

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

**ESTUDO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DA  
ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*)\***

Raquel Giulian

Dissertação de mestrado realizada sob a orientação do professor Dr. Johnny Ferraz Dias e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre, 7 de janeiro de 2005.

---

\* Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

## AGRADECIMENTOS

Nenhum trabalho pode ser desenvolvido com êxito se não houver a participação de muitas pessoas. Muitas vezes essa participação não tem nenhum embasamento teórico ou o apoio vem de pessoas que não estão diretamente relacionadas com o trabalho que está sendo desenvolvido. Enumerar todas as vezes que recebi um gesto de carinho, ou então um pouco de atenção seria impróprio devido ao limitado número de páginas que deve compor este trabalho. Mas gostaria de deixar registrado que sou grata às pessoas das quais partiram esses e outros pequenos gestos de amizade.

Agradeço aos meus pais Nelson e Olga, aos meus irmãos Gustavo, Cândido, Nívea e Andréia, aos meus sobrinhos Tobias e o pequenininho que ainda não nasceu, pela presença constante em minha vida, sem a qual eu, certamente, não seria quem sou.

Ao meu grande amor, Leandro, que ilumina minha vida, enche meus dias de cor e alegria, meu guia, meu companheiro, meu amigo, meu professor preferido.

À família que adotei há pouco tempo, mas da qual já me sinto parte: Dona Sonia, Seu Manoel, Cíntia e Paula. Em especial à minha corretora ortográfica preferida.

Agradeço, de forma muito especial, ao meu querido orientador, professor Johnny, por tudo o que eu aprendi nesses anos em que estive sob sua tutela, mas especialmente pelas horas difíceis, pelos problemas aparentemente sem solução, pela sua paciência e pela sua dedicação. Professores assim fazem todo o esforço de um estudante valer a pena.

A todos os professores do Laboratório de Implantação Iônica, pelos conselhos e pela agradável convivência. Da mesma forma aos técnicos, por tornar os dias de PIXE tão agradáveis, mesmo quando tudo dava errado. Aos colegas da sala dos micros, meu muito obrigado pela oportunidade de conviver com todos vocês.

À professora Maria Lúcia, à professora Isa, ao Sérgio e ao Valdir (Indústria Ervateira Ximango – Ltda.), e a todos os que eu não pude citar nesta página, saibam que eu lembrei de vocês. O meu muito obrigado.

Raquel

Aos gaúchos e gaúchas de todas as querências.

# ÍNDICE

RESUMO.....	7
ABSTRACT.....	8
INTRODUÇÃO.....	9
<b>CAPÍTULO I – Interação de íons e da radiação com a matéria</b>	
1.1. Seção de choque.....	11
1.2. Perda de energia de partículas carregadas por colisões atômicas.....	13
1.2.1. Alcance.....	14
1.2.2. Bremsstrahlung.....	16
1.3. Interação dos fótons com a matéria.....	17
1.3.1. Efeito fotoelétrico.....	18
1.3.2. Espalhamento Compton.....	19
1.3.3. Produção e aniquilação de pares.....	21
1.3.4. Coeficiente de atenuação.....	23
<b>CAPÍTULO II – PIXE e técnicas complementares</b>	
2.1. A utilização dos raios-x característicos na análise de materiais.....	26
2.1.1. Aspectos históricos.....	26
2.1.2. Princípios básicos.....	28
2.2. Análise quantitativa.....	29
2.2.1. Intensidade dos raios-x.....	29
2.2.2. Análise de alvos finos.....	32
2.2.3. Análise de alvos grossos.....	33
2.3. Técnicas complementares.....	34
2.3.1. RBS – Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford.....	35
2.3.1.1. Princípios fundamentais.....	35
2.3.1.2. Fator cinemático.....	36
2.3.1.3. Seção de choque de espalhamento.....	38
2.3.1.4. Amostras compostas por mais de um elemento.....	40

2.3.2. Análise de detecção por recuo elástico (ERDA).....	41
<b>CAPÍTULO III – Caracterização do sistema PIXE</b>	
3.1. Tipos de amostras.....	43
3.2. Acelerador e câmara de reações.....	44
3.3 Características do detector.....	45
3.4 Calibração dos detectores.....	46
3.5 Função resposta do detector.....	47
3.6 Pico de escape.....	51
3.7 Distorções no espectro.....	52
3.8 Absorvedores.....	53
3.9 Limite de detecção.....	53
<b>CAPÍTULO IV – ERVA-MATE (<i>Ilex paraguariensis</i>)</b>	
4.1. Aspectos históricos.....	56
4.2. Distribuição geográfica.....	57
4.3. Aspectos botânicos.....	58
4.4. Benefícios da erva-mate.....	60
4.5. Industrialização.....	60
4.5.1. Colheita.....	61
4.5.2. Sapeco.....	62
4.5.3. Secagem.....	63
4.5.4. Trituração.....	64
4.5.5. Armazenagem.....	64
4.6. Extração de solúveis da erva-mate.....	66
4.7. Conteúdo elementar da erva-mate.....	67
<b>CAPÍTULO V – Procedimentos experimentais</b>	
5.1. Preparação das amostras.....	70
5.2. Padronização.....	74
5.3. Análise dos dados.....	76
<b>CAPÍTULO VI – Resultados e discussões</b>	
6.1. Matriz da erva-mate.....	78
6.2. Erva-mate ao natural e após o chimarrão.....	80
6.3. Processo de fabricação.....	86

6.4. Variação do volume de água na infusão.....	96
6.5. Variação da temperatura da água utilizada na infusão.....	100
CONCLUSÕES.....	103
REFERÊNCIAS.....	105

## RESUMO

O presente trabalho baseia-se no estudo da erva-mate (*Ilex paraguariensis*) através das técnicas PIXE, RBS e ERDA, com o intuito de avaliar a concentração dos elementos constituintes dessa planta quando ela é submetida a diferentes condições. Com a análise de 20 marcas distintas de erva-mate produzidas no estado do Rio Grande do Sul e disponíveis no comércio de Porto Alegre, buscou-se a determinação da concentração média dos metais presentes na erva-mate. As mesmas amostras foram também analisadas após a passagem de água quente pela erva, simulando o ato de tomar chimarrão, hábito comum nos estados do sul do Brasil. Tal análise revelou que a concentração de alguns metais como, por exemplo, Al e Si, aumenta após a passagem da água quente, enquanto que, para outros, como K, Cl e Mg, a concentração diminui.

Variando-se o volume de água utilizado na infusão, observou-se que a concentração de alguns elementos é dependente de tal variável. Através da variação da temperatura da água utilizada na infusão, foi possível determinar quais os elementos cuja solubilidade em água é dependente da temperatura.

Foram investigadas, também, amostras representativas das principais etapas do processo de fabricação, revelando a influência do processamento industrial na constituição elementar da erva-mate.

## ABSTRACT

In the present work we investigated the elemental concentration of mate tea leaves (*Ilex paraguariensis*) when submitted to different conditions. To this end, analytical techniques such as PIXE, RBS and ERDA were employed. Sampling 20 different trademarks of mate tea made in Rio Grande do Sul state and sold at Porto Alegre shops, we determined the mean metal concentration present in the product. Moreover, the same samples were analyzed after the passage of hot water through it, simulating the beverage drunk by people living particularly in the southern states of Brazil, Uruguai and Argentina. This analysis shows that the concentration of some elements like Al and Si increases after the passage of the water, while for other elements like K, Cl and Mg, the concentration decreases.

By varying the volume of hot water used in the infusion, it was observed that the concentration of some elements is dependent on the volume used. Moreover, experiments where the temperature of the water used in the infusion was changed allowed to pinpoint those elements whose concentration is dependent on this variable.

Finally, it was investigated samples representative from the main steps of the manufacturing process, in order to access the influence of the industrial process in the elemental concentration of the mate tea leaves.



## INTRODUÇÃO

Uma das características do povo gaúcho é o cultivo às tradições de seus antepassados, entre elas, o hábito de tomar chimarrão. Essa bebida, ainda hoje, é apreciada por pessoas de todas as idades, não só no Rio Grande do Sul, mas, principalmente, na região Sul do Brasil, que inclui também os estados de Santa Catarina e Paraná.

O interesse pelas propriedades medicinais do chimarrão cresce a cada dia. Pesquisas recentes mostram resultados positivos a respeito do uso regular da erva-mate, como, por exemplo, suas propriedades antioxidantes, podendo, assim, auxiliar no combate aos radicais livres. No entanto, muito pouco se conhece a respeito da composição elementar da erva-mate, da existência ou não de metais pesados que possam prejudicar a saúde de quem a consome, ou ainda, da solubilidade desses elementos em água quente, uma vez que o chimarrão consiste na infusão das folhas secas e moídas.

O presente trabalho tem por objetivo investigar a composição elementar da erva-mate, bem como as variações nas concentrações de seus elementos quando essa é submetida a diversas condições, por exemplo, a passagem, pela erva-mate, de uma certa quantidade de água a uma determinada temperatura. Com este estudo, pretende-se conhecer qual a porcentagem dos elementos constituintes da erva-mate que, eventualmente, são ingeridos por quem toma chimarrão. Este trabalho inclui, também, a análise da erva-mate após as principais etapas do seu processo de fabricação, com o intuito de investigar qual a influência desse processo na concentração elementar do produto.

Para o desenvolvimento deste trabalho, foi escolhida, para análise das amostras, a técnica PIXE ( Particle Induced X-Ray Emission), que consiste na análise de raios-X característicos emitidos pelos átomos do alvo quando este é bombardeado por um feixe de prótons de alta energia. Essa técnica foi escolhida, dentre outras qualidades, em virtude de sua alta sensibilidade (no caso de amostras de erva-mate, o limite de detecção

da técnica pode chegar a algumas partes por milhão), sua abrangência (em uma única análise, é possível detectar a presença de quase todos os elementos da tabela periódica, a partir do Na) e sua rapidez (o tempo de análise de cada amostra é de, aproximadamente, 10 minutos). Outras técnicas também foram utilizadas no estudo da matriz que constitui a erva-mate.

Os resultados deste trabalho contribuirão para o conhecimento a respeito das características da erva-mate, bem como poderão ser utilizados por outros pesquisadores na determinação das propriedades terapêuticas e medicinais dessa planta.

## CAPÍTULO I

# INTERAÇÃO DE ÍONS E DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA

Feixes de íons vêm sendo largamente utilizados para a análise de materiais dos mais variados tipos e com as mais diversas finalidades. Técnicas como, por exemplo, PIXE (Particle Induced X-Ray Emission), PIGE (Particle Induced  $\gamma$ -Ray Emission) e RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) têm sido uma escolha freqüente para a análise de materiais em geral.

