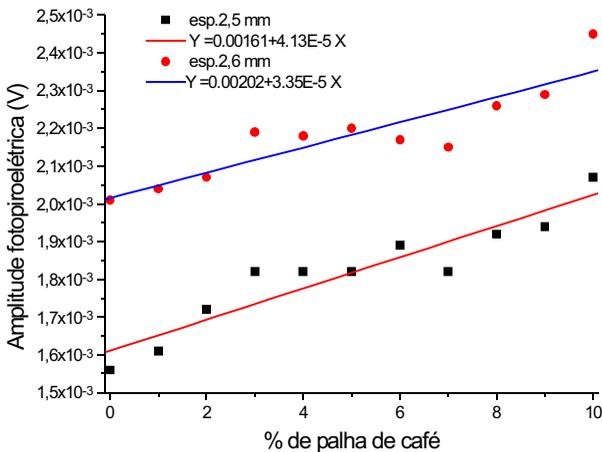


Fig. 10 Amplitudes fotopireométrica versus percentual de palha de café. As linhas contínuas são os melhores ajustes obtidos com as equações mostradas na figura. Os dados experimentais foram obtidos em duas compactações correspondendo às espessuras das amostras de 2,5 e 2,6mm e a sensibilidade é cerca de 35 V/%.

Este resultado demonstra que a metodologia em desenvolvimento poderá alcançar limiar bem abaixo daqueles encontrados por outros métodos. A vantagem deste método em relação a outros reside em vários fatores:

1. não necessita de tratamento prévio da amostra, tais como: lavagem, desengorduramento, entre outros. A amostra é analisada como se apresenta para o consumidor e pode ser reutilizada após a análise;
2. o tempo necessário para a obtenção dos dados e análise destes é de alguns segundos. Enquanto que em outros métodos, este tempo chega a horas ou, na maioria dos casos, a dias;
3. a amostra não é exposta à luz, portanto, não sofre fotodegradação;

Como pôde ser visto, durante o desenvolvimento deste método a palha foi o adulterante constantemente usado, pois é o material mais usado no processo de adulteração devido ao seu baixo custo, além disso, está presente, naturalmente, no processo de colheita. Outros materiais apresentam custos mais elevados e muitas vezes são detectáveis mais facilmente devido à mudança de coloração e de densidade, como por exemplo: o milho.

Após estas verificações, procedeu-se à elaboração de um protótipo com algumas melhorias decorrente dos experimentos acima exposto. Além do mais, o protótipo deveria ser de pequeno porte comparado ao espectrômetro fototérmico, e que incorporasse sistemas óptico-mecânico compactos, com o mínimo de componentes possíveis e de fácil manuseio.

4 - Desenvolvimento do protótipo (versão I)

Todas as medições anteriormente descritas foram realizadas usando o espectrômetro fototérmico da Embrapa Instrumentação Agropecuária mostrado na Foto 01. Pode-se ver nesta foto que o sistema era muito adaptado e não poderia ser usado em qualquer lugar, pois a mesa óptica, devido ao seu peso, impediria qualquer remoção. Assim, o estágio do desenvolvimento do analisador, como já descrito, era preliminar e requeria melhorias. Para isto, foi construído um sistema óptico portátil que facilitasse seu manuseio. Este sistema está mostrado na Foto 02 destacado dentro do círculo.



Foto 01 - Vista parcial do Laboratório de Fototérmica da Embrapa Instrumentação Agropecuária.

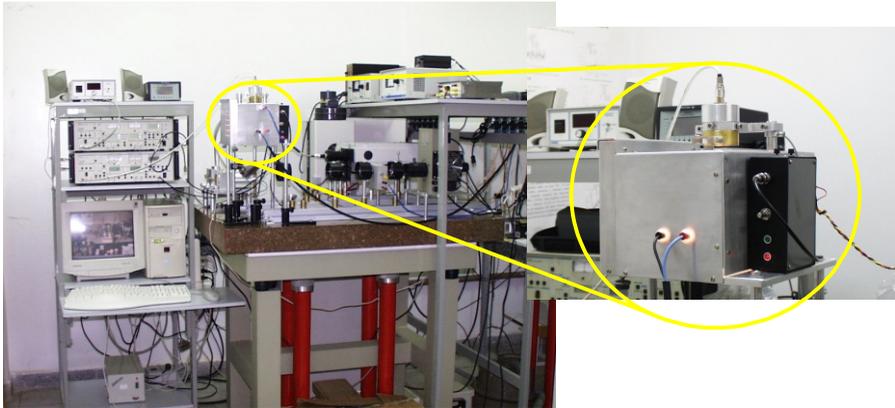


Foto 02 Vista parcial do laboratório de fototérmica. Sobre a mesa óptica se encontra o protótipo do analisador. Uma vista ampliada do sistema (dentro do círculo).

4.1 - Descrição detalhada

O sistema é composto por um **Sistema de Iluminação**, responsável pela geração do feixe de luz branca, com intensidade modulada em uma certa frequência ou pulsada. A luz é, então, focada sobre a superfície sensora do **Sistema Sensitivo**, há também um **Sistema de Controle e Aquisição**, capaz de controlar o Sistema de Iluminação, detectar e processar as respostas elétricas advindas do Sistema Sensitivo. O **Sistema de Controle e Aquisição** determina que um feixe de luz branca, em um dado instante t , incida sobre o **Sistema Sensitivo**.

A Fig. 11 mostra o esboço do sistema Ali-C que é composto por: uma lâmpada de luz visível, preferencialmente uma lâmpada incandescente halogênica (A1), de 75 a 150 W e 12V, inserida em um dos focos de um espelho elíptico (A2), ou em um sistema de iluminação, observe a Fig. 12. Este é composto por um espelho esférico côncavo (A3) posicionado de modo a refletir a luz da lâmpada (A1), disposta diante dele, para uma lente (A4) que concentra a luz sobre um espelho plano (A5), disposto de maneira a refletir o feixe de luz em direção perpendicular ao Modulador Mecânico de Luz (C). Além do mais, tem-se uma fonte de alimentação elétrica (B) da lâmpada (A1), um Modulador Mecânico de Luz (C), isto é, um disco metálico com setores abertos e fechados alternadamente, também conhecido como *optical chopper* ou simplesmente *chopper*, que serve para modular a luz, resultando em pulsos periódicos da mesma. Um Obturador Mecânico de Luz (D), controlado eletronicamente, cuja função é evitar que a amostra, ou o detector, receba luz constantemente. O obturador é aberto no início da medição e fechado após o término dela.

Ademais, conforme a Fig. 11, o sistema é composto por um Circuito Eletrônico Controlador da Frequência do *Chopper* e do Obturador (L), por uma ventoinha (E) para ventilação forçada do interior do Sistema de Iluminação, por uma janela de vidro (F), separadora dos dois ambientes distintos: o (N), que contém o Sistema de Iluminação, representado pelos elementos que geram o feixe de luz e os que o controlam direta e mecanicamente; o (O), externo, a temperatura ambiente e é onde fica posicionado o Sistema Sensitivo, bem como o Sistema de Controle e Aquisição. Além destes elementos, temos o Suporte da Amostra (G) feito de um material preferivelmente metálico e bom condutor de energia térmica como, por exemplo, cobre, alumínio, latão, ou aço inoxidável, sendo que apresenta a superfície externa da base preferivelmente enegrecida, bem como a Câmara de Compactação Rosqueável (H) e o Detector Pirelétrico (I), cujo elemento sensitivo pode ser um cristal, uma cerâmica ou um polímero, neste sistema se use o PVDF.

A Câmara de Compactação Rosqueável (H), o Suporte da Amostra (G) e o Detector Pirelétrico (I) formam o sistema compactador/detector ou **Sistema Sensitivo**. Além disso, tem-se o **Receptor Direto de Sinal Elétrico (J)**, constituído por um amplificador *lock-in*, que serve para a medição de pequenos sinais sincronizados ou um osciloscópio com conexão digital, um mostrador digital (K) para a indicação do sinal elétrico e leitura visual, além de um computador (M) com um programa de aquisição de dados que se comunica com o amplificador *lock-in* ou com o osciloscópio. Este sistema é aqui designado Sistema Eletrônico de Controle e Aquisição de Sinais (S.E.C.A.S.), conjunto formado pelos equipamentos: Circuito Eletrônico Controlador da Frequência do *Chopper* e do Obturador (L), amplificador *lock-in* ou osciloscópio - dotados de conversores analógico-digital e digital-analógico, e computador, também chamado **Sistema de Controle e Aquisição**.

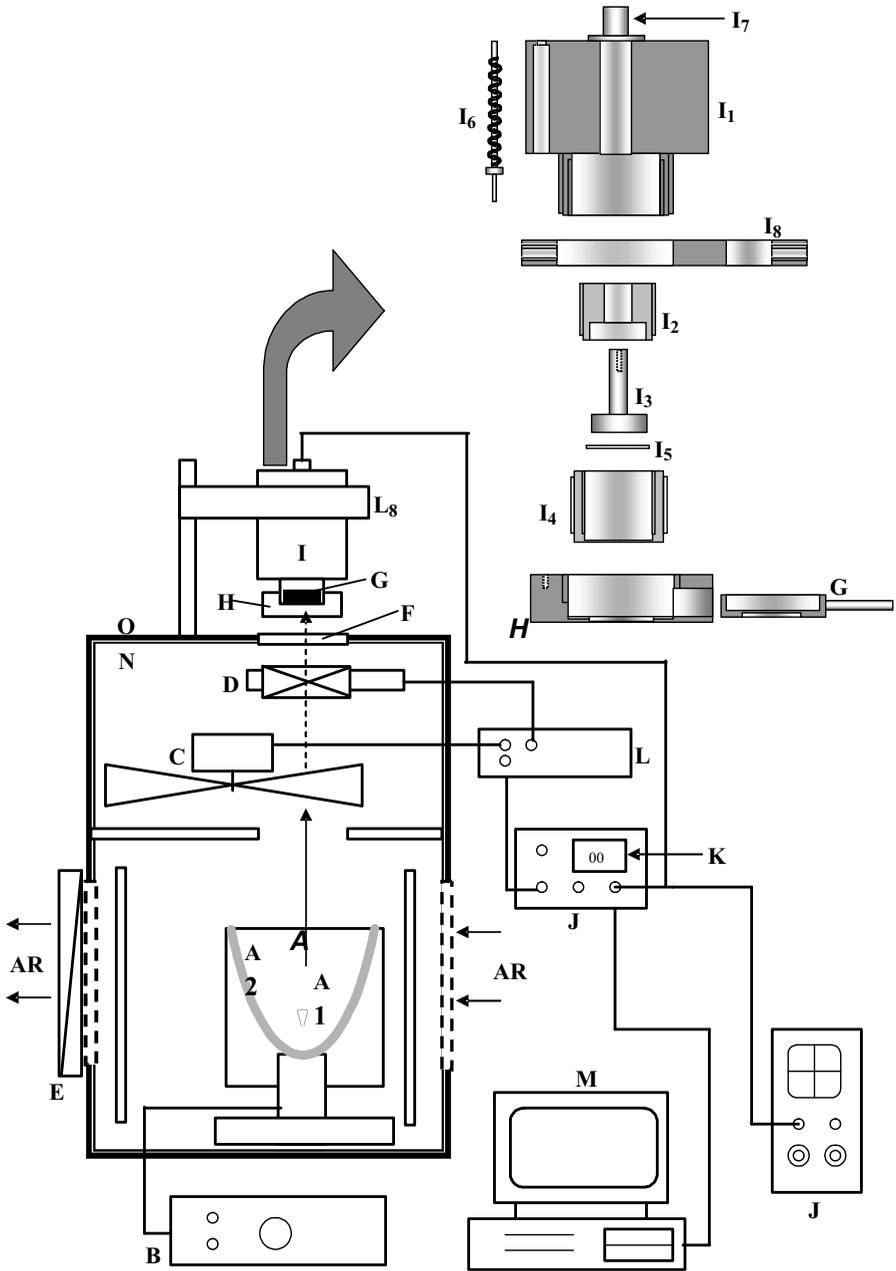


Fig. 12 - Esquema opcional do sistema Ali-C.

5 - Montagem e uso geral do Protótipo

5.1. O corpo do Protótipo

Um protótipo de acordo com o croqui apresentado na Fig. 11 foi montado e testado. A lâmpada incandescente halogênica (A1), de 100 W e 12V, inserida em um dos focos de um espelho elíptico (A2), o obturador mecânico de luz (D), a ventoinha (E), o modulador mecânico de luz ou *chopper* (C) e a placa de vidro transparente (F) foram montados em uma caixa metálica, enquanto os demais itens foram posicionados exteriormente à caixa, facilitando o manuseio. Os componentes externos e o *chopper* (C) foram montados sobre uma chapa de alumínio com pés de borracha (chassi). Duas hastes de alumínio foram usadas para fixar o Sistema Sensitivo. A lâmpada (A1) foi montada sobre um suporte isolante possibilitando o ajuste do foco luminoso com auxílio de um pedestal metálico fixo ao chassi. O *chopper* (C) é formado por um disco de alumínio com dois setores abertos e um pequeno motor *DC* (corrente contínua) controlado eletronicamente. O obturador (D) é formado por uma lâmina metálica e um pequeno motor *DC*, que é acionado manual ou remotamente através do computador.

Na parte superior da caixa há uma janela de vidro (F) por onde passa a luz que ilumina a base do Suporte de Amostra (G). Esta janela (F) ainda serve para isolar os dois ambientes. Acima da janela é visto o Sistema Sensitivo e a entrada lateral para o Suporte de Amostra (G). O Detector Pirelétrico (I), conforme se observa na Fig. 11, é conectado ao S.E.C.A.S. (Sistema Eletrônico de Controle e Aquisição de Sinais) por um cabo coaxial e conector do tipo BNC (L7). No lado direito na Foto 02 (dentro do círculo maior), vê-se uma caixa plástica cujo interior contém o Circuito Eletrônico Controlador da Frequência do *Chopper* e do Obturador (L). No lado esquerdo, não visível na fotografia, têm-se as entradas de ar para a ventilação forçada. O ar faz um caminho tortuoso dentro da caixa metálica com a finalidade de refrigerar todo o ambiente interno. No lado traseiro, tem-se a Ventoinha (E) responsável pela aspiração do ar para dentro da caixa metálica. No lado frontal, têm-se as entradas de alimentação elétrica da lâmpada (A1), estas entradas também podem ser instaladas do lado traseiro.

5.1.1. O Sistema Sensitivo em detalhes

O Sistema Sensitivo compreende a Câmara de Compactação Rosqueável (H), o Suporte da Amostra (G) e o Detector Pirelétrico (I).

A composição detalhada do Sistema Sensitivo, representada na Fig. 11 e na sua ampliação existente na Fig. 13, consiste do Corpo do Dispositivo (I1), cilíndrico e metálico, que serve de blindagem elétrica e de proteção contra danos aos demais componentes. Nesta peça (I1), há uma rosca interna para fixar o Eletrodo Externo (I4) e uma rosca externa para fixar a Câmara de Compactação Rosqueável (H). Também há um canal central que possibilita

conectar o Eletrodo Interno (I3) ao Conector BNC (I7) através de um fio metálico. Um outro canal vertical, fora do centro, aloja a Mola e o Pino de Travamento do Compactador de Amostra (I6). Além disto, um Isolador dos Eletrodos (I2) evita o curto-circuito entre os eletrodos e o Corpo do Dispositivo (I1). Este tem um encaixe para o Eletrodo Interno (I3) e é rosqueado ao Eletrodo Externo (I4). O Eletrodo Metálico Interno (I3) é cilíndrico e no formato de T e serve de contato elétrico para o Elemento Piezelétrico (I5) e de base de apoio para este. Há um orifício em seu ápice que serve para conectá-lo ao Conector BNC (I7). O Eletrodo Metálico Externo (I4), além de fazer o contato com o Elemento Piezelétrico (I5), também serve de proteção para este.

Geralmente, se o Elemento (I5) for colocado em contato direto com a amostra, com o passar do tempo e uso, este elemento danifica-se, por isso, o formato deste eletrodo (I4) evita danos e mau funcionamento do dispositivo. Nele há uma rosca interna para fixar o Isolador dos Eletrodos (I2) e uma outra externa para o fixar ao Corpo do Dispositivo (I1). A parede da base deste eletrodo (I4) é suficientemente fina para que o fenômeno fototérmico ocorra no regime termicamente fino, além de resistir à deformação.

A superfície externa desta base é denominada **Superfície Sensora**. É composta também pelo Elemento Piezelétrico (I5), no caso um filme de PVDF, mas pode ser um cristal, ou uma cerâmica, entre outros. A Câmara de Compactação Rosqueável de Amostra (H) comprime a amostra entre o Suporte desta (G) e a Superfície Sensora do Eletrodo Externo (I4), mantendo-a em contato íntimo com este eletrodo. Uma rosca interna serve para fixá-lo ao Corpo do Dispositivo (I1). Há uma abertura lateral por onde entra o Suporte de Amostra (G). Uma abertura no centro serve para passar a luz que incide na face externa da base do Suporte de Amostra (G). Há um rebaixo interno para que este suporte seja apoiado. Fora de centro, há um ou mais orifícios verticais ao longo da sua borda superior para se inserir a porção inferior do Pino de Trava (I6), vide a Fig. 13, de modo a fixar o volume e a espessura da amostra. O Pino (I6) é manipulado através da sua porção superior, que se exterioriza acima do Corpo do Dispositivo (I1). A disposição dos orifícios descrita permite que, ao se rosquear a Câmara Compactadora (H), o operador do sistema tenha uma ou mais opções de determinação de volume e espessura de amostra ao realizar um ensaio.

Além disso, temos o Suporte de Amostra (G) que recebe a amostra tanto na forma líquida como sólida (pós). Este Suporte (G) é cilíndrico com base suficientemente fina para que o fenômeno fototérmico seja termicamente fino. A face externa da base é preferivelmente negra e fosca para absorver o máximo da radiação incidente, além disso, ela é rebaixada para que a superfície negra não se desgaste durante o uso. Uma haste lateral serve para a colocação e remoção do suporte de dentro do Compactador (H). O conjunto Suporte (G) e o Compactador (H), quando a amostra encontra-se em pó, determinam uma pressão e uma espessura específicas, de modo a formar uma pastilha de amostra. O Pino e Mola de Travamento do Compactador de Amostra (I6) fixam o compactador no volume desejado. O Conector BNC (I7) serve para a saída do sinal elétrico. Este, que é gerado no elemento sensitivo (I5), é enviado ao circuito eletrônico de condicionamento de sinais, no caso o S.E.C.A.S. (Sistema Eletrônico de Controle e Aquisição de Sinais).

Em ordem, este sinal é direcionado para um Amplificador *lock-in* ou um Osciloscópio, com Conexão Digital, que apresenta também um Mostrador Digital (K) para a indicação do sinal elétrico e leitura visual, e daí para o computador (M) com um programa de aquisição de dados que se comunica com o amplificador *lock-in* ou com o osciloscópio. O S.E.C.A.S. também é representado pelo Circuito Eletrônico Controlador da Freqüência do *Chopper* e do Obturador (L), entretanto este dispositivo não participa do processo de recepção do sinal oriundo do Sistema Sensitivo. Ademais, temos uma Base de Fixação (I8), que sustenta o dispositivo na posição desejada para uso. As Fotos 03 e 04 mostram detalhes do Sistema Sensitivo.

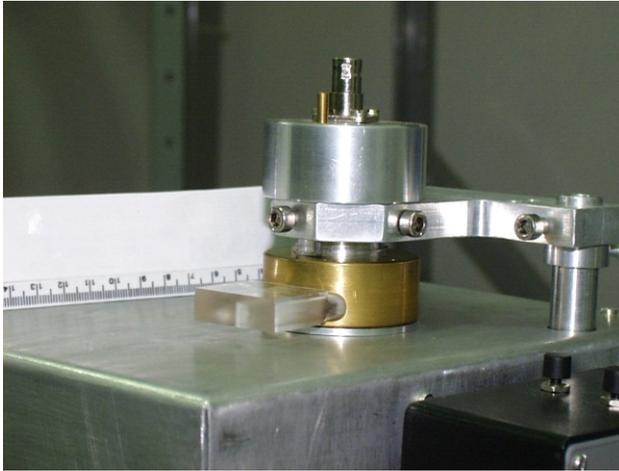


Foto 03 - Vista lateral do sistema.

