

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE ELEMENTAR DAS
ETAPAS DE PREPARAÇÃO DE CAFÉ ATRAVÉS DE
FEIXES DE ÍONS

Rafaela Debastiani
Bacharel em Física

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, março de 2012

Trabalho Financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE ELEMENTAR DAS ETAPAS DE PREPARAÇÃO DE CAFÉ ATRAVÉS DE FEIXES DE ÍONS

Rafaela Debastiani

Dissertação de Mestrado realizada pela orientação do Prof^o Dr. Johnny Ferraz Dias, apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre, março de 2012.

AGRADECIMENTOS

Quando penso nos agradecimentos, começo a pensar em todas as pessoas que de alguma forma contribuíram com este trabalho, uns de forma mais direta e outros de forma sutil. Pais, irmão, Gui, família, professores, amigos, colegas, todos, de alguma forma, são um pedaço desta dissertação. Também é feita dos meus sentimentos: confusão, indecisão, entusiasmo, decepção, às vezes tudo isso misturado e mudando de uma hora pra outra, que foram superados pela confiança, apoio e companheirismo de pessoas que estiveram ao meu lado.

Pai e mãe, obrigada pelo amor, apoio e confiança, por estarem sempre presentes. Re, por ser meu irmão e pela amizade. Gui, meu amor, obrigada pelo amor, companheirismo, paciência, por agüentar minhas mudanças repentinas de idéias e pelas ajudas e discussões sobre a dissertação. Família, avós, avôs, tios, tias, primos, obrigada pelo apoio. Amigos, obrigada pela nossa amizade. Johnny, obrigada pela orientação, confiança e entusiasmo. Lúcia, obrigada por toda ajuda com as análises estatísticas. Grupo PIXE, obrigada por poder contar com vocês, pela amizade e companheirismo. Borba, Agostinho, Miro e Michele obrigada por deixar tudo sempre funcionando. Pessoal da sala dos micros, obrigada pelas conversas e trufas. Professores e colegas do LII, obrigada pelas discussões, sem dúvida acrescentaram muito a este trabalho e ao meu amadurecimento profissional.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	13
OBJETIVOS	18
TÉCNICAS ANALÍTICAS	19
3.1 PIXE (EMIÇÃO DE RAIOS X INDUZIDOS POR PARTÍCULAS)	19
3.1.1 Histórico da Técnica	19
3.1.2 Princípios Básicos.....	20
3.1.3 <i>Background</i> Contínuo e Limite de Detecção.....	22
3.1.4 Relação entre Intensidade de Raios X e Concentração Elementar ..	25
3.1.5 Análise de Amostras Grossas.....	27
3.1.6 Padronização	28
3.2 ESPECTROMETRIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS)	30
3.2.1 Histórico da Técnica	30
3.2.2 A Técnica.....	30
3.2.3 Princípios Físicos Básicos	32
INSTRUMENTAÇÃO.....	35
4.1 DETECTORES – CARACTERÍSTICAS GERAIS.....	37
4.2 DETECTOR Si (Li)	41
4.2.1 Calibração.....	42
4.3 GUPIXWIN	45
METODOLOGIA.....	47
5.1 AMOSTRAS E PREPARAÇÃO	47
5.2 MEDIDAS E ANÁLISES	49
RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
6.1 RESULTADOS DE RBS	50
6.2 RESULTADOS DE PIXE.....	51
CONCLUSÕES	69
REFERÊNCIAS.....	71

ANEXO 1.....	75
ANEXO 2.....	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Espectro PIXE para o padrão de folha de tomate.	22
Figura 2: Amostra de café medida com e sem canhão de elétrons, e regiões de <i>bremsstrahlung</i>	23
Figura 3: Limite de detecção para as amostras de café preparadas à temperatura de 90°C. Para a borra e o pó, o LOD está em mg/kg. Para o líquido está em mg/L.	24
Figura 4: Geometria generalizada para análise de PIXE de uma amostra com espessura finita.	26
Figura 5: Padronização do detector Si (Li) utilizando padrão de folhas de tomate.	29
Figura 6: Retroespalhamento do projétil pelo alvo.	32
Figura 7: Imagem da fonte de íons, eletroímã seletor de massa e acelerador.	36
Figura 8: Acelerador Tandatron e linhas de pesquisa.	37
Figura 9: Simulação de eficiência do detector de Germânio Hiperpuro (HPGe).	40
Figura 10: Simulação da eficiência do detector de silício dopado com lítio - Sirius 80	42
Figura 11: Ajuste Gaussiano em picos de um padrão de folhas de maçã e seus respectivos x_c e σ	43
Figura 12: Calibração em energia para um padrão de folhas de maçã.	44
Figura 13: Calibração de largura obtida através de um padrão de folhas de maçã.	45
Figura 14: Ajuste no SIMNRA para uma amostra de café líquido.	51
Figura 15: Espectros PIXE das oito marcas analisadas. Cada espectro representa a média das 18 amostras analisadas de cada marca.	53
Figura 16: Concentração média dos elementos estudados para as oito marcas de café.	54
Figura 17: Gráficos da concentração (ppm) e desvio padrão da média versus temperatura (°C) para todos elementos presentes no café. O ajuste linear mostra a tendência dos pontos conforme aumenta a temperatura, para o caso da borra e do líquido.	58

Figura 18: Espectros PIXE para todas as etapas envolvidas na preparação da bebida.	60
Figura 19: Espectros PIXE de contagens/ μC em função da energia (keV) para a média dos três filtros medidos.	63
Figura 20: Percentual relativo entre pó e borra, com o desvio padrão da média.	65
Figura 21: Opções de parâmetros experimentais no programa GUPIXWIN. ...	76
Figura 22: Definição do tipo de amostra.	77
Figura 23: Definição dos elementos da amostra.	77
Figura 24: Definição dos detalhes do espectro.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição da matriz das amostras, em porcentagem da massa orgânica	50
Tabela 2: Média e respectivo desvio padrão das concentrações elementares para as amostras das 8 marcas estudadas. Letras iguais representam igualdade significativa ($p>0.05$).....	52
Tabela 3: Média da concentração elementar (em $\mu\text{g/g}$) representativa do café brasileiro e respectivo desvio padrão	54
Tabela 4: Valores utilizados para o cálculo da conservação de massa do fósforo.	60
Tabela 5: Composição química da água informada pela distribuidora.	62
Tabela 6: Concentração elementar para o pó de café, a borra e o líquido em mg/kg. Concentração elementar em mg/L para o líquido. A incerteza corresponde ao desvio padrão da média.	66
Tabela 7: Concentração elementar referente a um copo de café (150 mL).	66
Tabela 8: Ingestão diária recomendada pela ANVISA, U.S. FDA e CRN [35-37]. Percentual da recomendação presente em 1 copo de café em relação a Anvisa e U.S.FDA para o caso do Cl e K.....	67

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AB	<i>Bremmstrahlung</i> Atômico
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CRN	<i>Council for Responsible Nutrition</i>
F-AAS	<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de Absorção Atômica por Chama)
HPGe	Detector de germânio hiperpuro
ICP – AES	<i>Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry</i> (Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente)
IF	Instituto de Física
INAA	<i>Instrumental Neutron Activation Analysis</i> (Análise por Ativação de Nêutrons)
IRD	Ingestão Recomendável Diária
LaCAM	Laboratório de Colisões Atômicas e Moleculares
LAMFI	Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos
LII	Laboratório de Implantação Iônica
LOD	Limite de detecção
MEIS	<i>Medium Energy Ion Scattering</i> (Espalhamento de Íons a Energias Intermediárias)
PIXE	<i>Particle-Induced X-Ray Emission</i> (Emissão de raios X Induzidos por Partículas)
ppm	partes por milhão, medida de concentração correspondente, para o caso da massa, a mg/kg ou µg/g. Para o caso de volume, a mg/L.
QFEB	<i>Bremsstrahlung</i> de elétron quasi-livre
RBS	<i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i> (Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford)
SEB	<i>Bremmstrahlung</i> de elétrons secundários
Si (Li)	Detector de silício dopado com lítio
STIM	<i>Scanning Transmission Ion Microscopy</i> (Microscopia de Varredura por Transmissão de Íons)

TACO	Tabela Brasileira de Composição de Alimentos
U.S.FDA	<i>U.S. Food and Drug Administration</i>
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
USP	Universidade de São Paulo

RESUMO

O objetivo deste trabalho é obter a concentração elementar do café em pó brasileiro e verificar as alterações das concentrações elementares durante a preparação da bebida. Além disso, o efeito da temperatura da água utilizada na preparação também foi investigado. Para atingir tal fim, o processo de preparação do café bem como o respectivo pó foram estudados com técnicas analíticas baseadas em feixes iônicos como PIXE (Emissão de raios X Induzidos por Partículas) e RBS (Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford). Oito diferentes marcas de café em pó foram analisadas. As amostras foram preparadas conforme metodologia necessária para cada tipo de amostra e foram irradiadas no Laboratório de Implantação Iônica (Instituto de Física – UFRGS). Testes estatísticos como ANOVA Fator Único e Tukey foram utilizados para verificar a diferença estatística das concentrações elementares entre as marcas. Os elementos detectados no pó de café foram Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb. Potássio é o elemento que apresentou maior concentração, enquanto que Ti e Zn apresentaram as menores concentrações. Apenas Al, Si e Ti se mostraram estatisticamente iguais para todas as marcas. Alguns elementos como P, Al, Ti, Mn, Cu e Rb, apresentam conservação da massa durante a preparação da bebida. Potássio e cloro apresentam alta solubilidade, passando cerca de 80% da concentração do pó para o líquido, enquanto Si, Ca, Fe, Cu e Zn ficam retidos na borra após o preparo do café. Quanto à variação da temperatura da água, foi possível observar variações nas concentrações elementares da borra e do líquido.

ABSTRACT

The aim of this work is to obtain the elemental concentration of Brazilian ground coffee and check the respective changes along the preparation process of the beverage. To that end, coffee powder has been investigated using ion beam analytical techniques like PIXE (Particle-Induced X-ray Emission) and RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry). Eight different coffee brands were analyzed. The samples were prepared according to specific protocols developed for this purpose. The experiments were carried out at Laboratório de Implantação Iônica (Instituto de Física – UFRGS). Statistical tests like ANOVA one-way and Tukey were used to check differences of the elemental concentrations among the brands. The elements found in coffee powder were Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn and Rb. Potassium was the element with the highest concentration, while Ti and Zn constitute trace elements. Only the concentrations of Al, Si and Ti were shown to be statistically the same for all brands. The appropriate mass closure of P, Al, Ti, Mn, Cu and Rb was verified. Potassium and chlorine have high solubility, namely about 80% of their concentration is transferred from the powder to the beverage. On the other hand, Si, Ca, Fe, Cu and Zn appear to be retained on the spent ground after the preparation. The influence of the water temperature on the beverage was observed for some elements.

1

INTRODUÇÃO

Segundo a Organização Internacional do Café [1], o café é uma das bebidas mais consumidas do mundo. A produção mundial em 2010 foi de $1,3 \times 10^8$ sacas ($7,9 \times 10^9$ kg), sendo o Brasil o maior produtor (responsável por $48,09 \times 10^6$ sacas), seguido do Vietnã (com produção de $1,8 \times 10^7$ sacas). O consumo per capita no Brasil é de 5,7 kg por ano [2]. Entre os países exportadores, o Brasil é o maior consumidor doméstico de café (com quase 50% da produção – $1,9 \times 10^7$ sacas, em 2009) [3].

Apesar de ser tão consumido, o café não tem sua origem bem determinada. Possivelmente é originário da Etiópia e chegou à Europa através dos árabes, que tinham total controle sobre a produção e preparação da bebida até o século XVII. No final deste século, os holandeses conseguiram as primeiras mudas de café e levaram para suas colônias. Os franceses também iniciaram o cultivo da planta e, por meio dos colonizadores europeus, o café chegou ao Suriname, Guianas, Porto Rico, Cuba e São Domingos. No Brasil o café chegou através da Guiana Francesa no ano de 1727.

O café começou a ser consumido como a bebida que conhecemos a partir do século XIV. No século XVII, as cafeterias tornaram-se populares na Europa como locais de encontros para discussões importantes ou diversão.

Quando o café chegou ao Brasil, rapidamente foi espalhado entre os estados, devido às condições climáticas favoráveis. A partir deste momento a

produção de café aumentou e por quase um século o café foi a grande riqueza do Brasil. Em 1870 a produção de café sofreu a primeira crise, com uma grande geada que provocou prejuízos incalculáveis. A produção também sofreu com a crise econômica de 1929. Após estas crises, a produção de café se recuperou, colocando o café como um importante produto na economia brasileira [4].

Devido ao alto consumo da bebida, o interesse científico tornou-se amplo e diversas pesquisas passaram a ser realizadas, investigando como compostos orgânicos e minerais afetam a bebida e a saúde de quem a ingere. Em geral, a composição elementar de alimentos pode variar como consequência de vários fatores, como condições ambientais, composição do solo, métodos de produção, exposição a pesticidas e fertilizantes. Por ser constituído por sais minerais, açúcares, lipídios, aminoácidos, vitamina PP, cafeína e ácidos clorogênicos, o café é considerado um alimento nutracêutico (nutricional e farmacêutico) [5], e a cafeína é considerada responsável pela popularização do café e é um dos compostos orgânicos amplamente estudados.

Pesquisas recentes mostram que, devido à presença da cafeína, o consumo de café pode diminuir o risco de depressão entre mulheres. Pesquisas anteriores já haviam mostrado que há relação entre o menor risco de suicídio e o alto consumo de café, e que o risco de suicídio diminui progressivamente com o consumo de café (até 7 copos (150 mL) de café por dia) [6]. Outros estudos mostram que o consumo moderado de café (dois a quatro copos por dia) reduz o colesterol, o risco de câncer de colón, cálculos biliares, cirrose hepática e doença de Parkinson [7,8]. Além disso, outros estudos sugerem que a ingestão de 4 ou mais copos de café pode diminuir o risco de hipertensão e que ingerir 7 ou mais copos de café ajudam a reduzir o risco de desenvolver diabetes tipo 2, comparado a pessoas que bebem até 2 copos por dia [9].

Grembecka e colaboradores, utilizando Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (F-AAS), realizaram a análise mineral do café,

determinando 14 elementos presentes em 5 grupos de 60 marcas comercializadas no mercado polonês. Entre os elementos analisados estão Mg, P, Ca, K, Mn, Fe, Cu e Zn. Através da concentração mineral, foi possível diferenciar tipos particulares de café, distinguindo entre café arábica e café robusta, café moído do café instantâneo e suas infusões [10].

Para investigar a influência da diferença geográfica nos alimentos, Anderson e Smith utilizaram Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES) e 160 amostras de café procedentes de 8 países. Dezoito elementos foram analisados, entre eles P, Zn, Mg, Fe, Mn, Al, Cu, Ca, K, S. Em geral, estudos caracterizando alimentos conforme a região geográfica de produção são realizados utilizando vitaminas e moléculas orgânicas. Porém, minerais e elementos traços são mais estáveis, o que permite maior controle sobre as informações adquiridas. A análise química do café mostrou-se insuficiente para determinação do perfil de produção. Existem diferenças entre a concentração de alguns elementos, mas nenhum elemento individualmente é capaz de determinar a origem do café [11].

O café solúvel brasileiro foi analisado por Santos e Oliveira. Utilizando ICP-AES, 21 amostras foram analisadas para 17 elementos, incluindo elementos tóxicos como chumbo e cádmio [12].

Tagliaferro e colaboradores investigaram como o solo pode influenciar na bebida. Utilizando Análise por Ativação de Nêutrons (INAA) e amostras de café adquiridas no mercado de Piracicaba (SP), foram analisados grãos de café lavados e moídos, grãos apenas moídos e a bebida liofilizada. Nesse trabalho, elementos traço como Fe, La, Sc, Sm e Th foram detectados. Após lavar os grãos, grande parte destes elementos são removidos (por exemplo, para o café moído, a concentração do ferro no caso dos grãos lavados foi 129 ± 5 ppm, e para os grãos não lavados foi de 983 ± 65 ppm). No caso da bebida, também foram encontradas concentrações maiores para o caso do café não lavado, demonstrando desta forma, que impurezas do solo podem influenciar a bebida [13].

Anteriormente, Tagliaferro e colaboradores haviam comparado café em grão e café moído de 5 e 7 marcas, respectivamente. Para análise, foi utilizado INAA e 10 elementos foram determinados. Entre estes elementos, estão Ca, Fe, K, Rb e Zn [14].

Devido ao interesse por produtos orgânicos, Fernandes e colaboradores tentaram estabelecer a impressão digital do café cultivado de forma orgânica, a fim de distinguir o café orgânico do café produzido de forma tradicional. Para tal estudo, utilizaram amostras de *Coffea arabica* produzido em Minas Gerais, no ano 1999/2000, juntamente com a técnica INAA. Elementos como Al, Ba, Br, Ca, Cl, Co, Fe, K, Mg, Mn, Rb, Sc e Zn foram determinados. O resultado indica uma perspectiva positiva para o uso de concentrações elementares para discriminação entre café orgânico e tradicional. O estudo não é conclusivo devido ao café investigado neste trabalho ser de uma única região de produção e ano de colheita [15].

Neste contexto, Santos e colaboradores realizaram um estudo comparativo entre produção de café orgânico, pelo método tradicional e com procedimentos tecnológicos, para a distribuição de elementos tóxicos e nutrientes minerais. Para tal estudo, foram coletadas amostras de solo, de folhas e frutas. O estudo revelou a importância do período de conversão entre o método tradicional e o cultivo orgânico (período de 24 meses). Após o primeiro ano de conversão, ainda era possível encontrar alta similaridade com o café produzido de forma tradicional ou tecnológica, porém a colheita do segundo ano não mostrou este comportamento. De fato, foi observado que na produção tradicional e tecnológica, fertilizantes a base de fosfato são utilizados e se constituem em fontes de elementos como N, K, Cu, S, Fe, Mn, e Zn. O excesso do uso do fertilizante pode ficar depositado no solo e ser absorvido pela planta. Além disso, o uso de material orgânico adicionado ao solo, quando em grande quantidade, pode causar maior captação de Zn, Cu e Cd pela planta [16,17].

Mesmo com tantos trabalhos relacionados ao café, tanto com relação aos benefícios à saúde, propriedades dos compostos orgânicos, caracterização do café conforme sua origem, forma de produção ou forma de consumo, não existe um trabalho que leve em conta todas as etapas da preparação da bebida, desde o café como comprado no mercado até o café que bebemos. Desta forma, a proposta deste trabalho foi investigar o processo de preparação da bebida, utilizando a técnica PIXE (Emissão de raios X Induzidos por Partículas) em conjunto com a técnica RBS (Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford), levando em conta todas as etapas envolvidas (pó do café, filtro, borra e líquido). A bebida foi preparada variando a temperatura da água entre 20°C e 90°C para determinar a tendência de solubilidade dos elementos conforme aumenta a temperatura. Além disso, foi investigada a composição do café brasileiro, utilizando para isso, oito marcas distintas.

2

OBJETIVOS

Este trabalho tem delineado como objetivos:

- Investigar a concentração elementar do café brasileiro;
- Investigar a variação da concentração elementar durante o processo de preparação da bebida;
- Investigar a influência da temperatura da água na concentração dos elementos durante a preparação do café.

