

Foto: Washington L. B. Melo



Metodologia Fototérmica Fotopiroelétrica para a Determinação do Teor de Palha em Café Torrado e Moído

Washington Luiz de Barros Melo¹
Márcio Tsuyoshi Yasuda²
Paulo Estevão Cruvinel³

Resumo

Trata-se de uma metodologia baseada na técnica fototérmica fotopiroelétrica para determinar o percentual de palha torrada e moída adicionada ao café torrado e moído. Esta técnica possibilita detectar a propagação da onda térmica que atravessa a amostra até atingir o sensor colocado em contato com a mesma. Dependendo da constituição da amostra, esta propagação se dá de maneira diferenciada, como por exemplo: em um sólido, dependerá da difusão térmica; em um líquido, dependerá da expansão, convecção e difusão térmica; em pós, dependerá dos tamanhos das partículas, da compactação (porosidade) e da difusividade térmica dos componentes da amostra. Neste trabalho, os tamanhos das partículas de palha e de café foram menores do que 500 μ m, obtendo misturas de café com palha cujas partículas tinham as seguintes granulidades: **S1** < 100 μ m, 100 < **S2** < 250 μ m e 250 < **S3** < 500 μ m. A espessura da amostra foi fixada, aproximadamente, em 3,5mm; a frequência de modulação em 12Hz e o peso das amostras foi mantido em 1g. O percentual de palha misturada ao café foi de 10, 20, 30, 40, e 50%. Foi verificado que para amostra com granulidade **S1**, o sinal fotopiroelétrico em função do percentual de palha se comportou não linearmente, enquanto para as granulidades, **S2** e **S3**, comportou-se

linearmente. A metodologia é capaz de diferenciar misturas com percentuais acima e abaixo de 10% palha. O tempo usado em cada medição foi cerca de 60 segundos, mas podendo ser menor. A amostra não necessita de tratamento especial prévio, sendo analisada como fornecida ao consumidor. Assim, uma curva de calibração foi obtida com alta sensibilidade, cerca de 0,033%/V.

Introdução

A técnica fotopiroelétrica surgiu na década de 80 com os trabalhos de Coufal et al.(1984-1987) e Mandelis et al. (1985). A partir destes trabalhos houve um grande avanço na instrumentação e o número de pesquisadores que passaram a aplicá-la cresceu rapidamente (Christofides et al.1990, Melo, 1992, Christofides et al.1993; Faria et al., 1993; Dadarlat et al., 1995; Albuquerque et al, 2000). No campo da agricultura sua aplicação tem crescido nos últimos anos, principalmente na análise de alimentos (Bicanic et al., 1996). Nesta técnica, um feixe de energia luminosa, com intensidade modulada em uma certa frequência, é focado sobre a superfície de uma amostra. A interação da radiação modulada com a amostra absorvedora, na ausência de processo fotoquímico ou de fluorescência,

¹ Físico, Dr., Embrapa Instrumentação Agropecuária, Caixa Postal 741, CEP 13560-970, São Carlos-SP.

² Aluno de mestrado do IFSC, Bolsa CNPq, Caixa Postal 741, CEP 13560-970, São Carlos-SP.

³ Eng. Eletrônico Dr., Embrapa Instrumentação Agropecuária, Caixa Postal 741, CEP 13560-970, São Carlos-SP

leva ao processo de excitação não radioativa e ao aumento da temperatura dentro da amostra. O calor gerado periodicamente se difunde produzindo uma distribuição de temperatura que é chamada de Onda Térmica.

A técnica fotopiroelétrica consiste em um detector piroelétrico em contato íntimo com a amostra. A amostra é responsável pela geração e propagação do calor devido à absorção de luz. Uma outra maneira, é considerar a amostra como o meio no qual a onda térmica se propaga até detector (Melo, 1999). Este, por sua vez, é sensível a variação de temperatura entre as suas superfícies dando um sinal elétrico proporcional às propriedades térmicas da amostra.