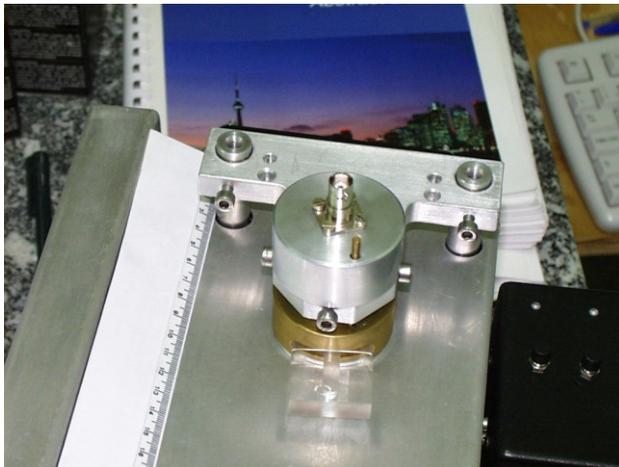


Foto 04 - Vista por cima. A régua dá noção das dimensões.

O Sistema Sensitivo acima descrito apresenta diversas vantagens com relação aos outros sistemas sensitivos fototérmicos, que são:

- alta robustez mecânica, ele pode ser usado em ambiente externo ao laboratório;
- imunidade a ruído do ambiente;
- não apresenta degradação com o tempo;
- baixo custo com relação a outros sensores da mesma família;
- ótima relação sinal/ruído, dependendo da aplicação;
- não necessita de manutenção, apenas limpeza da superfície sensora para extrair restos de amostras;
- permite compactação fixa ou variável da amostra;
- compacta a amostra ao sensor. Na maioria dos sensores fototérmicos a amostra em pó é primeiramente prensada, usando-se para isto um pastilhador e uma prensa externa; no sensor aqui apresentado, a amostra é prensada sobre a superfície sensora;
- a amostra é um meio propagador da onda térmica, não se degradando pela luz utilizada no ensaio porque ela não incide diretamente na amostra.

Uma das grandes vantagens deste sensor sobre os outros está na maneira de pensar a amostra, pois a pastilha obtida por prensagem externa, geralmente, pode sofrer deformação, ruptura que inviabiliza o uso, irregularidade na espessura e na forma, além de outros fenômenos físicos. Esses problemas não ocorrem no sensor apresentado. A amostra fica em contato direto com a superfície sensora e submetida à pressão constante. Isto possibilita melhores acoplamentos mecânico e térmico entre a amostra e a Superfície Sensora, o que leva a uma ótima relação sinal/ruído. Este procedimento de prensagem *in loco* facilita imensamente o trabalho de medição, pois não requer outros equipamentos, além de que, a amostra já fica nas dimensões e condições apropriadas. Outro fato importante neste sistema é que o elemento piezelétrico fica protegido por uma lâmina metálica contra danos externos, isto leva a aumentar o tempo de vida útil deste elemento.

A desvantagem deste dispositivo está no limite superior de temperatura que o elemento piezelétrico pode suportar e, também, na deformação que o suporte de amostra pode sofrer devido à pressão de compactação. Esta deformação depende do metal usado na confecção deste suporte e da espessura de sua base. Além disto, este dispositivo requer que a frequência de modulação da luz seja aquela que o mantém no regime termicamente fino. Esta é uma condição rigorosamente necessária para um grande número de sensores fototérmicos.

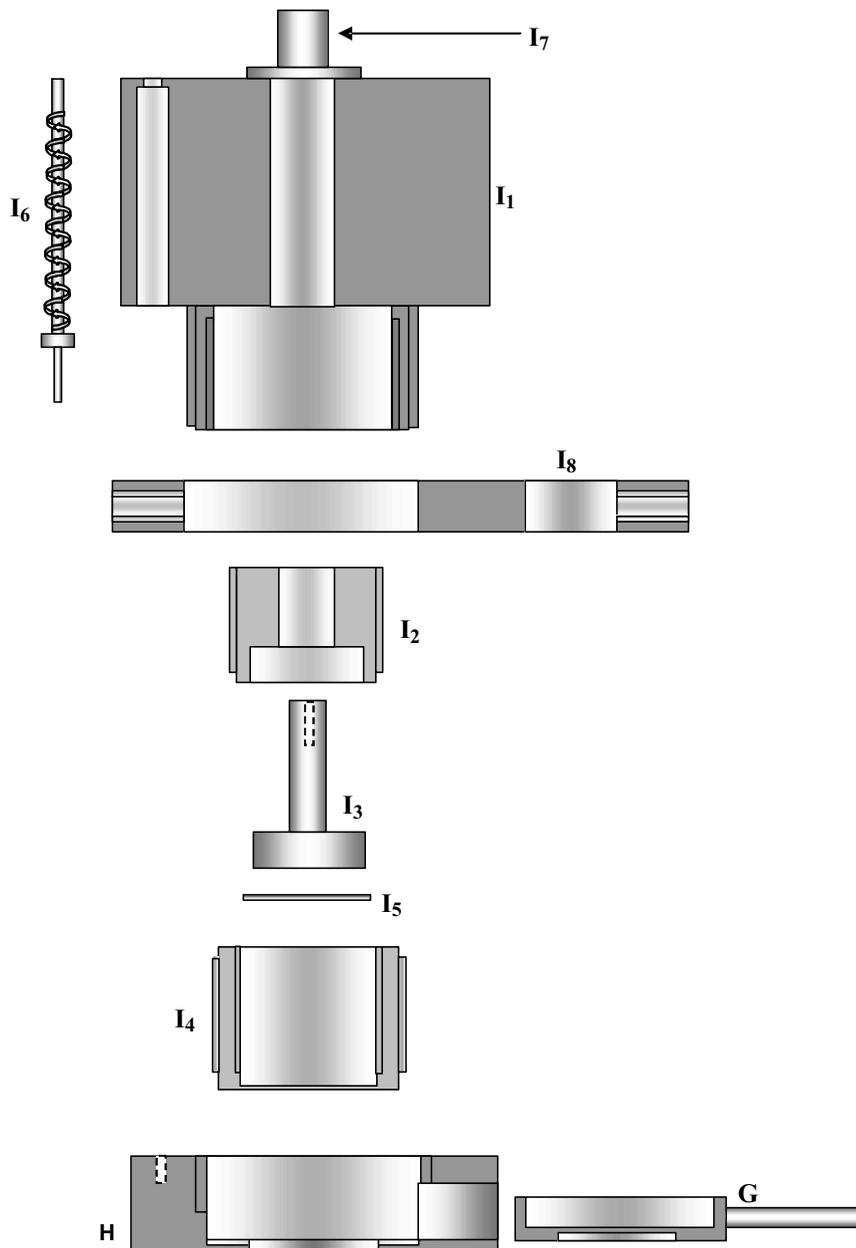


Fig. 13 - Vista explodida do sistema sensível onde se vê o sensor, o compactador/suporte de amostra.

5.2 - Medições realizadas com o Protótipo - Fase I

Inicialmente as medições eram feitas utilizando o café torrado e moído pelo próprio produtor e as palhas de diferentes granulósidades ($< 106 \mu\text{m}$, 106 a $250 \mu\text{m}$ e $> 250 \mu\text{m}$). Eram preparadas as amostras de 1g pesadas na balança de precisão. As amostras eram de café puro, palhas puras e misturas de café com diferentes granulósidades de palhas nos percentuais de 10, 20, 30, 40 e 50 de palha.

O café usado desde o princípio deste desenvolvimento sofreu envelhecimento, assim, tornando-se impróprio para os experimentos e, por isso, foi abandonado. Então, foi adquirido um pacote de café em grãos torrados (500g) para novas amostras. O café torrado em grão era de uma marca comercial. Na sua embalagem tinha informações sobre a data de validade, tipo 100% arábica e havia o Selo de Pureza da ABIC.

Os grãos foram selecionados um a um seguindo o critério de seleção baseado:

- i) na firmeza do grão (eles não poderiam quebrar ou rachar após serem pressionados);
- ii) na cor (deveriam ter a cor marrom-escuro);
- iii) na integridade, isto é, grãos inteiros;
- iv) no formato, sem deformação;
- v) no tamanho do grão;
- vi) grãos excessivamente torrados ou pouco torrados, quebrados, rachados ou furados eram descartados primeiramente.

Após essa seleção, o café foi dividido em tipo 1 (seleção rigorosa) e tipo 2 (restante do café) e foi moído na Embrapa (pequeno moinho de faca), obtendo-se 70g do café tipo 1 e 405g do tipo 2.

Apesar dos cafés selecionados tipo 1 e 2 pertencerem à mesma embalagem, houve uma diferença na amplitude de sinal PPE (V) entre eles, como pode ser observado na Fig. 14. Optou-se, nas novas leituras, por utilizar somente as palhas com granulometria $< 250 \mu\text{m}$, pois grânulos maiores que estes não se misturam adequadamente com o café e tornam a adulteração grosseira e perceptível ao olho nu. Na Fig. 15, pode-se observar o comportamento da amplitude de sinal PPE das palhas $< 106 \mu\text{m}$ e de 106 a $250 \mu\text{m}$ comparado com o do café tipo 1. A frequência de modulação foi de 12Hz quando o suporte de amostra era de cobre. A espessura da amostra após a compactação foi de 2,5mm.

Novas leituras foram feitas utilizando amostras de café tipo 1 e tipo 2 misturadas com as palhas de granulometria $< 106 \mu\text{m}$ e de 106 a $250 \mu\text{m}$ nos percentuais de 10, 20, 30, 40, 50 de palha. Foram preparadas cinco amostras de cada percentual de palha e as medições tinham duração de 30s e intervalo de 30s sem iluminação, seguida da repetição da medição da amostra. A

primeira leitura foi denominada de medição A e a segunda de B. As medições A e B foram importantes para saber se as amostras tinham o mesmo comportamento nas duas medições. Depois foram calculadas as médias das cinco medidas em A e B. As Fig. 16 e 17 mostram o comportamento do café tipo 1 misturado a palha de granulometria de 106 a 250 μm nas medições A e B, respectivamente. As Fig. 18 e 19 mostram o comportamento do café tipo 1 misturado com palha de granulometria $< 106 \mu\text{m}$ nas medições A e B, respectivamente.

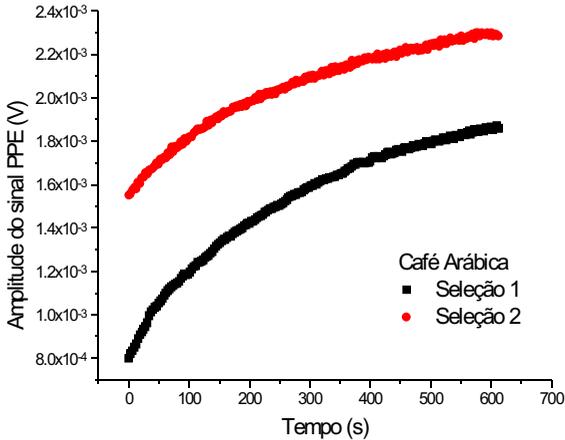


Fig. 14 - Amplitude do sinal PPE dos cafés 1 e 2.

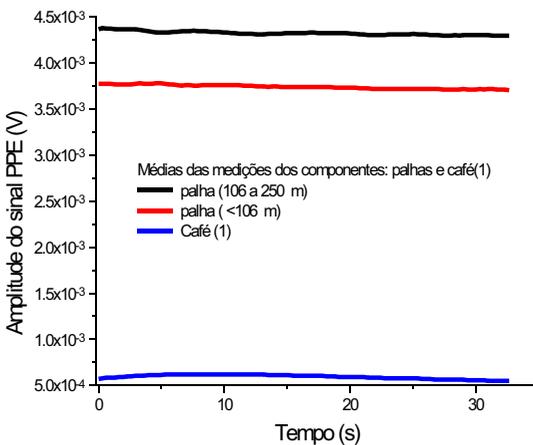


Fig. 15 - Amplitude do sinal PPE das palhas e do café tipo 1.

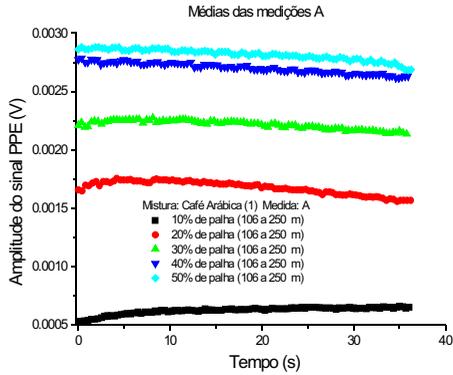


Fig. 16 - Média das medições A do café tipo1 misturado à palha 106 a 250 m.

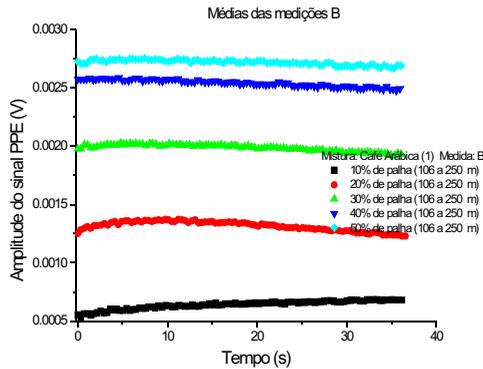


Fig. 17 - Média das medições B do café tipo1 misturado à palha de 106 a 250 m.

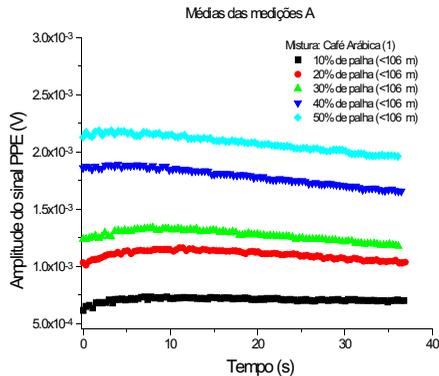


Fig. 18 - Média das medições A do café tipo 1 misturado à palha < 106 m.

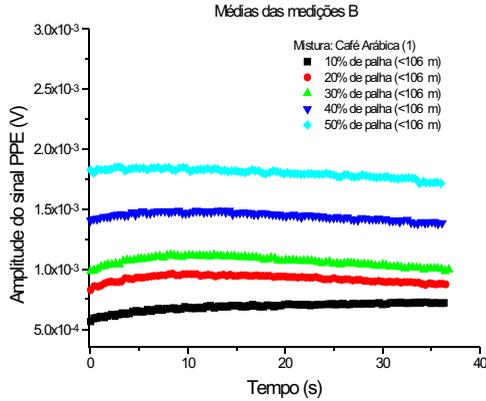


Fig. 19 - Média das medições B do café tipo 1 misturado à palha < 106 m.

Observa-se nas Fig. 16 a 19 que, para a granulometria alta, os sinais PPE são bem distinguíveis e que tendem a uma saturação com relação aos percentuais de palha, enquanto que, para baixa granulometria os sinais tiveram diminuição de amplitude e distribuição menos regular quanto aos percentuais de palha. A distribuição menos regular pode ser devido ao processo de mistura manual e possivelmente não homogênea já que se trata de adulterante muito fino e difícil de homogeneizar.

Nas Fig. 20 e 21, pode-se observar o comportamento do café tipo 2 misturado à palha de granulometria de 106 a 250 m nas medições A e B, respectivamente; e nas Fig. 22 e 23, o comportamento do café tipo 2 misturado à palha de granulometria < 106 m nas medições A e B, respectivamente.

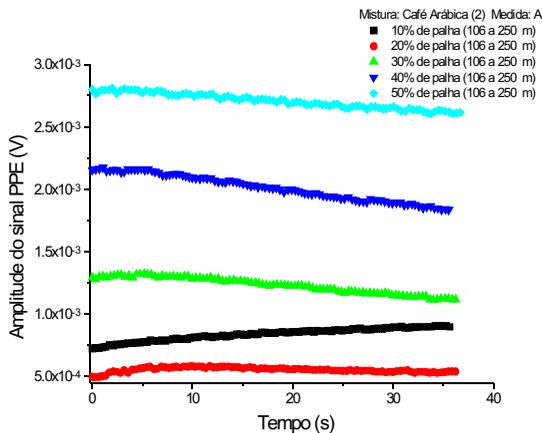


Fig. 20 - Média das medições A do café tipo 2 misturado à palha de 106 a 250 m

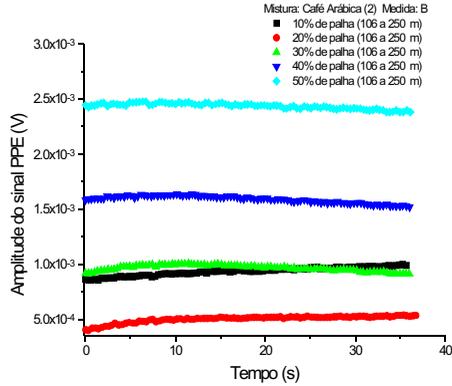


Fig. 21 - Média das medições B do café tipo 1 misturado à palha de 106 a 250 m

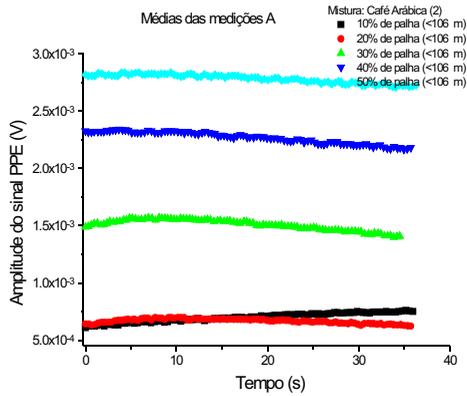


Fig. 22 - Média das medições A do café tipo 2 misturado à palha < 106 m.

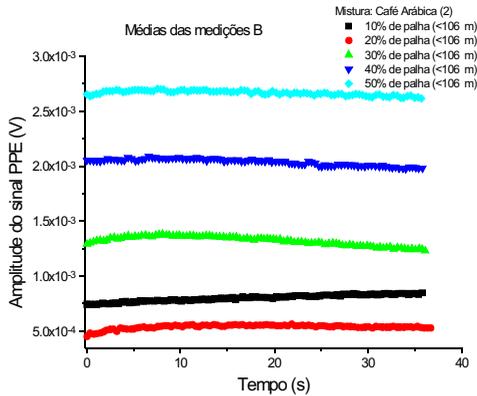


Fig. 23 - Média das medições B do café tipo 2 misturado à palha < 106 m.

Para estes casos, os comportamentos dos sinais PPE foram irregulares, isto é, a reprodutibilidade e distinção ocorreram com menos frequência em baixos percentuais de palha. Naquelas condições experimentais e na maioria das medições repetidas, observou-se nas curvas, que os percentuais 30, 40 e 50 de palha, foram os únicos possíveis de distinção tanto nas medições A quanto nas B. Enquanto que, para os percentuais 10 e 20 estas distinções foram precárias.

Nas diversas repetições das medidas, notou-se que os percentuais 10, 20 e 30 tiveram comportamentos parecidos, no caso do café tipo 1 as curvas apresentaram baixa distinção e no café tipo 2 houve uma aproximação e sobreposição das curvas nos percentuais 20 e 30, no caso da palha de 106 a 250 m, e uma sobreposição e inversão das curvas nos percentuais 10 e 20, no caso da palha < 106 m, como é visto nas figuras acima.