3

TÉCNICAS ANALÍTICAS

3.1 PIXE (EMISSÃO DE RAIOS X INDUZIDOS POR PARTÍCULAS)

3.1.1 Histórico da Técnica

- 1912: Chadwick usou partículas α de uma fonte radioativa para induzir a produção de raios X.
- 1914: Moseley estudou as linhas de raios X característicos e organizou a tabela periódica pela carga nuclear.
- 1922: Hadding, na Universidade de Lund, utilizando espectrometria de raios X detectou entre 10 e 12 elementos em amostras minerais.
- Década de 50: Castaing mostrou que os raios X emitidos das amostras em um microscópio eletrônico poderiam ser usados para análises multielementares. O estudo da emissão de raios X se intensificou devido ao aparecimento de raios X no *background* nas pesquisas de física nuclear.
- Década de 60: Khan e colaboradores, em Livermore, usaram prótons de baixa energia (100 keV) para medir a espessura de filmes finos. Desenvolvimento dos detectores. Para espectrometria de raios X, o detector de Si (Li), com resolução de 150 keV (em 5,9 eV) permitiu resolver raios X de elementos adjacentes.
- Década de 70: Johansson e colaboradores, no *Lund Institute of Technology*, mostraram que prótons de 2 MeV e detector de Si

(Li) são uma boa combinação para análises multielementares de elementos traço.

Entre as razões para o rápido desenvolvimento desta técnica estão a disponibilidade de aceleradores de laboratórios de física nuclear e equipamentos auxiliares (detectores, eletrônica, computadores). Além disso, o interesse por questões ambientais contribuiu para o desenvolvimento da técnica.

Em 1991 havia 127 grupos de PIXE em 35 países. Muitos destes laboratórios são especializados em determinado tipo de aplicações, como no caso do laboratório do Museu do Louvre, em Paris, que é especializado em obras de artes e arqueologia [18].

No Brasil, a técnica começou a ser implementada em 1975, com o projeto PIXE-SP. Na década de 90, o IF-USP deu origem ao Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos. Em 2000 foi implementada no Laboratório de Implantação Iônica (IF-UFRGS) a linha de PIXE e, posteriormente, em 2008, a linha de micro-PIXE. Em 2001, entrou em operação a linha PIXE com feixe externo no Laboratório de Colisões Atômicas e Moleculares (LaCAM) no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro [19].

Existem diversos softwares para análise de espectros PIXE. Atualmente, o programa GUPIXWIN é utilizado em 140 grupos de PIXE em 30 países [20].

3.1.2 Princípios Básicos

A técnica PIXE utiliza feixes de partículas carregadas (usualmente prótons) provenientes de um acelerador de partículas. Esse feixe interage com os átomos da amostra através de interação eletromagnética, transferindo parte de sua energia para os átomos. Nesta transferência, ocorre o processo de excitação dos átomos, onde elétrons das camadas mais internas dos átomos

da amostra podem ser ejetados gerando uma vacância no seu lugar. Para o átomo voltar ao seu estado de menor energia, há dois fenômenos que competem: a emissão de raios X e a emissão de elétrons *Auger*. A emissão de raios X ocorre quando a vacância é ocupada por um elétron de uma camada superior. Nessa transição, há emissão de energia correspondente à diferença de energia entre as duas camadas eletrônicas envolvidas e essa energia é denominada “raio X característico”. A emissão de elétrons *Auger* se dá quando a vacância é ocupada por um elétron e seguida da emissão de outro elétron.

A técnica PIXE usa os raios X característicos emitidos pelos átomos para análise da composição elementar das amostras. Cada elemento da tabela periódica apresenta uma configuração particular das camadas eletrônicas, de modo que as energias entre as camadas são diferentes, o que torna possível identificar os elementos presentes na amostra. O espectro de energia dos raios X consiste em um *background* contínuo juntamente com linhas de raios X característicos dos átomos presentes na amostra.

As linhas de emissão de raios X são denominadas conforme as transições eletrônicas às quais correspondem. Quando a vacância ocorre na camada K, os raios X emitidos são chamados raios X K. Se o elétron que ocupa essa vacância é proveniente da camada L, chamamos essa transição de K_{α} . Porém, se esse elétron é proveniente da camada M, então a chamamos de K_{β} . Se a vacância ocorre na camada L, os raios X emitidos são chamados raios X L. Quando o elétron é proveniente da camada M, o nome que recebe o raio X é L_{α} , e assim por diante, se estendendo a outras transições. Devido às subcamadas, K_{α} e K_{β} são dobletos ($K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1}$ e $K_{\beta 2}$). No caso das linhas L, há mais componentes, devido ao maior número de subcamadas. Algumas energias de transição possuem energias muito próximas, dependendo a linha que é observada. Elementos mais pesados apresentam linhas L que podem se sobrepor às linhas K de elementos leves, o que torna o espectro de PIXE bastante complexo. A Figura 1 mostra um espectro típico de PIXE [18].

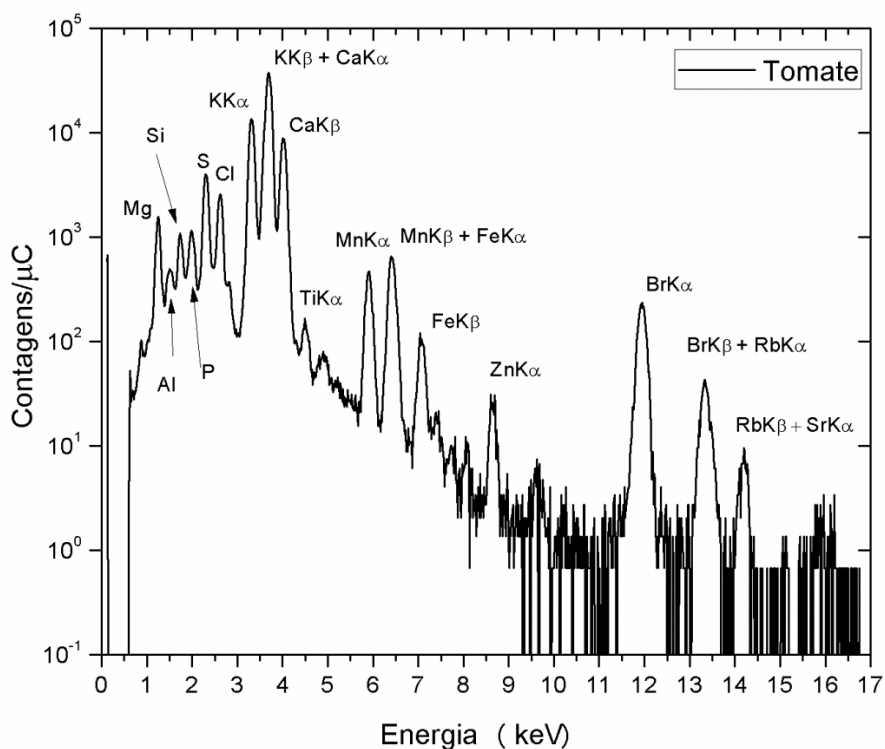


Figura 1: Espectro PIXE para o padrão de folha de tomate.

3.1.3 Background Contínuo e Limite de Detecção

O *background* contínuo é o principal determinante no limite de detecção de um elemento na amostra. Desta forma, é importante entender a sua formação e como é possível diminuí-lo.

A principal contribuição para o *background* é o *bremstrahlung* de elétrons secundários (SEB) que surge quando um elétron ejetado é desacelerado pelo campo Coulombiano de um átomo na amostra. Esta contribuição tem influência para energia de até 6 keV, quando é usado a energia do feixe de 3 MeV.

Além desta contribuição, para energia de raios X até 1,6 keV, a contribuição é de *bremstrahlung* de elétron *quasi-livre* (QFEB). Isto ocorre

quando o elétron ejetado é de uma camada muito externa, que está pouco ligado ao átomo.

Para energias de raios X acima de 6 keV, a principal contribuição é dada pelo *bremstrahlung* atômico (AB). Quando um elétron é ejetado de um átomo e é reabsorvido pelo próprio átomo, ocorre este tipo de *background*.

É possível diminuir o *background* utilizando um canhão de elétrons [21]. Podemos observar na Figura 2, o *background* da mesma amostra medida com e sem canhão de elétrons, além das regiões predominantes de cada tipo de *background*.

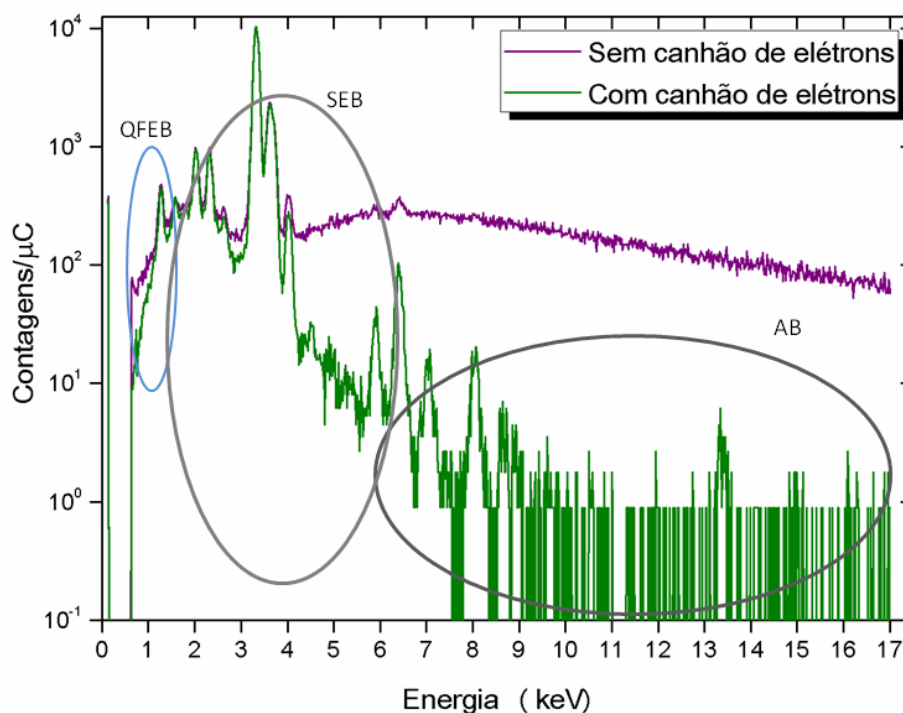


Figura 2: Amostra de café medida com e sem canhão de elétrons, e regiões de *bremstrahlung*.

O limite de detecção é particular de cada amostra, pois além de depender de características do sistema, depende da matriz da amostra. Amostras pré-concentradas por técnicas como, por exemplo, incineração ou

secagem, na qual há remoção de material orgânico, tem o *bremstrahlung* e os limites de detecção reduzidos.

Em geral, a curva do limite de detecção *versus* número atômico indica que o limite de detecção (LOD) mínimo está entre os números atômicos 20 e 30.

A Figura 3 mostra os limites de detecção para os elementos presentes no pó, borra e líquido referentes à preparação do café à temperatura de 90°C. Para o pó e a borra, os limites de detecção estão em mg/kg. Para o líquido, o LOD está em mg/L. É possível observar a diferença do LOD para diferentes matrizes.

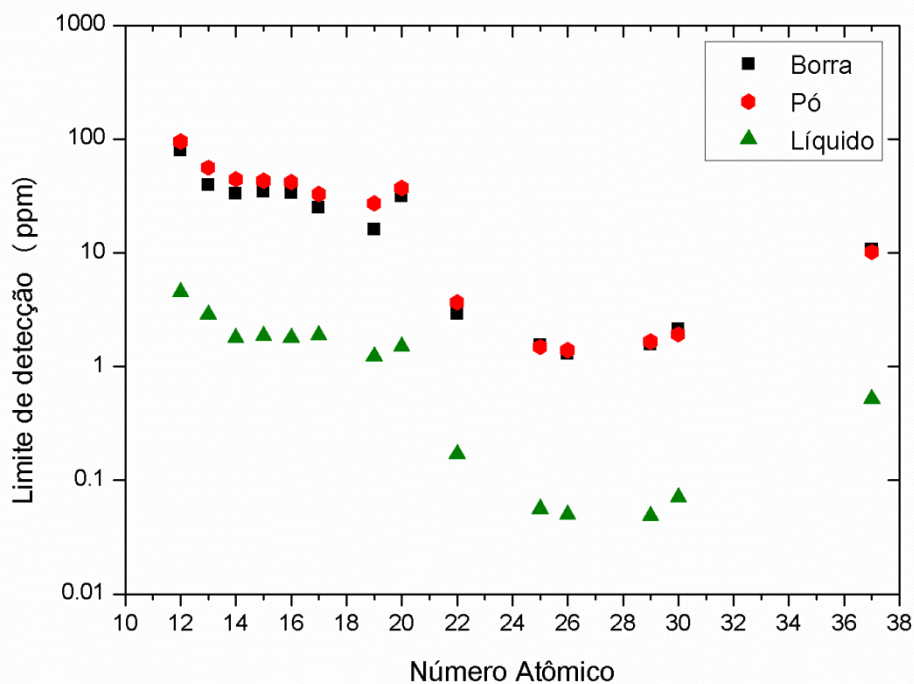


Figura 3: Limite de detecção para as amostras de café preparadas à temperatura de 90°C. Para a borra e o pó, o LOD está em mg/kg. Para o líquido está em mg/L.

3.1.4 Relação entre Intensidade de Raios X e Concentração Elementar

Considerando que a perda de energia do próton em cada encontro inelástico em uma amostra de densidade ρ é muito pequena, em média, o caminho do próton é retilíneo. Esta perda de energia nesta linha é conhecida como poder de freamento eletrônico da matriz M (equação 1) (a matriz da amostra corresponde à concentração dos elementos majoritários, que representam quase 100% massa da amostra)

$$S_M(E) = \rho^{-1} \frac{dE}{dx} \quad (1)$$

Considerando uma amostra homogênea, constituída de um número atômico Z , massa atômica A_Z e concentração C_Z , o número de vacâncias produzidas no elemento dx desta trajetória é denominada dN , e dada pela equação 2 (dN_K para o caso da vacância na camada K)

$$dN_K = \frac{N_p N_{av} C_Z \sigma_Z(E) dE}{A_Z S_M(E)} \quad (2)$$

onde N_p é o número de prótons, N_{av} é o número de Avogadro e $\sigma_Z(E)$ é a seção de choque de ionização da camada K para prótons com energia E percorrendo a trajetória x .

Para obter o número de raios X K em cada uma das linhas do espectro, usa-se a fluorescência $\omega_{K,Z}$ (probabilidade de produção de raios X) e a fração de intensidade $b_{K,Z}$ (probabilidade de produção de raios X K_α e K_β). A matriz da amostra é responsável pela perda de intensidade dos raios X, como pode ser observado pela geometria do experimento (Fig.4).

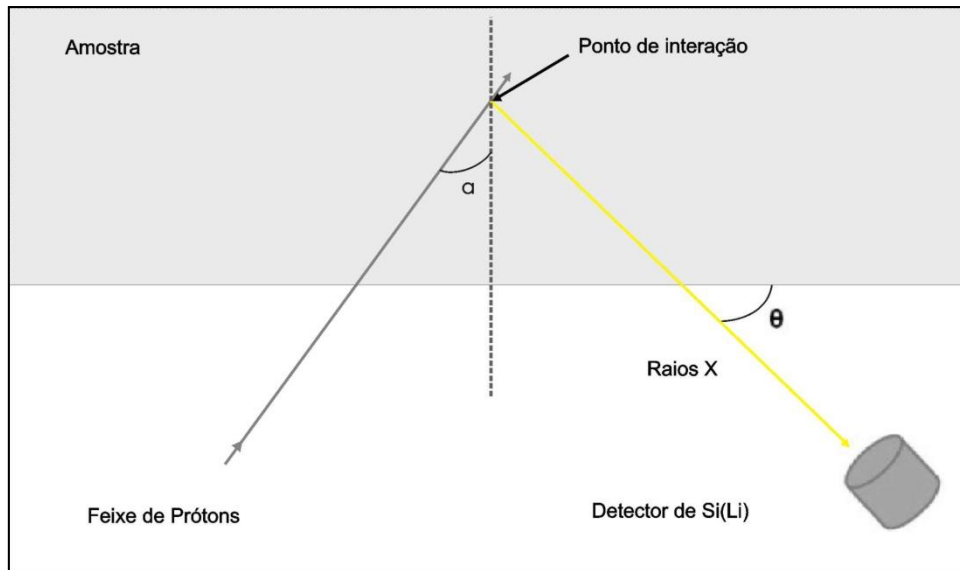


Figura 4: Geometria generalizada para análise de PIXE de uma amostra com espessura finita.

A intensidade total $Y(Z)$ ou produção de cada raio X característico (equação 3) é dada pela integração de todos segmentos da trajetória dos prótons, quando N_p prótons passam pela amostra

$$Y(Z) = \frac{N_{av}\omega_{K,Z}b_{K,Z}t_{K,Z}\varepsilon_Z^i(\Omega/4\pi)}{A_Z} N_p C_Z \int_{E_0}^{E_f} \frac{\sigma_Z(E)T_Z(E)}{S_M(E)} dE \quad (3)$$

onde

- $t_{K,Z}$: transmissão através de qualquer absorvedor interposto entre a amostra e o detector
- ε_Z^i : eficiência intrínseca do detector
- $\Omega/4\pi$: fração do ângulo sólido entre a fonte e o detector
- E_0 e E_f : energias de entrada e saída do próton
- $T_Z(E)$: fator de transmissão dentro da amostra

A integral da equação acima representa “efeitos de matriz” (a influência da concentração dos elementos mais abundantes na determinação da concentração dos demais constituintes da amostra).

Para o caso das linhas L e M, $Y(Z)$ torna-se mais complexa, devido ao número de subcamadas que devem ser consideradas (três e cinco, respectivamente).

3.1.5 Análise de Amostras Grossas

Amostras grossas são aquelas nas quais o feixe perde toda sua energia dentro da amostra, de modo que $E_f = 0$. Nestes casos, a matriz deve ser conhecida previamente e o termo da matriz da equação 3 deve ser considerado.

A equação 3 pode ser reescrita na forma da equação 4 através da definição de $Y_1(Z)$ como o número teórico de contagens de raios X por unidade de ângulo sólido do detector, por unidade de carga dos prótons e por concentração.

$$Y(Z) = Q f_Q \Omega \varepsilon_Z^i t_Z C_Z Y_1(Z) \quad (4)$$

onde:

Q = medida experimental da carga

f_Q = fator de conversão da carga absoluta

Combinando estes dois fatores (Q e f_Q) com o ângulo sólido Ω , define-se uma constante experimental que descreve o sistema H (fator de padronização), como observado na equação 5:

$$Y(Z) = H \varepsilon_Z^i t_Z C_Z Y_1(Z) \quad (5)$$

O fator de padronização H é obtido através de medidas de padrões e será mais detalhado na seção Padronização [18].

3.1.6 Padronização

Se há conhecimento rigoroso de todos os parâmetros experimentais, como geometria e ângulo sólido do detector, é possível converter a área dos picos de um espectro em concentrações sem o uso de padrões. No entanto, isso é um trabalho bastante difícil. Desta forma, não é o procedimento mais usado.

Geralmente são usados padrões, que são medidos e têm suas composições conhecidas. A padronização é realizada através da comparação dos espectros das amostras com o espectro padrão cuja matriz seja a mais semelhante possível. Desta forma, todos os fatores geométricos do experimento estão incluídos nos fatores de padronização H.