Neste trabalho é apresentado uma metodologia para detectar o teor de palha no café torrado e moído. Outros pesquisadores mostraram um método fotoacústico para análise do café (Cesar et al., 1984), alcançando relativo sucesso, outros método óptico, como por exemplo, o método por imagem, vem sendo desenvolvido pela Embrapa Cerrados e Embrapa Agroindústria de Alimentos (Assad et al. 2000)

Materiais e Método

O café usado, é do tipo duro, torrado e moído pelo próprio produtor. O adulterante é palha de café torrada e moída pelo mesmo produtor do café. A granulidade da palha de café foi determinada após passar por 3 peneiras com aberturas de 500m (32 Tyler/Mesh), 250m (60 Tyler/Mesh) e 105m (150 Tyler/Mesh), obtendo, desta forma, partículas com $S1 < 100m$, $100 < S2 < 250m$ e $250 < S3 < 500m$ e $S4 > 500m$. A granulidade do pó de café foi menor que $S4$.

A amostra de café foi adulterada artificialmente com percentuais conhecidos entre 10% a 50% com intervalo de 10 em 10%. Os componentes da mistura foram pesados para obter um grama (1g) da mistura para cada percentual e granulidade da palha. Não foi necessário qualquer outro procedimento prévio de tratamento das amostras tais como: lavagem e filtragem para desengordurar o pó e desagregar partículas ou secagem. Os pós foram medidos da maneira integral como se apresentam ao consumidor. Para realizar as medições, usou-se o espectrômetro fototérmico construído na Embrapa Instrumentação Agropecuária. A figura 1 apresenta o diagrama esquemático do espectrômetro. Este consiste de uma fonte de luz halogênica ou de arco Xenônio, obturador eletromecânico, um modulador óptico (*chopper*), lentes de colimação, câmara sensora, amplificador *Lock-in* de duplo canal e um computador.

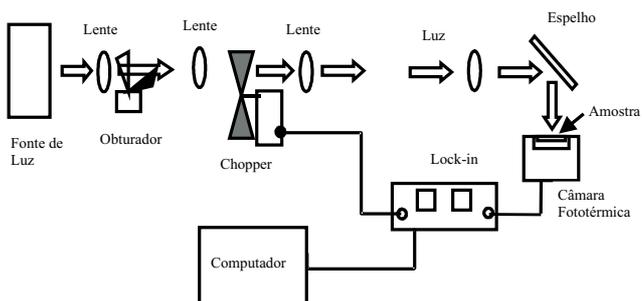


Fig.1 Diagrama esquemático do Espectrômetro Fototérmico da Embrapa Instrumentação Agropecuária.

Um componente importante neste trabalho é a câmara fotopiroelétrica, desenvolvida de forma especial para esta finalidade. Esta consiste de uma cabeça sensora cujo elemento sensível é o filme piezelétrico de polivinilideno de flúor (PVDF) na conformação, de espessura de 52m e metalizado nas duas faces com Ni-Cu.

O suporte de amostra é um porta-amostra de cobre de 25mm de diâmetro por 6mm de profundidade, tendo como base uma lâmina também de cobre com 200m de espessura. A face externa da base do porta-amostra foi pintada de preto para maximizar a absorção de luz. Este porta-amostra é colocado dentro de uma base metálica (base compactadora) rosqueável na cabeça sensora, com a finalidade de compactar a amostra dentro da câmara. Esta base compactadora, por sua vez, tem divisões graduadas de 15 em 15 graus que servem para fixar a compactação. Cada 15 graus corresponde a 0,083mm de compactação da amostra. Também, há nela uma abertura para passagem de luz que aquece a base do porta-amostra.

O pó é colocado no porta-amostra e nivelado pela borda, em seguida introduzido na base compactadora. A frequência de modulação da luz foi de 12Hz, obtendo, desse modo, um regime termicamente fino da lâmina de cobre. A figura 2a apresenta o esquema da cabeça sensora, do porta-amostra para a amostra e da base compactadora, enquanto a figura 2b mostra as partes acopladas.