Baseando-se nestes resultados, optou-se por fazer novas medidas utilizando o café tipo 1, com a qual se obteve uma melhor distribuição comparada ao café tipo 2, mas somente nos percentuais 10, 20 e 30 de palha. Além disso, o tempo de leitura foi de 60s para uma melhor análise do comportamento da amostra e só foi utilizada a palha de 106 a 250 m, por refletir melhor a situação real de adulteração. As Fig. 24 e 25 mostram os resultados obtidos nas medições do café tipo 1 nos percentuais de 10, 20 e 30 de palha nas medições A e B, respectivamente.

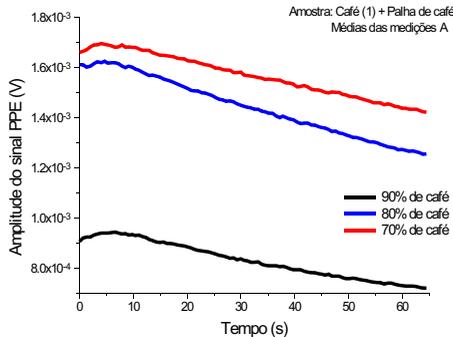


Fig. 24 - Média das medições A do café tipo 1 com 10, 20 e 30% de palha.

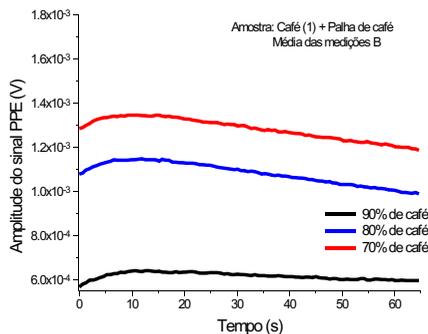


Fig. 25 - Média das medições B do café tipo 1 com 10, 20 e 30% de palha.

Os resultados obtidos nas Fig. 24 e 25 não foram satisfatórios, pois deram valores diferentes dos já observados. Analisando estes resultados, optou-se por alterar novamente a instrumentação. Desta vez, aumentou-se a área iluminada sob o suporte de amostra, além disso, um controle melhor da compactador de amostra foi realizado. Isto garantiu que a posição do suporte fosse sempre a mesma.

Entretanto, para essas novas leituras não foi possível utilizar o café do tipo 1, este café estava em pequena quantidade e não seria suficiente para se fazer mais cinco amostras de cada percentual. Neste caso, utilizou-se o café tipo 2 misturado a palha de 106 a 250 m nos percentuais 10, 20 e 30 de palha. As leituras tiveram duração de 60s em cada medição (A e B) e o intervalo sem iluminação foi de aproximadamente 30s.

As Fig. 26 e 27 mostram os resultados obtidos nas medições do café tipo 2, nos percentuais de 70, 80, 90 e 100 de café na medição A e os seus valores médios dos Sinais PPE, respectivamente.

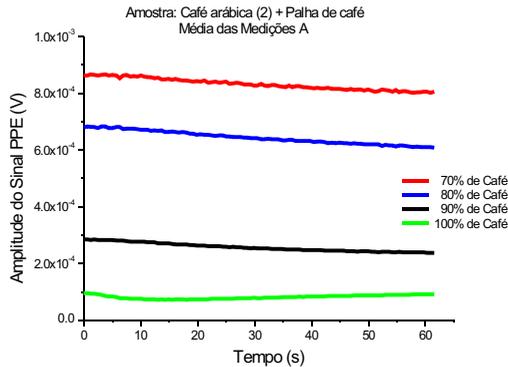


Fig. 26 - Média das medições A do café tipo 2 misturado a 10, 20 e 30% de palha.

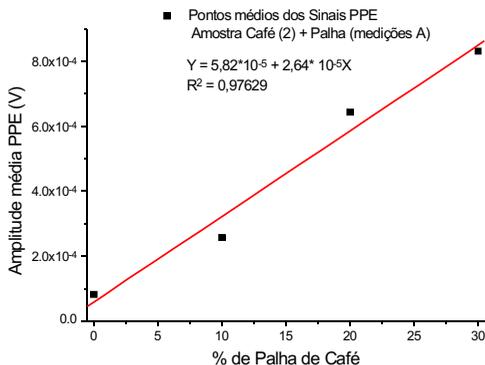


Fig. 27 - Valores médios dos Sinais PPE na amostra de café tipo 2 com palha.

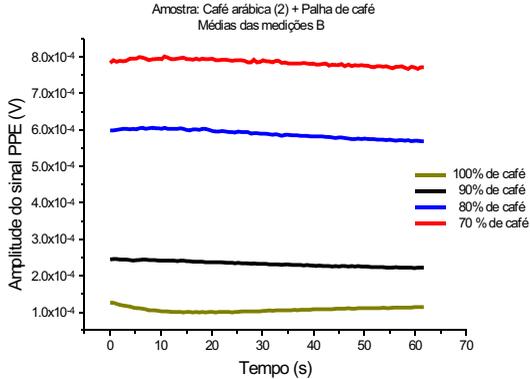


Fig. 28 - Média das medições B do café tipo 2 misturado a 10, 20 e 30% de palha.

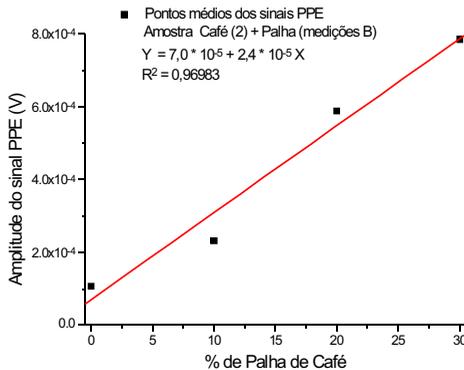


Fig. 29 - Pontos médios dos Sinais PPE (V) para o café tipo 2 com palha.

As Fig. 28 e 29 mostram as medições do café tipo 2, nos percentuais de 10, 20 e 30 de palha na medição B e os pontos médios dos Sinais PPE, respectivamente. Os resultados obtidos nessas últimas medições foram satisfatórios tanto na medição A quanto na B, já que é possível distinguir o café “puro” do café adulterado nos percentuais de 10, 20 e 30 de palha com melhor distinção. Nas Fig. 27 e 29, que ilustram os pontos médios dos Sinais PPE, observou-se que, pelo fato das medições A terem mais transientes, as medidas A apresentaram pior distribuição de sinal em relação às medidas B. Vale salientar que esta situação não é caso geral.

Apesar dos resultados acima terem sido satisfatórios, observou-se que após diversas medições, o suporte de amostra feito de cobre tinha a sua base deformada, isto é, encurvada. Essa deformação causava incerteza na medida e dificultava sua repetição. Então, passou-se a usar aço inox já que sua rigidez não permitiria grandes deformações. Assim, construiu-se um suporte de amostra nas

mesmas dimensões daquela do cobre, cuja espessura da base foi de 240 μ m, 6,5mm de profundidade e 25mm de diâmetro. A frequência de modulação foi de 10Hz, as amostras foram preparadas com o café selecionado tipo2 e com palha <106 μ m. Os tempos de leitura e espera foram de 120s, respectivamente, sendo feitas as medições A e B.

Foi seguido o critério de três amostras por percentual (critério usado convencionalmente) pesando 1g cada. Os percentuais variaram de 0, 5, 10, 15 e 20% de palha de café e as composições foram misturadas manualmente. As Fig. 30 e 31 mostram as curvas médias para cada percentuais.

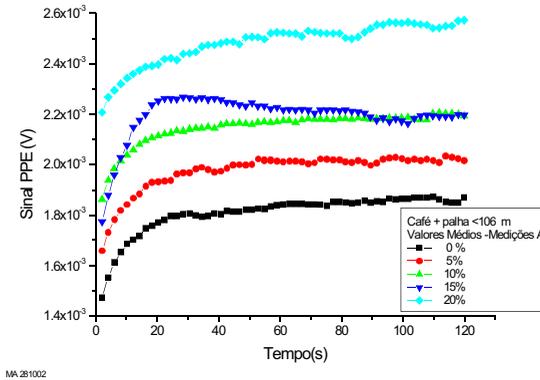


Fig. 30 - Curvas médias das Medições A, café com palha. Suporte de amostra em aço inox.

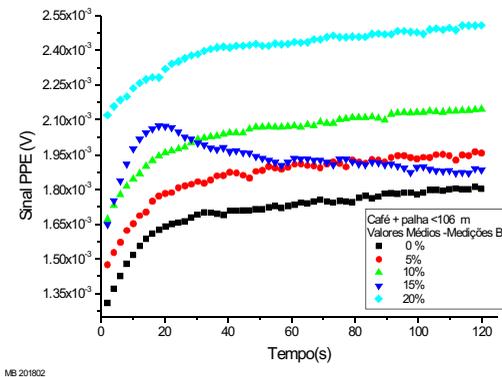


Fig. 31 - Curvas médias das Medições B, café com palha. Suporte de amostra em aço inox.

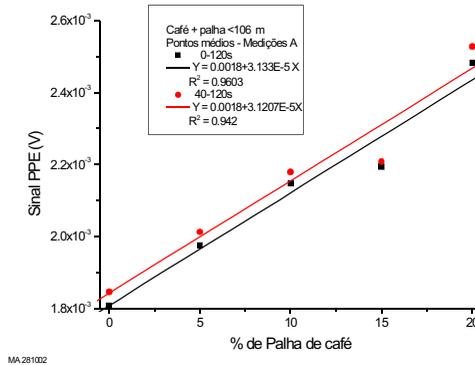


Fig. 32 - Valores médios obtidos das curvas mostradas na Fig. 30.

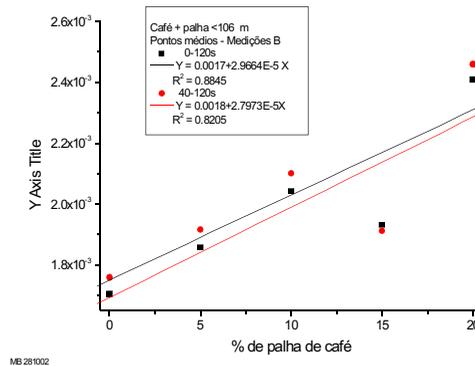


Fig. 33 - Valores médios obtidos das curvas mostradas na Fig. 31.

A adoção do suporte de aço levou a um compromisso entre o valor do sinal e a baixa deformação. Pode-se observar que o tempo de resposta do sinal foi diferente daquele obtido com o suporte de cobre. Salientando que o amplificador lock-in sempre operou com a constante de tempo de 100ms, suficiente para obter um sinal sem prejuízo para o comportamento e com ruído mínimo.

Optou-se pela obtenção dos valores médios de duas formas: incluindo e excluindo o transiente inicial, isto é, com todos os pontos. A escolha das médias incluindo ou não o transiente foi para verificar o quanto este prejudicaria o resultado final. Observa-se que os valores das inclinações permaneceram relativamente próximos, havendo apenas um aumento de nível. Assim, é conveniente considerar os sinais sem transientes. Um outro procedimento para analisar os dados acima seria determinar a área sob a curva, porém o resultado mostrou-se semelhante ao da média. Sendo esta mais prática, resolveu-se apenas usá-la no momento.

A amostra com 15% apresentou maior discrepância, supõe-se que isto se deve à perda de acoplamento térmico entre amostra e detector, pois, das três amostras só uma apresentou valor mais baixo, influenciando o valor resultante. Isto pode ser visto no decaimento da curva, 15%, após 20 segundos. Se o ponto referente à amostra de 15% for retirado, então, a inclinação melhora consideravelmente sendo comparada àquela obtida com o suporte de cobre.

Com base na Fig. 32, procurou-se trabalhar com amostras cujos percentuais fossem abaixo de 10%. Para isto, preparou-se um conjunto de amostras seguindo o critério já mencionado, mas com um novo fracionamento. Os percentuais variaram de 0 a 5, indo de um em um, 10, 15 e 20%, as demais condições foram mantidas. A Fig. 34 apresenta as curvas médias das medições A. As medições B foram omitidas para que não ficassem repetitivas, mas na Fig. 35 mostra os valores médios das curvas das medições A e B são mostrados nas situações com e sem transientes.

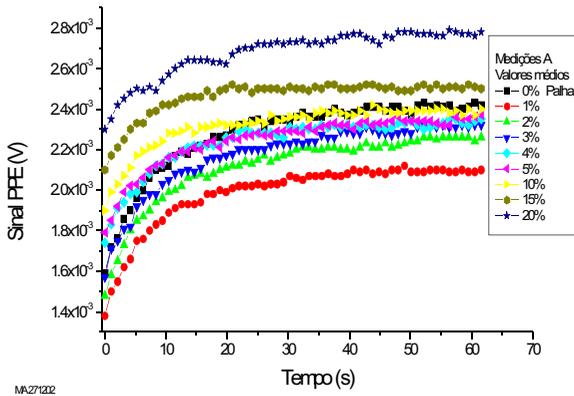


Fig. 34 - Curvas médias das Medições A obtidas do café com palha

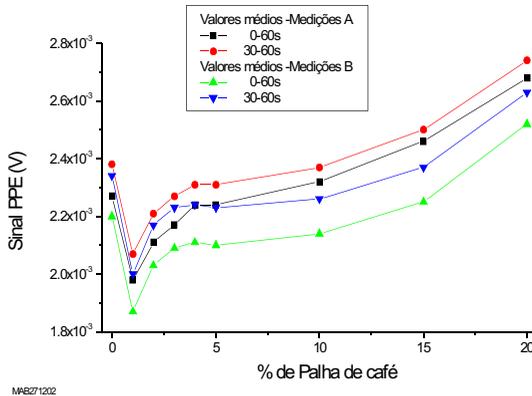


Fig. 35 - Curvas dos valores médios das medições A e B com e sem transientes.

Observa-se na Fig. 35 que, para valores até 5% de palha, a metodologia tem apresentado resultado satisfatório, abaixo deste valor a situação é um tanto difícil, mesmo assim, verifica-se uma tendência para a distinção entre estes percentuais baixos. Nota-se também que a inclinação das curvas foram positivas em todas as medições com palha. O percentual até 5%, já atingido por esta metodologia, também é alcançado pela espectroscopia de infravermelho mas com uma dificuldade instrumental elevada e de alto custo.

Uma possível fonte de erro que pode influir nos resultados é o processo de mistura, já que este, até então, era manual. Como a quantidade de adulterante é pequena, sua distribuição na amostra pode não ser homogênea, portanto, pode não contribuir na geração do sinal PPE prejudicando, assim, a distinção do teor do adulterante. Também vale salientar que a área iluminada da base do suporte de amostra é cerca de 40% da área da amostra, isto pode acarretar um aquecimento irregular desta. Conseqüentemente, os sinais podem variar de amostra para amostra e de percentual para percentual.

Os resultados anteriores foram satisfatórios até um certo ponto, mas como a "lei do café puro" de 1938 (Decreto Lei 165 de 5/01/38) considera café o produto que tiver até 1% de impurezas e a Resolução 12 de 1978 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos CNNPA proíbe a adição de produtos estranhos ao café de forma que o produto só pode ter no máximo 1% de impurezas (cascas e paus), conseqüentemente, há necessidade de procurar soluções para que a metodologia e a instrumentação proposta cheguem a valores em torno de 1% sem alto custo.

Na seção seguinte será abordada uma modificação com a intenção de atingir valores mais baixos de adulterantes.

5.3 - Medições realizadas com o Protótipo - Fase II

Uma outra situação nas medições anteriores era o uso de pó de café tipo 2 com toda mistura de suas partes após a moagem. O grão no processo de moagem libera partículas de casca, de pericarpo, do próprio produto, entre outros. A este pó ainda era misturado à palha, logicamente, aumentando a "sujeira". A variabilidade do pó bruto era desconhecida, então, as amostras poderiam conter baixo ou alto grau de impurezas intrínsecas, isto causava discrepâncias entre os sinais PPE em função das adulterações. Além disso, o processo de mistura era manual, o que não garantia a homogeneidade.

Na busca para minimizar as impurezas intrínsecas e baixar o limite de detecção, foi realizado um processo de purificação. Este processo consiste em passar por uma peneira fina (< 250 μ m) o pó de café submetido a baixo vácuo. Para isto, foi construído um dispositivo que facilitasse a separação das partículas maiores de 250 μ m. Também um outro dispositivo foi construído para misturar os componentes da amostra, substituindo parcialmente o processo manual. A Foto 05 mostra o dispositivo usado para purificação (à direita) e o dispositivo usado para misturar o adulterante (à esquerda), denominados de purificador e de misturador ou "betoneira", respectivamente. Depois de realizada a purificação do pó de café selecionado (tipo 2), tem-se um pó fino sem

partículas rígidas e facilmente solúveis quando testado pela língua humana. Este pó serviu de base para as novas amostras e suas respectivas medições e foi chamado de “café purificado”.

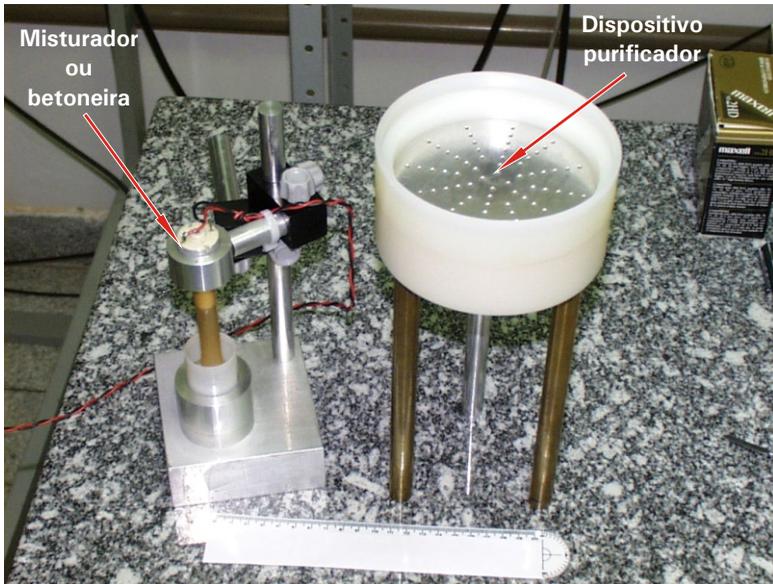


Foto 05 - Vista do dispositivo de purificação do café e o misturador.

Para realizar as medições, foram usadas a palha $< 250 \mu\text{m}$ e o suporte de amostra feito de aço inox, já mencionado anteriormente. Este suporte tem base com espessura em torno de $240 \mu\text{m}$ e a área iluminada era cerca de 260mm^2 , semelhante àquela usada nas medições anteriores. Esta área corresponde a 40% da área da amostra. A frequência de modulação passou para 10Hz devido às características térmicas do aço inox e manteve a compactação na espessura de $2,5\text{mm}$.

Nas medições seguintes, apenas três amostras foram preparadas para cada percentual de palha, 0 a 5%, indo de um em um, 10, 15 e 20%, sendo 1g o peso da amostra, como antes. Fixou-se o tempo de cada medição em 60s (Medição A), depois, esperou-se 60s sem iluminar a mostra para em seguida se realizou uma outra medição de 60s (Medição B). Este procedimento foi útil para verificar os possíveis transientes longos do sinal PPE e também para que a amostra perdesse calor, já que após cada medição ela permanecia levemente aquecida.

Nota-se nas Fig. 36 e 37 que os comportamentos foram semelhantes àqueles obtidos com amostra sem purificação, mas não seguiu um comportamento em função dos percentuais, como pode ser visto na Fig. 38.

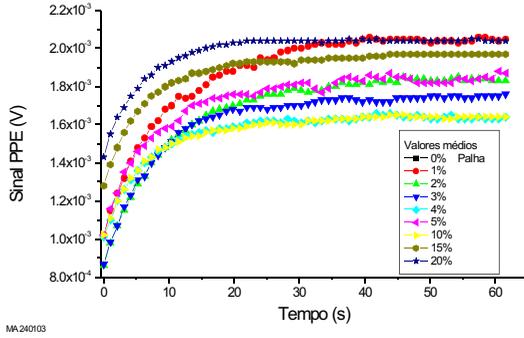


Fig. 36 - Curvas médias das Medições A do café purificado + palha.