Este capítulo dedica-se ao estudo de algumas das formas de interação de íons e da radiação com a matéria, bem como alguns dos efeitos produzidos por essas interações.

### 1.1. SEÇÃO DE CHOQUE

A colisão ou interação de duas partículas é geralmente descrita em termos de seção de choque. Essa quantidade informa, essencialmente, a probabilidade de ocorrência de uma reação e pode ser calculada se a forma de interação básica entre as partículas é conhecida. Formalmente, a seção de choque pode ser definida considerando-se um feixe de partículas incidentes sobre partículas-alvo, conforme mostra a figura 1.1. Supondo-se que o feixe seja muito mais largo que o alvo e que as partículas do feixe estejam uniformemente distribuídas no espaço e no tempo, pode-se definir o fluxo  $F$  como sendo o número de partículas incidentes por unidade de área por

unidade de tempo. Devido à aleatoriedade do parâmetro de impacto, o número de partículas espalhadas dentro de um ângulo sólido  $d\Omega$  por unidade de tempo flutua sobre diferentes períodos finitos de medidas de tempo. Entretanto, se for considerada a média de muitos períodos de medida finitos, esse número tende a um valor fixo  $dN_s/d\Omega$ , onde  $N_s$  é o número médio de espalhamentos por unidade de tempo. A seção de choque diferencial é, então, definida como a razão

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(E, \Omega) = \frac{1}{F} \frac{dN_s}{d\Omega}, \quad (1.1)$$

isto é,  $d\sigma/d\Omega$  é a fração média de partículas espalhadas dentro de um ângulo sólido  $d\Omega$  por unidade de tempo por unidade de fluxo  $F$ .

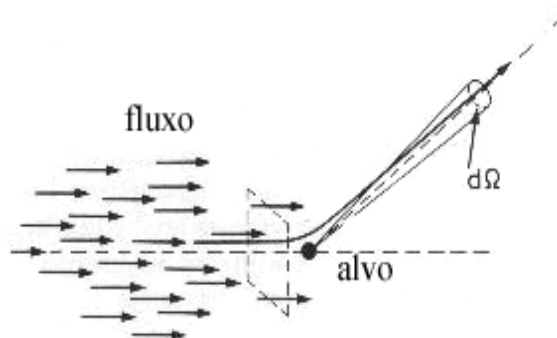


Figura 1.1 - Definição de seção de choque de espalhamento.

Em geral, o valor de  $d\sigma/d\Omega$  varia com a energia da reação e com o ângulo pelo qual a partícula é espalhada. É possível calcular a seção de choque total para qualquer espalhamento a uma energia  $E$  integrando  $d\sigma/d\Omega$  sobre todos os ângulos sólidos:

$$\sigma(E) = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega}. \quad (1.2)$$

## 1.2. PERDA DE ENERGIA DE PARTÍCULAS CARREGADAS POR COLISÕES ATÔMICAS

Em geral, dois princípios caracterizam a passagem de partículas carregadas através da matéria: a perda de energia e a deflexão de suas trajetórias. Esses efeitos são resultantes de dois processos:

- colisões inelásticas com os elétrons atômicos do material;
- colisões elásticas com os núcleos atômicos do material.

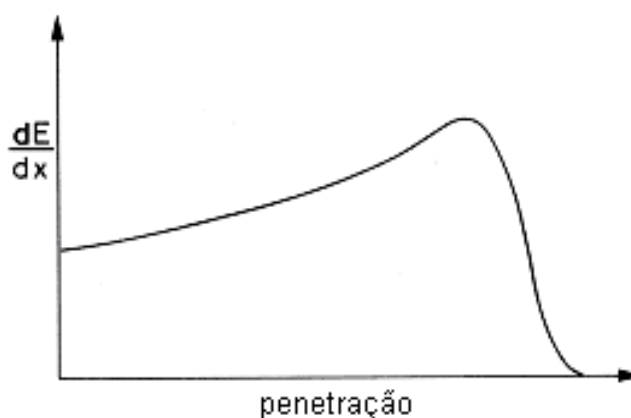
Essas reações ocorrem muitas vezes ao longo do caminho percorrido pela partícula dentro da amostra, e é o seu resultado cumulativo que se manifesta como os principais efeitos observados. Outros processos incluem, por exemplo, as reações nucleares.

Entre os processos eletromagnéticos, as colisões inelásticas são responsáveis pela maior parte da perda de energia de partículas pesadas na matéria. Nessas colisões, a energia é transferida da partícula para o átomo causando ionização ou excitação. A quantidade de energia transferida em cada colisão é, geralmente, uma fração muito pequena da energia cinética total da partícula incidente. Contudo, o número de colisões por unidade de comprimento é tão grande que uma perda de energia cumulativa substancial é observada mesmo que o material tenha espessura relativamente fina.

Espalhamentos elásticos pelos núcleos também ocorrem freqüentemente, porém, não tanto quanto as colisões com elétrons. Em geral, muito pouca energia é transferida nessas colisões, pois a massa dos núcleos da maior parte dos materiais é geralmente grande, comparada com a das partículas incidentes.

As colisões inelásticas ocorrem com uma certa probabilidade regida pelas leis da mecânica quântica. Entretanto, desde que ocorrem muitas dessas colisões ao longo do caminho percorrido pela partícula, as flutuações na perda de energia total são pequenas e é possível trabalhar com a perda de energia média por unidade de comprimento. Essa quantidade, freqüentemente chamada de *poder de freamento* ou simplesmente  $dE/dx$ , foi primeiramente calculada por Bohr, usando argumentos clássicos e, posteriormente, por Bethe, Bloch e outros, utilizando a mecânica quântica.

As partículas carregadas vão diminuindo sua velocidade ao interagirem com a matéria, e a perda de energia vai mudando conforme muda a energia cinética da partícula. Mais energia por unidade de comprimento será depositada no final do caminho da partícula que no começo da trajetória. Esse efeito pode ser visto na figura 1.2, que mostra o poder de freamento de uma partícula carregada como função de sua posição ao longo do caminho percorrido. Essa é conhecida como a Curva de Bragg, e, como pode ser visto, a maior parte da energia é depositada no final da trajetória. Perto do final, entretanto, o processo de captura eletrônica passa a predominar, fazendo com que a perda de energia caia. Esse comportamento é particularmente usado em aplicações médicas das radiações, onde se deseja depositar uma alta dose de radiação em tumores malignos profundos com o mínimo de dano aos tecidos periféricos.



*Figura 1.2 - Curva de Bragg mostrando a variação de  $dE/dx$  como função da profundidade de penetração da partícula na matéria.*

### 1.2.1. ALCANCE

Uma vez que partículas carregadas perdem energia ao penetrarem na matéria, fica evidente que haverá um limite (alcance) para sua penetração. Considerando que a perda de energia é contínua, a distância percorrida pelas partículas é uma quantidade bem definida, sendo a mesma para partículas idênticas com a mesma energia inicial incidindo no mesmo tipo de material. O alcance depende do tipo de material, do tipo de partícula e de sua energia.

O alcance pode ser determinado pela passagem de um feixe de partículas com determinada energia através de diferentes espessuras de um mesmo material, medindo-se a razão entre as partículas transmitidas e incidentes. Conforme mostra a figura 1.3, para pequenas espessuras, praticamente todas as partículas são transmitidas. Contudo, nem todas as partículas atingem a mesma profundidade, mas ficam distribuídas em torno de um valor médio. Isso mostra que a perda de energia é de natureza estatística. A flutuação estatística na perda de energia tem uma distribuição gaussiana, e o valor médio dessa distribuição é chamado de alcance médio.

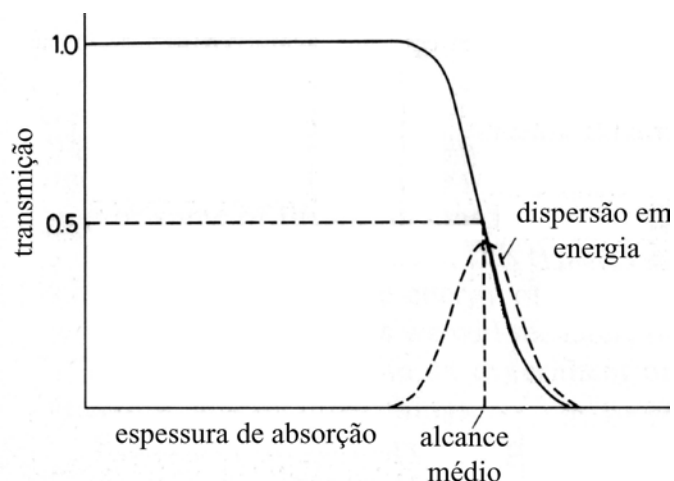


Figura 1.3 - Transmissão de partículas através de diferentes espessuras de um mesmo material.

Do ponto de vista teórico, é possível calcular o alcance médio das partículas para uma dada energia,  $T_0$ , por integração da fórmula de  $dE/dx$ :

$$S(T_0) = \int_0^{T_0} \left( \frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE . \quad (1.3)$$

A equação (1.3) não leva em conta que as partículas seguem uma trajetória não retilínea devido às forças coulombianas entre as partículas carregadas e os átomos do material. Assim, o alcance, definido como a profundidade em linha reta, será em geral menor que o caminho total percorrido. Entretanto, o efeito de múltiplos espalhamentos

é em geral pequeno para íons pesados, de forma que é uma boa aproximação considerar o caminho total percorrido como uma linha reta [1].

### 1.2.2. BREMSSTRAHLUNG

A emissão de radiação eletromagnética por partículas carregadas devido ao espalhamento causado pelos campos elétricos dos núcleos atômicos é conhecida como radiação de *bremsstrahlung*, do alemão *brems* (frenagem ou desaceleração) + *strahlung* (radiação). Segundo a física clássica, a desaceleração dos elétrons freados pelo material do alvo causa a emissão de um espectro contínuo de radiação eletromagnética.

A figura 1.4 mostra o processo elementar que é responsável pela produção de radiação de *bremsstrahlung*. Um elétron de energia cinética inicial  $K$  é desacelerado devido à interação coulombiana com um núcleo pesado do alvo, e a energia que ele perde aparece na forma de radiação eletromagnética. A massa do núcleo é tão grande que a energia que ele adquire durante o processo pode ser completamente desprezada. Se  $K'$  é a energia cinética do elétron após a colisão, então a energia do fóton é:

$$h\nu = K - K', \quad (1.4)$$

e o comprimento de onda do fóton é dado por:

$$\frac{hc}{\lambda} = K - K'. \quad (1.5)$$

Os elétrons no feixe incidente podem perder diferentes quantidades de energia nessas interações, e, em geral, um elétron chegará ao repouso apenas depois de várias colisões. As radiações assim produzidas pelos elétrons constituem um espectro contínuo e há fótons com comprimento de onda que vão desde  $\lambda_{min}$  até  $\lambda \rightarrow \infty$ , correspondentes às diferentes perdas em cada colisão.