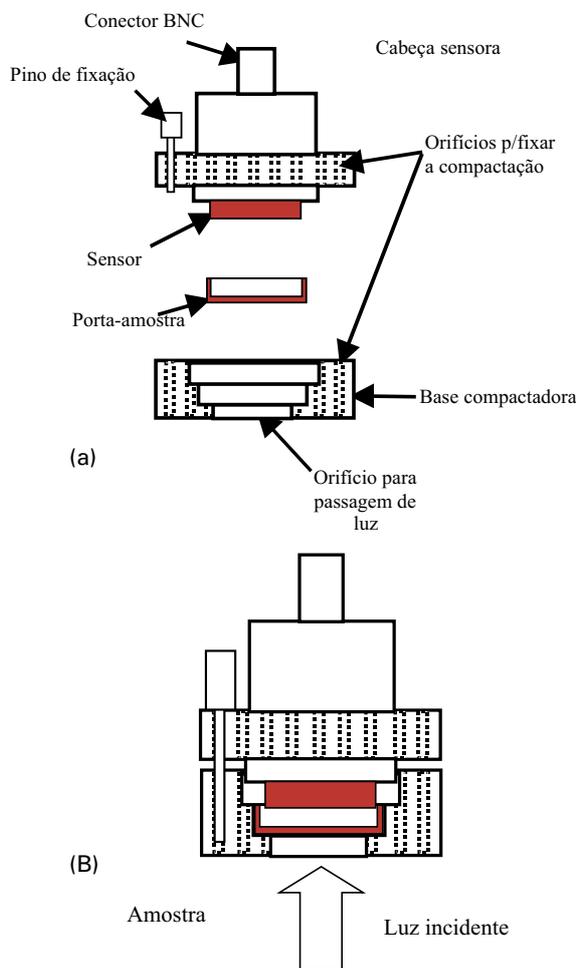


Fig. 2 Esquema da câmara fotopiroelétrica para medida do pó de café

Um feixe de luz branca colimada e modulada incide na face externa da base do porta-amostra pintada de preto. O calor gerado nesta face de cobre, se propaga através deste e da amostra até atingir o sensor. O sinal elétrico produzido no sensor depende das características deste e da amostra. Como durante o experimento as características do sensor não são alteradas, então, as mudanças nos sinais dependerão das constituições físicas das amostras. A base do porta-amostra foi iluminada durante 60 segundos, aproximadamente, tempo este usado para a aquisição dos dados. Este tempo foi escolhido apenas para obter um número maior de dados, 200 pontos, podendo ser diminuído sem prejuízo da qualidade do sinal.

Neste método, a amostra não recebe luz, ela apenas serve como meio de propagação da onda térmica (Melo, 1999), portanto, a luz não produz nenhum efeito de absorção e/ou de degradação fotoquímica da amostra, que possa influenciar no sinal fotopiroelétrico. O método independe do coeficiente de absorção da amostra, mas depende das características térmicas (difusão térmica, condutividade térmica, expansão térmica), da compactação e da granulidade dos seus constituintes. Resultados e discussões

Para conhecer o efeito da compactação, diversas medições foram realizadas no intuito de determinar a melhor compactação sem danos à câmara fotopiroelétrica e sem distorção do sinal fototérmico. Para isto, usou-se uma mistura, 2:1, de palha, cujas partículas têm granulidades, **S1** e **S2**, respectivamente. Esta mistura foi adicionada ao pó de café nos percentuais de 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% a 90%, com compactações variando de 4,5 a 3,17mm de espessura, como podem ser vistos na figura 3.

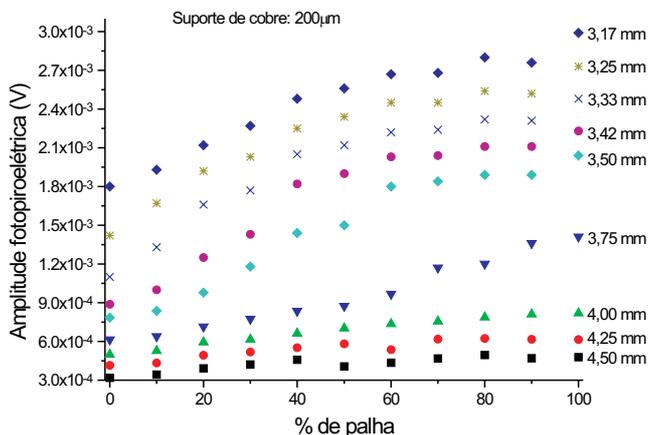


Fig. 3 Sinal fotopiroelétrico médio versus percentual de palha.

A figura 3 apresenta os sinais fototérmicos médios em função dos percentuais da palha descrita acima, mantendo constante a compactação. Observa-se o comportamento não linear do sinal fotopiroelétrico para esta mistura de granulidades.

A figura 4 apresenta as curvas dos sinais fotopiroelétricos médios para 100% de café em pó e 100% da palha versus espessura da amostra (compactação). Os casos limites de 100% foram usados para determinar a compactação que melhor favorece o comportamento do sinal. Para isto, a diferença entre os

Sinais fotopiroelétricos mostrados na figura 4 foi calculada. A figura 5 apresenta o resultado desta operação, em que se pode notar que a diferença cresce ao diminuir a espessura da amostra até 3,5mm. A partir deste ponto, o efeito de deformação da lâmina na base do porta-amostra passa a ocorrer, isto é, tornou-se côncava. Esta deformação altera a pressão de compactação, e portanto, prejudica a resposta do sinal. Para evitar este efeito, fixou-se a espessura da amostra em 3,5mm.