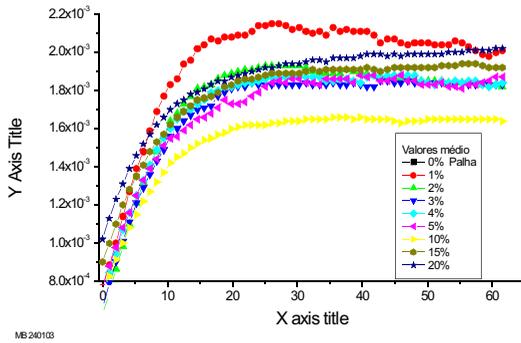


Fig. 37 - Curvas médias das Medições B do café purificado + palha.

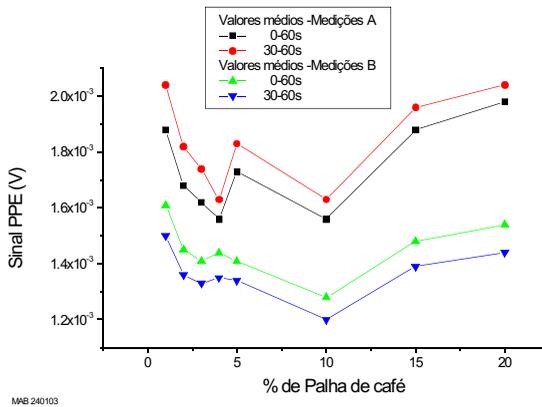


Fig. 38 - Valores médios das curvas apresentadas nas Fig. 36 e 37, sendo exibidas com ou sem transiente.

Supõe-se que este resultado se deve a compactação, já que o pó de café tinha um estrutura diferente daquela anterior. Neste caso, a espessura da amostra era mantida mas a granulidade foi alterada, conseqüentemente, a compactação mudou. Em vista disto, resolveu-se procurar uma nova compactação que melhor se relacionasse com o sinal. Para isto, foi construído um outro suporte de amostra com as seguintes dimensões: diâmetro interno de 25mm; profundidade de 6mm e espessura da base de 270 m. Também foram fixados quatro valores de compactação, como pode ser visto no quadro abaixo.

Os quatro valores de compactação e respectivas espessuras da amostra são:

Compactacao	Espessura da amostra(mm)
#1	3,5
#2	3,0
#3	2,5
#4	2,0

Novamente, os resultados foram surpreendentes. A Fig. 39 apresenta os valores médios dos sinais PPE versus percentual de palha para cada compactação.

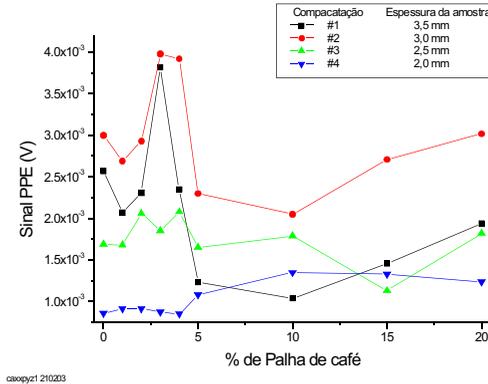


Fig. 39 - Valores médios das medidas PPE da mistura de café com palha versus percentual de palha para cada compactação

Observa-se, neste caso, que para baixas compactações, #1 e #2, os sinais PPE cresceram rapidamente na região entre 2 a 5%, formando um pico de intensidade. A compactação #2 originou maior sinal PPE, mas a altura relativa do pico na região citada não foi tão intensa. Este pico do sinal decresce com o aumento da compactação, chegando a praticamente inverter em #4. Este fato se repetiu na maioria das vezes, tendo #2 > #1 > #3 > #4.

Este comportamento foi atribuído ao efeito de força restauradora da base de aço do suporte de amostra. Este suporte tem sua base levemente concava para dentro, isto foi produzido durante o processo de torneamento na oficina mecânica. Enquanto a compactação era pequena não havia deformação significativa e o pó, principalmente aqueles de baixa concentração de palha, acoplava ao detector. Possivelmente, seja este o motivo da região de baixa concentração ter dado os maiores sinais. Quando a compactação era mais alta a lâmina de aço da base invertia a concavidade, diminuindo-se o acoplamento térmico. Esta inversão era perceptível e o efeito mola era observado facilmente pelo manuseio do suporte.

Verificou-se que a instrumentação precisava ser repensada. Um novo suporte de amostra em aço inox foi construído, mas com algumas modificações. O suporte de amostra teve um aumento para 270 mm de espessura e a área de iluminação diminuiu com o objetivo de fortalecer a lâmina da base. Mesmo assim surgiu uma leve concavidade da base do suporte. A Fig. 40 apresenta o resumo dos valores médios de cada amostra versus a compactação. Lembrando que estes valores foram obtidos sem o transiente do sinal PPE.

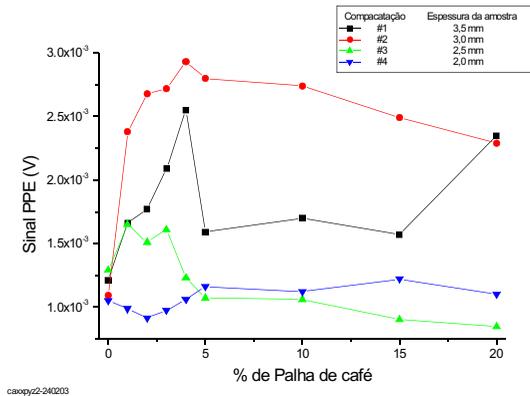


Fig. 40 - Valores médios das medidas PPE da mistura de café com palha versus percentual de palha para cada compactação

Novamente se observa a formação de picos na região de baixa concentração e decaimento até inversão do sinal. Os resultados foram considerados insatisfatórios mesmo fornecendo boa distinção das amostras em baixas concentrações e compactações #1 e #2.

Acredita-se que o problema mostrado acima esteja na instrumentação. Portanto, uma nova modificação no suporte de amostra foi realizada. O novo suporte de aço inox tem uma área de iluminação de 85% da área da amostra, a espessura da base é cerca de 500 μm, 6mm de profundidade e 25mm de diâmetro, sendo que as condições para preparação de amostra e de medição permaneceram as mesmas das anteriores.

A Fig. 41 mostra o comportamento do sinal para a amostra de café sem palha. Nota-se que os sinais cresceram de acordo com o aumento da compactação, o tempo de resposta do sinal PPE foi curto comparado ao tempo obtido nos experimentos já descritos. O efeito do transiente foi menor, a constante de tempo do amplificador *lock-in* foi mantido em 100ms.

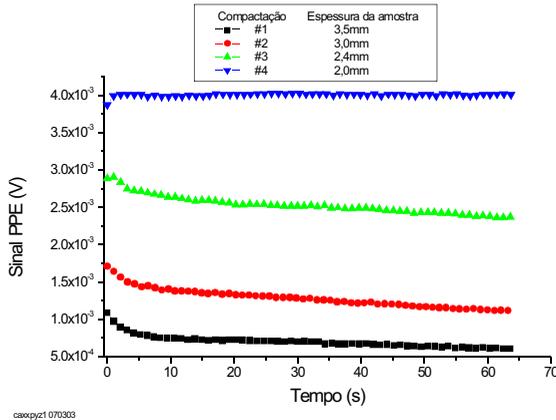


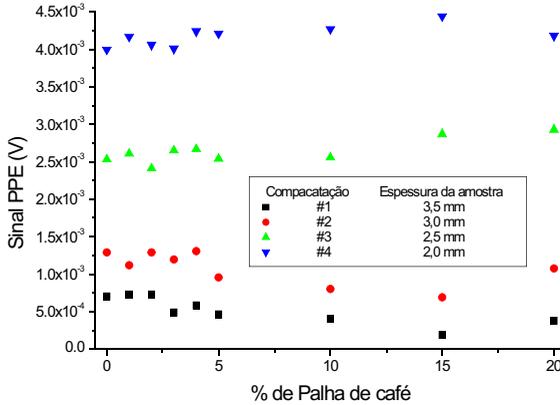
Fig. 41 - Sinal PPE do café em pó purificado versus tempo e compactação.

Para as demais amostras com percentuais de palha de café como adulterante o sinal PPE teve comportamento semelhante. A Fig. 42 apresenta um resumo dos valores médios de cada amostra versus compactação. Observe, neste caso, que não houve picos na região de baixa concentração e o comportamento de todas as curvas foi como esperado. Para compactações baixas, #1 e #2, os sinais PPE não forneceram distinções marcantes entre as amostras, enquanto que para alta compactação, #3 e #4, estas distinções foram mais evidentes.

A Fig. 43 apresenta as curvas para as maiores compactações e seus ajustes lineares. As inclinações das retas ajustadas diferenciam-se ligeiramente, mas acredita-se que ainda pode ser melhorada, pois foi observado que durante as medições a flutuação na potência da lâmpada poderia causar variações indesejadas aos sinais PPE. Esta flutuação também pode ter sido fonte de erro nas medições anteriores.

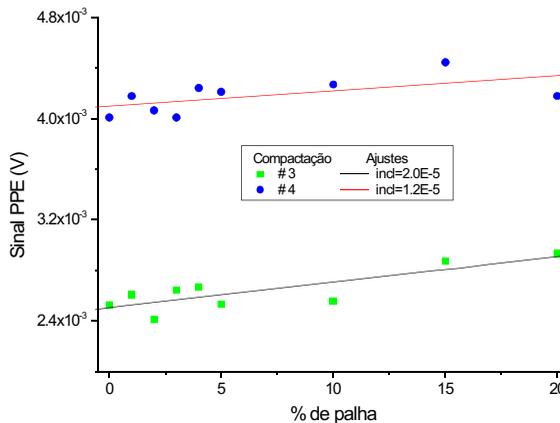
Dos resultados acima, a compactação ótima parece ser uma das duas maiores.

Isto ainda precisa ser intensamente verificado através de mais medições e melhoramento da instrumentação. Estes resultados são considerados caminhos para a solução dos problemas, mas ainda faltam outros aperfeiçoamentos, como por exemplo: o monitoramento da intensidade de luz por um sensor óptico e outros que surgirem no decorrer dos experimentos.



caocppz1 070303

Fig. 42 - Valores médios dos sinais PPE obtidos de amostra de café em pó adulterado com palha e variando a compactação.



070303

Fig. 43 - Valores médios dos sinais PPE obtidos de amostra de café em pó adulterado com palha nas compactações #3 e #4.

6 - Novo Sistema de medição

Devido aos problemas encontrados no sistema anterior, um novo sistema de detecção foi idealizado. Nele o detector deveria exercer pressão constante e moderada sobre a amostra de maneira que não deformasse o suporte da mesma e que o usuário não interagisse no processo de compactação. Então, surgiu a idéia de usar a força da gravidade para exercer esta pressão. O sistema de iluminação descrito acima não foi alterado, porém foi retirado o sistema de detecção o qual foi substituído por um novo, chamado de Torre, e uma nova câmara fototérmica foi introduzida.

Na nova câmara fototérmica não existe o compactador e nem a rosca que mantinha a pressão. A câmara tem a mesma construção interna já mencionada, mas seu corpo aumentou de tamanho e peso, cerca de 2300g, onde na extremidade inferior se encontra o sensor propriamente dito, esta é denominada de Câmara Peso. As Fotos 06A, 06B e 06C ilustram a nova montagem do sistema de medição e sua evolução ao longo de um ano. A torre se encaixa na flange da janela óptica do sistema de iluminação permitindo sua remoção com facilidade.

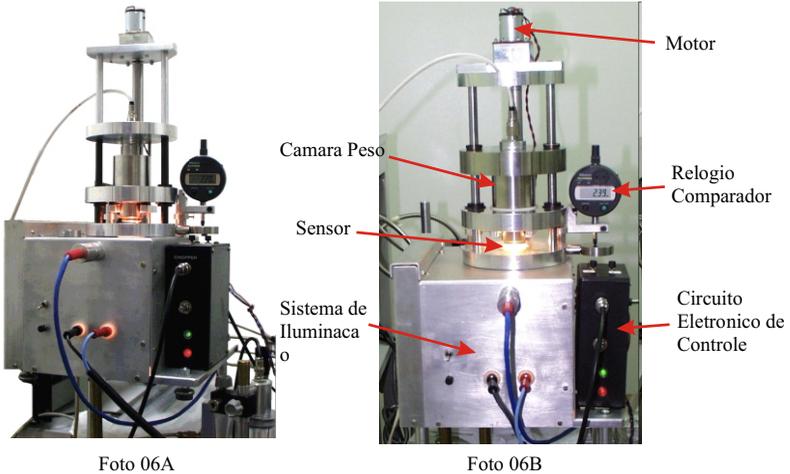


Foto 06A

Foto 06B



Foto 06C

Foto 06 - Sistema fototérmico por pressão constante. A Foto 06A mostra a primeira versão do novo sistema (peso: 1200g) (setembro, 2003). A Foto 06B ilustra as modificações para aumentar o peso do sistema para 2300g (janeiro, 2004) e a Foto 06C mostra o sistema de medição reforçado e o gabinete com a fonte de alimentação e o circuito de controle de movimentação da câmara (setembro, 2004).

Vê-se nas Fotos 06A e 06B o sistema **Torre/Câmara Peso** sobre o sistema de iluminação já descrito. Aqui a câmara peso se desloca verticalmente, sob ação da gravidade, em dois eixos excêntricos e paralelos. Um fuso lateral serve para descer ou subir o peso com velocidade controlada evitando que este desça rapidamente sobre a amostra, o que poderia causar o espalhamento desta e a deformação do suporte. Atualmente, o peso desce com a velocidade de $1,33 \times 10^{-3}$ m/s. Um braço preso ao fuso desce sem arrastar a câmara peso, isto significa que ela desce por gravidade, mas controlada pela descida do braço. Quando o sensor na câmara encontra a superfície da amostra o braço libera a câmara e esta fica totalmente sobre o pó compactando-o sob a ação da gravidade. O relógio comparador determina a profundidade de compactação, isto é, o suporte de amostra tem a profundidade de 6mm, então a diferença entre este valor e a leitura no relógio dá a espessura da amostra.

O procedimento de tratar a amostra e colocá-la no suporte continuou o mesmo, que consistia em colocar o pó com auxílio de um funil e depois nivelá-lo com um êmbolo em 1mm abaixo da borda do suporte.

A operação deste novo sistema se tornou muito simples e prática, diminuindo a interação do operador, contudo, o sinal fototérmico era baixo comparado com aquele obtido pela pressão por rosca. Para aumentar o sinal, baixou-se um pouco a frequência de modulação para 10Hz. Muitas medições foram realizadas após estas modificações.

Nesta fase os cafés e a palha usados nas medições foram fornecidos pelo Sindicato da Indústria do Café do Estado de São Paulo - Sindicaesp.

Depois que um novo programa de aquisição, de controle e de análise de dados foi escrito e usado, surgiu um fato novo. Pôde-se verificar que o período da frequência de 10Hz era aproximadamente o mesmo tempo da leitura de um sinal. Isto causava uma variação no sinal quase periódico em que a relação sinal/ruído crescia, desta forma, aumentava-se o erro na medida. Após esta verificação, determinou-se uma nova frequência na qual o efeito citado fosse minimizado e que esta não fosse alta para que o sinal não caísse muito. Para isto, encontrou-se a frequência de 17Hz que satisfaz os requisitos necessários.

Com esse novo sistema de medição em operação ocorreu um comportamento que não se esperava no sinal. No sistema anterior, o sinal fototérmico da palha era superior ao do café, enquanto que no novo sistema a situação se inverteu. Acredita-se que este fato foi devido às diferenças morfológicas entre a palha e o café sob baixa pressão, enquanto em alta pressão as características da palha devem favorecer a elevação do sinal fototérmico. A Fig. 44 mostra a variação do sinal fototérmico em função do percentual de palha adicionada ao café. Esta ilustra o comportamento inverso do sinal quando o novo sistema Ali-C é usado, diferente daquele apresentado nas Fig. 27, 29, 32 e 33.

Com o uso surgiram diversos problemas na estrutura do Ali-C, tais como, perda do alinhamento dos eixos paralelos, travamento dos rolamentos e folga nas bases de alumínio. Então, modificações estruturais urgentes foram necessárias para sanar os problemas encontrados. Reforços nas bases e mancais, e substituição dos eixos e dos rolamentos. Estas modificações

reforçaram a estrutura e otimizaram o movimento vertical da câmara peso. Além disso, o mau contato gerado pela variação da temperatura nos contatos elétrico da lâmpada foi minimizado.

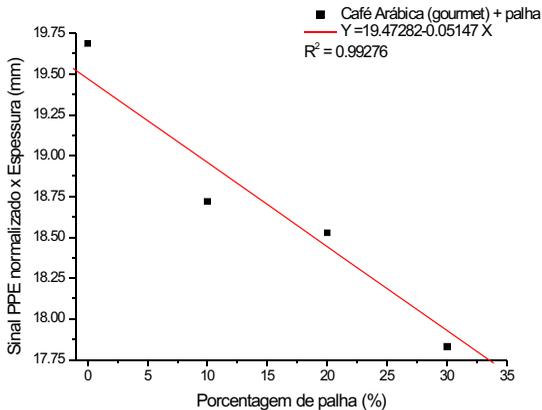


Fig. 44 - Comportamento do sinal fototérmico obtido com o sistema Ali-C.

Apesar do novo sistema funcionar, o resultados não satisfaziam integralmente os objetivos. A dispersão dos sinais das parcelas da amostra em análise era alta, necessitando de novos aperfeiçoamentos. Para isto, seria necessário: (i) - aumentar a pressão sobre a amostra; (ii) - diminuir o ruído elétrico; (iii) - estabilizar a freqüência de modulação e (iv) - melhorar o circuito de referência. Para resolver o item (i) o peso da câmara deveria ser alto, cerca de 10kg ou mais, o que inviabilizaria o sistema. Procurou-se, para isto, adquirir um circuito eletrônico de controle da movimentação de vidro de carro, que elevaria ou baixaria o peso e pararia sempre que encontrasse um obstáculo, neste caso compactaria a amostra usando a força do motor. Este circuito não funcionou a contento, pois o mesmo é projetado para motores DC com corrente elétrica acima de 5A, enquanto o motor DC em uso é de 0,5A. Resolveu-se projetar e construir um circuito que satisfizesse a necessidade de operação e controle de compactação da amostra. Este circuito é descrito na seção seguinte.

O item (ii) ainda não foi possível melhorar até o momento. O item (iii) foi melhorado após a compra de uma fonte de alimentação de maior amperagem. No item (iv), o circuito de referência foi modificado possibilitando o ajuste eletrônico, mas ainda sofre a influência da variação de temperatura ambiente e do sistema de iluminação. Será necessário modificar o circuito de forma que possa haver uma compensação da temperatura.

6.1 - Descrição do circuito eletrônico de controle do movimento do sensor

O circuito eletrônico consiste de dois canais digitais idênticos de controles (TTL) onde um serve para subir e outro para descer o peso, tem acionamento tanto manual como por computador. O movimento pode ser

bloqueado em qualquer momento bastando pressionar um dos botões de acionamento vistos na Foto 06C ou os botões em forma de seta na tela do computador. O diagrama de bloco na Fig. 45 ilustra as partes de um canal deste circuito.