O primeiro passo do processo de padronização consiste na obtenção de espectros a partir de alvos padrões cujas concentrações sejam conhecidas (C_v). O espectro é analisado no GUPIXWIN, assumindo-se que o valor do H seja 1 (chamado de H_f). Com isso, chega-se à “concentração falsa” C_f . Sendo a relação entre estas quantidades dada pela equação 6:

$$\frac{C_v}{C_f} = \frac{H_f}{H_v} \quad (6)$$

Desta forma, é possível obter os valores do H (H_v) para cada elemento padrão. Neste H estão presentes todos os parâmetros experimentais e geométricos do sistema.

Assim, todos os demais espectros medidos, sem mudanças no arranjo experimental ou energia, são normalizados pelo H. Caso haja alguma mudança no sistema, deve ser realizada uma nova padronização [19].

Neste trabalho foi usado padrão de folhas de tomate (NIST 1573a) para realizar a padronização do detector Si (Li). Foram medidas seis amostras de

padrões e o resultado da média destas medidas pode ser observada na figura 5.

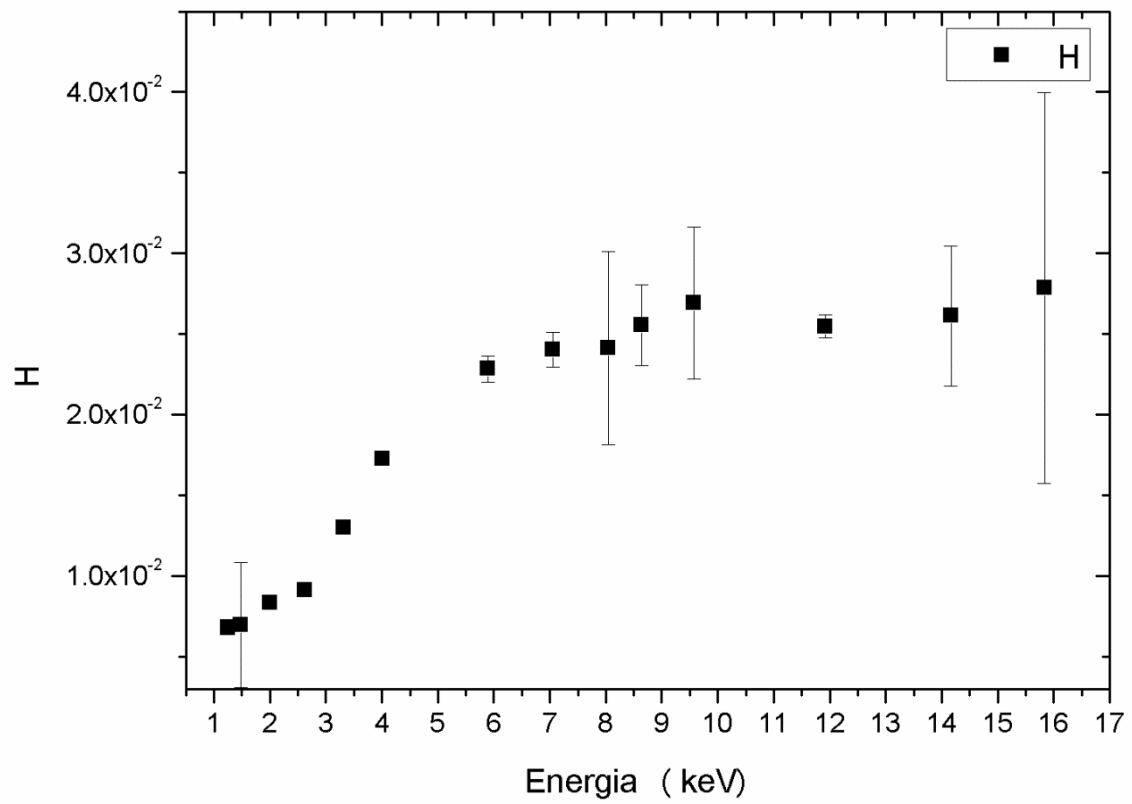


Figura 5: Padronização do detector Si (Li) utilizando padrão de folhas de tomate.

3.2 ESPECTROMETRIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS)

3.2.1 Histórico da Técnica

No início do século XX ainda havia muita especulação sobre a forma de um átomo. No final do século XIX, Thomson propôs seu modelo atômico, o famoso “pudim com passas”, no qual o átomo era constituído de uma massa positiva (pudim), e distribuído nesta massa, haveria cargas negativas (passas). Em 1911, Geiger e Marsden realizaram um experimento, planejado por Rutherford, para verificar este modelo. O experimento consistia em uma caixa metálica cilíndrica que continha uma fonte de partículas alfa, uma folha de ouro e uma folha de sulfato de zinco (ZnS) encobrendo a caixa. Ao incidir o feixe de partículas alfa sobre a folha de ouro, observaram que a maioria das partículas a atravessava, sofrendo apenas pequenos desvios da sua trajetória inicial. Porém, algumas poucas partículas sofriam espalhamento a ângulos maiores de 90 graus, o que era incompatível com o modelo de Thompson. Observando estes resultados, Rutherford propôs seu modelo, conhecido como “modelo planetário”, no qual o átomo tem um pequeno núcleo positivo e massivo que repelia as poucas partículas que retroespalhavam e cargas negativas e leves que orbitavam ao redor deste núcleo, o que permitia que a maior parte das partículas atravessassem a folha [22].

Entre os anos 60 e 70, um grande número de aceleradores com energia entre 1 e 3 MeV, antes usados para física nuclear, entraram em desuso. Além disso, nesta mesma época, iniciou-se o desenvolvimento de detectores de estado sólido e o sistema de eletrônica evoluiu. Estes fatos contribuíram para o desenvolvimento da técnica [23].

3.2.2 A Técnica

Um feixe monoenergético e colimado de partículas α (^4He) incide sobre a amostra. Se a amostra é fina, como no caso do experimento de Geiger e Marsden, quase todas as partículas incidentes atravessam a amostra,

perdendo pouca energia e alterando levemente sua trajetória. Algumas poucas partículas incidentes são espalhadas pelos núcleos dos átomos presentes na amostra, alterando assim, sua direção e energia. Se a amostra é grossa, apenas as partículas espalhadas em um ângulo maior que 90 graus com relação à direção incidente, podem ser detectadas. A este fenômeno, é dado o nome de *Backscattering* (ou *Rutherford Backscattering*).

Para utilização desta técnica, é necessário partículas carregadas sendo aceleradas a vários megaeletron volts por um acelerador de partículas. O feixe de partículas entra na câmara de espalhamento, que deve estar em vácuo (da ordem de 10^{-6} Torr) e interage com a amostra a ser analisada. Usando um detector de estado sólido, as partículas retroespalhadas são detectadas, gerando um sinal elétrico. Este sinal é amplificado e processado, e após estes sinais são digitalizados na forma de um espectro [23]. Historicamente, o feixe de partículas utilizado é ^4He , com a energia em torno de 1 a 2 MeV. Isto porque aceleradores pequenos produzem feixes nessa faixa de energia. Além disso, os dados de perda de energia de ^4He em diversos materiais são melhor conhecidos do que para outros íons. As seções de choque para este feixe incidindo em todos elementos mais massivos que Be correspondem aproximadamente à seção de choque de Rutherford para esta região de energia.

As principais vantagens do RBS utilizando partículas α , são: é rápido e fácil, normalmente é não destrutiva e pode ser usada para perfil em profundidade. Porém, não é uma boa técnica para análise de elementos traços e tem pouca sensibilidade para elementos leves em matrizes pesadas.

Atualmente, este experimento é largamente utilizado em diversas áreas de pesquisa, tais como determinação precisa de estequiometria, distribuição de impurezas em filmes [24], e evoluiu para técnicas com maior capacidade de resolução em energia e ângulo, como, por exemplo, MEIS (*Medium Energy Ion Scattering*).

3.2.3 Princípios Físicos Básicos

A espectrometria de retroespalhamento é baseada em apenas quatro conceitos físicos:

- a) *Fator cinemático (K)*: É baseado na energia transferida do íon incidente para o núcleo de um átomo em uma colisão elástica (conservando a energia e o momentum linear). O fator cinemático possibilita a resolução em massa, e é definido pela equação 7 e os parâmetros envolvidos no retroespalhamento podem ser observado na Figura 6.

$$K \equiv \frac{E_1}{E_0} \quad (7)$$

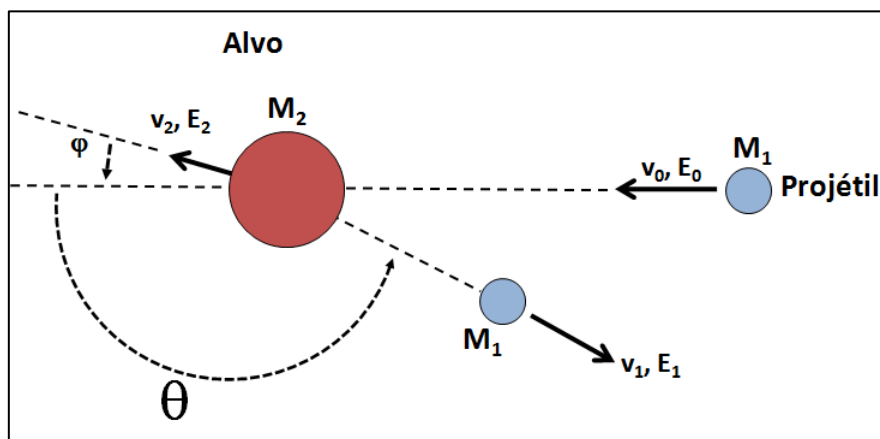


Figura 6: Retroespalhamento do projétil pelo alvo.

O fator cinemático é dependente da massa do íon incidente (M_1), da massa do átomo do alvo (M_2) e do ângulo de retroespalhamento com relação à trajetória inicial (θ) (equação 8)

$$K = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2 \quad (8)$$

b) *Seção de choque diferencial de espalhamento* $d\sigma/d\Omega$: é baseada na probabilidade de detectar a colisão (equação 9).

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)} \right]^2 \quad (9)$$

Esta probabilidade é:

- i) Proporcional ao quadrado do número atômico da partícula incidente (Z_1^2).
- ii) Proporcional ao quadrado do número atômico do átomo do alvo (Z_2^2). Os elementos pesados espalharão o íon incidente com maior probabilidade que os elementos leves.
- iii) Inversamente proporcional ao quadrado da energia do feixe. A quantidade de partículas espalhadas aumenta rapidamente com a diminuição da energia incidente.

A seção de choque diferencial de espalhamento possibilita a análise quantitativa da composição atômica.

- c) *Stopping cross section*: corresponde à perda de energia média do íon se movendo em um meio denso e possibilita a percepção de profundidade.
- d) *Straggling*: Uma partícula ao se mover em um meio perde energia via encontros individuais, de forma que um feixe de partículas que incide com determinada energia, após um intervalo Δx não necessariamente terá a mesma energia. Essa perda de energia é estatística, e esse conceito corresponde ao alargamento da distribuição de energias que o feixe incidente sofre até chegar ao átomo espalhador. Este conceito possibilita a limitação na resolução da massa e a limitação na resolução de profundidade.

Usando estes conceitos, é possível determinar os elementos presentes em uma amostra, assim como sua concentração. Para este cálculo (equação

10), é necessário conhecer o número de partículas que incidem na amostra (Q), a seção de choque de espalhamento (σ), número de átomos por unidade de área ($N\tau$), e fatores geométricos como ângulo sólido do detector (Ω) e ângulo de incidência do feixe (θ_1),

$$B = \frac{Q\Omega\sigma N\tau}{\cos \theta_1} \quad (10)$$

Na equação 10, B é o número total de contagens em um determinado canal do espectro. Através disso, pode-se determinar o número de átomos por unidade de área de uma amostra [23].

4

INSTRUMENTAÇÃO

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Implantação Iônica (LII) do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), utilizando um acelerador do tipo Tandem, com tensão terminal de 3 MV. O feixe é produzido por uma fonte de íons (Fig.7 a.), na qual são produzidos íons H^- , que são selecionados por um sistema de eletroímãs (seletor de massas) (Fig.7 b). Após a seleção dos íons, estes são direcionados ao acelerador (Fig.7 c), cujo terminal está a 1 MV. Estes íons são acelerados até o terminal (Fig.7 d), onde perdem todos os seus elétrons em um *stripper* gasoso de N_2 , tornando-os positivos (H^+). A partir deste ponto, os íons são repelidos pelo terminal positivo e direcionados para a câmara de reações (Fig. 8 a). A energia final alcançada pelos íons é de 2 MeV.

A câmara de reações é mantida em vácuo de 10^{-6} milibar, por meio de uma bomba turbo-molecular. Dentro da câmara há um filamento de tungstênio (canhão de elétrons) próximo ao suporte dos alvos operando a 4,5 V, além de 2 detectores de raios X (Si(Li) – Silício dopado com Lítio; e HPGe – Germânio hiperpuro). Apenas o detector Si(Li) foi utilizado neste trabalho (Fig.8 b).

O canhão de elétrons, que consiste em uma lâmpada sem o bulbo, tem como finalidade diminuir o *background* das amostras isolantes. O filamento de tungstênio bombardeia a amostra com elétrons, descarregando a amostra e evitando a diferença de potencial entre a amostra e o porta amostras [21].

Conectada à câmara de reações, está a pré-câmara, que tem a função de carregar as amostras, sem quebrar o vácuo da câmara principal (Fig.8 c e d).

Para visualização e posicionamento das amostras dentro da câmara de reações, é utilizada uma câmara do tipo *webcam*.

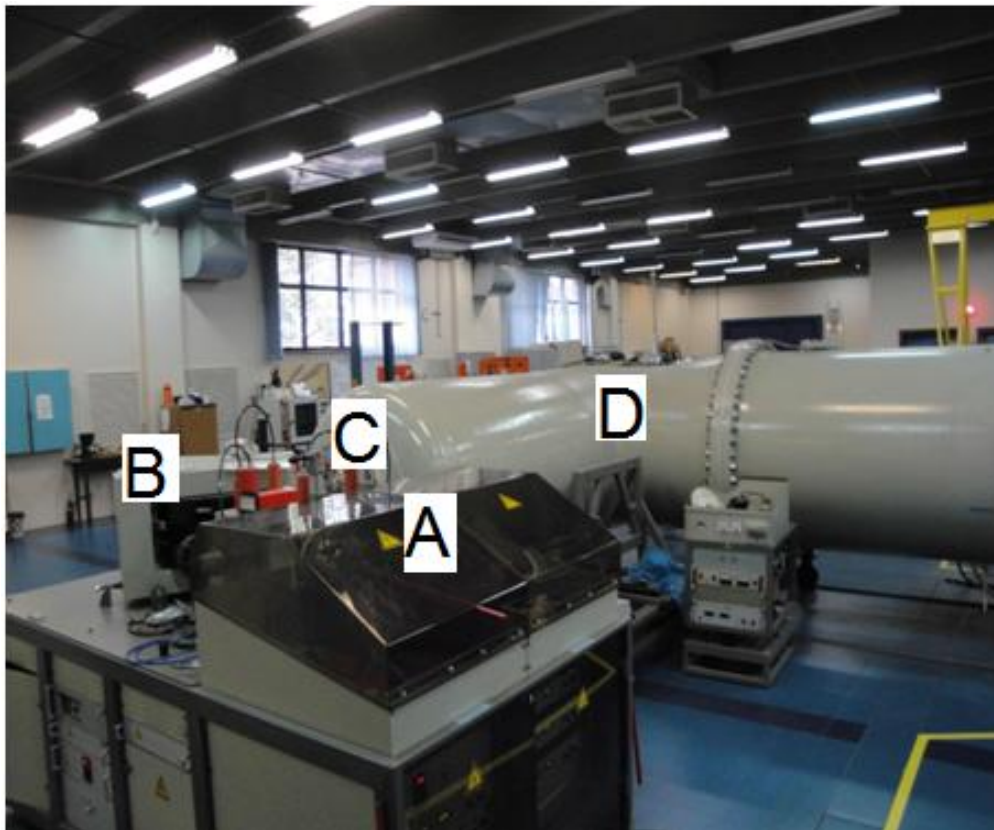


Figura 7: Imagem da fonte de íons, eletroimã seletor de massa e acelerador.

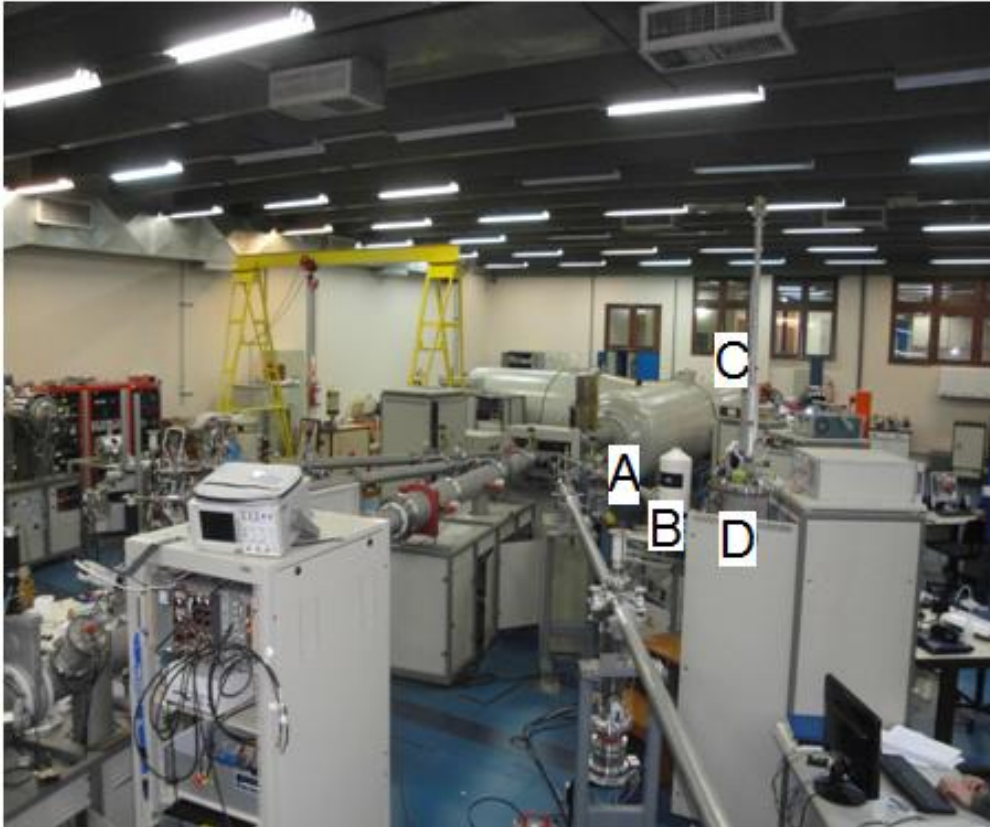


Figura 8: Acelerador Tandetron e linhas de pesquisa.

4.1 DETECTORES – CARACTERÍSTICAS GERAIS

Todos os tipos de detectores são baseados no mesmo princípio fundamental: a transferência de parte ou toda energia da radiação para o detector onde esta energia é convertida em um sinal que pode ser decodificado [25].