O fóton de menor comprimento de onda seria emitido quando um elétron perdesse toda sua energia cinética em um único processo de interação. Neste caso  $K'=0$ , de forma que  $K=hc/\lambda_{min}$  [2].

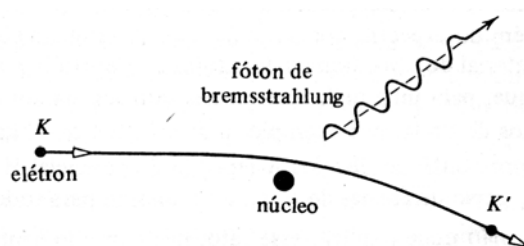


Figura 1.4 – O processo de bremsstrahlung responsável pela produção do espectro contínuo de radiação eletromagnética.

Apesar de o processo de bremsstrahlung também ocorrer para íons, seus efeitos são muito menores que para elétrons devido à grande diferença de massa entre eles. Para o caso de interação de prótons com a matéria, os efeitos de bremsstrahlung são inversamente proporcionais à massa do próton, ou seja, aproximadamente duas mil vezes menor que para elétrons.

### 1.3. INTERAÇÃO DOS FÓTONS COM A MATÉRIA

O comportamento dos fótons na matéria é consideravelmente diferente do observado na interação dos íons com a matéria. Por serem desprovidos de carga elétrica, não há colisões inelásticas com elétrons atômicos, como é observado no caso de partículas carregadas. As principais interações dos raios-X e dos raios- $\gamma$  com a matéria são:

- efeito fotoelétrico;
- espalhamento Compton;
- produção de pares.

Os raios-X e raios- $\gamma$  são muitas vezes mais penetrantes na matéria do que as partículas carregadas, e um feixe de fótons, em geral, tem sua intensidade atenuada ao interagir com uma certa espessura de matéria. A seção de choque de interação de fótons com a matéria é menor que a seção de choque de colisões inelásticas de partículas carregadas com os elétrons constituintes do material em questão. Outra característica é a de que os fótons são removidos do feixe (para as interações citadas acima) por absorção ou espalhamento. Os que permanecem na mesma direção do feixe após atravessarem toda a espessura do material são aqueles que não sofreram nenhuma interação com os átomos da amostra. Eles continuam com a mesma energia que tinham antes de atravessarem o material.

### 1.3.1. EFEITO FOTOELÉTRICO

No processo de absorção fotoelétrica, um fóton sofre uma interação com um átomo absorvedor no qual o fóton desaparece completamente. Em seu lugar, um fotoelétron energético é ejetado de uma das camadas eletrônicas do átomo. Esse tipo de interação só acontece com elétrons ligados ao átomo e não pode acontecer com elétrons livres. Para raios gama com energia suficiente, a origem mais provável dos fotoelétrons são as camadas mais internas do átomo, particularmente, a camada K. O fotoelétron aparece com energia dada por:

$$E_e = h\nu - E_l, \quad (1.6)$$

onde  $E_l$  representa a energia de ligação do fotoelétron na sua camada de origem.

O efeito fotoelétrico ioniza o átomo que absorveu o fóton criando uma vacância em uma de suas camadas eletrônicas. Essa vacância é rapidamente preenchida pela captura de um elétron livre ou pelo rearranjo dos elétrons de outras camadas do próprio átomo. Dessa forma, um ou mais fótons de raio-X característicos podem também ser gerados. Esses raios-X, em muitos casos, podem ser reabsorvidos gerando novos efeitos fotoelétricos [3].

A figura 1.5 mostra a seção de choque fotoelétrica como função da energia do fóton incidente. Como pode ser visto, para energias acima da energia da camada mais interna (camada K), a seção de choque é relativamente pequena, mas cresce rapidamente ao aproximar-se da energia da camada K. Para energias imediatamente menores, a seção de choque cai abruptamente, pois os fótons não têm energia suficiente para arrancar os elétrons da camada K. Diminuindo ainda mais a energia, observa-se o mesmo efeito para as camadas mais externas ao núcleo (camadas L e M, por exemplo).

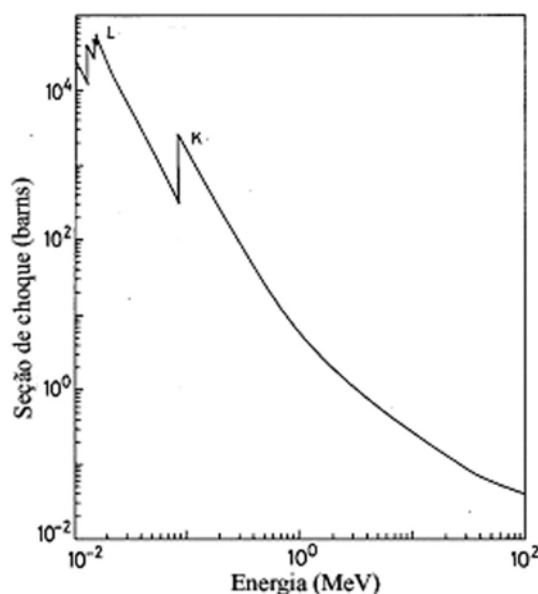


Figura 1.5 - Cálculo da seção de choque fotoelétrica para o chumbo.

A seção de choque para o efeito fotoelétrico depende muito mais do número atômico do material que da própria energia do fóton. Por esse motivo, materiais com muitos elétrons (elevado número atômico) são mais favoráveis à absorção de fótons por efeito fotoelétrico [1].

### 1.3.2. ESPALHAMENTO COMPTON

O processo de espalhamento Compton acontece entre um fóton e um elétron do material onde incidem os fótons. Nesse tipo de espalhamento, o fóton é defletido de um ângulo  $\theta$  com relação à direção de incidência. O fóton transfere uma parte de sua

energia para o elétron. Devido ao fato de que, em princípio, qualquer ângulo de espalhamento  $\theta$  é possível, a energia transferida pode variar desde zero até uma fração considerável da energia do fóton.

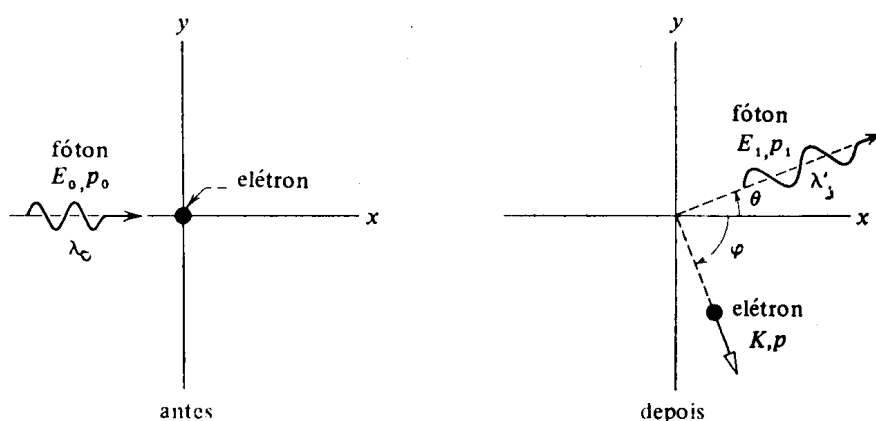


Figura 1.6 - Espalhamento Compton de um fóton ao colidir com um elétron atômico.

O cálculo da energia final do fóton e de seu ângulo de espalhamento é feito a partir da conservação de momentum e energia. A partir dos parâmetros dados na figura 1.6, o resultado final é dado por:

$$E_1 = \frac{E_0}{1 + \frac{E_0}{m_0 c^2} (1 - \cos \theta)}, \quad (1.7)$$

onde  $m_0 c^2$  é a energia de repouso do elétron ( $0.511 \text{ MeV}$ ). Quanto menor o ângulo de espalhamento, menor a energia transferida. Uma parte da energia original é sempre retida pelo fóton, mesmo quando  $\theta = \pi$ .

A probabilidade de espalhamento Compton depende do número de elétrons presentes nos átomos do alvo e varia linearmente com  $Z$ .

A distribuição angular dos raios gama espalhados é predita pela fórmula de Klein-Nishina para a seção de choque diferencial de espalhamento  $d\sigma/d\Omega$ :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = Zr_0^2 \left( \frac{1}{1 + \alpha(1 - \cos\theta)} \right)^2 \left( \frac{1 + \cos^2\theta}{2} \right) \left( 1 + \frac{\alpha^2(1 - \cos\theta)^2}{(1 + \cos^2\theta)[1 + \alpha(1 - \cos\theta)]} \right), \quad (1.8)$$

onde  $\alpha = E_0/m_0c^2$  e  $r_0$  é o raio clássico do átomo de Bohr [3].

### 1.3.3. PRODUÇÃO E ANIQUILAÇÃO DE PARES

Além dos efeitos fotoelétrico e Compton, um outro processo no qual os fótons perdem sua energia na interação com a matéria é a produção de pares, que consiste também num ótimo exemplo da conversão de energia radiante em massa de repouso e energia cinética. Nesse processo, ilustrado esquematicamente na figura 1.7, um fóton de alta energia perde toda sua energia  $h\nu$  em uma colisão com um núcleo, criando um par elétron-pósitron com uma certa energia cinética. Na produção de pares, a energia de recuo absorvida pelo núcleo é desprezível devido a sua grande massa. Dessa forma, a equação da conservação de energia total relativística no processo é dada por:

$$\begin{aligned} h\nu &= E_- + E_+ = (m_0c^2 + K_-) + (m_0c^2 + K_+) \\ h\nu &= K_- + K_+ + 2m_0c^2, \end{aligned} \quad (1.9)$$

onde  $E_-$  e  $E_+$  são as energias relativísticas totais, e  $K_-$  e  $K_+$  são as energias cinéticas do elétron e do pósitron, respectivamente. As duas partículas têm a mesma energia de repouso  $m_0c^2$ .

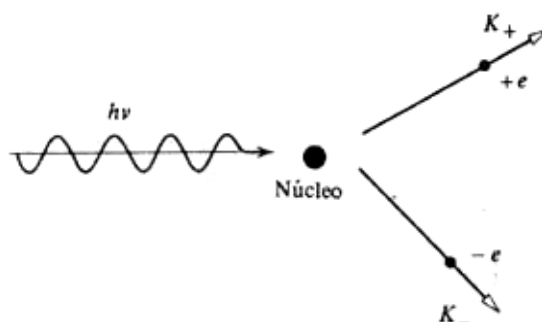


Figura 1.7 - Processo de produção de pares.