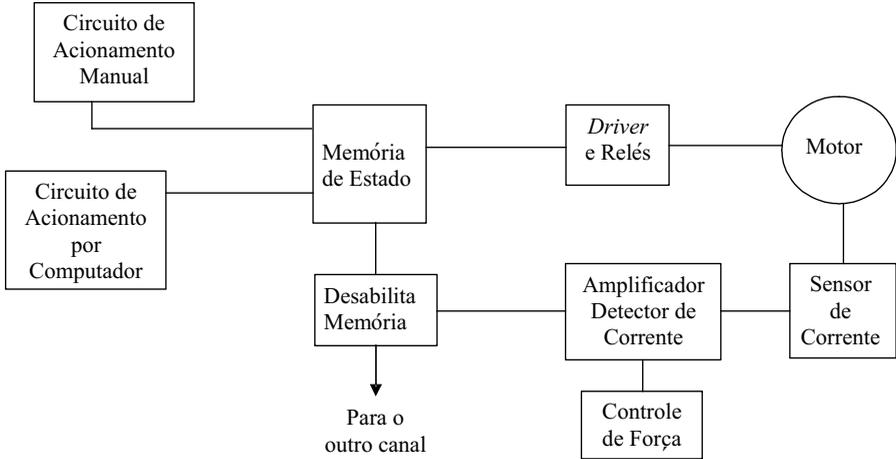


Fig. 45 - Diagrama de bloco do circuito de controle de elevação do peso.

No acionamento manual, um pulso de voltagem é gerado quando o usuário pressiona um botão do tipo "push-bottom". Este pulso é registrado na memória de estado a qual comanda o *driver* que alimenta a bobina do relé. Quando o relé entra em ação, o motor gira fazendo levantar ou descer o peso. No momento em que o peso chega no fim de curso, a força do motor compacta a amostra, a corrente do motor se eleva sendo sentida pelo sensor de corrente. O aumento na voltagem no sensor de corrente com relação à voltagem de referência do circuito de controle de força provocam na saída do amplificador detector de corrente um aumento de voltagem suficiente para desabilitar o circuito de memória, provocando a limpeza do dado armazenado, então, o motor pára.

O circuito de acionamento por computador produz os mesmos resultados. O pulso de comando é dado via computador sempre que o usuário desejar ou o programa de aquisição de dados comandar. O circuito de controle de força determina a força que o motor exercerá sobre a amostra quando o peso descer sobre ela. Atualmente, a força exercida é cerca de 10kgf sobre uma área de $5 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ o que equivale a uma pressão de 200kPa ou aproximadamente 2atm. A aplicação deste sistema elevou o sinal fototérmico em cerca de 80% comparado àquele obtido pela força da gravidade. Este percentual poderia ser maior se mais força no motor fosse usada, contudo pode correr o risco de danos permanente no motor, como a queima.

Por fim, as operações com o sistema Ali-C podem ser de dois modos: por gravidade e por motor.

6.2 - Dispositivo para colocação de amostra

Um outro melhoramento ocorrido foi na maneira de colocar o café em pó no suporte de amostra. Antes esta operação era feita com auxílio de um funil e um êmbolo que nivelava o pó a 1mm abaixo da borda do suporte. Mas se observou que as superfícies do sensor fototérmico e da amostra não se ajustavam para dar o melhor acoplamento térmico. Acredita-se, ser isto uma outra causa das dispersões dos sinais fototérmicos ou dos erros nos valores das adulterações. Para minimizar este problema, passou-se a arrumar manualmente o pó no formato de um “montinho”. Assim que o sensor descesse sobre o “montinho”, o pó iria se ajustando e se moldando à superfície do sensor. Este procedimento elevou o sinal fototérmico para cerca de 15% comparado àquele obtido pela gravidade.

Como o “montinho” era feito manualmente, então não se conseguia reproduzi-lo por não haver regularidade na operação. Para conseguir a regularidade no “montinho”, projetou-se um dispositivo semelhante a uma ampulheta aberta. Assim, o pó colocado na parte de cima descia por gravidade por um tubo até o suporte colocado na parte inferior do dispositivo. Como as partículas caíam no suporte e tomavam posições aleatórias, então, o “montinho” não ficava centrado e nem na forma simétrica, parecia uma “estalagmite”. Isto melhorou em torno de 25% o sinal em relação ao procedimento anterior, mas ainda ficava irregular.

Verificou-se que a forma variada do “montinho” também não era satisfatória, apesar de ter melhorado o sinal em relação ao processo manual. Procurou-se resolver o problema criando um dispositivo onde o pó tomasse a forma de um cone uniforme. Peças de alumínio ou de acrílico foram construídas na forma de cone côncavo. Dois dispositivos nesta forma foram construídos, um para amostra de alta densidade e outro para baixa. A Foto 07 ilustra os dispositivos citados acima. Esses dispositivos possibilitaram um aumento de mais de 60% no sinal comparado àquele obtido com amostra de superfície plana.

Todos esses melhoramentos elevaram o sinal fototérmico acima de 100% comparado àqueles obtidos por gravidade e com superfície plana da amostra, além disso, a dispersão dos sinais diminuiu.

6.3 - Programa de aquisição de dados

Houve o desenvolvimento de um novo programa de aquisição de dados o qual satisfiz os requisitos de operação do Ali-C. Este programa, além de realizar a aquisição, também possibilita a análise dos dados e a saída imediata do resultado para cada parcela ou para o conjunto total de amostra que estiver sob análise.

6.4 - A metodologia

Para atingir o objetivo, procurou-se desenvolver alguns modelos

físicos que satisfizessem os fenômenos observados. Será mostrado, resumidamente, um simples desenvolvimento teórico que satisfaz os resultados obtidos com o sistema Ali-C.

6.4.1 - Um simples modelo

A Fig. 46 ilustra o sistema suporte/amostra/sensor pirelétrico. Ao ser iluminada periodicamente a face inferior do suporte de amostra é gerada nela uma onda térmica. Como a base do suporte de amostra é termicamente fina, então, a onda se propaga pela amostra até atingir o detector que se encontra em contato direto na outra extremidade.

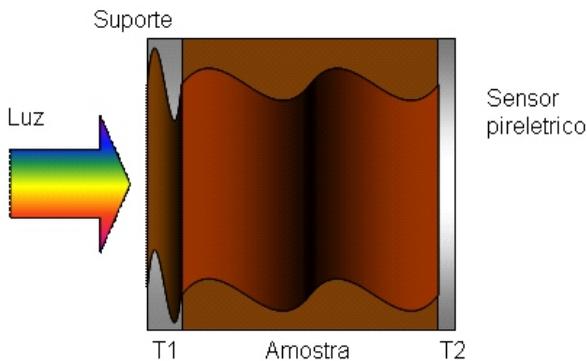


Fig. 46 - Ilustra o fluxo de calor periódico através do sistema suporte/amostra/sensor.

Para este circuito térmico, após alguns tratamentos algébricos, encontra-se que o sinal pirelétrico é dado por:

$$a_s \quad S_s \quad L_s \quad \frac{1}{s c_s} \quad \frac{p L_p}{k_p} \quad \frac{dT_p}{dx} \quad (1)$$

sendo s , c_s , L_s , a densidade, o calor específico e a espessura da amostra, p , L_p , T_p e k_p são o coeficiente pirelétrico, a espessura, temperatura e a constante dielétrica do elemento sensor, respectivamente.

A equação 1 indica que a relação $S*L$ depende da grandeza térmica e da densidade da amostra. Quanto maior a capacidade térmica da amostra menor é o sinal fototérmico. Isto foi observado na prática e o modelo, apesar de ser simples ou aproximado, corresponde aos fatos observados. O termo entre colchetes se refere ao fluxo de calor no elemento sensor, considerando p , L_p , k_p e e como constantes, então a voltagem pirelétrica depende do gradiente de temperatura no interior do elemento. Este modelo não tem um formalismo rigoroso, mas está satisfazendo aos objetivos deste trabalho.

Para determinar o teor de adulterantes, dois procedimentos foram realizados: i) quando a mistura é formada por dois componentes, misturas binária; ii) quando a mistura é formada por três componentes, misturas terciárias.

6.4.1.1 - Mistura binária

Quando a amostra é uma composição de substâncias em que não ocorre reação ou, se isto acontecer, o produto seja mínimo comparado às parte originais, então, o sinal fototérmico pode ser considerado a soma pesada dos sinais dos componentes da amostra. No caso da amostra de café ou outros produtos adulterados na forma de mistura binária, tem-se:

$$a_m = S_m L_m + c S_c L_c + (1 - i) S_i L_i \quad (2)$$

sendo $c = \text{teor de pureza}$, $i = \text{teor de impureza}$ são os pesos das contribuições dos componentes na mistura, enquanto os índices c e i referem-se aos componentes isolados, e m é o índice da mistura. Assim, o teor de impureza presente no produto é dado por:

$$i = \frac{S_c L_c}{S_c L_c + S_i L_i} \times 100\% = \frac{a_c}{a_c + a_i} \times 100\% \quad (3)$$

Neste caso, a solução é facilmente encontrada, mas quando se aumenta o número de componentes, então, não há solução, a não ser aproximada. Uma tentativa de encontrar os valores aproximados das componentes é descrita abaixo.

6.4.1.2 - Mistura terciária

Seja uma amostra constituída de três componentes (c , i e j), sendo $c = \text{pureza}$, i e j são os teores dos adulterantes, assim, o sinal fototérmico é dado por:

$$a_m = c a_c + i a_i + j a_j \quad \text{e} \quad c + i + j = 1 \quad (4)$$

Têm-se duas equações e três incógnitas, esta é uma situação sem solução, mas ainda é possível estimar o percentual de cada componentes na mistura. Considera-se que a mistura tenha apenas dois componentes, sendo um o adulterante. Desconsidera-se a existência do outro adulterante e se calcula o teor de pureza para tal situação. Depois, o procedimento se repete com o outro adulterante, despreza-se o primeiro, assim, obtém-se:

$$c1 = \frac{a_m a_i}{a_c a_i} \quad \text{e} \quad c2 = \frac{a_m a_j}{a_c a_j} \quad (5)$$

onde $c1$ e $c2$ são os teores de purezas. Os teores de impurezas na mistura terciária são dados por:

$$j \frac{(a_m \ a_i) \ c(a_c \ a_i)}{a_j \ a_i} \ e \ i \frac{(a_m \ a_j) \ c(a_c \ a_j)}{a_i \ a_j} \quad (6)$$

Trabalhando algebricamente as equações 4 a 6, obteve-se:

$$c \frac{c1 \ c2}{2} \frac{(a_j \ a_i)}{2} \frac{j}{a_c \ a_i} \frac{i}{a_c \ a_j} \quad \text{ou} \quad c \frac{c1 \ c2}{2} \quad (7)$$

Observando a equação 7, nota-se que o teor de pureza, c , depende dos demais teores de impurezas, i e j . Analisando esta equação, percebe-se que $c1$ e $c2$ são os limites do valor de c . Quando o primeiro termo é maior do que o segundo, então, o valor de c está próximo da média. Isto passa a ser uma estimativa. Aplicando o valor aproximado de c nas equações 6, podem-se obter valores estimados das impurezas, i e j , mas não se sabe qual deles é o maior valor ou menor. O erro é proporcional à diferença entre $c1$ e $c2$. Serão apresentados, a seguir, resultados que ilustram este modelo de obtenção do teor de adulterantes.

7 - Verificação das influências do grau de torra e da granulometria

Uma das condições da metodologia em desenvolvimento era ser independente do grau de torra por se tratar de uma maneira em que a amostra não receberia luz diretamente. Portanto, o coeficiente de absorção óptica da amostra não influenciaria no sinal. Também, era esperado a independência com a granulometria, mas isto não ocorreu. Nas subseções seguintes serão apresentadas algumas considerações sobre o grau de torra, também sobre as influências da granulometria e como elas foram minimizadas no sistema Ali-C. Além disso, serão apresentados e discutidos os resultados das misturas de café com palha (cascas e paus), café com borra de café, simplesmente borra, ou "café esgotado". Lembrando que a **"borra é o adulterante mais difícil de ser detectado pelos métodos visuais, fotográficos e mesmo o histológico, pois borra de café é café"**.

7.1 - Influência do grau de torra

O sabor e aroma que caracterizam a bebida café são resultantes da combinação de centenas de compostos químicos produzidos pelas reações que ocorrem durante a torrefação. O grau de torra afeta diretamente o sabor do café e determina como o grão foi torrado definindo os vários compostos que são extraídos durante a formação da bebida. A Fig. 47 mostra as curvas que representam a variação dos sabores conforme o grau de torra e como este afeta os componentes e as características do café.

As três curvas ilustram as características importantes que indicam a qualidade da bebida em função do grau de torra. Nota-se que na torra clara predomina a característica ácida, mas à medida que a torra se torna mais escura, esta característica diminui deixando ressaltar as demais. Pode-se

observar que o aroma e o corpo são mais acentuados em graus aproximadamente intermediários. Como é de se esperar, à medida que o grão se torna mais escuro, ocorre a carbonização de alguns componentes, portanto, acentuando o sabor de queimado.

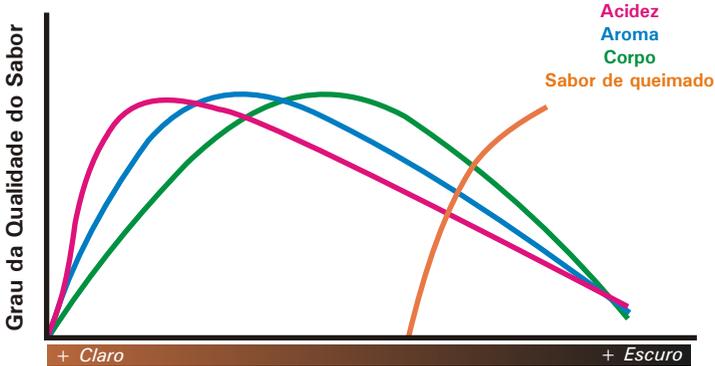


Fig. 47 - Influência do grau de torra

Para monitorar o grau de torra a Specialty Coffee Association of America - SCAA e a empresa norte-americana Agtron criaram padrões aceitos internacionalmente. Estes consistem em uma escala de 0 a 100, determinada com base na absorção de luz infravermelha pelo grão do café ou pelo pó, dividida em intervalo de 10 em 10 valores, chamados de número agtron. Cada número agtron corresponde a um intervalo de temperatura do grão, quanto mais alto for o grau de torra menor será esse número. Assim, a SCAA universalizou o controle da torra através de comparações visuais usando discos coloridos e também por espectroscopia no infravermelho próximo.

A Tabela 1 resume e relaciona às propriedades do grão a temperatura, a aparência, a perda de massa e o número agtron. As cores mostradas abaixo são representações das cores da torra real e se aproximam dos valores agtrons. Estas cores podem sofrer alterações conforme o tipo de impressão.

Conforme exposto acima, fica clara a influência do grau de torra na bebida, pois a constituição química se modifica. Cada grau de torra resulta, aproximadamente, em um novo composto a partir de uma mesma matriz. No Brasil, o grau de torra predominante é escuro em torno dos números agtron 45 a 55 para o "café de filtro". A forma da torra escura favorece as fraudes, pois encobre partículas de outros materiais que torrados a ponto de se carbonizarem e misturados ao café em pó não aparecem na fiscalização por métodos visuais.

Usando o sistema Ali-C para verificar a influência no grau de torra, observou-se que as amostras com número agtron entre 45 e 65 fornecem, praticamente, os mesmos resultados, isto é, dentro da faixa de erro, o sinal fototérmico pode ser considerado independente do grau de torra. A Fig. 48 mostra os valores dos sinais fototérmicos das amostras nos diversos números agtron. Nota-se a diferença de valores quando a compactação é feita pela força

gravitacional e pela mecânica (motor). Nota-se que os sinais crescem e as barras de erro diminuem para a compactação mecânica. Esta modalidade de compactação substituiu totalmente a compactação por gravidade pelos fatos vistos na Fig. 48.

Tabela 1 - Resume as características dos graus de torra.

Estágio	Propriedades dos grãos	Perda de Massa	Número Agtron	Temperatura (°C) (F)	Aparência do grão
Cru	Grão cru tem 12% de água /massa.	0.0%	99-81	Temp. ambiente	Verdes.
Cinnamon	Vapores voláteis causam a expansão dos grãos.	13.0%	80-75	90-130 200 -275	Marrom claro. Corpo claro, mínimo aroma, sabor parecido com chá. Nenhum óleo na superfície do grão.
American	Os grãos ainda está expandindo. Este e o estágio em que o primeiro <i>crack</i> começa. Acidez mais alta do que açúcar.	14.0%	74-65	170-190 335-375	Marrom escuro. Grande em tamanho. Evidente acidez, Superfície do grão mantida seca.
City	Grão quase no máximo de expansão. O estágio do <i>crack</i> encerra.	15.0%	64-60	210-220 390-425	Rachaduras no grão devido a liberação de gases.
Full City	Máxima expansão dos grãos. Balanço de ácidos açúcares. Inicia o estágio do segundo <i>crack</i> .	16.5%	60-50	224-230 435-445	Lascas do grão começam a voar. Óleo está levemente visível. Acidez balanceada, corpo mais completo. Superfície do grão geralmente seca.
Vienna	Mais gases são liberados. O estágio do segundo <i>crack</i> encerra.	17.0%	49-45	230-235 445-455	Marrom mais escuro. Grãos tem óleo sobre si. Emerge amargor adocicado. Baixa acidez, corpo pesado.
Espresso	Decresce os aromas Açúcares carameliza.	18.0%	44-35	235-240 455-465	Preto com manchas de óleo, superfície brilhante. Amargor doce domina a acidez.
French	Ácidos decresce radicalmente. Açúcares carameliza.	19.0%	34-25	240-246 465-475	Preto escuro. Muito óleo. Cheiro de queimado. Coberto com óleo. Tons de amargo domina. Corpo fino.
Italian	Grãos perdem o sabor característico do café.	20.0%	24-15	246-265 475-505	Preto. Superfície brilhante. Tons amargo queimado dominam.

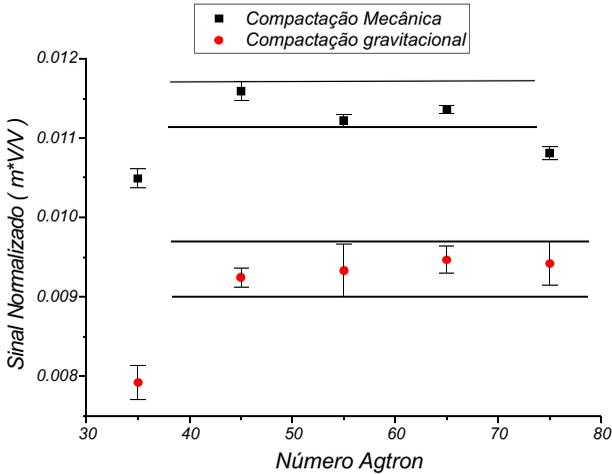


Fig. 48 - Resposta do sistema Ali-C em função do grau de torra

Nesta figura, pode-se notar que os sinais fototérmicos obtidos no Ali-C são dependentes dos valores extremos da escala agrtron, isto é, cafés de alta e de baixa torra. Os cafés, cujas torras mais comercializadas estão entre 45 - 65 agrtron, apresentaram pequenas diferenças nos sinais os quais estão dentro da margem de erro, assim, são considerados como independentes da torra.

Mesmo com os resultados acima, poderia se pensar em tornar necessário conhecer previamente o grau de torra dos produtos antes de aplicar a metodologia descrita neste relatório. Mas como, geralmente, as substâncias adulterantes mudam a coloração do produto, então, fica difícil saber o grau de torra verdadeiro simplesmente por comparação com os discos agrtron. Como nos produtos com grau de torra mais clara a adulteração é mais difícil de ocorrer, porém não impossível, então, a aplicação é mais voltada à produtos mais escuros. Neste trabalho, usou-se café com grau de torra entre 45 e 55 agrtron.

7.2 - Influência da granulometria

Um outro agente que influenciaria no resultado é a granulometria. Os tamanhos das partículas exercem uma influência importante no sinal, seja fotoacústico ou fotopirelétrico. Dependendo dos tamanhos das partículas, da rigidez e da forma, o fator de empacotamento se torna importante na condução de calor. Partículas que se moldam e se acoplam podem fornecer maior condução devido ao maior contato, pois permitem melhor acoplamento térmico entre si. As formações de poros e de gases intersticiais levam a sinais fototérmicos baixos.