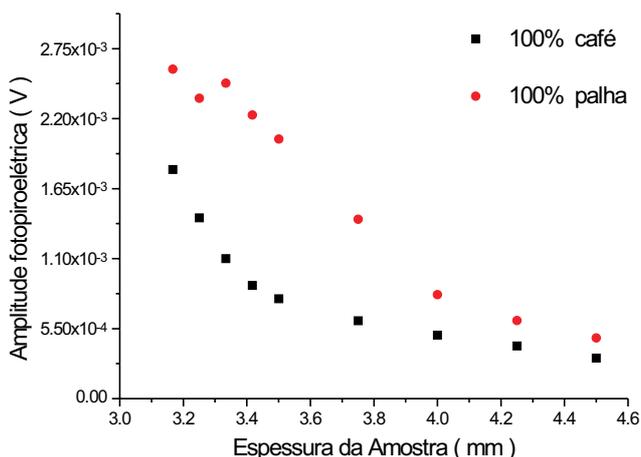


Fig. 4 Sinal fotopiroelétrico para amostra de café em pó e palha.

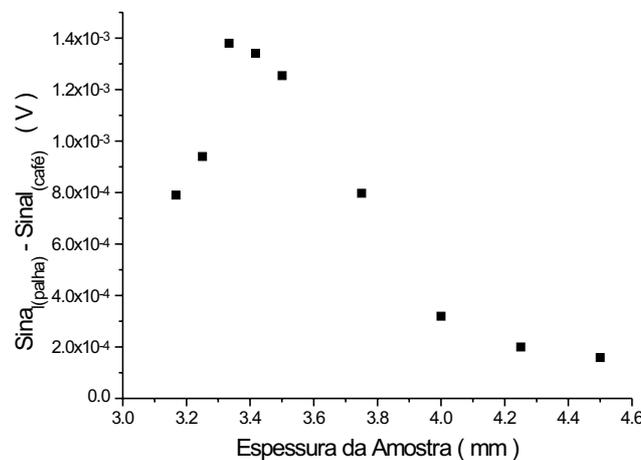


Fig. 5 Diferença entre os sinais de palha e de café em pó

A figura 6 apresenta os pontos médios dos sinais fotopiroelétricos para a mistura de café e palha, com três granulidades diferentes, nas seguintes condições de trabalho: peso da amostra, 1g; frequência de modulação da luz; 12Hz, espessura da amostra, 3,5mm. Observa-se que para baixa granulidade, **S1**, obtém-se um comportamento não linear do sinal, enquanto que para granulidades maiores, os sinais médios tiveram comportamento linear, neste intervalo de medição. As medições das misturas com percentuais entre 60% a 90% não foram realizadas devido ao efeito de deformação da base do porta-amostra, já que o volume da amostra cresce com o aumento da granulidade e do percentual de palha.

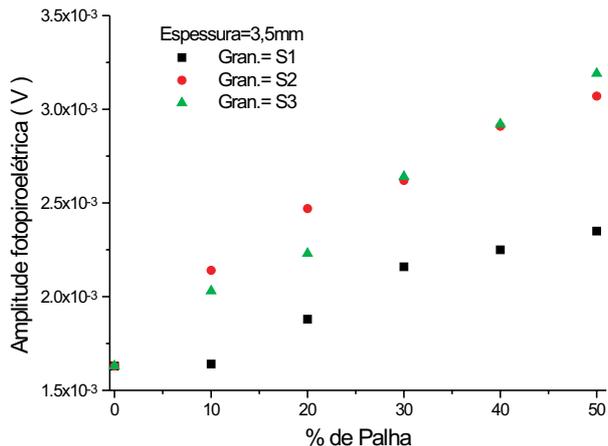


Fig. 6 Sinais fotopiroelétricos para misturas de café em pó e palha com três granulidades diferentes

No caso de partículas nos intervalos de granulidades, **S2** e **S3**, a sensibilidade é cerca de 0,033(%/V). Isto implica que, nas condições de trabalho, é possível detectar teores baixos (< 10%) de adulterantes. Para palha com granulidade baixa, **S1**, e percentuais baixos (< 10%), o método é pouco sensível, mas apresenta alta sensibilidade para granulidades acima de **S1**.