Para que ocorra a produção de pares, é necessário que o fóton tenha energia mínima de 1,02 MeV (igual a duas vezes a massa de repouso do elétron). Se a energia do fóton exceder esse valor, o par elétron-pósitron será produzido com uma certa energia cinética além da energia de repouso. O fenômeno de produção de pares ocorre em energias relativamente altas, como pode ser visto na figura 1.8. De fato, resultados experimentais mostram que a absorção de fótons em interações com a matéria ocorrem, principalmente, pelo processo fotoelétrico a baixas energias, pelo efeito Compton a energias intermediárias e pela produção de pares a altas energias [2].

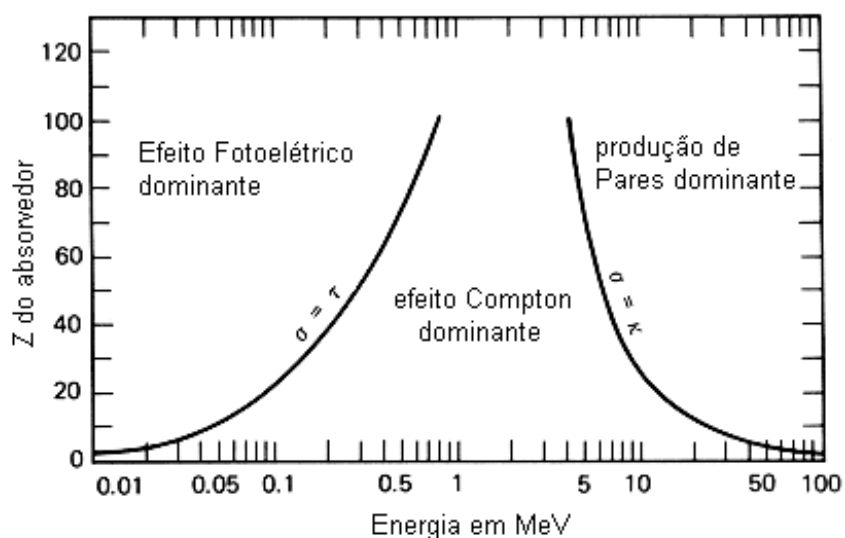


Figura 1.8 - Predominância relativa dos três principais tipos de interação da radiação com a matéria. As linhas mostram os valores do número atômico e da energia para os quais ambos os efeitos são equiprováveis (a linha da esquerda mostra a região onde os efeitos fotoelétrico e Compton são equiprováveis, e a linha da direita mostra a região onde os efeitos Compton e a produção de pares são equiprováveis).

## 1.3.4. COEFICIENTE DE ATENUAÇÃO

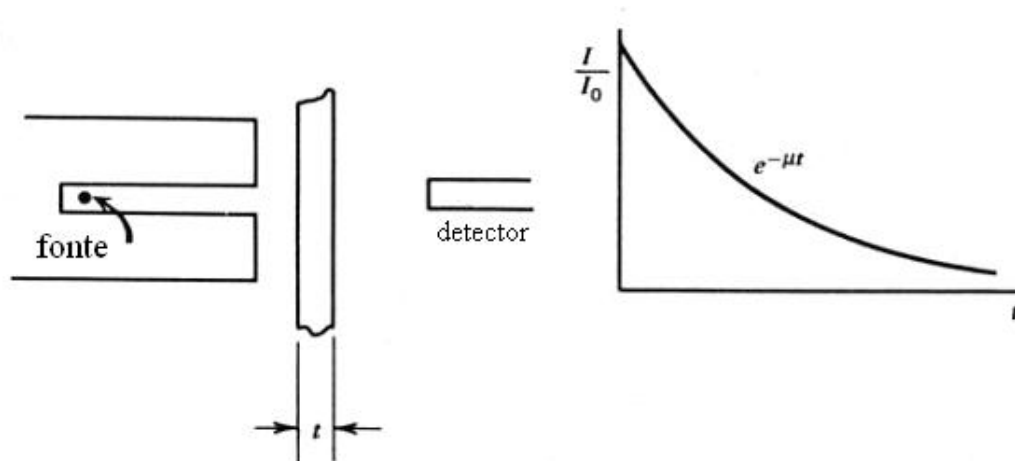


Figura 1.9 - Curva de transmissão exponencial de raios gama através de um absorvedor de espessura  $t$ .

A figura 1.9 ilustra um experimento onde raios gama são colimados num feixe estreito e chegam ao detector após atravessar um absorvedor de espessura variável. Os raios gama sofrem atenuação de caráter exponencial simples, como também é mostrado na figura 1.9. Cada processo de interação remove fótons do feixe tanto por absorção como por espalhamento ao longo da direção do detector, e pode ser caracterizado através da probabilidade de ocorrência por unidade de caminho percorrido no absorvedor. A soma dessas probabilidades é simplesmente a probabilidade por unidade de comprimento com que os fótons são removidos do feixe e pode ser representada por:

$$\mu = \tau (\text{fotoelétrico}) + \sigma (\text{Compton}) + \kappa (\text{pares}),$$

que é conhecida como coeficiente de atenuação linear e que caracteriza o material absorvedor. O número de fótons absorvidos  $I$  é dado em termos do número de fótons incidentes  $I_0$  conforme a equação abaixo:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu t}. \quad (1.10)$$

Os fótons também podem ser caracterizados por seus livres caminhos médios  $\lambda$ , definidos como a distância média percorrida no absorvedor antes da interação. Esses valores podem ser obtidos conforme a equação:

$$\lambda = \frac{\int_0^{\infty} x e^{-\mu x} dx}{\int_0^{\infty} e^{-\mu x} dx} = \frac{1}{\mu}. \quad (1.11)$$

Os valores típicos de  $\lambda$  variam desde poucos milímetros até décimos de centímetros em sólidos para energias comuns de raios gama.

O uso do coeficiente de atenuação linear é limitado pelo fato de este ser variável conforme a densidade do absorvedor, mesmo que o material do absorvedor seja o mesmo. Entretanto, o coeficiente de atenuação de massa é mais amplamente usado, sendo definido como  $\mu/\rho$ , onde  $\rho$  é a densidade do meio. Para fótons de uma dada energia, o coeficiente de atenuação de massa não muda com a mudança no estado físico do absorvedor. O coeficiente de atenuação de massa para um composto ou mistura de elementos pode ser calculado como:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right) = \sum_i w_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i, \quad (1.12)$$

onde o coeficiente  $w_i$  representa a fração do peso do elemento  $i$  no composto ou mistura [3].



## CAPÍTULO II

# PIXE E TÉCNICAS COMPLEMENTARES

Quando um feixe de partículas carregadas entra em contato com um material, as partículas do feixe podem sofrer dois tipos de espalhamento: elástico e inelástico. No caso de espalhamento inelástico, algumas partículas incidentes podem transferir parte da sua energia cinética aos elétrons das diversas camadas eletrônicas dos átomos da amostra. Os elétrons que ganharam energia suficiente são ejetados de suas camadas eletrônicas, deixando o átomo em estado excitado. Uma das formas de o átomo voltar ao seu estado fundamental acontece quando um elétron de uma camada de mais alta energia (mais externa em relação ao núcleo) preenche a vacância deixada pelo elétron ejetado. Quando isso ocorre, a diferença de energia entre as camadas pode ser liberada na forma de um fóton.

PIXE é uma abreviação de “*Particle Induced X-Ray Emission*”, que intrinsecamente indica os princípios básicos desse método [4]. A técnica consiste em irradiar amostras com feixes de partículas carregadas e analisar os raios-X emitidos devido à desexcitação dos átomos presentes na mesma.

Este capítulo dedica-se ao estudo dos raios-X característicos, bem como sua utilização no estudo da composição elementar de materiais.

## 2.1. A UTILIZAÇÃO DOS RAIOS-X CARACTERÍSTICOS NA ANÁLISE DE MATERIAIS

### 2.1.1. ASPECTOS HISTÓRICOS

Os estudos mais antigos utilizando raios-X característicos datam de 1914, quando Moseley encontrou uma variação sistemática no comprimento de onda de raios-X característicos provenientes de diferentes materiais. Em seus estudos, Moseley apresentou espectros típicos de diversos materiais, dentre os quais, o espectro de uma liga de cobre e zinco. O espectro dessa liga apresentou ambas as linhas referentes aos raios-X característicos do cobre e do zinco<sup>1</sup>. Esse trabalho, provavelmente, é o exemplo mais antigo que mostra a capacidade multielementar da análise de emissão de raios-X.

Em 1912, James Chadwick utilizou partículas  $\alpha$  de uma fonte radioativa para induzir a emissão de raios-X<sup>2</sup>. Ele verificou que partículas mais pesadas que o elétron produziam maior emissão de raios-X. No entanto, devido à baixa intensidade da fonte radioativa, não foi possível estudar com detalhes os processos de emissão ou ainda utilizar os raios-X emitidos como técnica de análise. Com a construção dos aceleradores de partículas e o rápido crescimento da pesquisa na área da física nuclear a partir de 1950, aumentou consideravelmente o interesse em investigar a emissão dos raios-X, não somente porque estes apareciam frequentemente como radiação de fundo em experiências de física nuclear, mas também devido à sua importância como fenômeno básico para a física atômica.

Por volta de 1960, foram feitas algumas tentativas a fim de aplicar a emissão de raios-X induzidos por partículas na análise elementar. Nesse mesmo período, Khan e colaboradores [5] utilizaram prótons de baixa energia (100 keV) para medir a espessura de filmes finos. Em outros trabalhos, estudaram a produção de raios-X característicos das camadas K e L, bem como a influência da direção de incidência do feixe de prótons em cristais e o efeito de canalização [6 - 9]. É importante lembrar que, nessa mesma

---

<sup>1</sup> MOSELEY, M. A. *Phil. Mag.*, v. 26, p. 1024, 1913.

<sup>2</sup> CHADWICK, J. *Phil. Mag.*, v. 24, p. 594, 1912.

época, houve um grande avanço na tecnologia de detectores com o surgimento dos detectores de estado sólido, tanto para partículas carregadas como para radiação eletromagnética [4].