Sensibilidade do detector

Sensibilidade é a capacidade de produzir um sinal para um dado tipo de radiação e energia. Esta sensibilidade depende dos seguintes fatores:

- Seção transversal e número atômico do material do detector: determinam a probabilidade que a radiação incidente deposite parte ou toda sua energia no detector. O número atômico

requerido e a seção transversal do detector dependem do tipo de radiação, íon e energia que serão usados.

- Ruído do detector: está presente como uma corrente ou voltagem flutuante na saída do detector e ocorre independente da presença da radiação. Para um sinal ser considerado, este deve ter intensidade maior que a média do ruído.
- Material que cobre a janela de entrada do detector: responsável pela absorção de radiação. Desta maneira, apenas radiação com energia suficiente para penetrar esta camada pode ser detectada. A espessura deste material define o limite inferior de energia que será detectada.

Resposta do detector

A resposta do detector é a relação entre a energia da radiação e o total de carga do sinal de saída do detector. É dependente da partícula e da energia e, idealmente, deveria ser linear.

Em geral, o sinal de saída de detectores elétricos é na forma de pulso de corrente. A quantidade de radiação depositada no detector é então refletida na carga elétrica contida neste sinal (a integral do pulso em função do tempo). Se a forma do pulso não muda de um evento para outro, então, esta integral é diretamente proporcional à amplitude ou altura do pulso do sinal.

Resolução em Energia

A resolução em energia é o fator mais importante para a medida da radiação incidente. É a capacidade do detector de distinguir duas energias próximas.

A resolução é dada em termos da largura à meia altura (*full width at half maximum - FWHM*) do pico.

Função Resposta

Idealmente, os picos de um espectro são Gaussianas e a função resposta tem um comportamento linear. Devido a retroespalhamentos do íon incidente e a emissão de *bremstrahlung*, o pico é uma Gaussiana com uma cauda de mais baixa energia, determinada pela quantidade de perda de energia pelos fatores citados.

A função resposta de um detector em uma dada energia é determinada pelas diferentes interações que a radiação pode sofrer no detector, pelas características intrínsecas e pela geometria do sistema de detecção. Desta maneira, a função resposta pode ser melhorada mudando um destes fatores. Por exemplo, um material de mais baixo número atômico pode minimizar o retroespalhamento e o *bremstrahlung*.

Eficiência do Detector

Dependente da forma geométrica do detector, a eficiência é definida como fração entre os eventos registrados no detector e os eventos emitidos por uma fonte. Além disso, é dependente do tipo de radiação, energia e material do detector.

A eficiência do detector pode variar com o tempo e isto se dá principalmente pela variação da coleção de cargas e mudanças na espessura da camada morta, de forma que é necessário a re-calibração de detector. Num gráfico de eficiência do detector pela energia, a região correspondente a 100% da eficiência é referente à coleção total de carga gerada pela radiação incidente.

Na Figura 9 temos um gráfico de simulação realizada pelo programa GUPIXWIN da eficiência do detector de Germânio Hiperpuro (HPGe) em função da energia. A queda em torno da energia 10 keV corresponde ao *edge* de absorção da camada morta do Ge [26].

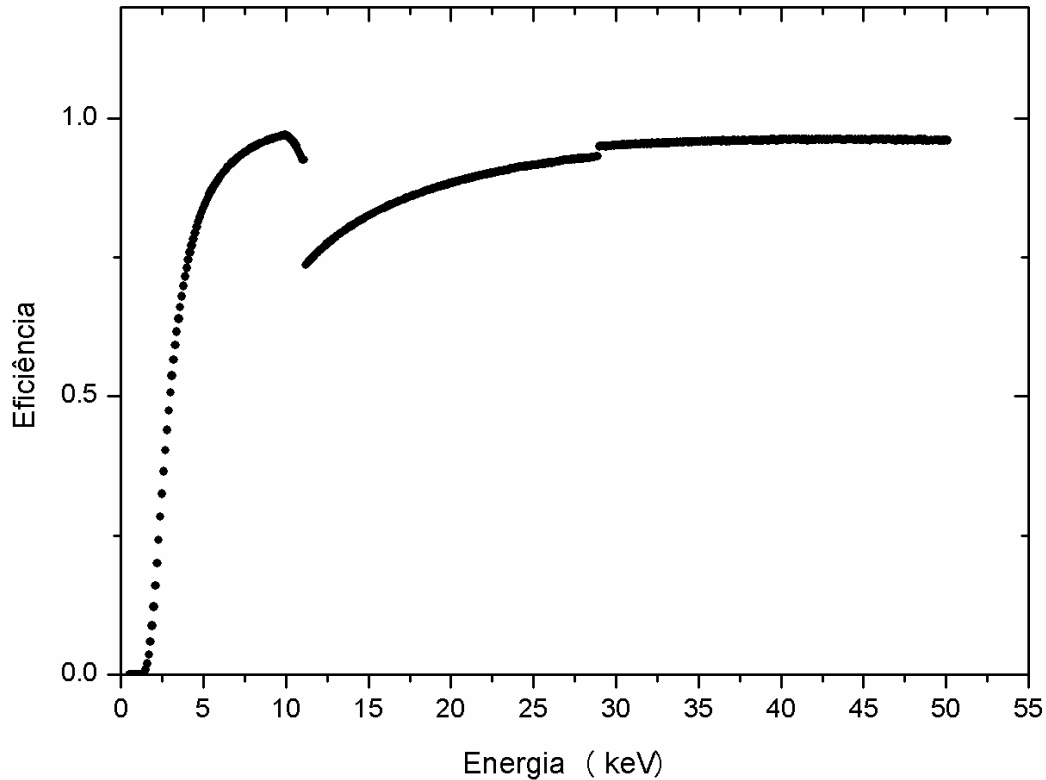


Figura 9: Simulação de eficiência do detector de Germânio Hiperpuro (HPGe).

Tempo morto e Empilhamento (*Pile-up*)

Tempo morto é o tempo requerido para o detector processar um evento (é usualmente a duração do pulso de sinal). Neste caso, durante o processamento do pulso pode ocorrer a perda de outros pulsos subsequentes. Também pode ocorrer a geração de *pile-up* (empilhamento) com o primeiro evento, ocasionando distorção do sinal e perda da informação para ambos os eventos.

O *pile-up* ocorre quando há um número suficientemente alto de contagens/s, o tempo de resposta do detector não é suficiente e pares de eventos acabam sendo contados como um único evento, resultando em um pico à direita do pico de raio X característico (no valor de energia que é a soma dos eventos).

Para evitar o efeito de *pile-up*, pode-se usar um verificador eletrônico que discerne e rejeita muitos eventos contínuos. Isto é refletido no tempo morto [18].

4.2 DETECTOR Si (Li)

Si (Li) são detectores de silício dopado com lítio e são apropriados para detecção de partículas beta e raios X de baixas energias. Para manter as características da dopagem de lítio, o detector Si (Li) deve ser mantido a baixas temperaturas [25]. Este detector é utilizado para a faixa de energias entre 1 e 17 keV, e o processo de interação dos raios X emitidos pela amostra e o cristal do detector se dá pelo efeito fotoelétrico. Se o campo elétrico no detector é suficientemente alto, a coleção de carga é completa e a forma do pico pode ser representada por uma Gaussiana.

O detector Si (Li) utilizado neste trabalho é da marca e2V (modelo Sirius 80), cujo cristal de Si tem espessura de $4,2 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$, e com janela de berílio com espessura de $12 \text{ }\mu\text{m}$, juntamente com um filtro de *mylar* com espessura de $364,9 \text{ }\mu\text{m}$. Este detector tem a resolução em energia de 150 eV em 5,9 keV.

A eficiência intrínseca do detector chega a aproximadamente 100% entre as energias 5 keV e 11 keV, como pode ser observado pela simulação realizada pelo programa GUPIXWIN e representada pela Figura 10. Este é o intervalo de energias no qual todos os fotoelétrons são absorvidos pelo detector. A eficiência é dependente da forma geométrica do detector, desta forma, a geometria planar maximiza a área superficial, que aumenta a

absorção. Além disso, é criticamente dependente do material e espessura da janela na frente do detector [26].

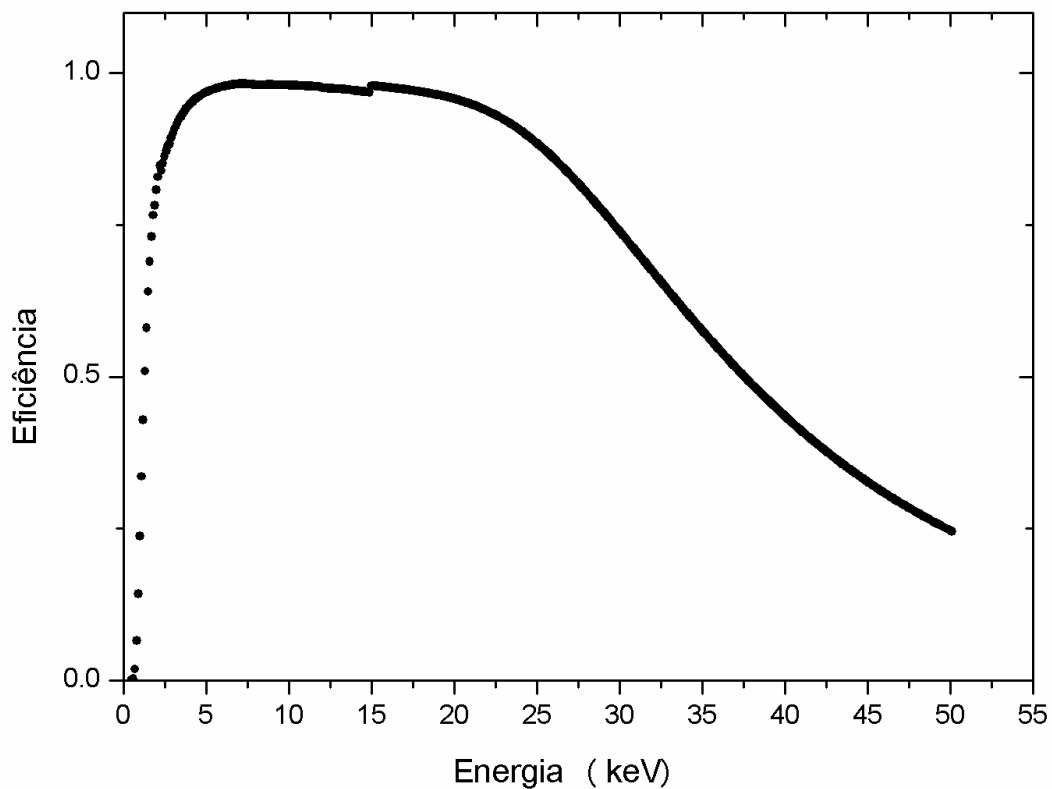


Figura 10: Simulação da eficiência do detector de silício dopado com lítio - Sirius 80

4.2.1 Calibração

Cada pulso que o detector recebe e aloca em um canal é proporcional à energia do raio X incidente. A energia é linearmente relacionada com o canal. A calibração em energia nos permite observar se há algum problema no sistema (caso não haja linearidade entre a energia e o canal), e por esta razão, é realizada uma nova calibração para cada dia de medidas.

Para realizar a calibração, utilizamos um padrão e, por simplicidade, ajustamos Gaussianas aos picos para determinar o centro do pico (centróide - x_c) e o desvio padrão (σ). A Figura 11 mostra o ajuste em dois picos e os seus respectivos x_c e σ .

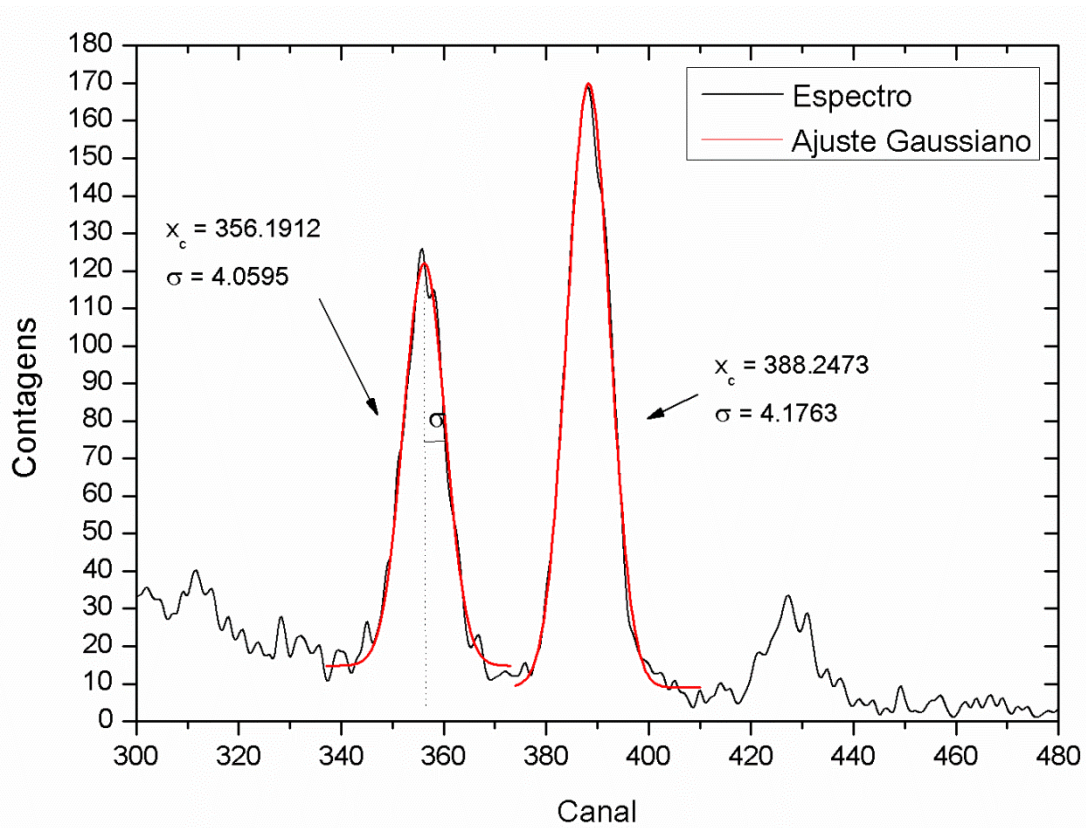


Figura 11: Ajuste Gaussiano em picos de um padrão de folhas de maçã e seus respectivos x_c e σ .

A Figura 12 apresenta a calibração em energia para um padrão de folhas de maçã. Através da calibração em energia *versus* canal (equação 11) é possível obter os parâmetros A_1 , A_2 e A_3 . O termo A_3 em geral é zero, pois o comportamento do sistema eletrônico é linear.

$$C = A_1 + A_2 * E + A_3 * E^2 \quad (11)$$

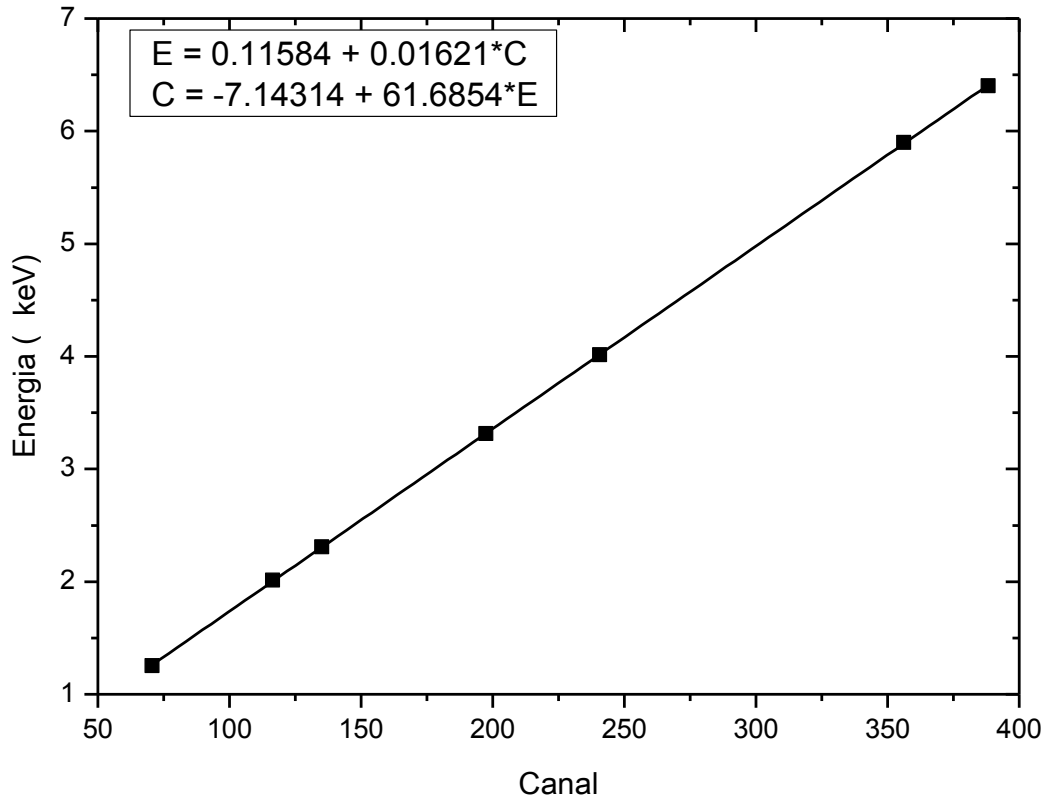


Figura 12: Calibração em energia para um padrão de folhas de maçã.

Além da relação energia e canal, há a relação energia e desvio padrão da Gaussiana (σ) (equação 12), que nos fornece os parâmetros A_4 e A_5 (referentes à largura e altura do pico), conforme é observado na Figura 13:

$$\sigma = (A_4 + A_5 * E)^{1/2} \quad (12)$$

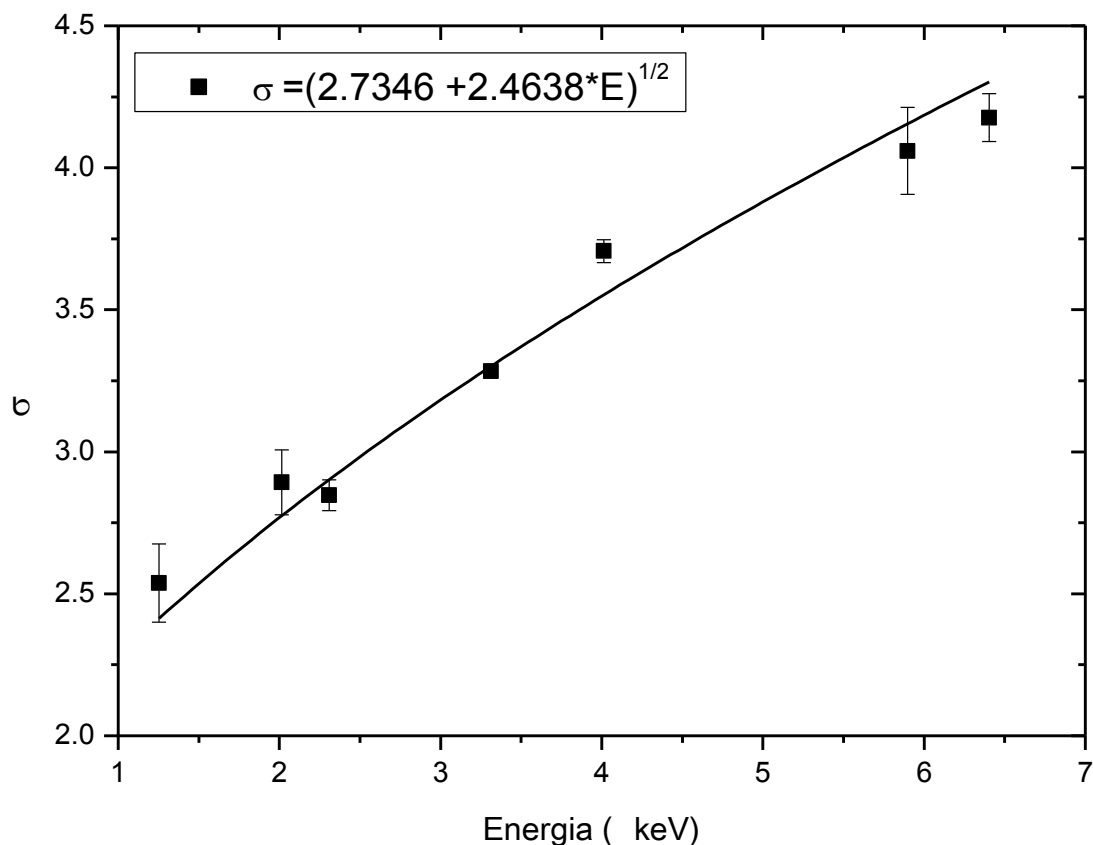


Figura 13: Calibração de largura obtida através de um padrão de folhas de maçã.