Assim, para a amostra com palha tendo granulidades acima de **S1**, pode-se assumir que o sinal fotopiroelétrico seja dado por,

$$S_T = p S_p + c S_c$$

sendo p e c , os percentuais de palha e de pó de café na mistura, S_p e S_c os sinais fotopiroelétricos da palha e do café, individualmente, e S_T é o sinal total. Como $c = (1 - p)$, então,

$$S_T = p(S_p - S_c) + S_c$$

Nesta equação de reta, têm-se dois casos de interesse: a) $S_p > S_c$, a inclinação é positiva; b) $S_p < S_c$, a inclinação é negativa, portanto, os dados experimentais acima correspondem ao caso *a*. Possivelmente, um outro adulterante possa contribuir para formar o caso *b*. Logo, o modelo se ajusta às condições experimentais e fornece uma curva de calibração. A figura 7 apresenta os dados obtidos experimentalmente para partículas no intervalo de granulidades, **S3**, e o respectivo ajuste linear.

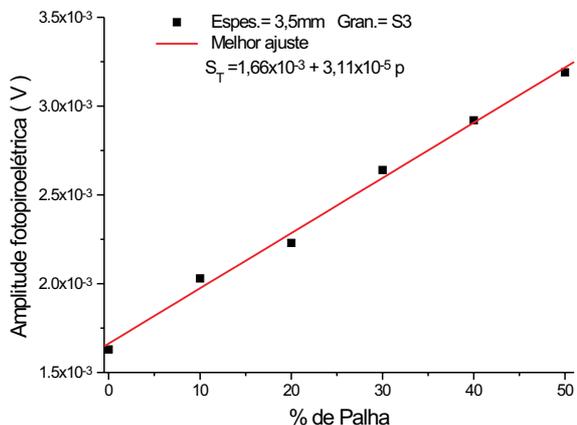


Fig. 7 - Amplitude fotopiroelétrica da mistura de café em pó com palha na granulidade **S3**. Linha contínua é o melhor ajuste linear dado pela equação apresentada dentro da figura.

O valor do coeficiente de inclinação para as amostras com palha no intervalo **S2**, cerca de $2,76 \times 10^{-5}$ (V/%), foi próximo ao valor obtido em **S3**, dando o valor médio igual a $2,935 \times 10^{-5}$ (V/%) e erro de 6%. Assim, pode-se considerar que as amostras com partículas de palha distribuídas no intervalo amplo, maior que 100m e menor que 500m, fornecerão resultados similares.

Conclusão

Pôde-se notar, que o método fotopiroelétrico por propagação de onda térmica (linha de transmissão) fornece uma maneira rápida, sem a necessidade de tratamento prévio e independente do coeficiente de absorção da amostra. Este coeficiente depende do tipo de café e do ponto de torra, portanto, estes dois parâmetros não influenciam o resultado final. Os parâmetros que poderão influenciar neste resultado são: o tipo de adulterante, a umidade e a oleosidade do café. Neste trabalho, não houve o controle desses parâmetros; a palha é, geralmente, a mais usada, como também o milho torrado e moído. O estudo da influência desses parâmetros e o uso do milho como adulterante serão objetos dos próximos passos da pesquisa.

Procurou-se determinar a melhor compactação de trabalho, a granulidade que influencia no resultado final e obteve uma curva de calibração linear, a qual é uma situação muito satisfatória. Além disso, desenvolveram-se câmaras detectoras e melhores condições experimentais de manuseio das amostras. Para adulterante com granulidade muito baixa e aplicado em baixo percentual, o método não apresentou boa sensibilidade, mas em percentuais mais altos deu bons resultados. Enquanto isso, ótima sensibilidade foi alcançada para as amostras com palha de mais alta granulidade, em todas os percentuais usados.

Assim, a técnica fotopiroelétrica fornece condições para se torna uma forte candidata como técnica usada para validação de alimentos, ampliando o leque de ação da Embrapa Instrumentação Agropecuária.

Referências Bibliográficas

ALBUQUERQUE, J. E.; MELO, W. L. B.; FARIA, R. M. Photothermal Spectroscopy of polyaniline films. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FRONTIERS OF POLYMERS AND ADVANCED MATERIALS, 6, 2000, Jaboatão dos Guararapes-PE. *Resumo...* Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2000. p.87.