Com os diversos tamanhos de partículas, as espessuras das amostras variam após a compactação. Os materiais usados neste trabalho têm densidades variadas e as partículas têm diversas formas, por exemplo, a palha tem as seguintes características em relação àquelas verificadas no café em pó: baixa umidade, mais fibras, densidade mais alta, formato das partículas mais alongadas e mais rígidas, praticamente sem oleosidade, entre outras. Já o café tem características particulares e outras similares, tal como fibra celulósica por se tratar de um produto vegetal. Estas características impõem condições diferenciadas na propagação da onda térmica, isto é uma vantagem para a metodologia.

Para amostras de café, observou-se que o sinal cresce quando os tamanhos das partículas diminuem. A palha torrada e moída apresenta um comportamento similar ao do café, além de outros materiais. A Fig. 49 mostra que os sinais fototérmicos devido ao café caem quando cresce o tamanho das partículas. Para se obter os dados apresentados nas Fig. 49 a 52, as seguintes etapas foram realizadas: (1) o café original foi passado nas peneiras com aberturas de 1000, 750, 600 e 500 μm formando parcelas constituídas de partículas com tamanhos que variam desde o valor da abertura da peneira até ao menor tamanho de partícula existente no pó, exemplo: partículas de zero a 1000 μm , corresponde às partículas que passaram na peneira de 1000 μm , e assim por diante; (2) pesaram-se estes pós montando 10 amostras de um grama cada e (3) mediou-se no sistema Ali-C no modo de compactação por motor.

A abscissa, nesta figura, contém os limites superiores de cada peneira, por exemplo: valor da abscissa = 1000 significa que as partículas são de todos os tamanhos menores do que 1000, e assim, para os demais valores. Isto é apenas uma maneira que se encontrou para representar os pontos graficamente.

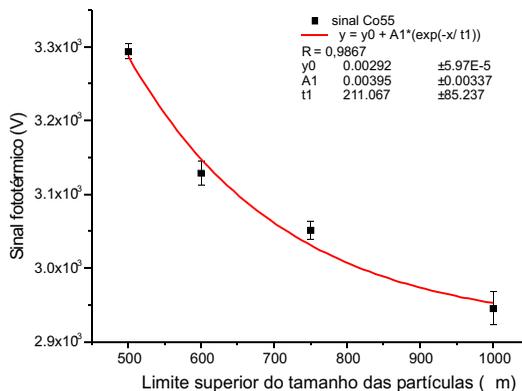


Fig. 49 - Sinal fototérmico do café em função do tamanho das partículas.

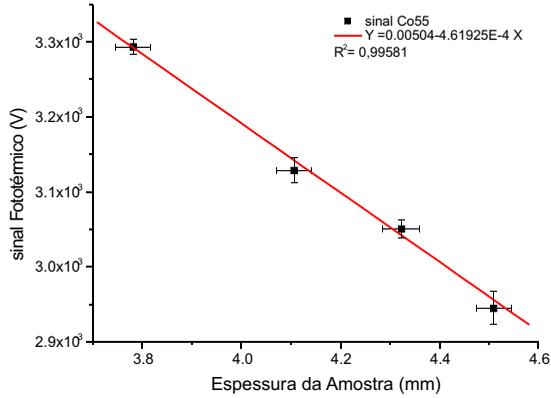


Fig. 50 - Sinal fototérmico em função da espessura.

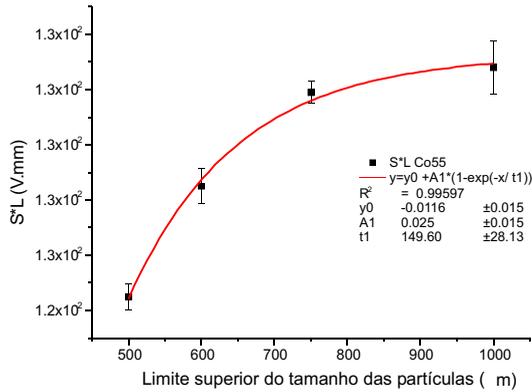


Fig. 51 - Aplicação da equação 7 ao sinal fototérmico.

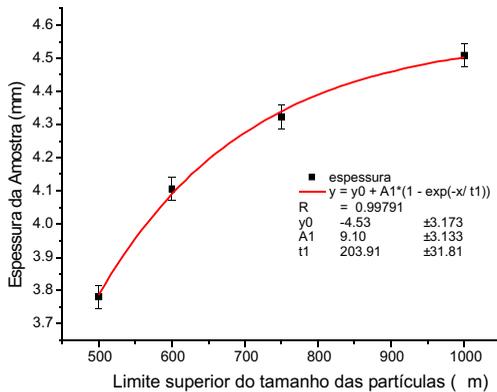


Fig. 52 - Variação da espessura da amostra em função do tamanho das partículas.

A Fig. 49 mostra a variação exponencial do sinal fototérmico em função do tamanho das partículas, como pode ser visto pela equação mostrada na legenda interna à figura. Na Fig. 50, vê-se um comportamento linear dos sinais fototérmicos com a espessura da amostra, o ajuste da curva está mostrado na legenda interna, enquanto que a Fig. 51 mostra a aplicação da equação 1, isto é, a relação $S \cdot L$. A Fig. 52 mostra o comportamento da espessura em função do tamanho das partículas. Observa-se que os comportamentos das curvas nas Fig. 51 e 52 são semelhantes, mas os parâmetros de ajustes, t_1 , diferem. Nos ajustes mostrados nas Fig. 49 e 52, nota-se que os valores de t_1 são praticamente os mesmos. Isto justifica o comportamento linear mostrado na Fig. 50.

Da Fig. 51, obtém-se que para pó muito fino de café, a sensibilidade para determinar os teores de adulterantes é pequena sendo melhor para pó de café com partículas mais grossas, apesar do sinal ser mais baixo. Observa-se que a relação $S \cdot L$ e a espessura se comportam como um sistema que vai à saturação quando o tamanho das partículas cresce, isto é devido ao aumento das partículas e a dificuldade de compactá-las. Neste caso, a granulometria joga um papel importante na técnica fototérmica.

Esta influência da granulometria no grau de torra é global, pois envolve partículas de diversos tamanhos que passaram por cada peneira. Para entender melhor a influência das partículas no sinal fototérmico, resolveu-se fracionar o pó de café em intervalos menores de tamanho das partículas. O café foi peneirado para formar frações nos seguintes intervalos: partículas de 750 a 1000, de 600 a 750, de 500 a 600, de 350 a 500, de 250 a 350 e menores do que 250 m. Isto foi repetido com a palha e a borra. Com essas frações, as pesagens foram realizadas para formar um conjunto de amostras a serem medidas. Usando-se o sistema Ali-C, obtiveram-se os resultados apresentados nas Fig. 53 a 55.

As Fig. 53 a 55 são as combinações dos dados mostrados nas Fig. 49, 50 e 51 com os resultados do fracionamento do pó de café em intervalos menores de partículas. Desta vez, foi tomado o valor intermediário ao invés do valor limite como na Fig. 49. Observa-se para intervalos maiores de partículas que o sinal é praticamente independente da granulometria, a partir de 350 m. Para o intervalo mais amplo, os sinais tendem para o valor do sinal no menor intervalo. Isto evidencia a influência das partículas menores no sinal. A Fig. 54 ilustra o comportamento da relação $S \cdot L$, equação 1, nos dois processos de fracionamento. Fica claro que os sinais variando de 350 a 1000 m estão dentro do erro das frações intermediárias.

O comportamento das espessuras com relação aos intervalos dos tamanhos das partículas segue o mesmo perfil mostrado na Fig. 54. A espessura da amostra no intervalo menor é próxima daquela no intervalo amplo, pois este engloba o menor. A Fig. 55 apresenta os comportamentos das espessuras em função dos intervalos. Enquanto a Fig. 50 apresenta um comportamento linear do sinal fototérmico versus espessura, na Fig. 56 se vê que as amostras tiveram valores de espessura muito concentrados para intervalos acima de 350 m, que podem ser considerados constantes dentro da variação do erro.

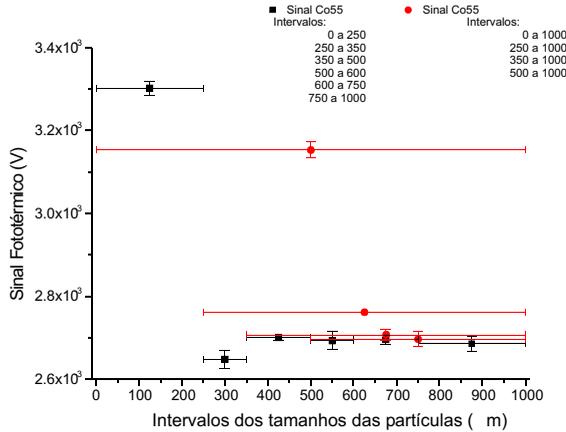


Fig. 53 - Sinais fototérmicos para o café nas diferentes condições de frações.

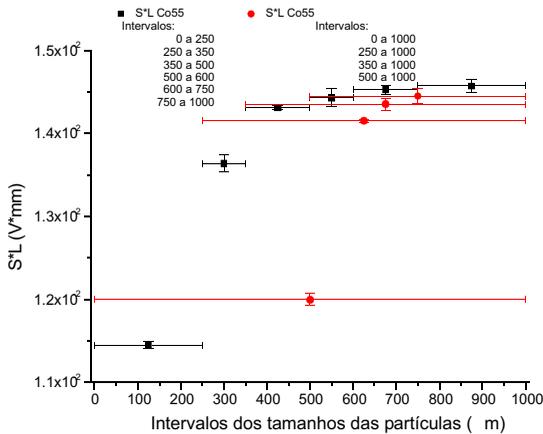


Fig. 54 - A relação, S*L, para os sinais nas diferentes condições de frações.

Observou-se também que numa amostra onde há tamanhos variados de partículas misturadas, o sinal tende a ser influenciado pela quantidade de partículas menores. Isto é uma consequência direta da variação da espessura. À medida que partículas menores são introduzidas na composição da amostra, a relação S*L decai para o valor mais próximo daquele obtido com amostra formada por estas partículas. Por exemplo: numa amostra formada de partículas de 500 a 1000 m, se forem introduzidas partículas com tamanhos de 350 a 500m, na ordem de 1:1, o sinal se aproxima do valor obtido no caso em que a amostra é formada apenas de partículas entre 350 a 1000 m, como indicado na Fig. 54.

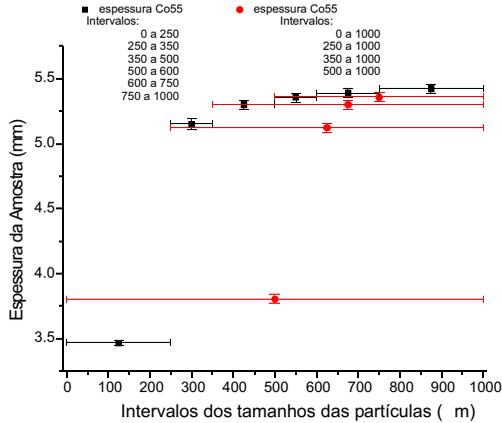


Fig. 55 - Variações das espessuras em função dos processos de fracionamento do café em pó.

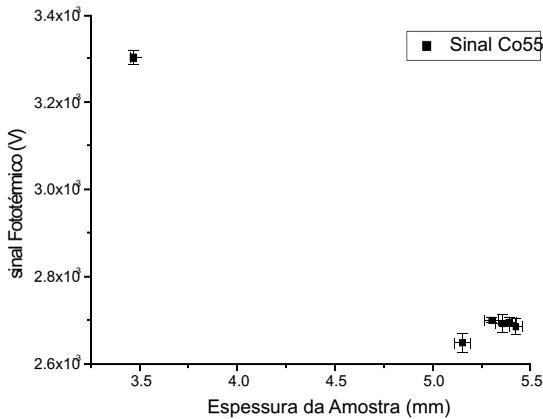


Fig. 56 - Sinal fototérmico X espessura após o fracionamento do pó de café em intervalos menores.

Pode-se observar na Fig. 54 que a variação da relação $S \cdot L$ para o café com partículas de 350 a 1000 m é pequena e está dentro do erro. Portanto, pode-se determinar que na análise do café, este deve estar com a granulometria entre 350 a 1000 m. Desta forma, pode-se dizer que se torna independente da granulometria.

Tratamentos similares foram realizados em palha e borra. As Fig. 57 a 60 mostram os comportamentos dos sinais fototérmicos e das espessuras das amostras de palha sob o processo de fracionamento em pequenos intervalos.

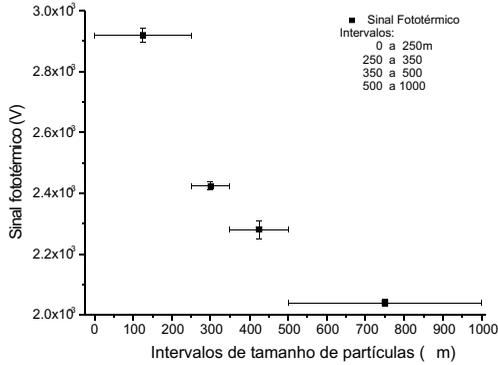


Fig. 57 - Sinal fototérmico devido à palha versus tamanhos das partículas.

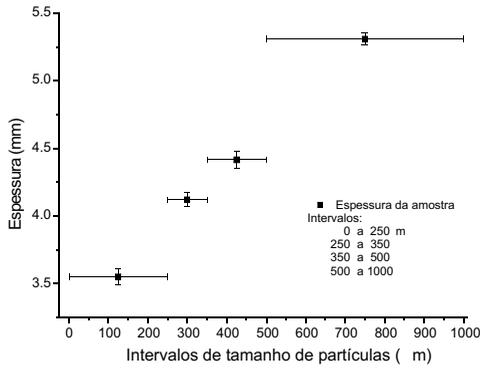


Fig. 58 - Espessura das amostras de palha em função dos tamanhos das partículas.

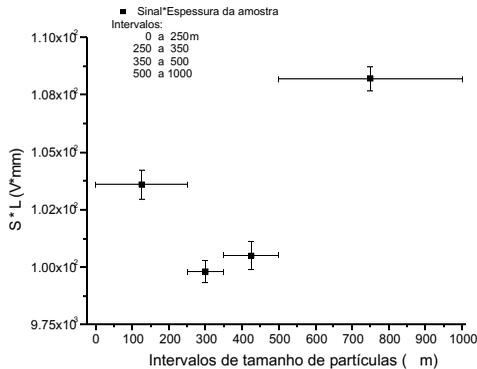


Fig. 59 - A relação S*L versus tamanho das partículas - de palha.

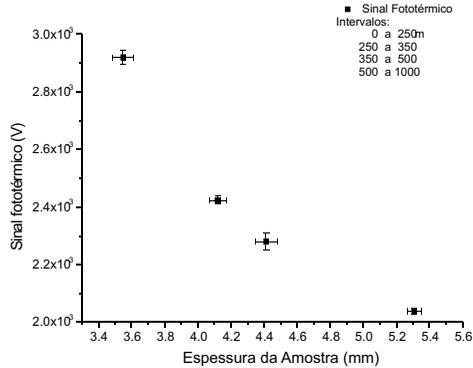


Fig. 60 - Sinal fototérmico versus espessura da amostra (palha).

Observa-se nas Fig. 57 e 58 que os comportamentos são similares ao do café, como se esperava. Na moagem da palha se obteve uma quantidade maior de partículas finas do que de partículas grossas, por isso, intervalos menores entre 500 a 1000 não foram gerados. Já as figuras 59 e 60 mostram que os comportamentos foram diferentes em relação ao do café. A relação, S*L, não seguiu o perfil da espessura como foi mostrado para o café. O sinal fototérmico ficou mais distribuído em função da espessura, tendendo a um comportamento linear. Isto demonstra o quanto a técnica fototérmica é sensível para distinguir materiais, neste caso, em pó. Nota-se na figura 59 que a relação S*L se concentra em partículas menores de palha. Isto é uma grande vantagem na detecção de adulterantes formados de pequenas partículas.

Para analisar o comportamento da borra, os mesmos procedimentos foram usados. As Fig. 61 a 64 mostram os dados obtidos com esta análise. Nota-se na Fig. 61 a 64 comportamentos diferentes daqueles mostrados nas figuras anteriores. O comportamento do sinal versus tamanho das partículas, Fig. 61, foi totalmente diferente daqueles das outras substâncias. Isto é muito importante para o objetivo do trabalho, pois assim, podem ser identificadas as partes constituintes na mistura. Observa-se que as partículas de borra acima de 350 m, leva a relação S*L a valores baixos, que dentro da faixa de erro podem ser considerados constantes ou independentes da granulometria.

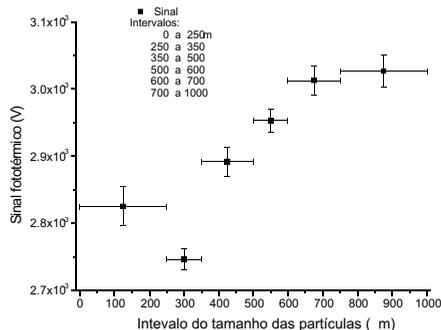


Fig. 61 - Variação dos sinais fototérmicos da borra (versus tamanho de partículas).

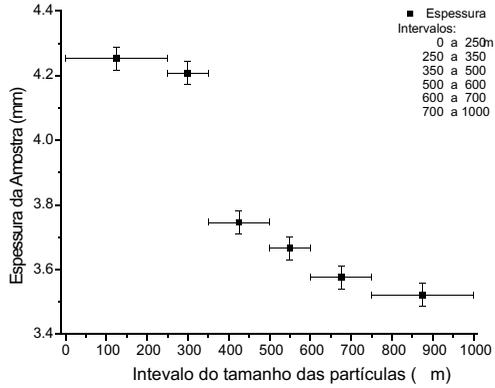


Fig. 62 - Variação das espessuras versus tamanho das partículas das amostras de borra.

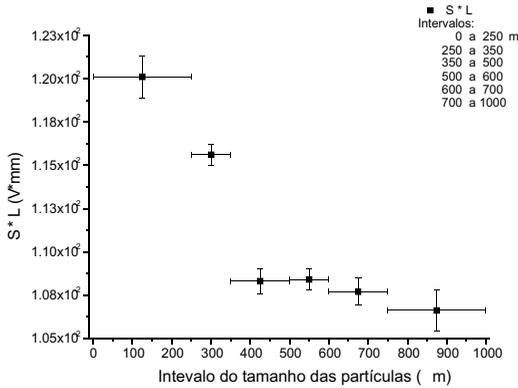


Fig. 63 - Aplicação da relação, S*L, versus tamanho das partículas de borra.

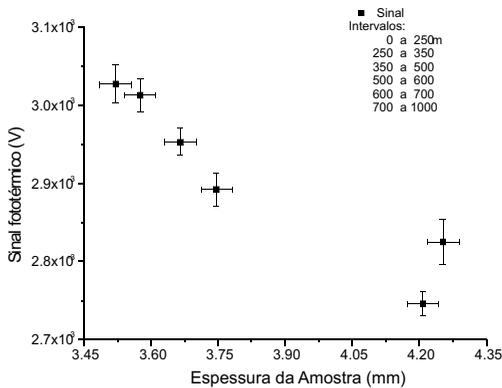


Fig. 64 - Sinais fototérmicos versus espessuras das amostras de borra.

Agrupando os resultados anterior, as Fig. 65 e 66 mostram as variações dos sinais fototérmicos do café, da palha e da borra. Como pode ver, as três substâncias têm características próprias, mesmo que sejam de mesma origem, o que permite sua identificação.

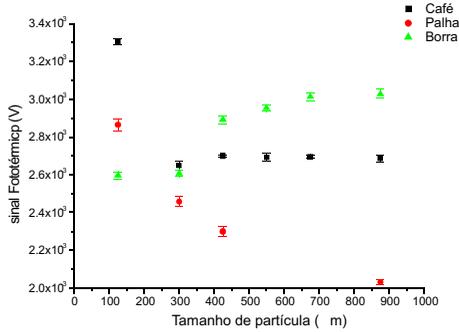


Fig. 65 - Sinais fototérmicos X tamanho das partículas para o café, palha e borra (resumo das figuras 53, 57 e 61).