Os parâmetros A_1 , A_2 , A_4 e A_5 , são parâmetros fundamentais para a determinação das concentrações elementares.

4.3 GUPIXWIN

GUPIXWIN é um programa em C++ desenvolvido na Universidade de Guelph para realizar o ajuste simultâneo dos picos de um espectro PIXE pelo método de mínimos quadrados não-linear. Este programa é baseado no programa GUPIX, que tem sido usado para este propósito desde os anos 90 [27].

Para determinar a intensidade dos picos de raios X característicos do espectro com a subsequente conversão destes picos em concentração elementar, é utilizado o método de mínimos quadrados não-linear juntamente

com a padronização do sistema e uma base de dados das energias das linhas K, L e M e intensidades relativas, probabilidade de fluorescência e Coster-Kronig, efeitos do detector (resposta ou *lineshape*), efeitos de absorção, efeitos de matriz e calibração.

Para inserir todos estes parâmetros, é necessário que o usuário crie um arquivo de texto ascii - o “arquivo parâmetro” (arquivo.PAR), que contém os parâmetros salvos que poderão ser utilizados nas amostras semelhantes (com mesma matriz, calibração). Para usar com outros espectros, basta abrir este arquivo.PAR e mudar o número total de íons que atingem a amostra. Parâmetros importantes utilizados no GUPIXWIN são apresentados no Anexo 1.

5

METODOLOGIA

5.1 AMOSTRAS E PREPARAÇÃO

As amostras deste trabalho estão divididas em três grandes grupos:

a) Pó de café – diferentes marcas:

Oito diferentes marcas de pó de café brasileiro foram adquiridas no mercado local. Para cada marca, foram comprados três pacotes, e para cada um foram feitas 6 pastilhas, num total de 18 amostras por marca. Cada amostra foi preparada com 1,5 g e prensada por uma prensa hidráulica no formato de uma pastilha de 25mm de diâmetro. O total de amostras desta etapa foi de 144.

b) Processo de preparação da bebida

Melitta foi a marca selecionada para a preparação da bebida. Após determinada a marca, a bebida foi preparada usando uma cafeteira comum e água mineral (para todas as amostras a marca da água mineral utilizada foi Fonte Ijuí). Conforme indicação do fabricante de café, para 1 L de água, a quantidade de café utilizado deve ser 80 g. Nesta parte do trabalho, três tipos de amostras foram coletadas: café em pó (o café direto do pacote), a borra do café (café pelo qual a água passou e ficou no filtro) e o café líquido (a bebida).

Para o café em pó, o procedimento foi o mesmo que para as amostras do grupo “a”.

O café líquido e a borra de café foram colocados em béqueres e secos em uma estufa à temperatura de 130°C, por tempo variável, conforme metodologia já estabelecida para o vinho [28]. Após secos, foram retirados dos béqueres e homogeneizados. Cada amostra foi pastilhada com 1,5 g do material. Para cada preparação da bebida foi feita uma amostra de cada etapa (pó, borra e líquido).

A preparação da bebida foi realizada com diferentes temperaturas da água: 20°C (temperatura ambiente), 35°C, 45°C, 60°C, 70°C, 80°C e 90°C (temperatura da cafeteira). Para temperatura de 90°C foram preparados 24 cafés, e para as demais temperaturas foram preparados 10 cafés para cada temperatura.

Foram preparadas 84 amostras de líquido, 84 de pó e 84 de borra, sendo 10 amostras de cada grupo para cada temperatura entre 20°C e 80°C, e 24 amostras por grupo para a temperatura de 90°C. O total de amostras nesta etapa do trabalho foi de 252.

c) Filtros

Três grupos de filtros foram medidos: filtro (antes de ser usado), filtro passando apenas água (denominado filtro-água) e filtro após a preparação do café (denominado filtro-café). Para cada grupo, foram preparadas 20 amostras. No caso do filtro-água e filtro-café, após a preparação foram secos na estufa por cerca de 20 minutos, a temperatura de 75°C. Sessenta amostras foram preparadas no total desta etapa.

5.2 MEDIDAS E ANÁLISES

a) Análises de RBS

As medidas de RBS foram realizadas utilizando um feixe de partículas α (^4He), com energia de 1,2 MeV.

O ajuste dos espectros de RBS foi realizado utilizando o programa SIMNRA.

b) Análises de PIXE

As medidas de PIXE foram realizadas utilizando corrente variando entre 2 e 5 nA, por 400 segundos.

A análise quantitativa das amostras medidas com PIXE foi realizada utilizando o programa GUPIXWIN. O padrão utilizado para estas análises foi o padrão de folhas de maçã (NIST 1515).

c) Análise estatística

Após as medidas e análises, os dados passaram por testes estatísticos, utilizando o grau de significância de 0,05. Os testes utilizados para análise do primeiro grupo de amostras foram ANOVA e Tukey. O teste ANOVA é utilizado para verificar a diferença de variância. Se há diferença entre as médias, isso será expresso nas variâncias. O teste Tukey serve para identificar quais as médias que diferem entre si, após o uso do teste ANOVA [29].

6

RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 RESULTADOS DE RBS

Para cada grupo de amostras foram realizadas medidas de RBS, a fim de determinar a composição da matriz das amostras. Os dados podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1: Composição da matriz das amostras, em porcentagem da massa orgânica.

	Café	Borra	Líquido	Filtro
Carbono	84,0	82,1	71,3	81,6
Nitrogênio	4,5	8,5	5,7	17,3
Oxigênio	11,5	9,4	23,0	1,1

A Figura 14 mostra o ajuste da amostra do líquido com o programa SIMNRA.

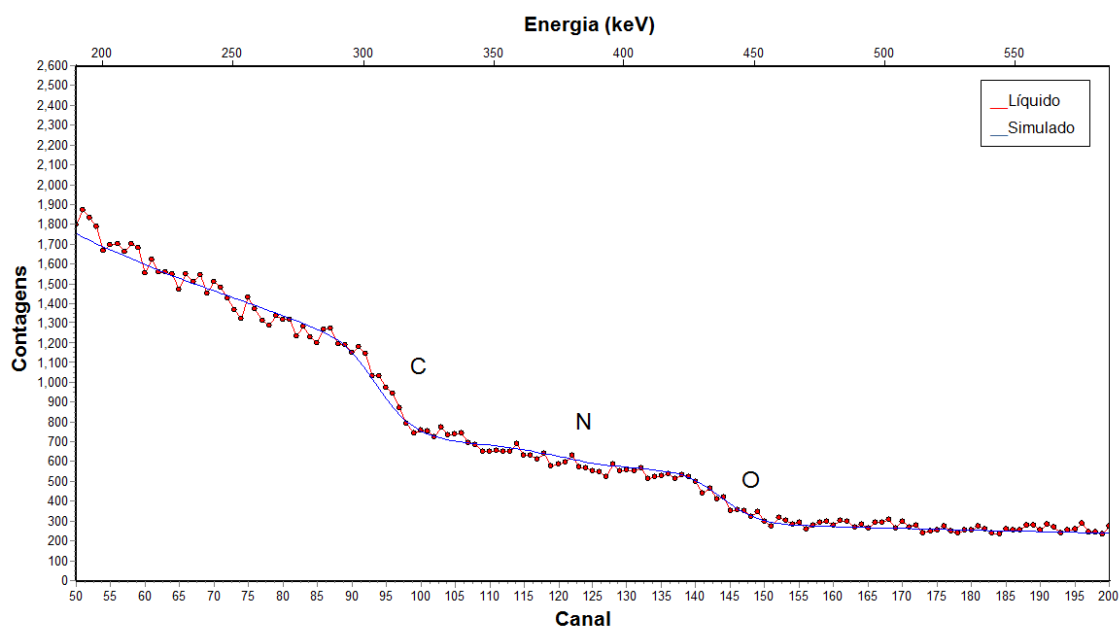


Figura 14: Ajuste no SIMNRA para uma amostra de café líquido.

6.2 RESULTADOS DE PIXE

I. Pó de café – diferentes marcas

Oito marcas foram medidas e analisadas. As marcas foram nomeadas como ME (Melitta), CO (3 Corações), CA (Caboclo), CR (Carrefour), DP (Do Ponto), NB (No Bule), PA (Pacheco) e PI (Pilão).

Os elementos determinados para todas as marcas foram Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn e Rb. Entre estes elementos, apenas as concentrações de Al, Si e Ti se mostraram estatisticamente iguais para todas as marcas. As diferenças estatísticas entre as concentrações dos demais elementos podem ser observadas na Tabela 2, no qual letras iguais representam igualdades significativas.

Tabela 2: Média e respectivo desvio padrão das concentrações elementares para as amostras das 8 marcas estudadas. Letras iguais representam igualdade significativa (p>0.05)

	ME	CO	CA	CR	DP	NB	PA	PI
Mg	1742 ± 128 _a	2241 ± 279 _{bcd}	2024 ± 294 _{ad}	2185 ± 173 _{bcd}	2038 ± 295 _{ad}	2010 ± 162 _{ac}	2373 ± 489 _b	2175 ± 358 _{bcd}
Al	108 ± 48 _a	102 ± 32 _a	81 ± 21 _a	91 ± 15 _a	99 ± 35 _a	111 ± 53 _a	86 ± 18 _a	71 ± 10 _a
Si	96 ± 60 _a	92 ± 20 _a	92 ± 45 _a	103 ± 33 _a	77 ± 21 _a	85 ± 37 _a	85 ± 25 _a	87 ± 44 _a
P	1394 ± 103 _a	1788 ± 248 _{bd}	1826 ± 259 _{bd}	1721 ± 190 _{ad}	1660 ± 236 _{ad}	1853 ± 89 _{bd}	2258 ± 640 _c	1826 ± 278 _{bd}
S	1088 ± 106 _a	1361 ± 155 _{bd}	1324 ± 140 _{bc}	1295 ± 143 _{bc}	1282 ± 166 _b	1365 ± 52 _{bcd}	1531 ± 324 _{de}	1374 ± 194 _{ace}
Cl	279 ± 57 _a	408 ± 43 _{bd}	384 ± 42 _{bd}	404 ± 76 _{bd}	351 ± 72 _{ab}	519 ± 70 _c	433 ± 146 _d	371 ± 63 _{bd}
K	17908 ± 1541 _a	24024 ± 3171 _{bc}	22063 ± 2682 _b	22686 ± 2050 _b	21880 ± 3028 _b	22598 ± 866 _b	27181 ± 6129 _c	23419 ± 3628 _b
Ca	1080 ± 197 _a	1526 ± 280 _{bc}	1508 ± 257 _{bc}	1412 ± 219 _b	1342 ± 279 _{ab}	1590 ± 233 _{bc}	1814 ± 583 _c	1470 ± 303 _b
Ti	9,3 ± 5,8 _a	8,5 ± 3,5 _a	7,2 ± 3,6 _a	8,6 ± 3,1 _a	8,3 ± 2,9 _a	6,5 ± 3,5 _a	7,6 ± 3,6 _a	6,2 ± 1,9 _a
Mn	26,0 ± 4,5 _{ab}	33 ± 6 _{bc}	31 ± 11 _{bc}	37,0 ± 2,9 _c	33 ± 7 _{bc}	21,0 ± 2,1 _a	33,0 ± 7,7 _{bc}	36,0 ± 8,9 _{bc}
Fe	59 ± 23 _a	91 ± 43 _b	61 ± 27 _a	73 ± 10 _{ab}	71 ± 26 _{ab}	78 ± 25 _{ab}	66 ± 25 _{ab}	67 ± 23 _{ab}
Cu	13,0 ± 2,9 _a	20,0 ± 4,8 _b	19,0 ± 4,4 _b	18,0 ± 2,8 _{ab}	17,0 ± 2,9 _{ab}	18 ± 2 _b	20,0 ± 6,2 _b	19,0 ± 4,4 _b
Zn	7,1 ± 2,6 _a	9,3 ± 2,8 _{ab}	8,7 ± 2,0 _{ab}	8,8 ± 2,6 _{ab}	8,5 ± 2,1 _{ab}	10,0 ± 4,8 _{ab}	11,0 ± 5,4 _b	9,7 ± 2,7 _{ab}
Rb	26,0 ± 6,8 _a	37 ± 12 _{ab}	58 ± 13 _{bd}	47 ± 15 _{ab}	42 ± 10 _{ab}	79 ± 47 _{cd}	83 ± 23 _c	48,0 ± 8,1 _{ab}

A Figura 15 representa um espectro PIXE com oito marcas de café analisadas. Para cada marca, é representada a média das 18 amostras.

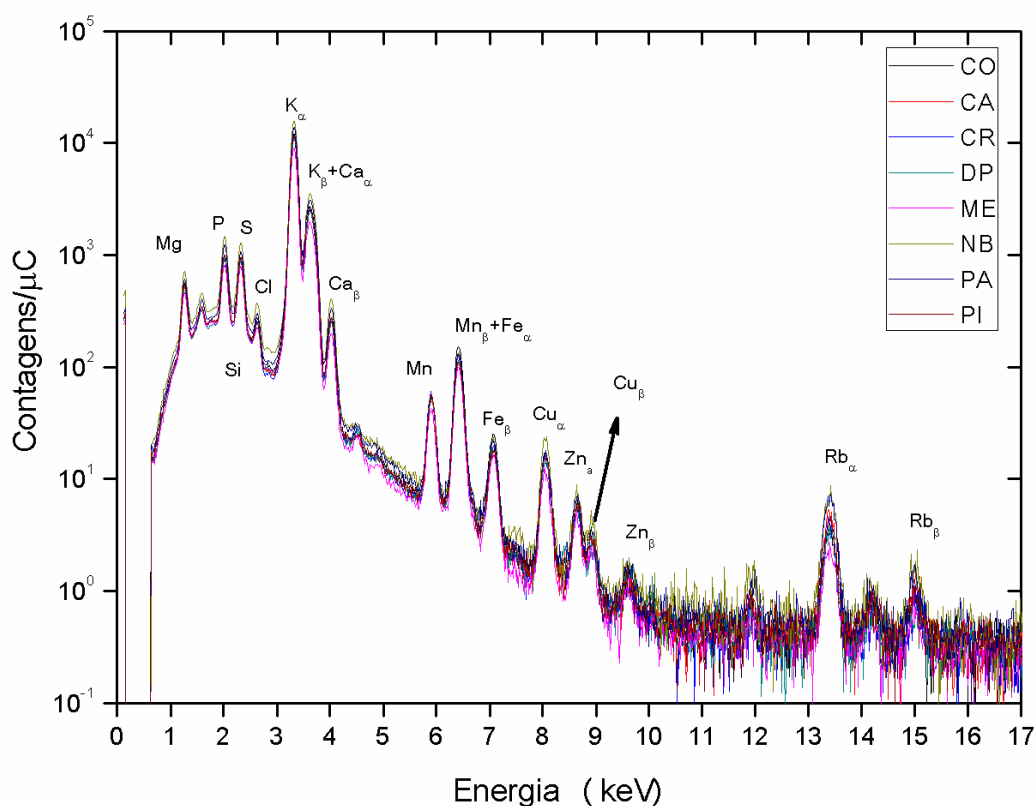


Figura 15: Espectros PIXE das oito marcas analisadas. Cada espectro representa a média das 18 amostras analisadas de cada marca.

Sendo as oito marcas de produção brasileira, fizemos uma média para todos os elementos, representando a concentração elementar média do café brasileiro. Este resultado pode ser observado no histograma da Figura 16, e na Tabela 3.

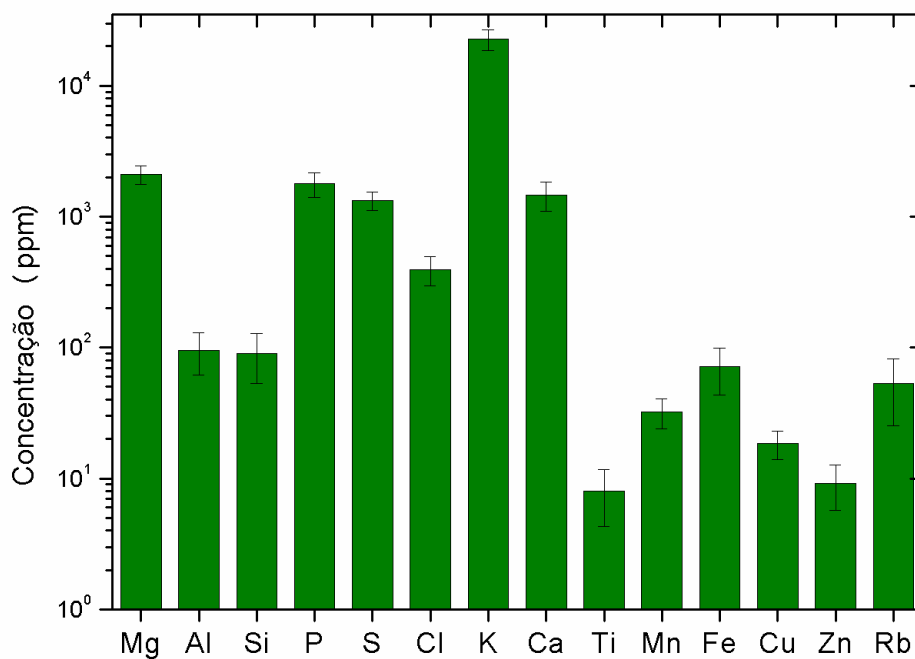


Figura 16: Concentração média dos elementos estudados para as oito marcas de café.

Tabela 3: Média da concentração elementar (em µg/g) representativa do café brasileiro e respectivo desvio padrão

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO	DESVIO PADRÃO
Mg	2103	343
Al	96	34
Si	90	37
P	1788	378
S	1326	211
Cl	394	100
K	22725	4068
Ca	1463	369
Ti	7,9	3,6
Mn	32,2	8,2
Fe	71	28
Cu	18,4	4,5
Zn	9,2	3,4
Rb	53	28

Nossos resultados se mostram compatíveis com os resultados já apresentados na literatura.