ASSAD, E.D.; CUNHA, S. A. R.; SANO, E.; CORRÊA, T. B. S.; RODRIGUES, H. Identificação de impurezas e misturas em pó de café por meio de comportamento espectral e análise de imagens. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Embrapa. (submetido) 2000

BICANIC, D.; DÓKA, O.; GIBKES, J.; OFFERMANN, S.; DADARLAT, D.; KEYZER, C., LONG, G.; FINK, T.; GERKEMA, E.; BEIN, B.; VAN BOEKEL, T. E.; JALINK, H. Photoacoustic and photothermal methods as a tool to aid authenticity tests and quality assessment of foods. *Progress in Natural Science*, v. 6, p. S573-S576, 1996.

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

- CHRISTOFIDES, C. Thermal wave photopyroelectric characterization of advanced materials: State of the art. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, v. 18, p. 113-174, 1993.
- CHRISTOFIDES, C.; GHANDI, K.; E MANDELIS, A. Optimization and characterization of a differential photopyroelectric spectrometer. *Measurement Sciences and Technology*, v. 1, p. 1363.1370, 1990.
- COUFAL, H. Photothermal spectroscopy using a pyroelectric thin-film detector. *Applied Physics Letters*, v. 44, n. 1, p. 59-61, 1984.
- COUFAL, H. Photothermal spectroscopy of weakly absorbing samples using a thermal wave phase shifter. *Applied Physics Letters*, v. 45, n. 5, p. 516-518, 1984.
- COUFAL, H. J.; GRYGIER, R. K.; HORNE, E. D.; FROMM, J. E. Pyroelectric calorimeter for photothermal studies of thin films and adsorbates. *Journal Vacuum Science and Technology*, v. A5, n. 5, p. 2875-2889, 1987.
- DADARLAT, D.; VISSER, H.; BICANIC, D. An improved inverse photopyroelectric cell for measurement of thermal effusivity: application to fatty acids and triglycerides. *Measurement Sciences and Technology*, v. 6, p. 1215-1219, 1995.
- FARIA, R. M.; MELO, W. L. B.; PAWLISKA, A.; SANCHES, R.; YONASHIRO, M. Photopyroelectric spectroscopy of Poly(3-Butylthiophene) films. *Synthetic Metals*, v. 55-57, p. 269-274, 1993.
- MANDELIS, A.; ZVER, M. M. Theory of photopyroelectric spectroscopy of solids. *Journal Applied Physics*, v. 57, n. 9, p. 4421-4430, 1985.
- MELO, W. L. B. *Contribuições às técnicas de espectroscopia fototérmicas e aplicações a materiais poliméricos*. São Carlos: USP-IFQSC, 1992. 120p. Tese apresentada ao Instituto de Física e Química da USP, para obtenção do título de Doutor em Ciências. (Física Aplicada)
- MELO, W. L. B. Determinação da difusividade térmica baseada no princípio de linha de transmissão. In: XXII ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 22., 1999, São Lourenço - MG. *Resumo... São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 1999. p.313.*
- MELO, W. L. B.; PAWLICKA, A.; SANCHES R.; MASCARENHAS, S.; FARIA, R. M. Determination of Thermal Parameters and the Optical GAP of Poly(3-Butyl Thiophene) films by Photopyroelectric Spectroscopy. *Journal Applied Physics*, v. 74, n. 1, p. 1-3, 1993.

Comunicado Técnico, 44

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação Agropecuária
Rua XV de Novembro, 1542 - Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: 16 274 2477
Fax: 16 272 5958
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br
www.cnpdia.embrapa.br

Ministério da Agricultura,
Pecuária e Abastecimento



1a. edição
1a. impressão 2001: tiragem 300

Comitê de Publicações

Presidente: Dr. Luiz Alberto Colnago
Secretária Executiva: Janis Aparecida Baldovinotti
Membros: Dr. Clovis Isberto Biscegli,
Dr. Ladislau Martin Neto,
Dr. Carlos Manoel Pedro Vaz,
Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso,
Dr. José Dalton Cruz Pessoa,
Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Jr.
Membro Suplente: Elomir Antonio Perussi de Jesus

Expediente

Supervisor editorial: Dr. Luiz Alberto Colnago
Revisão de texto: Véra Lucia de Campos Octaviano
Tratamento das ilustrações: Valentim Monzane
Editoração eletrônica: Valentim Monzane