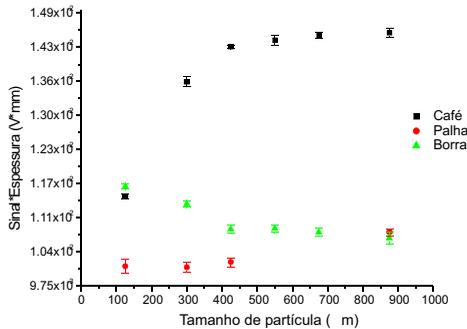


Fig. 66 - As relações $S * L$ X tamanho das partículas para café, palha e borra (resumo as figuras 54, 59 e 63).

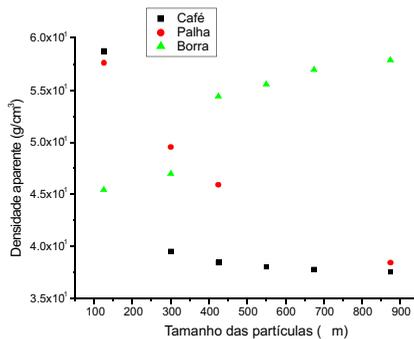


Fig. 67 - Variação das densidades versus tamanho das partículas.

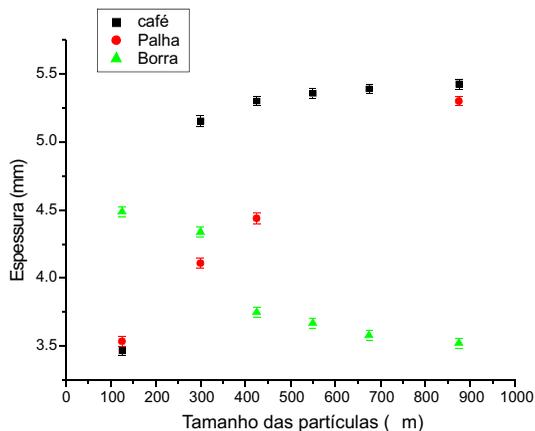


Fig. 68 - Variação das espessuras versus tamanho das partículas.

As Fig. 67 e 68 complementam as informações anteriores. Vê-se na Fig. 67 que o café tem uma densidade aparente menor do que as outras substâncias. Observou-se que para café cujo grau de torra é alto (número agron menor), menor é a densidade do produto. A Fig. 68 resume os comportamentos das espessuras mostradas nas figuras anteriores.

Os resultados até aqui apresentados deram subsídios para definir o procedimento que minimiza a influência da granulometria nos sinais. Após isto, tornou-se mais fácil definir as etapas em que consiste a metodologia. Apesar de já ter sido citada algumas das etapas nas descrições acima, segue nas seções abaixo um resumo dos procedimentos que se deve tomar para realizar o tratamento e as medições das amostras.

8 - Tratamento da amostra

Como visto, o grau de torra e a granulometria jogam um papel importante no sinal pirlétrico, mas isto pode ser devidamente contornado quando um tratamento prévio da amostra é realizado. Os resultados acima possibilitaram a elaboração de uma seqüência de procedimentos para o tratamento das amostras. Assim, antes de realizar as medições, a amostra deve receber o seguinte tratamento:

- 1 - passar por uma análise prévia do grau de torra;
- 2 - passar inicialmente por uma peneira cuja abertura seja de 1000 m;
- 3 - em seguida, passar por uma peneira com abertura de 350 m, para retirar as partículas muito finas;
- 4 - pesar dez amostras do produto sob análise, sendo cada amostra de 1 grama.

A partir dessas etapas as amostras podem ser enviadas para o procedimento de medição.

9 - Procedimentos de medição

O procedimento de medição usando o equipamento Ali-C é o seguinte:

- 1 - as dez amostras de um produto são enumeradas;
- 2 - o sistema Ali-C é acionado juntamente com seu programa de aquisição. Espera-se até que o sistema se estabilize em intensidade luminosa e temperatura. Isto é monitorado pelo sensor de referência. Escolhem-se os padrões que serão usados, tanto de café como da impureza. Esta escolha também pode ocorrer no final ou ainda a qualquer momento durante as medições;
- 3 - fornece-se informações ao programa sobre o estado do sistema, intensidade luminosa, tipo do suporte de amostra, frequência, entre outras.
- 4 - fornece-se informações ao programa sobre a amostra, como a maneira de tratamento que ela recebeu, peso, compactação alcançada, entre outras;
- 5 - coloca-se a amostra no suporte usando o dispositivo de colocação, já mencionado;
- 6 - coloca-se a amostra/suporte na cavidade sob o detector. Aciona-se o motor para descer a câmara peso. Quando a compactação alcança o valor não suportado pelo motor, então este se desliga (Compactação por motor).
- 7 - aciona-se o modo de coleta de dados. O programa executa a abertura do obturador, e então, durante 60 segundos (tempo de espera) a base do suporte de amostra é iluminada e aquecida. Este tempo é necessário para que o transiente inicial decaia, quase desaparecendo. Após isto, o programa inicia a coleta de dados. Atualmente, têm-se usado 60 segundos de espera mais 30 segundos de coleta. Ao final da coleta o obturador é fechado automaticamente e os dados são armazenados.

Os itens 4 a 7 são repetidos até a última amostra. À medida que as amostras são medidas, o computador calcula e fornece o resultado acumulado. O programa de aquisição faz apresenta o valor médio, VP_p , dos pontos de cada curva e respectivos erro, Er_p e desvio padrão, D_p . Também determina a curva média de todas as **N**-curvas obtidas nas medições, C_m , em seguida, determina o valor médio, VC_m , o erro, ErC_m e o desvio padrão, DC_m , dos pontos desta curva, gerando o ponto médio da curva média, PC_m . Despreza todos os erros, Er_p 's e os desvios padrões, D_p 's por serem muito menores do que o erro e o desvio padrão obtidos dos valores médios, VC_m e V_p 's das curvas. Assim prossegue até a última amostra daquele produto. O tempo máximo da operação que envolve a peneira, a pesagem e as medições é cerca de 120 a 150 minutos.

10 - Determinação dos padrões

Antes de realizar qualquer detecção é necessário criar padrões conforme o modelo matemático apresentado, tanto para misturas binárias quanto para

terciária. Os padrões de pureza consistem em um conjunto de amostras de origem conhecida, por exemplo: seja só café. Também, os padrões de impureza consistem em outras substâncias usadas para adulterar o café. Inicialmente, esses padrões são tratados como amostra, isto é, passam pelas seções 8 e 9.

Os valores médios, desvios padrões e os erros são armazenados no computador, de forma especial, em uma pasta de padrões com todos os nomes dos arquivos que o gerou. Isto serve para posterior verificação de quais dados geraram tal padrão, facilitando a busca dos arquivos originais. O arquivo de padrão de pureza é identificado pelo computador através da extensão “.pur” e o de impureza por “.imp”.

O padrão aparece na tela gráfica do computador em forma de faixa escura, sua largura representa a barra de erro do valor médio que passa no meio. Isto pode ser visto na Fig. 69 e 70 as quais são cópias de uma área da tela do computador. Na Fig. 69, vêem-se as faixas para o café, a palha e a borra por esgotamento simples. A Fig. 70 mostra as faixas de padrões para o café, borra de simples e duplo esgotamento. Nota-se que a borra de duplo esgotamento tem valor mais baixo do que aquele para borra anterior, embora tenha o valor próximo ao da palha. Isto é uma grande vantagem, pois mostra que a técnica fototérmica é capaz de detectar vários adulterantes misturados.



Fig. 69 - Barras dos padrões café, palha e borra simples.

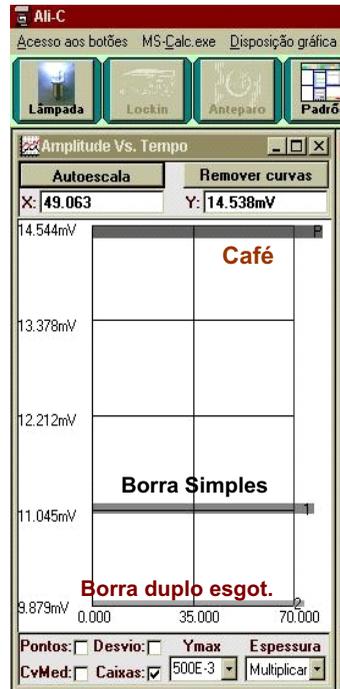


Fig. 70 - Barras de padrões de café, borras de simples e duplo esgotamento

Uma vez criados os padrões, estes podem ser chamados pelo usuário durante as medições de um produto sob análise. A cada medição realizada, obtém-se o resultado parcial da análise. Após as **N**-medições, o resultado aparece imediatamente na forma de um ponto gráfico e de uma planilha abaixo deste, juntamente com a barra de erro. Com isso, pode ser emitido um relatório em forma de laudo com todos os valores e os resultados obtidos.

Os padrões ainda podem receber um tratamento para refinamento de seus valores e diminuição do erro. Este refinamento consiste em retirar entre todas as medições aquelas que tiveram o pior acoplamento entre as superfícies da amostra e do sensor. Isto diminui substancialmente a barra de erro, sem prejudicar significativamente o valor do teor de adulterante.

11 - Aplicação da metodologia e do sistema Ali-C

As amostras de café e palha foram cedidas pelo Sindicafesp, como já mencionado. O café, com a indicação do grau de torra, já veio torrado e moído na origem. A palha ou “cascas e paus” foi recebida sem está moída. A moagem da palha foi realizada na Embrapa Instrumentação em um pequeno moinho de faca. Usaram-se dois tipos de borra: uma de café expresso vindo de uma padaria com simples esgotamento; uma outra de origem caseira que sofreu duplo esgotamento. O duplo esgotamento é a passagem de água quente pela segunda vez formando a bebida, um líquido mais claro.

As borras foram secadas em um estufa à temperatura de 100°C por vários dias.

Esses processos de simples e duplo esgotamento levaram a uma diferença muito significativa nos sinais fototérmicos das duas borras. Em seguida todas as amostras, exceto a borra caseira, passaram pelos procedimentos das seções 8 e 9, além do processo de fracionamento citado anteriormente. A “borra da padaria” foi usada exaustivamente, pois havia em grande quantidade, enquanto a borra caseira, em quantidade menor, foi usada para comparar seu sinal fototérmico com aquele obtido da “borra da padaria”.

Os dois processos de medição foram adotados: operação por gravidade e por motor. Na primeira fase do funcionamento do sistema Ali-C, a operação era por gravidade, depois veio a operação por motor, como já descrito. Para realizar todas as medições, optou-se por usar o suporte de amostra modificado, sendo o caixilho em aço inox, além disso, o fundo pode ser substituído por diferentes lâminas metálicas. Optou-se por aço inox no fundo por este suportar mais pressão apesar da condução de calor ser menor em comparação ao cobre. Nas seções seguintes são apresentados os resultados desses procedimentos.

11.1 - Adulteração binária por palha de café

Serão apresentados os resultados de misturas binárias, isto é, apenas dois componentes pelos métodos por gravidade e por motor.

11.1.1 - Pelo método por gravidade

A determinação de fraude usando o Ali-C pelo processo de gravidade não apresentou muita segurança, pois a força para compactação muitas vezes era insuficiente para obter um sinal confiável, mesmo assim, foi possível chegar a alguns resultados.

A Fig. 71 mostra a cópia de uma parte da tela do computador onde aparecem os sinais obtidos para a mistura de 20% de café gourmet com palha. Notam-se as variações dos sinais ao longo do tempo e sua dispersão. Ainda é possível verificar que o intervalo dos sinais entre os padrões é menor do que aquele mostrado na Fig. 69, obtido pelo método do motor. A Fig. 72 mostra também uma parte da tela onde aparecem os resultados dos percentuais usados na adulteração. Nesse exemplo, os padrões são o café gourmet e a palha. A palha foi misturada ao café nos percentuais de 10, 20, 30, 40 e 50. Para estas amostras apenas foi usada a peneira de 1000m de abertura.

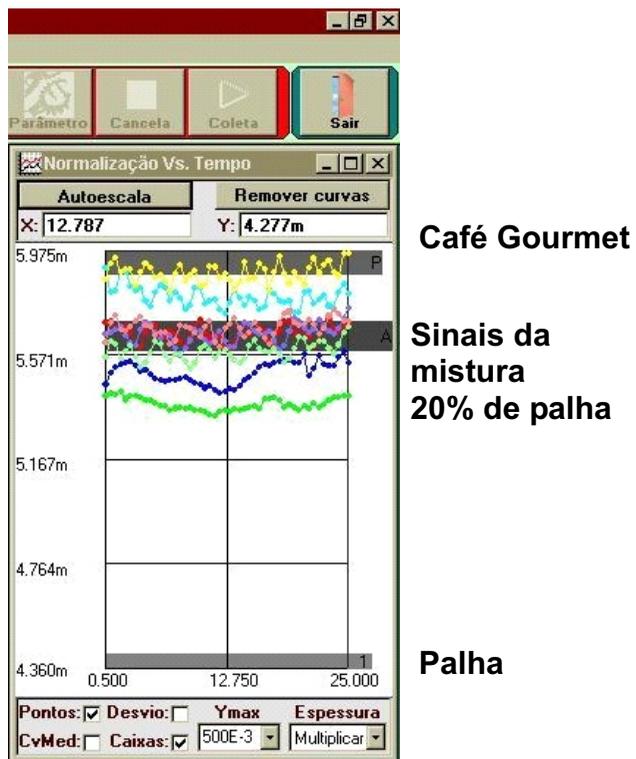


Fig. 71 - Ilustra os sinais fototérmicos obtidos pelo método por gravidade da mistura de 20% de palha com café gourmet

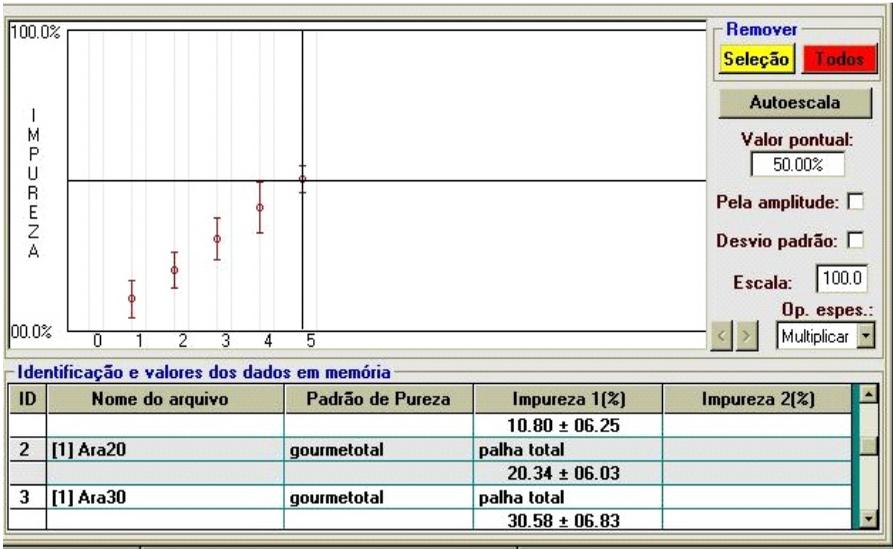


Fig. 72 - Ilustra a tela de resultados gráficos para as misturas do café gourmet com palha em 10, 20, 30 40, 50 %.

Observa-se nesta figura uma pequena planilha com os resultados numéricos. Como a planilha não tem capacidade de mostrar todos os resultados, então apenas três deles estão visíveis e o valor de 50% está indicado pelo cursor (duas linhas que se cruzam dentro do quadrante) da tela e pela janela "Valor pontual". Esses dados apresentam largas barras de erro que se superpõem, esta situação pode ser minimizada usando a compactação por motor.

11.1.2 Pelo método por motor

Por este método foi possível melhorar a operação do sistema, obtendo resultados mais confiáveis, além de associar os processos de tratamento da amostra a granulometria apropriada. A Fig. 73 mostra uma cópia da parte da tela onde há os sinais do café conilon em 55 agtron com granulometria variando entre 350 a 1000m misturado à palha na granulometria de 0 a 500 m, conforme resultados mostrados na Fig. 66.

Nota-se na Fig. 73 que a situação não está tão dispersiva quanto no caso anterior, além do mais, o intervalo de sensibilidade foi bem maior. A Fig. 74 mostra a parte da tela em que englobam os resultados com os dois métodos: por gravidade e por motor.

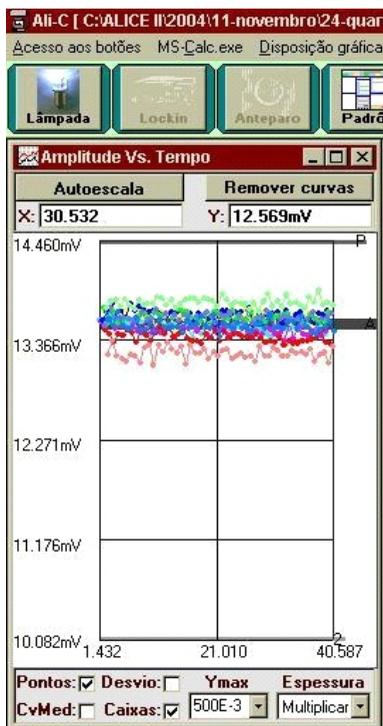


Fig. 73 - Ilustra os sinais fototérmicos obtidos pelo método por motor da mistura de 20% de palha em café conilon

Café
Misturas
Palha

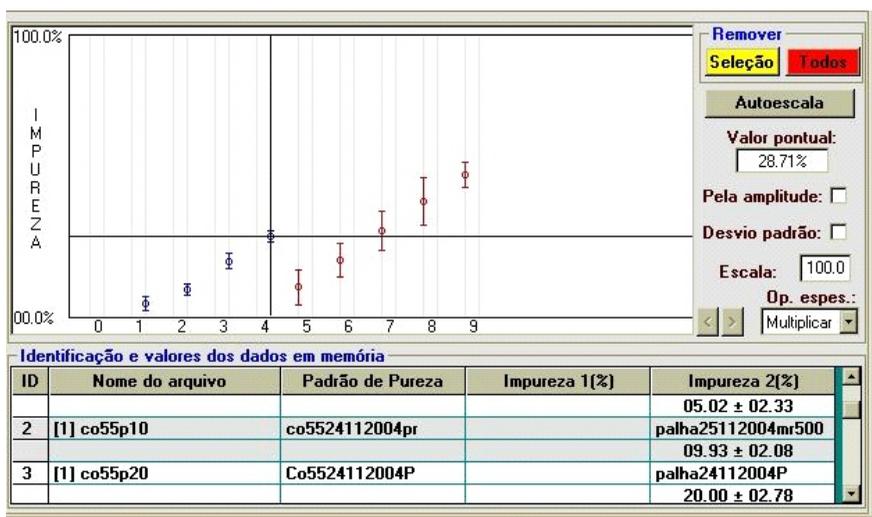


Fig. 74 - Mostra os resultados com palha e café no dois métodos

Os pontos azuis são os resultados das misturas de café conilon com 5, 10,20 e 30% de palha. Nota-se na planilha abaixo do gráfico os valores dos pontos azuis, de 5, 10, e 20%, enquanto o cursor indica a posição de 30%, que também pode ser visto na janela “Valor pontual”. Este gráfico também ilustra os mesmos valores já mostrados na Fig. 72, pontos em vermelho. Podem ser vistas as diferenças marcantes entre os dois resultados e, por conseguinte, os dois métodos.