Na década seguinte, Johansson e colaboradores [10] mostraram que a utilização de prótons com energia de 2 MeV e um detector de Si(Li) constitui um poderoso método de análise multielementar de elementos-traço. A figura 2.1 mostra o espectro de uma amostra de particulado atmosférico onde fica evidente o caráter multielementar da técnica. Outra grande vantagem da técnica demonstrada nesse experimento diz respeito à alta sensibilidade, visto que a quantidade de particulado atmosférico depositado sobre o substrato era muito pequena. Esse novo método analítico tornou-se, então, conhecido pela sigla PIXE e foi testado e aplicado em muitos laboratórios de física nuclear durante os anos 70. Muitas razões explicam seu rápido crescimento, dentre elas, o interesse em problemas ambientais, criando a necessidade de utilização de métodos eficientes para detecção de elementos-traço.

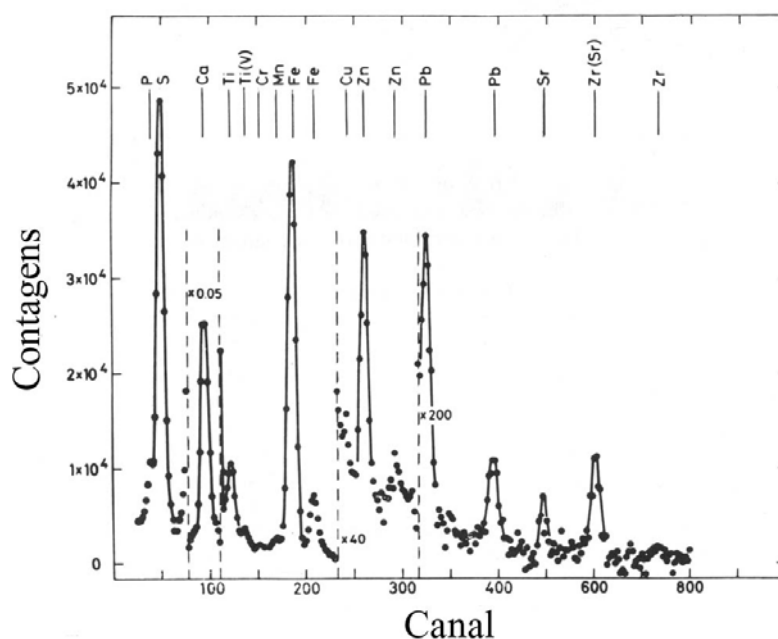


Figura 2.1 – Espectro de particulado atmosférico obtido através da técnica PIXE (Instituto de Tecnologia de Lund, 1970).

### 2.1.2. PRINCÍPIOS BÁSICOS

Conforme citado anteriormente, PIXE é uma técnica analítica baseada na indução de raios-X. Prótons de alta energia são utilizados para ejetar elétrons das camadas mais internas dos átomos da amostra. Quando uma vacância é preenchida por um elétron de uma outra camada do átomo, um raio-X característico pode ser emitido, como mostra a figura 2.2.

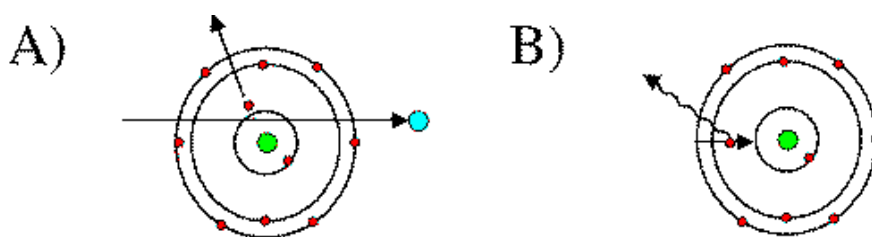


Figura 2.2 – A) Um próton de alta energia passa próximo a um átomo e transfere energia para um dos elétrons da camada K, que é ejetado do átomo; B) Um elétron de uma camada mais externa preenche a vacância e libera a diferença de energia na forma de um raio-X.

A desexcitação do átomo também pode ocorrer por emissão de um elétron, que, nesse caso, é chamado de elétron Auger. A probabilidade de emissão de um raio-X para átomos com alto número atômico é bastante alta, mas é pequena para átomos com baixo número atômico.

A energia dos raios-X é determinada pelos níveis de energia dos elétrons no átomo. A figura 2.3 mostra um diagrama de níveis para um átomo de número atômico médio onde as transições permitidas pelas regras de seleção da mecânica quântica são mostradas. Se o elétron for oriundo da camada L e preencher uma vacância na camada K, o raio-X correspondente à diferença de energia entre as duas camadas será chamado de  $K_{\alpha}$ , e, se for oriundo da camada M, o raio-X correspondente será chamado  $K_{\beta}$ . Existem, ainda, duas possibilidades:  $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$ , bem como  $K_{\beta 1}$  e  $K_{\beta 2}$ , dependendo da subcamada em questão. Se a vacância estiver na camada L e for preenchida por um elétron da camada M, o raio-X correspondente será chamado L, sendo que este possui muito mais componentes que as linhas K, devido ao maior número de subcamadas. Isso torna os espectros obtidos por PIXE um tanto complicados, com muitos picos e alguns

até sobrepostos devido à pequena diferença de energia existente entre algumas transições.

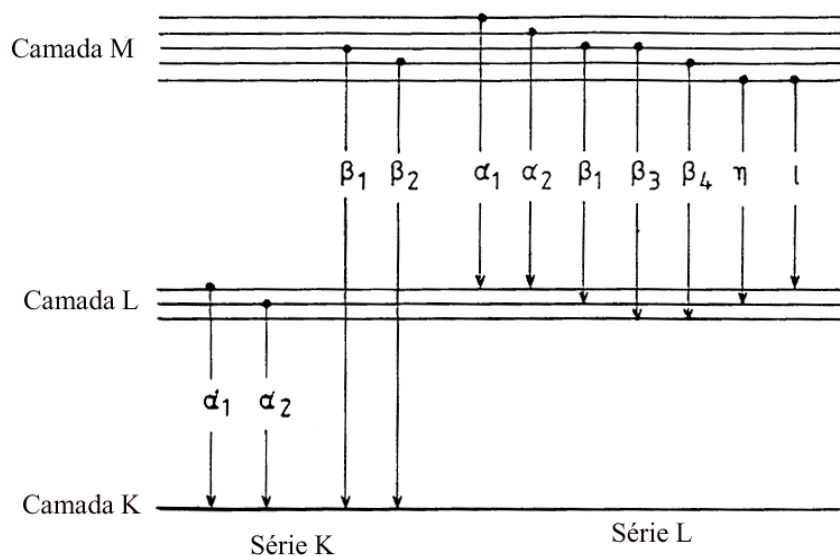


Figura 2.3 - Níveis de energia e transições possíveis entre os elétrons.

## 2.2. ANÁLISE QUANTITATIVA

### 2.2.1. INTENSIDADE DOS RAIOS-X

Devido à perda de energia dos prótons em cada colisão inelástica com os átomos da amostra ser muito pequena, pode-se considerar, com excelente aproximação, que sua trajetória dentro da amostra é retilínea. O perfil de energia ao longo dessa linha é conhecido através do poder de freamento da matriz ( $S_M$ ):

$$S_M(E) = \rho^{-1} \frac{dE}{dx}, \quad (2.1)$$

que é a soma ponderada dos poderes de freamento individuais de cada um dos elementos constituintes da matriz da amostra, cuja densidade é  $\rho$ . Por simplicidade,

considerar-se-á, inicialmente, uma excitação da camada K por um feixe de prótons. Para um constituinte distribuído de forma homogênea, com número atômico  $Z$ , massa atômica  $A_Z$  e concentração  $C_Z$ , o número de vacâncias na camada K ( $dN_K$ ) produzido ao longo de um elemento de caminho  $dx$  é então:

$$dN_K = \frac{N_p N_{av} C_Z \sigma_Z(E) dx}{A_Z S_M(E)}, \quad (2.2)$$

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  $E$  correspondendo a profundidade  $x$ . O número de raios-X devido à uma linha espectral particular é então obtido a partir da equação (2.2), levando-se em conta a fluorescência  $\omega_{KZ}$  e a fração de intensidade da linha  $b_{KZ}$ .

A figura 2.4 mostra uma geometria generalizada para análise PIXE de uma amostra com espessura finita.

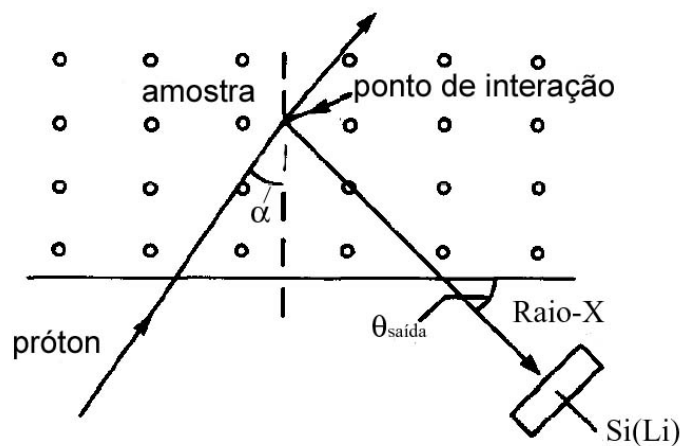


Figura 2.4 - Geometria generalizada para análise PIXE de amostras com espessura finita.

Conforme a figura acima, na direção do detector, a intensidade dos raios-X de um elemento sofre uma certa absorção. Ou seja, o número de raios-X transmitidos é dado por:

$$T_Z(E) = \exp \left[ - \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_{Z,M} \frac{\cos \alpha}{\sin \theta_{saída}} \int_{E_0}^E \frac{dE}{S_M(E)} \right], \quad (2.3)$$

no qual o coeficiente de atenuação de massa da matriz  $(\mu/\rho)_{Z,M}$  é a soma ponderada dos coeficientes de atenuação de massa de cada elemento da matriz.

A integração sobre todos os segmentos do caminho percorrido pelos prótons fornece a taxa de produção total  $Y(Z)$ , ou contagens, de raio-X característico K resultante da passagem de  $N_p$  prótons através da amostra conforme a equação abaixo:

$$Y(Z) = \frac{N_{av} \omega_{KZ} b_{KZ} t_{KZ} \varepsilon_Z^i (\Omega/4\pi)}{A_Z} N_p C_Z \int_{E_0}^{E_f} \frac{\sigma_Z(E) T_Z(E)}{S_M(E)} dE, \quad (2.4)$$

onde  $E_0$  e  $E_f$  são, respectivamente, as energias de entrada e saída dos prótons,  $\Omega/4\pi$  é a fração do ângulo sólido subtendida pelo detector,  $\varepsilon_Z^i$  é a eficiência intrínseca do detector e  $t_{KZ}$  é a transmissão através de absorvedores interpostos entre a amostra e o detector.