Veja-Carrillo e colaboradores investigaram amostras de café moído e solúvel comercializadas nos EUA e no México utilizando INAA e obtiveram resultados compatíveis com os deste trabalho para Ca, K e Rb. Alumínio, Mg, Mn, Fe e Zn apresentaram concentrações maiores neste trabalho. A concentração encontrada por Veja-Carrillo para o Mg foi de 393,7 ppm, muito menor que a encontrada neste trabalho (2102,7 ppm) e a concentração do ferro variou de 32 a 40,8 ppm. Veja-Carrillo também investigou o café solúvel, o qual apresenta concentração elementar em geral maior que para o café moído [30].

As concentrações de Ca, Mg, P, Fe e Zn deste trabalho são compatíveis com os valores da Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO – segunda edição). Potássio apresenta maior concentração para este trabalho (22725 mg/kg), comparado com a concentração apresentada pela TACO (16090 mg/kg) [31].

Tagliaferro, utilizando INAA, realizou a análise de três marcas em comum com este trabalho (Pilão, Do Ponto e Melitta). Os elementos investigados em comum foram Ca, K, Fe, Zn e Rb. Para a marca Pilão, todos os elementos apresentaram concentrações semelhantes a este trabalho. No caso da “Do Ponto”, apenas Fe apresentou uma concentração maior (99,5 ppm) comparada com os resultados deste trabalho. Melitta apresentou semelhança apenas para Fe e Zn. Os demais elementos apresentaram concentrações superiores às deste trabalho (Ca = 1322 ppm, K = 21617 ppm, Rb = 36,8 ppm) [14].

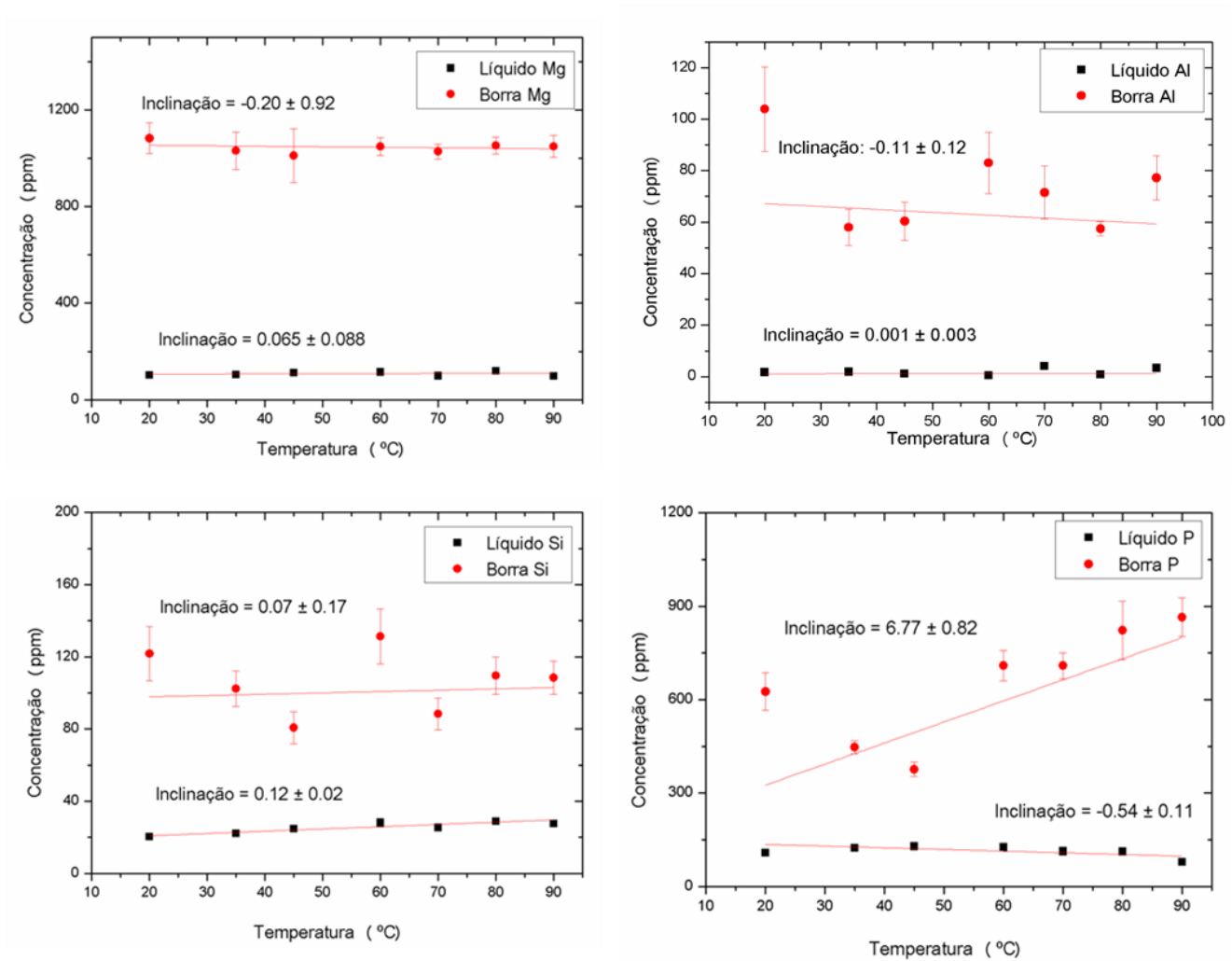
II. Processo de preparação da bebida

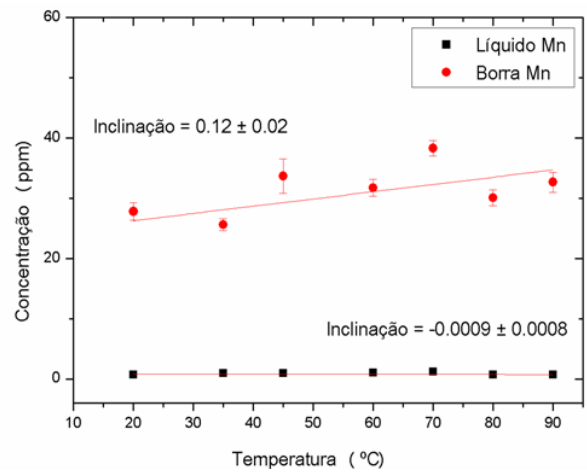
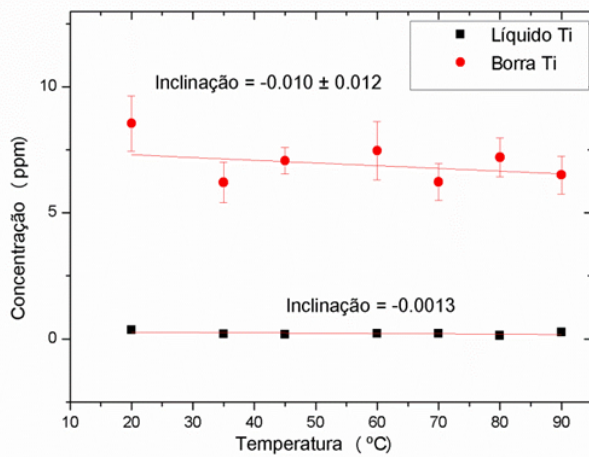
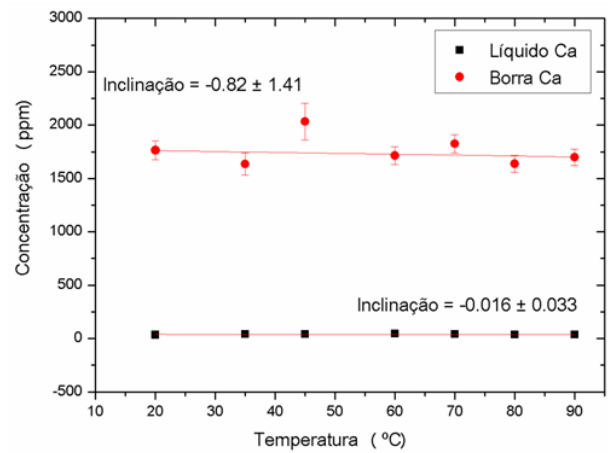
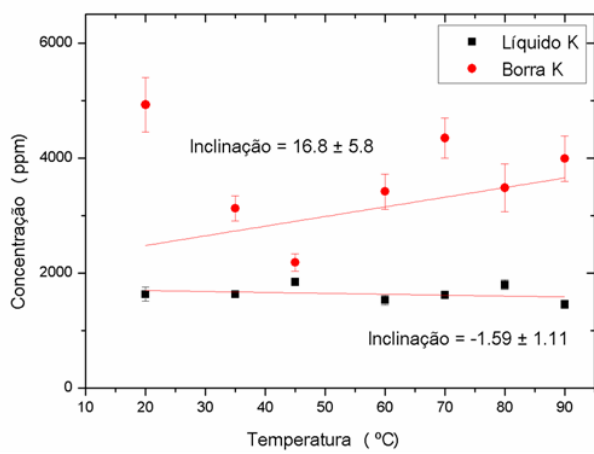
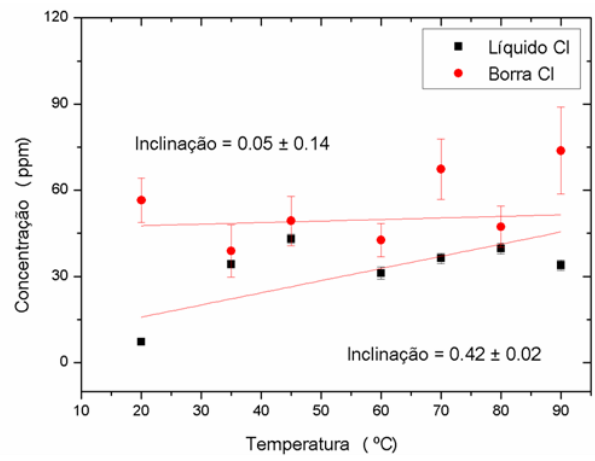
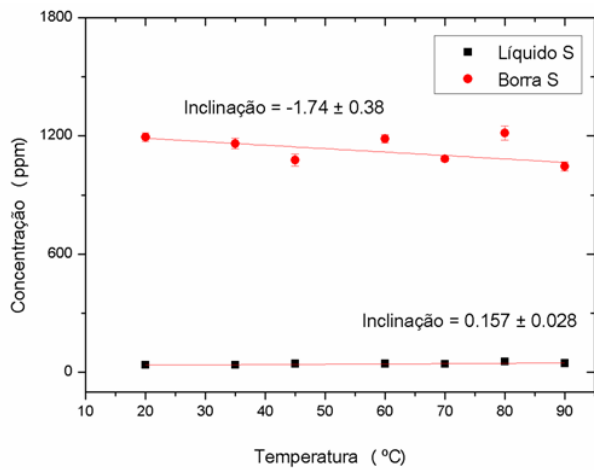
Nesta etapa, o resultado do trabalho será dividido em dois grupos:

- 1) Amostras preparadas a diferentes temperaturas.

O café foi preparado a sete temperaturas diferentes. Neste caso, foram preparadas 24 amostras de borra, 24 de pó e 24 de líquido para temperatura de 90°C. Para as demais temperaturas, foram preparadas 10 amostras de borra, 10 amostras de pó e 10 amostras de líquido para cada temperatura.

A Figura 17 representa o comportamento das concentrações dos elementos presentes na borra e no líquido.





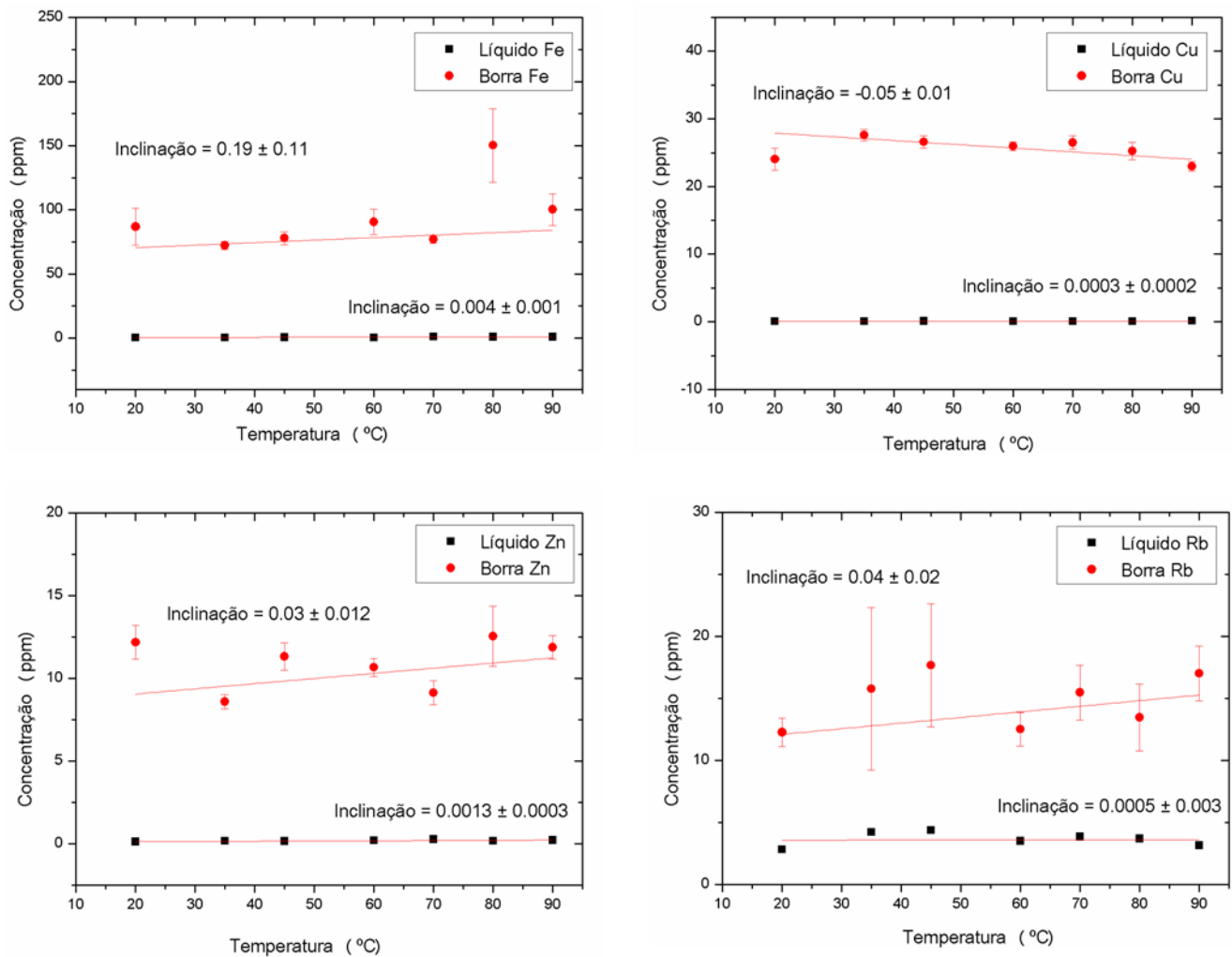


Figura 17: Gráficos da concentração (ppm) e desvio padrão da média versus temperatura (°C) para todos elementos presentes no café. O ajuste linear mostra a tendência dos pontos conforme aumenta a temperatura, para o caso da borra e do líquido.

É possível observar alguns detalhes sobre o comportamento da borra e do líquido conforme aumenta a temperatura da água. Para o Si e Cl há tendência de aumento da concentração com o aumento da temperatura para o líquido. Para estes elementos a borra se mantém constante. Fósforo e K apresentam tendência de diminuir a concentração para o líquido e aumentar para a borra conforme aumenta a temperatura, o contrário do que ocorre para o S.

No caso de Mn, Fe, Rb e Zn, a concentração do líquido se mantém constante, enquanto na borra ela aumenta com o aumento da temperatura. A concentração de Mg, Al, Ca e Ti se mantém constante tanto para o líquido

quanto para a borra. Para o Cu, a concentração diminui na borra e se mantém constante para o líquido conforme aumenta a temperatura.

Trabalho semelhante foi realizado utilizando a erva mate, no qual a borra corresponde à erva mate depois de preparado o chimarrão. Magnésio, Ti e Fe foram os únicos elementos que tiveram comportamento similar ao comportamento da borra deste trabalho [32].

2) Conservação de massa e balanço elementar.

O processo de preparação da amostra (secagem da parte líquida e borra) foi realizado isotermicamente. Como foi observado anteriormente [28], podemos assumir que o processo térmico utilizado implica simplesmente na remoção de água. Levando em consideração este fato, é esperado que a concentração elementar antes da preparação da bebida (pó + filtro + água) seja igual à concentração elementar depois da bebida preparada (borra + líquido + filtro-café), condição que denominamos conservação de massa.

Levando em consideração o pó de café, o filtro, o filtro-café, a borra e o líquido, para a bebida preparada à temperatura de 90°C, foi realizado o cálculo da concentração de massa para cada elemento. Para isto, foram consideradas as massas médias e as concentrações médias (e seus respectivos desvios padrões da média). A água não foi medida, portanto, não foi possível adicionar a concentração elementar desta no cálculo.

A Figura 18 é um gráfico PIXE de contagens/ μC por energia, no qual estão todos os possíveis participantes do cálculo. É possível observar o comportamento dos elementos em cada etapa do processo de preparação da bebida.

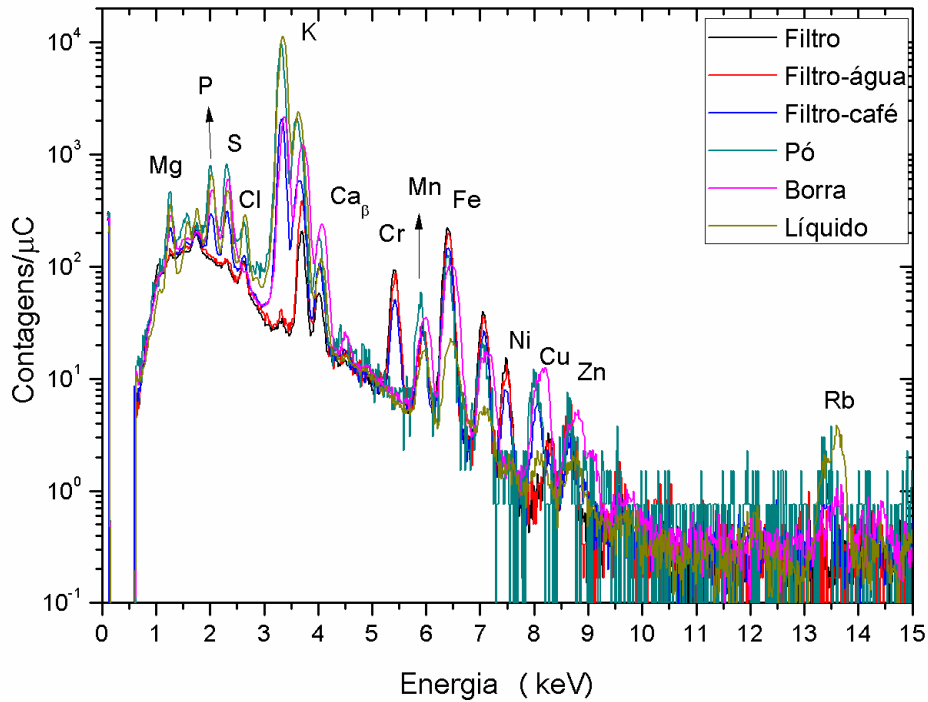


Figura 18: Espectros PIXE para todas as etapas envolvidas na preparação da bebida.