11.1.2.1 - Adulteração binária por borra medida através do método por motor

Após a montagem do controlador do motor, o método por gravidade deixou de ser usado, ficando apenas com o método por motor. Assim, para ampliar o espectro de adulterantes, passou-se a testar a borra de café. Como foram mostradas nas Fig. 69 e 70, as borras apresentaram diferenças suficientes para serem detectadas. Para isto, usaram-se dois processos para verificar se a metodologia e o sistema Ali-C seriam capazes de identificar os adulterantes. O primeiro processo consistiu em usar café conilon 45 agrton e borra de simples esgotamento, ambos com granulometria de 0 a 1000 m, misturados com 20 e 30% de borra, este é o pior caso. O segundo processo consistiu em passar as amostras usadas no primeiro processo por uma peneira de 350m, em seguida medir as parte que ficaram acima e abaixo. A quantidade de pó que passou pela peneira foi suficiente apenas para fazer três amostras, enquanto que o material que ficou acima deu para fazer sete amostras. Os resultados dos processos 1 e 2 são mostrados na Fig. 75, em forma gráfica.

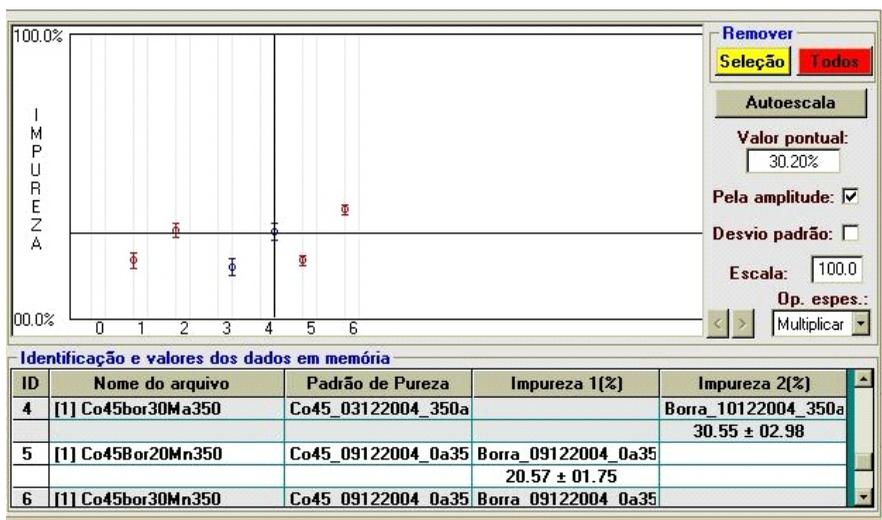


Fig. 75 - Mostra resultados obtidos das misturas da borra com o café.

Nesta figura, tem-se que os dois primeiros pontos vermelhos (da esquerda para a direita) são os resultados das amostras formadas pelo pó cuja granulometria varia de 0 a 1000 μ m. Nota-se que os valores obtidos corresponderam ao que se esperava. O segundo par de pontos (azuis) são os resultados obtidos do pó que ficou acima da peneira. Também o resultado foi o esperado como pode ser visto na janela "Valor pontual". O terceiro par (vermelho) são aqueles obtidos com o pó que passou pela peneira. Por se tratar de um material que não teve um número alto de amostras, o erro foi maior do que os anteriores, mas ainda foi possível chegar a valores bem próximos ao esperado. Desta forma, provou-se que o método é capaz de detectar adulterantes abaixo e acima da granulometria determinada anteriormente, embora a sensibilidade seja menor.

11.2.1 - Adulteração terciária por palha e borra medida através do método por motor

Para testar o método nestas condições, novamente, usou-se a borra simples e a palha para adulterar o café conilon 45 agron. Dois procedimentos de misturas foram feitos: 1) a mistura continha 1g de palha, 2g de borra, com granulometria < 500 μ m, e 7g de café, com granulometria de 0 a 1000 μ m; 2) a mistura composta por 10% de palha e 20% de borra, com granulometria < 500 μ m. Feitas as medições, obteve-se os seguintes resultados mostrados na Fig. 76.

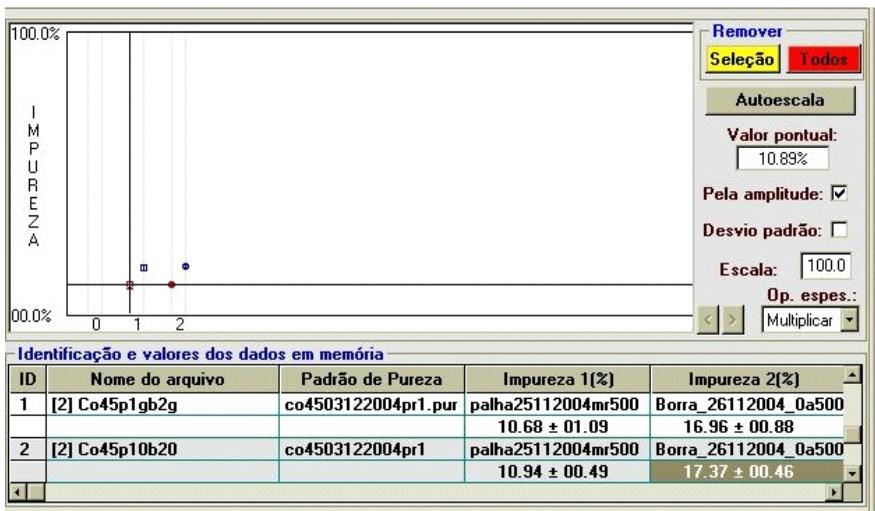


Fig. 76 - Resultados das misturas terciária de café, borra e palha

Nesta figura, o primeiro par refere-se ao procedimento 1, enquanto que o segundo ao 2. Abaixo do gráfico, tem-se a planilha contendo os dois resultados. Pode-se observar que o valor da palha foi bem reproduzido satisfazendo a expectativa, no entanto para borra, o valor não alcançou os 20% esperado.

Vale lembrar que o método matemático é aproximado, portanto, trata-se de uma estimativa, que por sinal, deu ótimo resultado para a palha. Isto se deve à pequena diferença percentual entre os adulterantes. Os valores encontrados para c1 e c2 (equação 7) foram 77,88% e 66,92, respectivamente. O que dá um valor médio de 71,98%, sendo que o valor exato é 70%, então, o erro de aproximadamente 2% se deve ao segundo termo da equação 7. Observando os resultados da planilha na Fig. 76, verifica-se que é aproximadamente 2% o que falta para completar o percentual da borra. O importante é que a soma dos dois componentes deve se aproximar do valor esperado de 30%, e isto ocorreu, faltando aproximadamente os 2%. O erro de 2% com relação a 70% justifica a aproximação feita na equação 7 e está dentro do erro experimental.

Resumindo na Fig. 77 todos os resultados obtidos pelo método por motor, nota-se que a metodologia e o sistema Ali-C satisfizeram plenamente o objetivo deste trabalho.

A partir da planilha da Fig. 77, o programa gera um laudo no formato "html" que pode ser disponibilizado através da internet. Como na Fig. 77 só mostra uma parte da planilha, então, a Tabela 2, que é uma cópia do laudo de análise, contém todos esses valores.

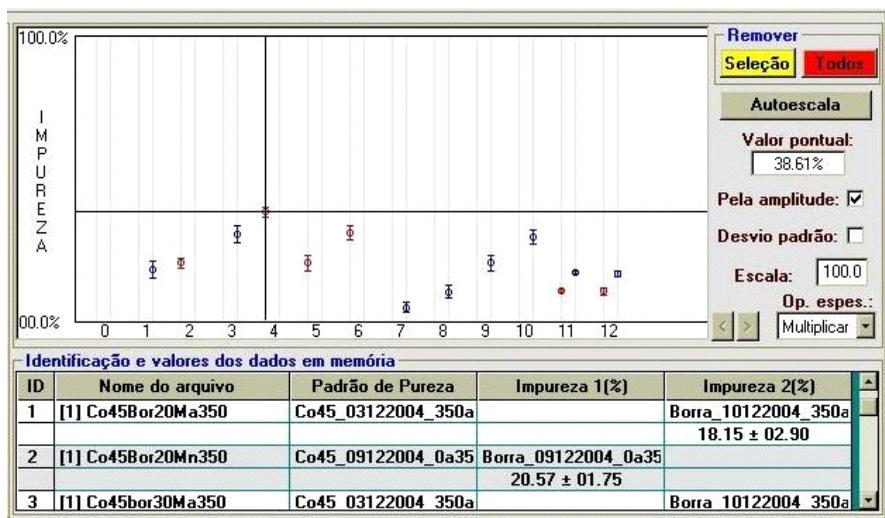


Fig. 77 - Resume todos os resultados obtidos no método por motor

Tabela 2 Resultados das análises

	<p style="text-align: center;">Ali-C (Analisador de Alimentos - Versão Café)</p> <p style="text-align: center;">Resultado da Análise</p> <p style="text-align: center;">Laboratório de Espectroscopia Fototérmica da Embrapa Instrumentação Rua XV de Novembro 1452, São Carlos, SP - Brasil - CEP 13560-970</p>
---	---

Resultados da Análise

Amostra (Lote, Id)	Impureza 1 (%)	Impureza 2 (%)
[1] Co45Bor20Ma350 conilon agrton 45 + 20%Borra particulas > 350 m		Borra_10122004_350a1000pr
Data de Análise: /2004		18.15 02.90
[1] Co45Bor20Mn350 conilon agrton 45 + 20%Borra particulas < 350 m	Borra_09122004_0a350pr	
Data de Análise: /2004	20.57 01.75	
[1] Co45bor30Ma350 conilon agrton 45 + 30%Borra particulas > 350 m		Borra_10122004_350a1000pr
Data de Análise: /2004		30.55 02.98
[1] Co45bor30Mn350 conilon agrton 45 + 30%Borra particulas < 350 m	Borra_09122004_0a350pr	
Data de Análise: /2004	38.38 01.79	
[1] co45Bor20T conilon agrton 45 + 20%Borra particulas de 0 a 1000 m	borratotal26112004pr1	
Data de Análise: /2004	20.70 02.75	
[1] co45bor30T conilon agrton 45 + 30%Borra particulas de 0 a 1000 m	borratotal26112004pr	
Data de Análise: /2004	31.13 02.33	
[1] co55p05A conilon agrton 55 + 5% Palha		palha25112004pr
Data de Análise: /2004		05.10 01.80
[1] co55p10 conilon agrton 55 + 10% Palha		palha25112004mr500
Data de Análise: /2004		10.51 02.16
[1] co55p20 conilon agrton 55 + 20% Palha		palha24112004P
Data de Análise: /2004		20.65 02.82
[1] co55p30 conilon agrton 55 + 30% Palha		palha24112004P
Data de Análise: /2004		29.65 02.39
[2] Co45p10b20 conilon agrton 45 + 10% Palha + + 20%Borra	palha25112004mr500	palha25112004mr500
Data de Análise: /2004	10.94 00.49	17.37 00.46
[2] Co45p1gb2g conilon agrton 45 + 1g Palha + 2g Borra	palha25112004mr500	Borra_26112004_0a500pr1
Data de Análise: /2004	10.68 01.09	16.96 00.88

12 - Possíveis fontes de erro

As fontes de erro embutido nos sinais e nos dados podem ser atribuídas: a falha humana na pesagem do pó de café; a instabilidade da fonte de luz; a falha no comportamento do sensor de referência; variação da fonte de alimentação do circuito de controle do *chopper* e do motor que eleva/desce a câmara peso, e principalmente, ao acoplamento térmico entre as superfícies do sensor e do pó.

A falha humana é difícil de ser removida e, portanto, vai sempre haver. A instabilidade da fonte de alimentação do sistema precisa de aperfeiçoamento. O sensor de referência é um circuito baseado em um fotodiodo, este circuito varia seu comportamento com a temperatura do ambiente e do sistema óptico. Além disso, as respostas dos sensores fototérmico e fotodiodo são diferentes. A Fig. 78 mostra as curvas da variação da voltagem de saída dos sensores em função da voltagem de alimentação da lâmpada.

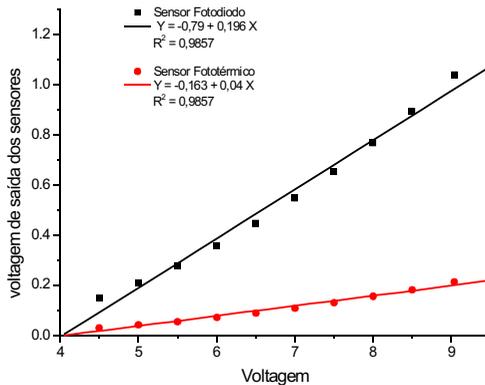


Fig. 78 - Respostas dos sensores fototérmico e fotodiodo

Nota-se que o coeficiente de inclinação da reta de resposta do sensor fotodiodo é aproximadamente 5 vezes maior do que aquela do sensor fototérmico. Isto significa que uma pequena variação na voltagem de alimentação gera uma variação maior no fotodiodo do que no sensor fototérmico. Esta variação vai refletir na normalização do sinal fototérmico que, conseqüentemente, influenciará no valor do teor do adulterante.

Os acoplamentos mecânicos e térmicos entre as superfícies do sensor e da amostra melhorou muito com o uso do dispositivo de colocação da amostra, mas ainda continue sendo uma grande fonte de erro. Às vezes, é necessário medir mais de uma vez a mesma amostra para minimizar os efeitos dos acoplamentos. Sabe-se que é impossível conseguir um acoplamento 100%, mas dentro das condições de trabalho já foi conseguido um bom percentual. Será necessário estudar outras maneiras de melhorar o acoplamento para alcançar o mais baixo percentual possível.

13 - Conclusão

Apesar do Ali-C ser direcionado para alimentos, todo o trabalho foi realizado em cima do café em pó torrado e moído. As razões pela opção em focar o café em pó torrado e moído como substância básica no desenvolvimento de um metodologia foram as seguintes: o café é um dos produtos que mais sofre adulteração no mercado nacional, tem alto custo comparativamente a outros produtos como a soja e o milho. Além disso, é uma bebida muito apreciada no país e no mundo.

A Associação Brasileira da Indústria do Café (ABIC) e do Sindicato das Indústrias de Café do Estado de São Paulo (Sindicafesp) manifestaram interesses na metodologia advinda deste trabalho. A Embrapa também tem interesse no desenvolvimento de metodologia que proporcione o melhoramento desse produto. Só o café foi suficiente para criar intenso trabalho desde a idealização e construção de instrumentos até a formulação de procedimentos, além do imenso volume de medições realizadas para chegar a alguns resultados. Uma vez alcançada a metodologia, conforme mostrada para o café, esta poderá ser aplicada em outros produtos sem grandes modificações. Este sistema gerou um pedido de patente ao INPI para a Embrapa.

O sistema Ali-C e seu programa está funcionando plenamente, a metodologia se tornou simples e mais rápida do que qualquer outro método para análise do café. Os procedimentos prévios não exigem adição de substâncias, como clorofórmio e outros tratamentos. É necessário apenas peneirar as amostras dentro dos limites determinados anteriormente e criar bancos de dados de padrões. O tempo de análise de um produto composto por 10 amostragens é cerca de 120 minutos, tempo suficiente baixo em comparação com os convencionais que chegam a levar diversas horas e até dias. Este tempo envolve peneiração, homogeneização, pesagem e medição.

Os planos para o futuro são: aprimorar o sistema óptico e mecânico; integrar todos os circuitos de controle e aquisição; procurar melhorar a estabilidade da lâmpada; melhorar o circuito de referência; projetar um novo *design* para o sistema como um todo; ampliar sua ação sobre outros produtos, e assim, contribuir para a fiscalização e melhoria não só do café, mas também de outros produtos.

Agradecimentos

O autor deseja agradecer a todos os pesquisadores, funcionários, estudantes e estagiários da Embrapa Instrumentação Agropecuária que colaboraram de forma direta e indiretamente na realização deste trabalho. A Embrapa e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pelo apoio financeiro na instalação do laboratório de fototérmica da Embrapa, pelo suporte institucional e de infra-estrutura fundamental para a realização deste trabalho.

Especial agradecimento a Luiz A. Godoy e a Jorge L. Novi por seu apoio oficina mecânica tanto na construção de peças como me ensinando a fazê-las.

A minha família: Eleonice (esposa), Natália, Lis, Luíze e Bruno (filhos) pela compreensão e apoio nas horas difíceis.

Referências Bibliográficas

ANIS-UR-REHMAN, N.; RASOOL, A.; MAQSOOD, A. Thermal transport properties of synthetic porous solids as a function of applied pressure. **J. Appl. Phys.**, New York, v. 32, n. 18, p. 2442-2447, 1999.

ASSAD, E. D.; SANO, E. E.; DA CUNHA, S. A R.; CORREA, T. B. S.; RODRIGUES, H. R. Identificação de impurezas e misturas em pó de café por meio de comportamento espectral e análise de imagens digitais. **Pesqui. Agropecu. Bras.**, Brasília, v.37, n,2, p. 211-216, 2002.

CAERELS, J.; GLORIEUX, C.; THOEN, J. Absolute values of specific heat capacity and thermal conductivity of liquids from different modes of operation of a simple photopyroelectric setup **Review Sci. Instrum.** Rochester, v. 69, n. 6, p. 2452-2458, 1998.

CESAR, C. L.; VARGAS, H.; LIMA C. A. S.; FILHO J. M.; MIRANDA, L. C. M. On the use of photoacoustic spectroscopy for investigating adulterated or altered powdered coffee samples, **J. Agric. Food Chem.**, Easton, v. 32, n. 6, p.1355-1358, 1984.

Coufal, H. Photothermal spectroscopy using a pyroelectric thin-film detector, **Appl. Phys. Lett.** New York, v. 44, n. 1, p.59-61, 1984.

Leite, N. F.; Cella, N.; Vargas, H. Photoacoustic measurement of thermal diffusivity of polymer foils, **J. Appl. Phys.**, New York, v. 61, n. 8, p. 3025-3027, 1987.

MANDELIS, A.; ZVER, M. Theory of photopyroelectric spectroscopy of solids. **J. Appl. Phys.**, New York, v. 57, n. 9, p. 4421-4430, 1985.

MCDONALD, W. F.; GOETTLER, H. E; MAREK, W. U. A novel approach to photoacoustic FT-IR spectroscopy: Rheo-photoacoustic measurements. **Appl. Spectroscopy**, Baltimore, v. 43, n. 8, p. 1387-1393, 1989.

MELO, W. L. B. **Contribuições às técnicas de espectroscopias fototérmicas e aplicações a materiais poliméricos.** 1992. 110 f. Tese (Doutorado) Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos.

MELO, W. L. B.; PAWLICKA, A; SANCHES, R.; MASCARENHAS, S.; FARIA, R. M. Determination of thermal parameters and the optical GAP of poly(3-butylthiophene) films by photopyroelectric spectroscopy, **J. Appl. Phys.**, New York, v. 74, n. 1, p. 1-4, 1993.

MELO, W. L. B.; FARIA, R. M. Photoacoustic procedure for measuring thermal parameters of transparent solids, **Appl. Phys. Lett.**, New York, v. 67, n. 26, p.

MELO, W. L. B.; HIGUTI, R. T. Use of the photoacoustic technique to monitor the contamination of lubricating oil by water. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA MECÂNICA, 15., COBEM, 1999, Águas de Lindóia, SP. **Anais...** [S. l.: s. n.], 1999. p. 31.

MELO, W. L. de B.; YASUDA, M. T.; CRUVINEL, P. E. Metodologia fototérmica fotopiroelétrica para a determinação do teor de palha em café torrado e moído. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2001. 5 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Comunicado Técnico, 44).

MONCHALIN, J. P.; BERTRAND, L.; ROUSSET, G., LEPOUTRE, L. Photoacoustic spectroscopy of thick powdered or porous samples at low frequency, **J. Appl. Phys.**, New York, v. 56, n. 1, p. 190-210, 1984.

ROSENCWAIG, A; GERSHO, A. Theory of the photoacoustics effect with solids, **J. Appl. Phys.**, New York, v. 47, p. 64-69, 1976.

VELINOV, T. S.; BRANSALOV, K.; MIHOVSKI, M. A thermal diffusivity study of the solid phase of porous samples, **Meas. Sci. Technol.**, Bristol, v. 4, p.1266-1268, 1993.