Equações semelhantes à (2.4) podem ser obtidas para transições L e M. Por exemplo, os casos de excitação das linhas de raio-X L são mais complexos que para as linhas K, devido à existência de três subníveis L ( $L_1, L_2, L_3$ ) e, conseqüentemente, há necessidade de três contagens de fluorescência  $\omega_{LiZ}$  e três probabilidades  $f_{12}, f_{13}$  e  $f_{23}$  para o processo de Coster-Kronig. Esse processo resulta numa mudança não-radioativa da vacância do subnível onde foi criada para um subnível mais energético antes da emissão do raio-X L, e o fóton emitido é característico do subnível mais energético e não daquele originariamente ionizado. Além disso, há uma pequena probabilidade  $f'_{13}$  de transferência radioativa da vacância do subnível  $L_1$  para o  $L_3$ . Por essa razão, definiram-se seções de choque de ionização efetivas, que incluem as transferências entre os subníveis:

$$\sigma_{L_1Z}^{ef} = \sigma_{L_1Z} \quad (2.5)$$

$$\sigma_{L_2Z}^{ef} = \sigma_{L_2Z} + f_{12} \sigma_{L_1Z} \quad (2.6)$$

$$\sigma_{L_3Z}^{ef} = \sigma_{L_3Z} + f_{23}\sigma_{L_2Z} + (f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}')\sigma_{L_1Z}. \quad (2.7)$$

Dessa forma, para cada série  $L_n$  ( $n=1,2,3$ ) de raios-X L, a taxa de produção dos raios-X característicos é dada por:

$$Y(Z) = R_n N_p C_Z \int_{E_0}^{E_f} \frac{\sigma_{L_nZ}^{ef}(E) T_Z(E)}{S_M(E)} dE, \quad (2.8)$$

onde a quantidade  $R_n$  é definida conforme a equação (2.9):

$$R_n = \frac{N_{av} \omega_{L_nZ} b_{L_nZ} t_{L_nZ} \varepsilon_{L_nZ}^i (\Omega/4\pi)}{A_Z}. \quad (2.9)$$

Para descrever os raios-X das séries M, as equações tornam-se ainda mais complexas devido à existência de mais subníveis.

### 2.2.2. ANÁLISE DE ALVOS FINOS

Quando a amostra for tão fina que a perda de energia dos prótons e a atenuação dos raios-X possam ser desprezados, a equação (2.4) torna-se consideravelmente mais simples. Uma vez que o termo de transmissão  $T_Z(E)$  torna-se unitário,  $\sigma_Z(E)$  torna-se  $\sigma_Z(E_0)$  e, substituindo-se  $dE/S_M(E)$  por  $\rho dx$ , a integral reduz-se a  $t/\cos\alpha$ , onde  $t$  é a espessura da amostra. O número de contagens de raio-X torna-se então:

$$Y(Z) = \frac{N_p N_{av} \sigma_Z(E_0) \omega_Z b_Z t_Z \varepsilon_Z^i (\Omega/4\pi)}{A_Z \cos\alpha} C_Z \rho t. \quad (2.10)$$

É costume trabalhar em termos de densidade superficial de área  $m_a(Z)$ , onde  $m_a(Z)$  é a espessura dada, usualmente, em microgramas por centímetro quadrado, e pode ser substituído na equação (2.10) por  $C_Z \rho t$ .



A equação (2.10) permite fazer análises absolutas, ou seja, sem o uso de padrões. Entretanto, o mais comum é fazer análises relativas a padrões a fim de minimizar a dependência com o banco de dados, que exige medidas absolutas da carga, da calibração e das propriedades do detector. A equação (2.10) pode ser reescrita como:

$$Y(Z) = s(Z)N_p m_a(Z), \quad (2.11)$$

onde o termo  $s(Z)$  é facilmente determinado utilizando padrões de filmes finos. Em geral, esses padrões são constituídos por elementos simples ou compostos com espessura entre 25 e 50  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  evaporados sobre substratos de mylar<sup>1</sup>.

### 2.2.3. ANÁLISE DE ALVOS GROSSOS

Quando as amostras são espessas o suficiente para parar o feixe em seu interior, então a energia final  $E_f$  é igual a zero na equação (2.4). Além disso, todos os efeitos de matriz (aqueles devido ao freamento dos prótons e atenuação dos raios-X) deverão ser considerados na integral  $I_Z(M)$  (integral mostrada na equação (2.4)), onde  $M$  refere-se à amostra ( $M = SP$ ) ou ao padrão ( $ST$ ). Fazendo-se a análise de padrões contendo os elementos de interesse ( $Z$ ) em concentrações conhecidas, é possível chegar a uma relação entre a concentração do padrão e da amostra, ou seja:

$$\frac{C_Z(SP)}{C_Z(ST)} = \frac{Y_Z(SP) I_Z(ST)}{Y_Z(ST) I_Z(SP)}. \quad (2.12)$$

Há situações em que os elementos em maior concentração na amostra possuem número atômico tão pequeno que os raios-X provenientes de tais átomos não aparecem em um espectro típico de PIXE. Mesmo que esses elementos não apareçam no espectro, eles contribuem para os efeitos de matriz e devem ser levados em conta na análise. A soma das concentrações desses elementos invisíveis no espectro deve ser igual a 100% menos a soma das concentrações de todos os elementos visíveis no mesmo espectro.

<sup>1</sup> MICROMATTER CO. 123 Harborview Lane, P.O. Box 123 Deer Harbor, WA 98243 U.S.A.

Uma das vantagens desse método de padronização é o cancelamento dos fatores instrumentais, tais como ângulo sólido, eficiência e fatores de calibração para a integração da carga. No caso dos raios-X característicos de baixas energias, torna-se muito difícil conhecer tais fatores com a devida precisão.

Definindo  $Y_I(Z)$  como o número teórico de contagens de raios-X por unidade de ângulo sólido, por unidade de carga e por unidade de concentração, é possível reescrever a equação (2.4) como sendo:

$$Y(Z) = Q f_Q \Omega \varepsilon_Z^i t_Z C_Z Y_I(Z), \quad (2.13)$$

onde  $Q$  é a medida experimental da carga, e  $f_Q$  é o fator que converte para carga absoluta. Esses dois fatores e o ângulo sólido podem ser agrupados numa única constante instrumental,  $H$ , de forma que a equação (2.13) torna-se:

$$Y(Z) = H \varepsilon_Z^i t_Z C_Z Y_I(Z). \quad (2.14)$$

Em princípio,  $H$  pode ser obtido através dessa equação utilizando padrões de diversos elementos. Entretanto, é preferível o uso de materiais cuja matriz seja similar àquela da amostra de interesse e que contenha um ou mais elementos-traço representativos. Uma situação ideal surge quando é possível determinar o valor de  $H$  a partir de um particular elemento da amostra cuja concentração é previamente conhecida. Isso elimina a necessidade de inclusão do ângulo sólido e da calibração referente à coleção de carga, o que pode resultar em benefícios.

### 2.3 - TÉCNICAS COMPLEMENTARES

Devido às limitações da técnica PIXE no que diz respeito à determinação da concentração de elementos leves (principalmente carbono, oxigênio e hidrogênio), e por essas informações serem importantes para a quantificação dos demais elementos

constituintes das amostras, foram utilizadas neste trabalho de pesquisa outras duas técnicas experimentais: RBS e ERDA. Ambas fazem uso de feixe de íons e são largamente utilizadas no laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS.

### 2.3.1 – ESPECTROMETRIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS)

A técnica RBS pode ser considerada como um dos métodos de análise por feixe de íons mais versáteis, diretos e quantitativamente precisos. Através dela, pode-se identificar impurezas e caracterizar sua distribuição em profundidade dentro de amostras, determinar espessura de filmes, determinar perfis de difusão, medir a perda de energia de íons em determinado material, dentre outras aplicações. Em todas elas, é necessário que os íons do feixe sejam mais leves (menor número atômico) que os átomos componentes da amostra, para que o retroespalhamento ocorra preferencialmente à ejeção de átomos da amostra. Também é preciso que os átomos de impurezas ou difundentes, presentes na amostra, sejam mais pesados (maior número atômico) que os da matriz, permitindo assim uma melhor separação em massa, sem a interferência direta da própria matriz [11].

#### 2.3.1.1 – PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS

Supondo que um feixe de partículas monoenergético e colimado incida sobre uma amostra-alvo, a probabilidade de que ocorra um evento de colisão frontal de partículas do feixe com os átomos da amostra é muito baixa, devido à reduzida dimensão dos núcleos atômicos. Por exemplo, no caso de um alvo suficientemente fino, quase todas as partículas incidentes o atravessariam com perda mínima de energia. Já para as poucas partículas que interagem com os átomos do alvo, observam-se grandes mudanças em sua direção e energia. Por outro lado, para um alvo espesso, as partículas que saem do material são somente aquelas retroespalhadas a ângulos maiores do que  $90^\circ$  em relação à direção de incidência, pois as demais ficam implantadas no material. A figura 2.5

ilustra a passagem das partículas do feixe através dos átomos da amostra e eventuais retroespalhamentos.

Para se ter uma estimativa, menos de 1 a cada 10000 partículas incidentes é retroespalhada; e ainda, dessas, somente uma pequena fração é coletada sob a área definida pelo ângulo sólido de um detector e analisada em energia.

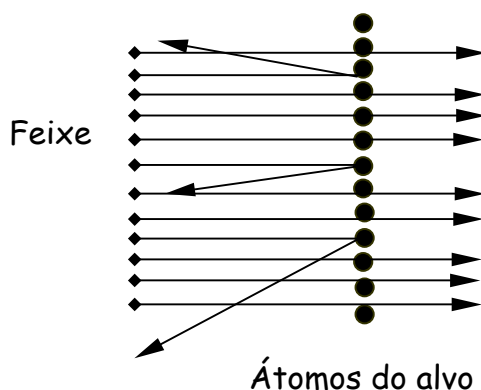


Figura 2.5 – Ilustração representando o processo de retroespalhamento dos íons de um feixe incidindo em um alvo fino.

### 2.3.1.2 – FATOR CINEMÁTICO

Quando uma partícula de massa  $M_1$  e energia  $E_0$ , movendo-se a uma velocidade constante, colide com outra partícula, de massa  $M_2$ , em repouso, parte da energia da partícula em movimento é transferida à partícula em repouso. Dessa forma, o momentum e a energia do sistema se conservam após a colisão. Esse processo nos leva ao conceito de *fator cinemático*, e, conseqüentemente, à capacidade de diferenciação de massas.