Para exemplificar o cálculo da conservação de massa, usaremos o P (o qual não está presente no filtro, mas está presente no filtro-café)

Tabela 4: Valores utilizados para o cálculo da conservação de massa do fósforo.

	Concentração (ppm)	Massa (g)
Pó	$1437,4 \pm 28,1$	$80,0 \pm 0,3$
Líquido	$3086,0 \pm 91,1$	$19,57 \pm 0,73$
Borra	$864,9 \pm 62,5$	$68,32 \pm 3,08$
Filtro-café	$308,3 \pm 41,1$	$1,04 \pm 0,02$

A equação utilizada para o cálculo da conservação de massa foi (equação 13):

$$\begin{aligned}
& (Conc_{pó} \pm \sigma_{cpó}) \times (Massa_{pó} \pm \sigma_{mpó}) \\
& = (Conc_{líq} \pm \sigma_{clíq}) \times (Massa_{líq} \pm \sigma_{mlíq}) \\
& + (Conc_{borra} \pm \sigma_{cborra}) \times (Massa_{borra} \pm \sigma_{mborra}) \\
& + (Conc_{fcafé} \pm \sigma_{cfcafé}) \times (Massa_{fcafé} \pm \sigma_{mfcafé})
\end{aligned}
\tag{13}$$

Utilizando propagação de erros para os desvios padrões, chegamos ao seguinte valor para esta equação:

$$114993 \pm 2293 = 119729 \pm 5797$$

Fósforo é um dos elementos para o qual a conservação de massa é verificada. Os outros elementos para os quais é verificada são Al, Ti, Mn, Cu e Rb. A característica comum entre estes elementos é o fato de que eles não estão presentes no filtro. No caso de aparecer no filtro-café é porque o filtro retém do café este elemento (caso do P e do Cu).

Para todos os elementos para os quais não há conservação de massa (com exceção do K), houve aumento da concentração elementar após a preparação da bebida (ou seja, pó + filtro < borra + líquido + filtro-café). Os elementos incluídos neste grupo são Mg, Si, S, Cl, Ca, Fe e Zn.

Apesar de não ter sido realizada a análise elementar da água, segundo a distribuidora da água mineral Fonte Ijuí, alguns elementos estão presentes, como Mg, Ca, K, S e Cl [33], como pode ser observado na tabela 5. Este fato justifica o aumento da concentração destes elementos na parte referente à bebida.

Tabela 5: Composição química da água informada pela distribuidora.

Composição química provável	Concentração (mg/L)
Bicarbonato de Sódio	234,35
Carbonato de Sódio	9,39
Carbonato de Magnésio	6,20
Nitrato de Sódio	5,77
Sulfato de Cálcio	5,72
Carbonato de Cálcio	5,31
Cloreto de Sódio	2,43
Fluoreto de Sódio	1,16
Carboneto de Potássio	0,70
Borato de Sódio	0,66
Sulfato de Estrôncio	0,04

O espectro dos filtros nos apresenta alguma indicação dos elementos que podem estar presentes na água. Não é possível realizar uma análise quantitativa confiante, pois não sabemos como se comporta o filtro com a água. Algumas hipóteses podem acontecer ao passar a água pelo filtro, como haver saturação da absorção ou não absorver determinado elemento. Desta forma, a Figura 19 pode servir apenas como um indicativo. Medidas posteriores serão realizadas utilizando ICP para a análise da água.

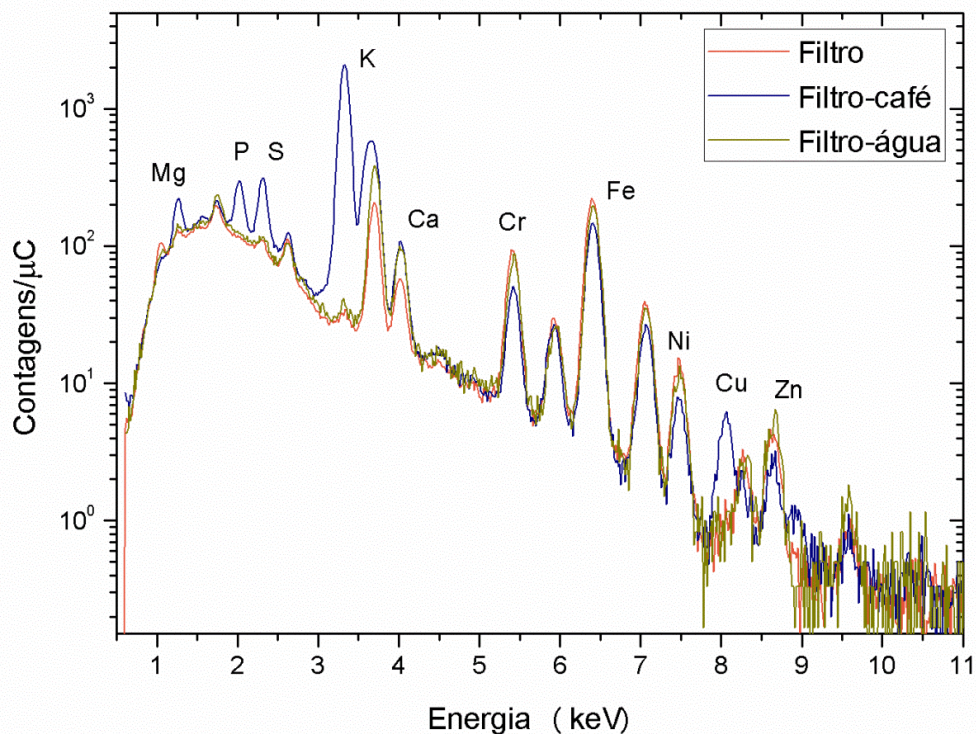


Figura 19: Espectros PIXE de contagens/ μC em função da energia (keV) para a média dos três filtros medidos.

O aumento do Si já foi observado em trabalho realizado com erva-mate, no qual após a preparação do chimarrão, o conteúdo de Si na erva-mate aumenta, de forma que a erva-mate retém o silício presente na água [32]. Zinco aumenta estatisticamente no filtro-água, o que sugere sua presença na água.

O caso do Fe é o que se mostra mais complicado. Quando o café é preparado, o filtro cede Fe pra borra, como observado na Figura 20. Neste gráfico, é observada a concentração percentual relativa entre o pó e a borra. Valores negativos indicam aumento da concentração do elemento na borra. Apesar de não haver retenção no filtro-água, não é possível afirmar que não existe Fe na água. Segundo *The Handbook of Trace Elements*, a concentração de Fe na água pode variar entre 0,04 e 6200 mg/L. O limite aceitável deste elemento na água varia de 0,2 a 0,3mg/L, dependendo do país [34].

Potássio é um caso diferente, no qual há perda de material durante a preparação da bebida (pó + filtro > borra + líquido + filtro-café). Uma possível explicação para esse fato pode ocorrer no momento da preparação da bebida. Neste momento, o processo de contato da água quente com o pó de café não é um processo lento e constante. Quando a água quente toca o pó, o contato é rápido, e parte da água evapora. É possível que nesse processo esteja se formando algum composto no qual o potássio está presente e que volatiliza logo após a água quente entrar em contato com o pó de café.

A Figura 19 mostra a presença de Cr e Ni no filtro. Apesar de estarem presentes no filtro e diminuírem no filtro-café, não foram encontrados estes elementos na borra e no líquido.

Na Figura 20 é possível observar a grande solubilidade de K e Cl, que representam cerca de 80% da concentração do pó de café que passa para o líquido. Elementos como Si, Ca, Fe, Cu e Zn aumentam a concentração na borra. Silício, Ca e Zn estão presentes na água e a borra deve servir como uma esponja que retém parte destes elementos. Cobre aumenta a concentração na borra e no filtro, porém pouco deste elemento passa para a bebida.

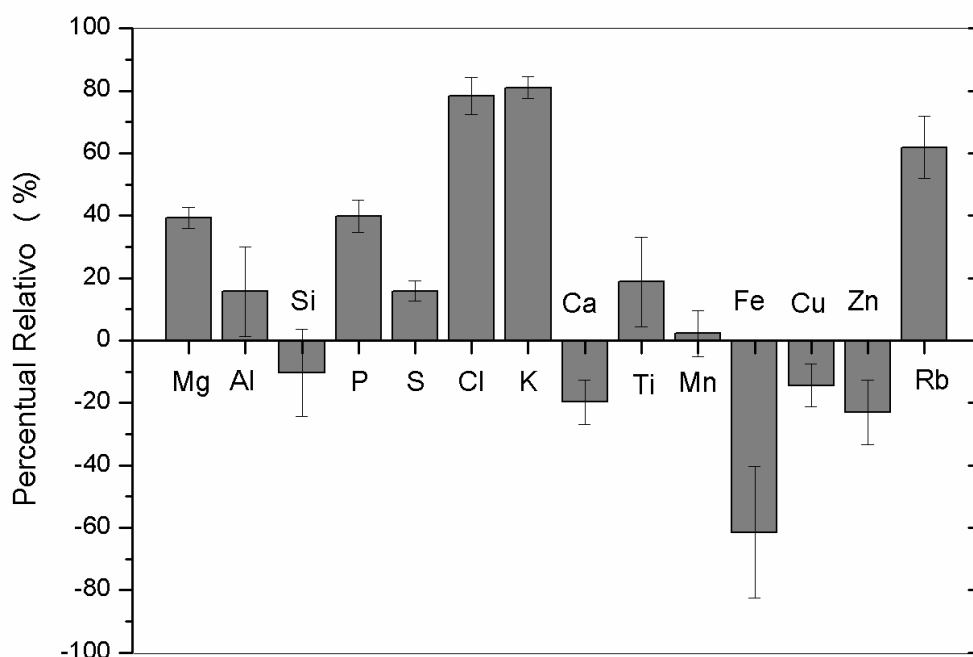


Figura 20: Percentual relativo entre pó e borra, com o desvio padrão da média.

Na Tabela 6, temos as concentrações médias para o pó de café, a borra e a bebida. A incerteza corresponde ao desvio padrão da média. Neste caso, vale lembrar que quando preparamos o café, temos cerca de 0,81 L, que correspondem a 0,79 kg. Após a secagem, a massa seca corresponde a 0,020 kg. Desta forma, foi necessário fazer um tratamento de dados para conhecer a real concentração em miligramas por quilograma da bebida. Além deste tratamento, foi realizado um tratamento semelhante para conhecer a concentração em miligramas por litro de café. Estes cálculos estão demonstrados no Anexo 2.

Tabela 6: Concentração elementar para o pó de café, a borra e o líquido em mg/kg. Concentração elementar em mg/L para o líquido. A incerteza corresponde ao desvio padrão da média.

Elementos	Pó	Borra	Líquido	Líquido (mg/L)
Mg	1729 ± 30	1049 ± 45	98 ± 5	94,8 ± 4,5
Al	91,5 ± 9,9	77,2 ± 8,6	3,3 ± 0,3	3,06 ± 0,29
Si	98 ± 10	108 ± 9	27,7 ± 1,9	27,8 ± 2,5
P	1437 ± 28	865 ± 62	79 ± 4	76,4 ± 3,6
S	1242 ± 16	1044 ± 24	45,5 ± 1,5	44 ± 2
Cl	340 ± 10	74 ± 15	33,9 ± 1,8	33 ± 2
K	20969 ± 299	3989 ± 399	1455 ± 69	1414 ± 68
Ca	1418 ± 51	1698 ± 76	38,2 ± 1,5	38 ± 2
Ti	8,0 ± 0,8	6,5 ± 0,7	0,25 ± 0,03	0,22 ± 0,01
Mn	33,4 ± 1,4	32,6 ± 1,6	0,70 ± 0,04	0,70 ± 0,05
Fe	62,1 ± 3,5	100,2 ± 12,4	0,94 ± 0,10	0,90 ± 0,10
Cu	20,1 ± 0,9	22,9 ± 0,7	0,13 ± 0,01	0,13 ± 0,01
Zn	9,6 ± 0,6	11,9 ± 0,7	0,21 ± 0,01	0,21 ± 0,02
Rb	44,6 ± 3,4	17,0 ± 2,2	3,15 ± 0,20	3,13 ± 0,22

Em geral, os estudos referentes à ingestão de café consideram como um copo de café o equivalente a 150 mL da bebida. Desta forma, a Tabela 7 apresenta as concentrações elementares referentes à ingestão de 1 copo de café.

Tabela 7: Concentração elementar referente a um copo de café (150 mL).

Elementos	mg/150 mL da Bebida
Mg	14,2 ± 0,7
Al	0,46 ± 0,04
Si	4,2 ± 0,4
P	11,4 ± 0,5
S	6,7 ± 0,3
Cl	5,0 ± 0,3
K	212 ± 10
Ca	5,7 ± 0,3
Ti	0,03 ± 0,002
Mn	0,10 ± 0,007
Fe	0,13 ± 0,01
Cu	0,02 ± 0,002
Zn	0,03 ± 0,002
Rb	0,47 ± 0,03

Diversas instituições indicam qual deve ser a ingestão diária recomendada (IDR) de vitaminas, proteínas e minerais para adultos saudáveis. No Brasil, a instituição que regulamenta o IDR é a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). A Tabela 8 apresenta os valores para IDR conforme 3 agências regulamentadoras e a porcentagem presente em um copo de café.

Tabela 8: Ingestão diária recomendada pela ANVISA, U.S. FDA e CRN [35-37]. Percentual da recomendação presente em 1 copo de café em relação a Anvisa e U.S.FDA para o caso do Cl e K.

Elemento	ANVISA (mg)	U.S.FDA (mg)	CRN (mg)	Café (%)
Mg	260	400	420	5,47
P	700	1000	1250	1,63
Cl		3400		1,46
K		3500		6,06
Ca	1000	1000	1300	0,56
Mn	2,3	2	2,3	4,34
Fe	14	18	18	0,92
Cu	0,9	2	0,9	2,22
Zn	7	15	11	0,42

Para o cálculo do percentual da recomendação presente em um copo de café, foram utilizadas as recomendações da ANVISA. Para Cl e K, foram utilizadas as recomendações da FDA. Os elementos que mais contribuem para IDR são o Mg, K e Mn.

Grembecka e colaboradores realizaram a análise da infusão (café líquido) para os seguintes elementos em comum: Mg, P, Ca, K, Mn, Fe, Cu e Zn. Grembecka apresentou resultados de concentrações elementares mais baixas que as obtidas neste trabalho, por exemplo, no caso do K a concentração encontrada por Grembecka foi 410 mg/L e a de cálcio foi de 3,9 mg/L. Isto pode ter ocorrido pela forma de preparação. As amostras preparadas por Grembecka foram mais dissolvidas que as deste trabalho (6 gramas de café dissolvido em 150 mL de água quente, enquanto, neste trabalho foram utilizados 80 gramas de café para 1 L de água). A análise do café moído apresentou concentrações compatíveis com as concentrações médias do café brasileiro para Mg, Ca, P,

Zn, Cu, Fe e Mn. Apenas potássio apresentou concentração menor para Grembecka (13690 ± 1020 ppm) [10].

Cálcio, K, Mg, P e Cu apresentam concentrações próximas as apresentadas para a infusão na Tabela TACO. Manganês apresenta praticamente o dobro da concentração neste trabalho (TACO = 0,40 mg/kg) [31].

7

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizada a análise elementar do processo de preparação do café, assim como do respectivo pó, utilizando a técnica PIXE.

Análises de amostras de oito marcas diferentes foram realizadas a fim de caracterizar de forma elementar o café brasileiro. Os elementos encontrados no café foram Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn e Rb. Destes elementos, Si, Al e Ti se mostraram estatisticamente iguais para todas as marcas. Foi realizada a média do total de amostras para cada elemento, a fim de conhecer o perfil elementar do café brasileiro. Para alguns elementos, estes resultados se mostraram semelhantes a outros trabalhos já realizados.

Foi realizada uma simulação para o processo de preparação da bebida utilizando uma cafeteira comum. Foram analisadas praticamente todas as etapas do processo (apenas a água utilizada não foi analisada) para observar o comportamento da concentração elementar em cada etapa. Elementos que conservaram sua concentração antes e depois de passar o café foram P, Al, Ti, Mn, Cu e Rb. Para os demais elementos não foi observada a conservação de massa.

Os filtros utilizados para preparação do café foram medidos e apresentaram a presença dos seguintes elementos: Mg, Si, S, Cl, K, Ca, Cr,

Fe, Ni e Zn. Cr e Ni apesar de estarem presentes no filtro, não foram encontrados no café (borra e líquido). Com este estudo foi possível comprovar que o filtro tem influência no preparo da bebida.

A preparação da bebida também foi realizada utilizando diferentes temperaturas para a água. Foi possível observar o comportamento da concentração dos elementos conforme aumenta a temperatura e como esta influencia na solubilidade dos elementos.

Esta dissertação apresenta a técnica PIXE como uma potencial ferramenta para análise elementar das etapas de preparação dos alimentos. Além disso, apresenta novos dados sobre o café brasileiro e principalmente sobre o que realmente estamos consumindo de elementos quando bebemos café. Pesquisas anteriores apresentam apenas concentração elementar do pó/grão e quando há dados sobre a infusão, esta infusão não simula a preparação de café como é realizado na vida cotidiana.

REFERÊNCIAS

- [1] Organização Internacional do Café. Disponível em: <<http://www.ico.org/>>. Acesso em: 27. out. 2011.
- [2] Organização Internacional do Café, Estatística. Disponível em: <http://www.ico.org/pt/new_historical_p.asp?section=Estat%EDstica>. Acesso em: 27. out. 2011.
- [3] Organização Internacional do Café, Consumo Doméstico. Disponível em <<http://dev.ico.org/historical/2000+/PDF/DOMCONSUMPTION.pdf>>. Acesso em: 27. out. 2011.
- [4] Associação Brasileira da Indústria de Café, História do Café. Disponível em: <<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=38#66>>. Acesso em: 27. out. 2011.
- [5] Associação Brasileira da Indústria de Café, Café na Merenda – Saúde na Escola. Disponível em: <<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=102>>. Acesso em: 19. jan. 2012.
- [6] LUCAS, M.; OKEREKE, O.I.; KOENEN, K. Coffee, caffeine, and risk of depression among women. *Archives of Internal Medicine*, v. 171, n. 17, p. 1571-1578, 2011.
- [7] TAVANI, A.; VECCHIA, C. La. Coffee, decaffeinated coffee, tea and cancer of the colon and rectum: a review of epidemiological studies, 1990–2003. *Cancer Causes and Control*, v. 15, p. 743-757, 2004.
- [8] Coffee Review, Coffee and Health: Health Benefits of Coffee. Disponível em: <<http://www.coffeereview.com/reference.cfm?ID=122>>. Acesso em: 27. jan. 2012.