A figura 2.6 ilustra, esquematicamente, o arranjo geométrico geralmente utilizado em RBS, onde  $\theta_1$  e  $\theta_2$  são os ângulos formados entre o feixe incidente e o retroespalhado, respectivamente, e a normal da amostra, sendo  $\theta = \pi - (\theta_1 + \theta_2)$  o ângulo entre o feixe incidente e o retroespalhado. Para que a interação entre dois átomos seja corretamente descrita por uma colisão elástica de duas partículas isoladas, devemos fixar as seguintes condições :

- a energia inicial do projétil  $E_0$  deve ser muito maior que a energia de ligação dos átomos do material-alvo;
- não deve haver reações nucleares, ressonantes ou não, o que impõe um limite superior para a energia do feixe.

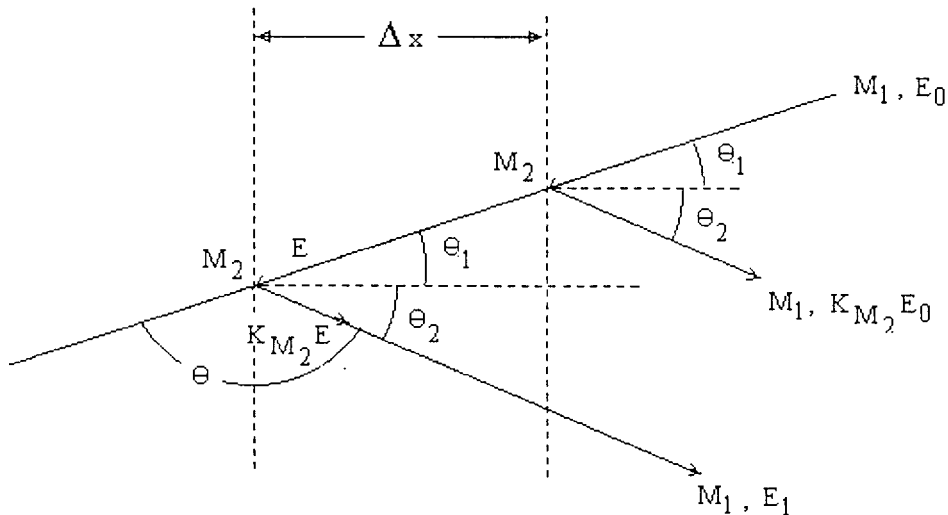


Figura 2.6 – Ilustração mostrando o processo de perda de energia durante a passagem do íon incidente de massa  $M_1$  e energia  $E_0$ , antes e após o retroespalhamento pelos átomos de massa  $M_2$ , localizados na superfície (direita) e a uma profundidade  $\Delta x$  no alvo (esquerda).

Define-se, então, o fator cinemático  $K$  como a razão entre a energia  $E_1$  do projétil após a colisão e a energia  $E_0$  do projétil antes da colisão :

$$K = \frac{E_1}{E_0}. \quad (2.15)$$

De acordo com os conceitos de conservação de momentum e energia, podemos mostrar que  $K$ , no referencial do laboratório, é dado por :

$$K(M_1, M_2, \theta) = \left[ \frac{M_1 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2. \quad (2.16)$$

Na prática, é conveniente que se produza uma variação de energia  $\Delta E_I$  para um ângulo  $\theta$  fixo quando uma amostra contiver dois tipos de átomos distintos, diferindo por uma quantidade  $\Delta M$  entre suas massas. Em termos quantitativos,  $\Delta E_I$  e  $\Delta M$  estão relacionados da seguinte forma:

$$\Delta E_I = E_0 \frac{\partial K}{\partial M} \Delta M, \quad (2.17)$$

e para  $M_2 \gg M_1$  tem-se :

$$\Delta E_I = E_0 \left\{ \left[ 4 - (\pi - \theta)^2 \right] \frac{M_1}{M_2^2} \right\} \Delta M. \quad (2.18)$$

Essa relação nos indica que, para se ter uma melhor resolução em massa, ou se aumenta a energia  $E_0$  do feixe, ou se usa um projétil de massa  $M_I$  maior, ou se mede a grandes ângulos  $\theta$  de espalhamento.

### 2.3.1.3 – SEÇÃO DE CHOQUE DE ESPALHAMENTO

A probabilidade de ocorrência de uma colisão nos leva ao conceito de *seção de choque de espalhamento*. Ela é calculada supondo um potencial coulombiano

$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}$ , onde  $Z_1$  e  $Z_2$  são as cargas do projétil e do alvo, respectivamente.

Nessas condições, a seção de choque diferencial, no sistema de referência do centro de massa, é definida como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[ \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_{cm} \sin^2(\theta/2)} \right]^2, \quad (2.19)$$

onde  $E_{cm}$  é a energia no sistema de referência do centro de massa, e  $d\Omega$  é o diferencial de ângulo sólido do detector. Já no sistema de referência do laboratório, temos :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[ \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right]^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left\{ \sqrt{1 - (M_1/M_2 \sin \theta)^2} + \cos \theta \right\}^2}{\sqrt{1 - (M_1/M_2 \sin \theta)^2}}, \quad (2.20)$$

onde  $E$  é a energia no sistema de referência do laboratório, e  $M_1 \leq M_2$ .

Vale a pena salientar que a seção de choque de espalhamento é:

- proporcional ao inverso da energia do projétil ao quadrado , ou seja, quanto mais alta a energia  $E$ , menor será a seção de choque, o que implica uma menor eficiência no processo;
- proporcional a  $Z_1^2$ , o que significa que a técnica é tanto mais sensível à detecção de um dado elemento no alvo quanto maior for o número atômico dos íons do feixe;
- proporcional a  $Z_2^2$ , de forma que para um dado íon incidente, a sensibilidade de detecção será maior para elementos mais pesados.

A partir dessas definições e do esquema mostrado na figura 2.7, podemos determinar a altura  $H$ , proporcional ao número de contagens de um espectro de RBS, e que depende do número de colisões na espessura  $\Delta x$  da amostra. Nesse caso, o valor da altura  $H$  é dado por:

$$H_{M_2} = Q\Omega\sigma N_{M_2}\Delta x, \quad (2.21)$$

onde  $Q$  é o número de íons incidentes,  $\Omega$  é o ângulo sólido do detector,  $N_{M_2}$  é a densidade volumétrica de átomos no alvo e  $\sigma$  a seção de choque diferencial de espalhamento no referencial do laboratório. Essa equação nos permite, quando  $\Omega$ ,  $\sigma$  e  $Q$  forem conhecidos, determinar o número de átomos por unidade de área  $N_{M_2}\Delta x$ . A figura 2.7 ilustra um espectro típico de uma amostra contendo apenas um elemento, obtido através da técnica RBS.

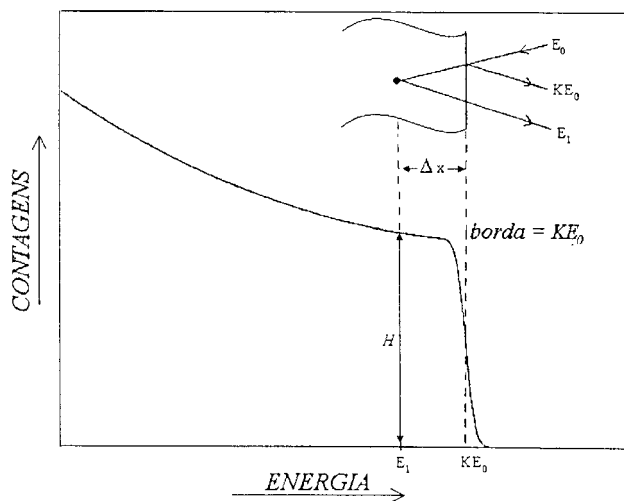


Figura 2.7 – Exemplo de um espectro de RBS típico de uma substância monoisotópica, ilustrando a altura  $H$  e a energia  $KE_0$  correspondente a íons retroespalhados por átomos da superfície.

#### 2.3.1.4 – AMOSTRAS COMPOSTAS POR MAIS DE UM ELEMENTO

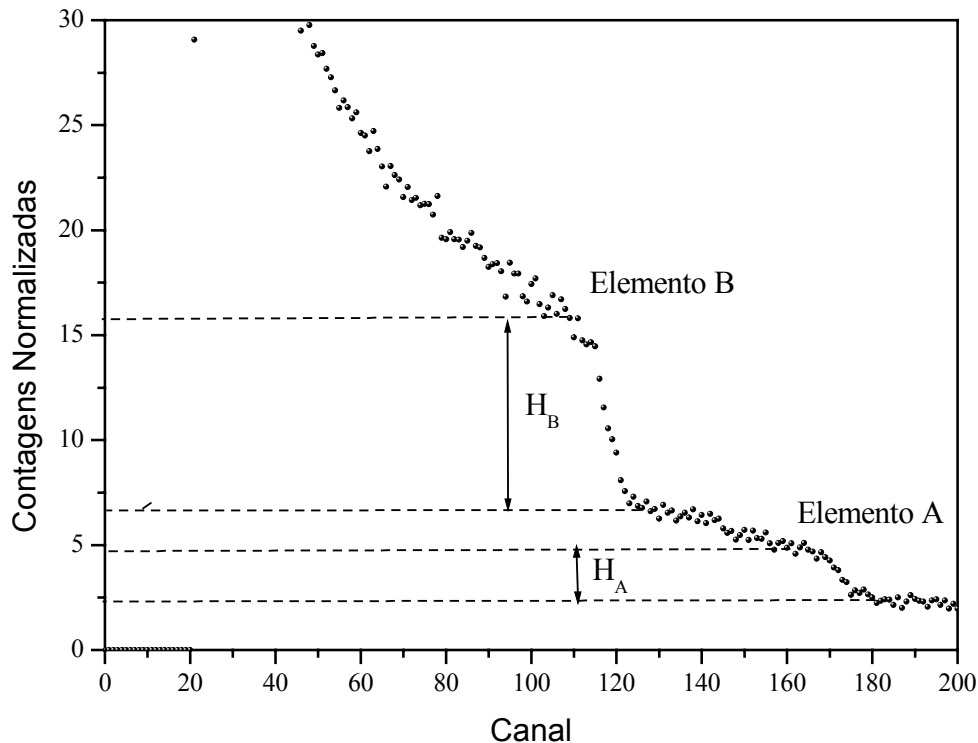


Figura 2.8 – Espectro de RBS correspondente à amostra composta por mais de um elemento.

Os elementos estão distribuídos de forma homogênea na amostra.

Foi utilizado feixe de He com energia de 1.2 MeV.



A figura 2.8 mostra um espectro de RBS referente a uma amostra de erva-mate, que é composta por mais de um elemento. Nesse caso, há a superposição dos sinais correspondentes a cada elemento, aqui chamados de  $A$  e  $B$ , respectivamente. A borda de cada sinal é definida pelo fator cinemático do elemento correspondente. Nesse exemplo, o elemento  $A$  é mais pesado que o elemento  $B$ .