- [9] GELEIJNSE, J. M. Habitual coffee consumption and blood pressure: An epidemiological perspective. *Vascular Health and Risk Management*, v. 4, n. 5, p. 963-970, 2008.
- [10] GREMBECKA, M.; MALINOWSKA, E.; SZEFER P. Differentiation of market coffee and its infusions in view of their mineral composition. *Science of the Total Environment*, v. 383, p. 59-69, 2007.
- [11] ANDERSON, K. A.; SMITH, B. W. Chemical profiling to differentiate geographic growing origins of coffee. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 50, p. 2068-2075, 2002.
- [12] SANTOS, E. J. dos; OLIVEIRA, E. de. Determination of mineral nutrients and toxic elements in Brazilian soluble coffee by ICP-AES. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 14, p. 523-531, 2001.
- [13] TAGLIAFERRO, F. S.; FERNANDES, E. A. N.; BACCHI, M. A.; BODE, P.; FRANÇA, E. J. De. Can impurities from soil-contaminated coffees reach the cup? *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 271, n. 2, p. 371-375, 2007.
- [14] TAGLIAFERRO, F. S.; FERNANDES, E. A. N.; FRANÇA, E. J. Elemental composition of commercial Brazilian coffee using neutron activation analysis. *International Conference on Isotopes*, Vancouver, 2000.
- [15] FERNANDES, E. A. N.; TAGLIAFERRO, F. S.; AZEVEDO-FILHO, A.; BODE, P. Organic coffee discrimination with INAA and data mining/KDD techniques: new perspectives for coffee trade. *Accreditation and Quality Assurance*, v. 7, p. 378-387, 2002.
- [16] SANTOS, J. S. dos; SANTOS, M. L. dos; CONTI, M. M. Comparative study of metal contents in Brazilian coffees cultivated by conventional and organic agriculture applying Principal Component Analysis. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 21, n. 8, p. 1468-1476, 2010.

- [17] SANTOS, J. S. dos; SANTOS, M. L. dos; CONTI, M. M.; SANTOS, S. N. dos, OLIVEIRA, E. de. Evaluation of some metals in Brazilian coffees cultivated during the process of conversion from conventional to organic agriculture. *Food Chemistry*, v.115, p. 1405-1410, 2009.
- [18] JOHANSSON, S. A. E.; CAMPBELL, J. L.; MALMQVIST, K. G. *Particle-Induced X-ray Emission Spectrometry (PIXE)*. New York: John Wiley, 1995, 451p.
- [19] YONEAMA, M. L.; DIAS, J. F. Espectroscopia por Emissão de raios-X Induzidos por Partículas (PIXE). In: *Estudos ambientais em Candiota: carvão e seus impactos*. Porto Alegre: Pallotti, 2004. p 209-215.
- [20] Guelph PIXE Group. Disponível em:
<<http://pixe.physics.uoguelph.ca/home/>>. Acesso em: 18. jan. 2012.
- [21] DIAS, J. F.; BULLA, A.; YONEAMA, M. L. Charging effects in thick insulating samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 189, p. 72-76, 2002.
- [22] EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física quântica – átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. Rio de Janeiro: Campus, c1979. 928 p.
- [23] CHU, W. K. *Backscattering Spectrometry*. New York: Academic Press, 1978. 384 p.
- [24] WANG, Y.; NASTASI, M. *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*. Warrendale: Materials Research Society, 2009. 441 p.
- [25] LEO, W. R. *Techniques for Nuclear and Particles Physics Experiments*. Heidelberg: Springer-Verlag, 1987. 368 p.
- [26] KNOLL, G.F. *Radiation Detection and Measurement*. New York: John Wiley & Sons, 1989. 753 p.
- [27] *The GUPIXWIN Manual and User-guide*. Versão 2.2. Disponível no pacote de instalação do GUPIXWIN.

- [28] SANTOS, C. E. I.; SILVA, L. R. M. da; BOUFLEUR, L. A.; DEBASTIANI, R.; STEFENON, C. A.; AMARAL, L.; YONEAMA, M. L.; DIAS, J. F. Elemental characterization of Cabernet Sauvignon wines using Particle-Induced X-ray Emission (PIXE). *Food Chemistry*, v. 121, p. 244-250, 2010.
- [29] CALLEGARI-JACQUES, S. M. *Bioestatística: princípios e aplicações*. Porto Alegre: Artmed, 2008. 255 p.
- [30] VEGA-CARRILLO, H. R.; ISKANDER, F. Y.; MANZANARES-ACUÑA, E. Elemental content in ground and soluble/instant coffee. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 252, n.1, p. 75-80, 2002.
- [31] *Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO)/ NEPA-UNICAMP*. – Versão II – 2 ed. – Campinas, SP: NEPA-UNICAMP, 2006. 113 p.
- [32] GIULIAN, R. *Estudo da composição elementar da erva-mate (Ilex paraguariensis)*. 2005. 109 f. (Dissertação de Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- [33] Fonte Ijuí. Disponível em:
<<http://www.fonteijui.com.br/index.php?s=analise>>. Acesso em: 10. jan. 2012.
- [34] PAIS, I.; BENTON JONES, J. *The Handbook of Trace Elements*. Boca Raton: St. Lucie Press, 1997. 223 p.
- [35] Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em:
<<http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP%5B8989-1-0%5D.PDF>>.
Acesso em: 12. jan. 2012.
- [36] U.S. Food and Drug Administration. Disponível em:
<<http://www.fda.gov/Food/GuidanceComplianceRegulatoryInformation/GuidanceDocuments/FoodLabelingNutrition/FoodLabelingGuide/ucm064928.htm>>.
Acesso em: 12. jan. 2012.
- [37] Council for Responsible Nutrition. Disponível em:
<http://www.crnusa.org/about_recs4.html>. Acesso em: 12. jan. 2012.

ANEXO 1

PARÂMETROS IMPORTANTES USADOS NO SOFTWARE GUIXWIN

Alguns parâmetros estão incluídos em arquivos que são adicionados ao programa, como a padronização (cujo arquivo é padrão.HED) e detector (cujo arquivo é ap0det.dat).

Após abrir o arquivo “asc” no GUIXWIN, na primeira etapa alguns parâmetros devem ser inseridos no *setup*.

Primeiramente, deve-se definir o tipo de matriz que será usada (*Fixed Matrix Solution* ou *Iterated Matrix Solution*).

Seguindo as imagens abaixo, na Figura 21 temos:

A. Geometria do sistema:

Beam Normal: ângulo entre o feixe de prótons e a normal da amostra.

X-ray Normal: ângulo entre os raios X emitidos e a normal da amostra.

B. Parâmetros do feixe:

Ion e Energy (keV): tipo do íon e a energia do feixe

Beam Q (μC): total de carga que chega à amostra

Cross section: tipo de seção de choque

C. Parâmetros do detector:

Detector: escolher o detector com que está trabalhando

Efficiency options: eficiência do detector

Filter: materiais absorvedores entre a amostra e o detector. Estes materiais são responsáveis pela atenuação dos raios X que chegam ao detector.

D. Padronização

Os fatores de padronização H são fornecidos ao GUIXWIN na forma de um arquivo texto com a extensão HED. Para cada uma das linhas de raios X (K, L e M), é necessário um arquivo diferente.

E. Filtro específico

É possível especificar os filtros utilizados, assim como a espessura e tamanho de orifício.

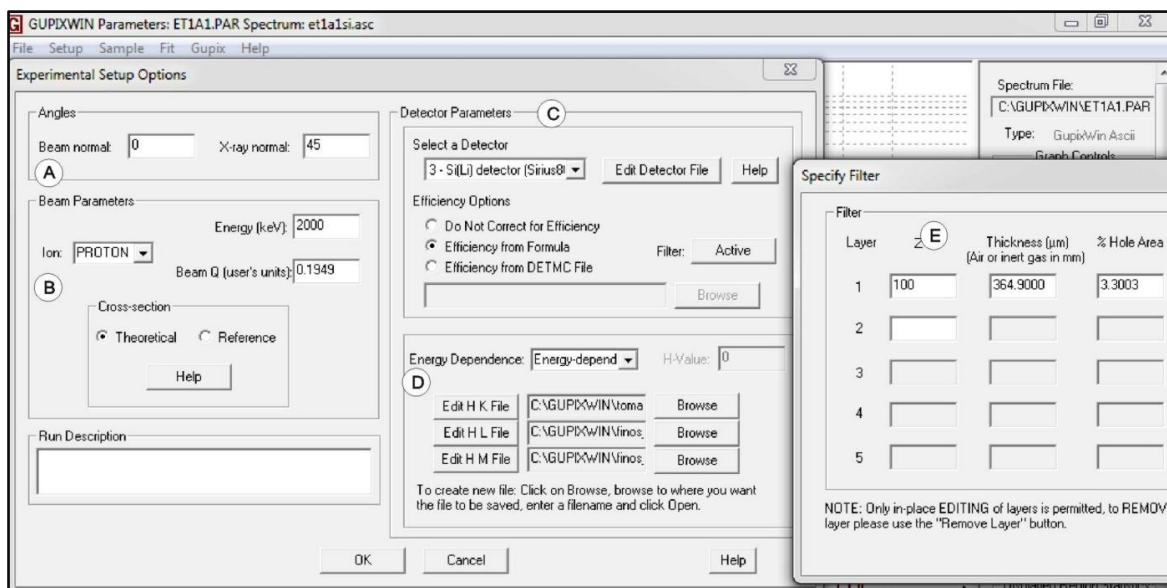


Figura 21: Opções de parâmetros experimentais no programa GUIXWIN.

Após a definição destes parâmetros no *Setup*, em *Sample*, especificamos:

Sample Structure (Fig 22), o tipo de amostra que está sendo trabalhada (fina, espessa, intermediária). Este é um passo importante porque, dependendo da espessura da amostra, o feixe a atravessa ou não.

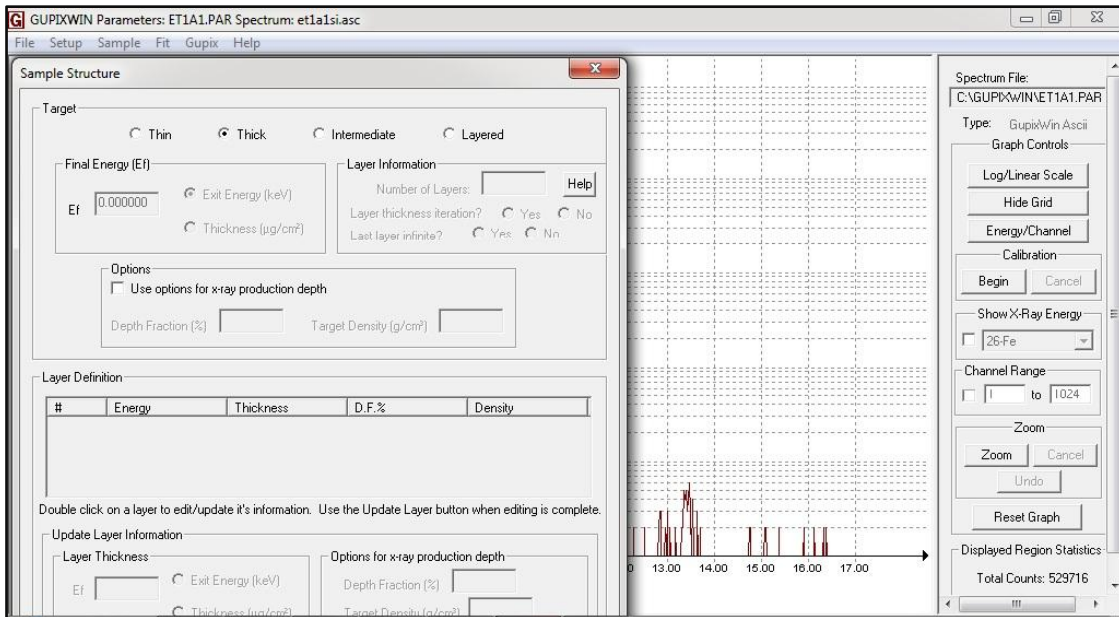


Figura 22: Definição do tipo de amostra.

Fixed Matrix Solution (ou *Iterative Matrix Solution*) (Fig 23):

- A. *Define Matrix*: composição da matriz da amostra (conhecida pelo RBS)
- B. *Define Fit Elements*: elementos presentes na amostra, assim como as respectivas linhas (K, L e M).

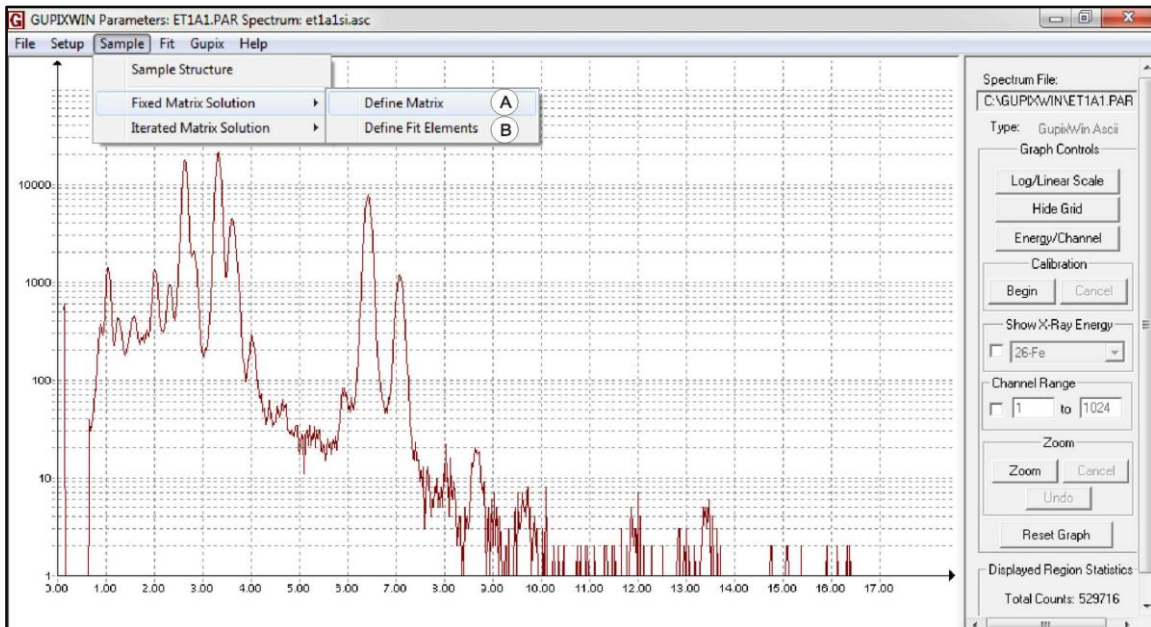


Figura 23: Definição dos elementos da amostra.

Com os elementos determinados para a simulação, o próximo passo é *Fit – Spectrum Details* (Fig. 24)

A. *Region of Fit*

Define-se a região de canais na qual deve ser realizado o ajuste (*Start channel – Stop channel*)

B. *Pile-up*

Define-se o tipo de *pile-up* e a região de canais que serão levados em conta na hora da simulação.

C. *Calibration Parameters*

A_1 , A_2 , A_3 , A_4 e A_5 são parâmetros determinados pela calibração de energia e largura. A_3 é zero porque a relação canal/energia é linear. A_3 e A_5 devem ser fixados.

D. *Digital Background Filter*

Utilizado para fazer a conversão da área do pico em concentração, descontando a área do *background*. Há 3 opções de filtros: *Constant Width Filter*, *Variable Width Filter* e *Two-region filter*. No nosso caso, usamos o *Variable Width Filter*, por que sabemos que a largura dos picos aumenta conforme vamos de baixas energias para altas energias (isto pode ser observado na calibração em largura).

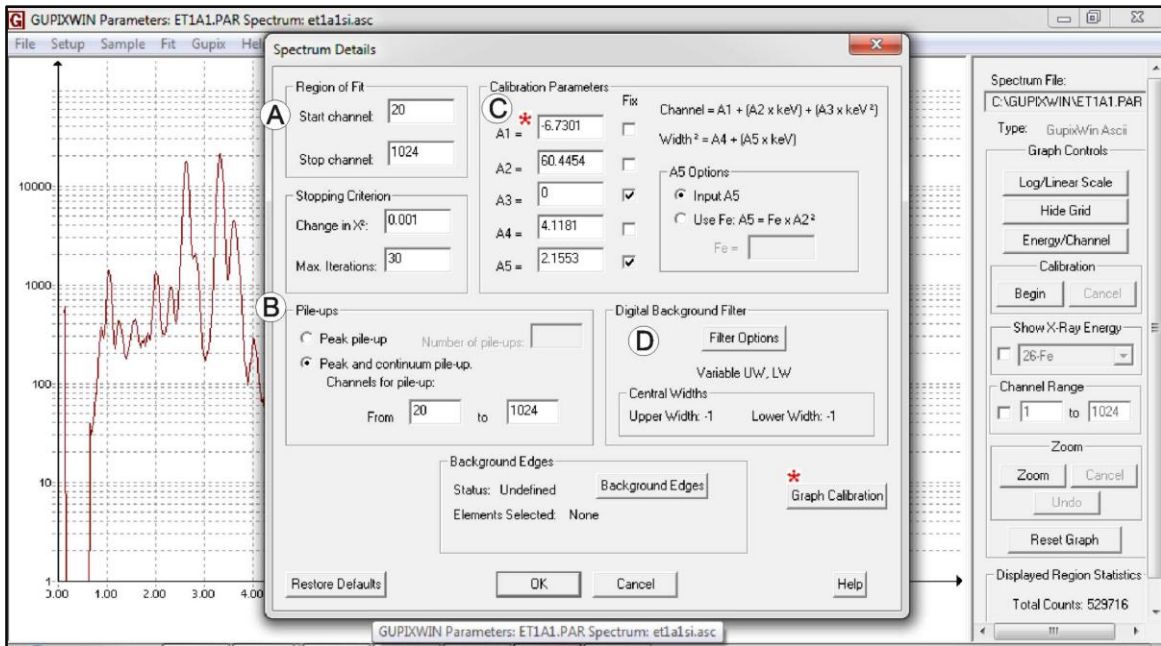


Figura 24: Definição dos detalhes do espectro.

Após a implementação de todos os parâmetros necessários, basta rodar o programa (Gupix – *RUN*), e este nos fornecerá 4 arquivos com detalhes dos resultados: concentração, decisão do programa sobre a presença dos elementos selecionados, limite de detecção e erro dos ajustes.

Os valores dos parâmetros do nosso sistema são apresentados nas imagens, com exceção da carga e dos valores de calibração, que dependem das amostras e dos dias de medidas.

ANEXO 2

CONVERSÃO DE CONCENTRAÇÃO.

O sistema PIXE exige amostras sólidas. Desta forma, o café líquido passou por um processo de secagem lenta, no qual foi evaporada a água e os demais elementos ficaram concentrados em uma massa menor que a massa inicial do líquido. Para obter a concentração verdadeira, foi necessário realizar um conversão onde as massas antes e depois da secagem devem ser conhecidas. Além disso, para obter a concentração em mg/L, é necessário o conhecimento do volume inicial.

Denominamos V_c como volume do café (em unidade de massa ou líquido, conforme a conversão pretendida) e PS como pó seco (café após a secagem - em gramas).

Ao medirmos este pó seco, a concentração de um determinado elemento é dada por $\frac{X(mg)elemento}{1\text{ kg PS}} = \frac{X(mg)elemento}{y}$. Para descobrir quanto do elemento teremos em 1 kg de PS, temos:

$$\frac{PS(g)}{1(kg)} = \frac{V_c}{y}$$

$$y = \frac{(1\text{ kg})(V_c)}{PS} = \frac{V_c}{PS} \text{ kg}$$

A concentração então é

$$\frac{X(mg) elemento}{y} = \frac{X(mg) elemento * PS(g)}{V_c (g) kg}$$

Para transformar para mg/L, basta usar V_c em unidades de volume.