A razão entre a concentração dos elementos  $A$  e  $B$  na amostra pode ser obtida, aproximadamente, através da equação:

$$\frac{m}{n} \simeq \frac{H_A}{\sigma_A(E_0)} \frac{\sigma_B(E_0)}{H_B}, \quad (2.22)$$

considerando que a amostra seja constituída pelos elementos  $A$  e  $B$  que obedecem à fórmula estequiométrica fictícia  $A_mB_n$ . Dessa forma,  $m$  indica o número de átomos do elemento  $A$ , e  $n$ , o número de átomos do elemento  $B$ . Essa aproximação é baseada no fato de que, próximo à superfície da amostra, a energia das partículas incidentes, imediatamente antes do espalhamento, é aproximadamente igual à energia de incidência do feixe ( $E_0$ ).

### 2.3.2 – ANÁLISE DE DETECÇÃO POR RECUO ELÁSTICO (ERDA)

ERDA (do inglês *Elastic Recoil Detection Analysis*) é uma técnica semelhante ao RBS, porém íons pesados são utilizados para identificar elementos mais leves presentes numa matriz [12]. Os conceitos físicos envolvidos são basicamente os mesmos. Essa técnica é utilizada, principalmente, na análise de H e He distribuídos numa matriz, pois esses elementos não podem ser detectados através do RBS.

A figura 2.9 ilustra o arranjo experimental utilizado no presente experimento. Íons de He com energia de  $2.8 \text{ MeV}$  incidem na amostra em ângulo rasante, e, através de colisões, espalham átomos de H presentes na mesma. Os átomos de H espalhados são coletados por um detector de estado sólido localizado próximo à amostra, num ângulo de  $30^\circ$  da direção de incidência do feixe de íons.

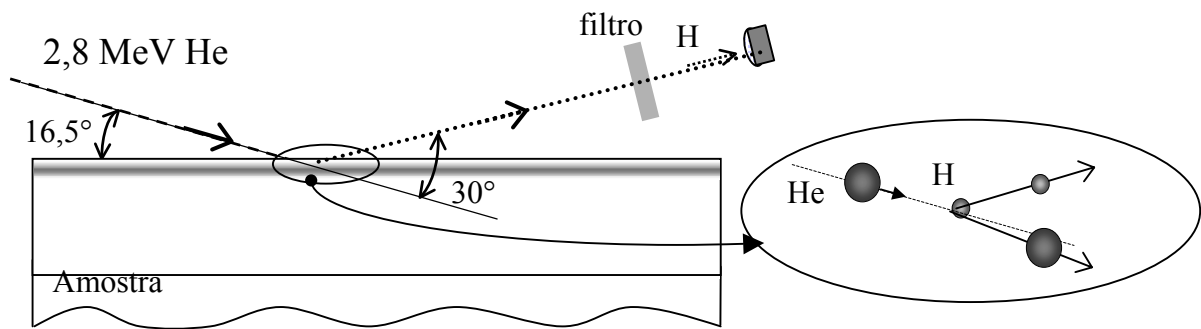


Figura 2.9 – Arranjo experimental da técnica ERDA .

Em frente ao detector, utiliza-se um filtro, geralmente de mylar, a fim de evitar a incidência de íons de He retroespalhados, que podem causar uma excessiva taxa de contagens, prejudicando a detecção de H. Entretanto, o uso de filtros causa uma dispersão muito grande na energia das partículas detectadas, piorando a resolução em profundidade.

## CAPÍTULO III

# CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA PIXE

### 3.1. TIPOS DE AMOSTRAS

Existem, essencialmente, duas classes de amostras que podem ser analisadas através de PIXE: as chamadas “alvos grossos” e as chamadas “alvos finos”. Os alvos grossos podem ser, por exemplo, amostras preparadas a partir de material pulverizado, que podem ser pastilhadas e transformadas em amostras sólidas. O que caracteriza tais amostras é o fato de o feixe de prótons perder toda sua energia e ser completamente freado dentro do material. O alcance dos prótons em tais amostras varia de acordo com o material, mas é geralmente de algumas dezenas de micrômetros. A superfície das amostras deve ser plana e com o mínimo de irregularidades, bem como homogênea, de modo que qualquer parte represente igualmente o todo. Dessa forma, é possível determinar com precisão o ângulo entre o feixe de prótons e a normal da amostra (geralmente  $0^\circ$ ) e o ângulo que o detector faz com a normal da amostra (geralmente  $45^\circ$ ).

No caso de as amostras não serem de material condutor, pode existir um acúmulo de carga na região de incidência do feixe, gerando um potencial local da ordem de kilovolts. Quando potenciais de ruptura são alcançados, ocorre uma descarga, produzindo uma faísca (que algumas vezes pode ser vista a olho nu) na amostra. Elétrons são, então, submetidos a altas acelerações devido a grandes diferenças de potencial sofridas, gerando um enorme fundo de bremsstrahlung, o qual torna impossível qualquer análise quantitativa precisa do conteúdo da amostra através da técnica PIXE. Esse problema pode ser contornado com a instalação de um filamento no

interior da câmara onde ficam as amostras. Quando aquecido, o filamento gera uma nuvem eletrônica que é atraída para o potencial positivo gerado no local de incidência do feixe, descarregando a amostra [13].

Os alvos finos são assim chamados pois sua espessura é tal que o feixe de prótons perde apenas uma fração desprezível de sua energia ao atravessar a amostra. Tais amostras podem ser obtidas quando uma pequena, porém representativa quantidade de material é depositada sobre um substrato. Em amostras desse tipo, os efeitos de perda de energia dos prótons e atenuação dos raios-X podem ser desprezados, de forma que a análise quantitativa torna-se mais fácil que no caso de alvos grossos.

### 3.2. ACELERADOR E CÂMARA DE REAÇÕES

Para a realização deste trabalho, foi utilizado um acelerador tipo Tandatron com tensão terminal de 3 MV positivos. O feixe de prótons foi obtido a partir de uma fonte iônica tipo *sputtering*, onde hidreto de titânio é irradiado por átomos de céσιο, que separam o hidrogênio do titânio. Nesse processo, íons H<sup>-</sup> são produzidos e extraídos por um potencial da ordem de 30 kV. Esses íons são direcionados ao acelerador propriamente dito, cujo terminal é colocado em aproximadamente 1 MV. Os íons são acelerados até o terminal, onde perdem todos os seus elétrons em um *stripper* gasoso de N<sub>2</sub>, tornando-se íons H<sup>+</sup>. Esses íons são, então, repelidos pelo terminal positivo, alcançando uma energia final de 2 MeV (milhões de elétron-volt). Finalmente, os íons são direcionados para a câmara de reações, que é mantida em vácuo da ordem de 10<sup>-6</sup> milibar por meio de uma bomba turbo-molecular.

Internamente, a câmara de reações possui um filamento de tungstênio que opera a 4.5 V, localizada próxima ao suporte de alvos, com a finalidade de descarregar amostras isolantes, diminuindo, assim, a radiação de fundo gerada por elétrons secundários acelerados a altos potenciais.

As amostras são carregadas em um suporte com capacidade para 10 alvos. Esse suporte é montado em uma pré-câmara, cuja pressão pode chegar a aproximadamente

*1 milibar*, que é conectada à câmara de reações. Esse sistema permite o carregamento das amostras sem quebra do vácuo dentro da câmara principal.

Instalada ao lado de fora da câmara de reações, existe uma câmera tipo “webcam” que, associada a um conjunto de lentes, permite a visualização das amostras no interior da câmara e, conseqüentemente, seu posicionamento em relação ao feixe de prótons.

Acoplados à câmara de reações, existem 2 detectores de raios-X. Um deles (EGG-Ortec, série GLP) está localizado a  $135^\circ$  com relação à normal da amostra. Esse detector possui um cristal de germânio hiperpuro e resolução aproximada de 175 eV em 5.9 keV (não utilizado neste trabalho). O outro detector, localizado a  $45^\circ$  em relação à normal da amostra, será detalhado a seguir.

### 3.3. CARACTERÍSTICAS DO DETECTOR Si(Li)

O detector utilizado neste experimento pertence à série SLP da EG&G (Ortec). Esse detector, que é de silício dopado com lítio, com um cristal de diâmetro ativo de *6 mm* e profundidade de *5.7 mm*, apresenta uma resolução de aproximadamente *155 eV* em *5.9 keV*. Ele é utilizado na detecção de raios-X com energia entre *1 e 15.5 keV*. Os raios-X incidentes interagem com o cristal do detector preponderantemente através do efeito fotoelétrico, onde cada um dos fótons é absorvido e dá origem a um elétron. Os elétrons produzidos nesse processo são atraídos por uma diferença de potencial de *1000 V* negativos que é aplicada ao cristal, gerando um pulso de tensão cuja amplitude é proporcional à energia do raio-X incidente. Esse pulso é pré-amplificado, sendo, posteriormente, processado por um amplificador que dá uma forma aproximadamente gaussiana a ele. Ao detector de silício está conectado um amplificador modelo 672 (Ortec). Os pulsos são digitalizados e processados por uma placa de aquisição de dados Genie 2000 (Camberra).

### 3.4. CALIBRAÇÃO DOS DETECTORES

Num detector hipotético, com perfeita coleção de carga e desprovido de artefatos, tais como picos de escape e sobreposição de picos, a função-resposta aos raios-X de energia bem definida  $E_x$  seria uma distribuição Gaussiana, com centro e largura definidos conforme as equações abaixo:

$$c_i = A_1 + A_2 E_i, \quad (3.1)$$

$$\sigma_i = (A_3 + A_4 E_i)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.2)$$

onde  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  e  $A_4$  são constantes,  $c_i$  é o canal onde está localizado o centro do pico,  $E_i$  é a energia correspondente e  $\sigma_i$  representa o desvio-padrão da distribuição. A primeira dessas equações representa a calibração de energia, enquanto que a segunda representa a dependência da largura do fotopico no ruído e na natureza estatística da formação de cargas.

A figura 3.1 apresenta um gráfico de calibração de energia conforme a equação (3.1). A relação entre canal e energia apresentada nessa figura foi obtida através da análise PIXE de padrões de alvos finos, adquiridos comercialmente. A posição do pico de cada elemento foi verificada em seus respectivos espectros PIXE, enquanto as energias dos raios-X desses elementos são valores previamente conhecidos e tabelados.

A figura 3.2, obtida com os mesmos alvos padrões mencionados anteriormente, ilustra a calibração de largura dos fotopicos, conforme mostra a equação (3.2).

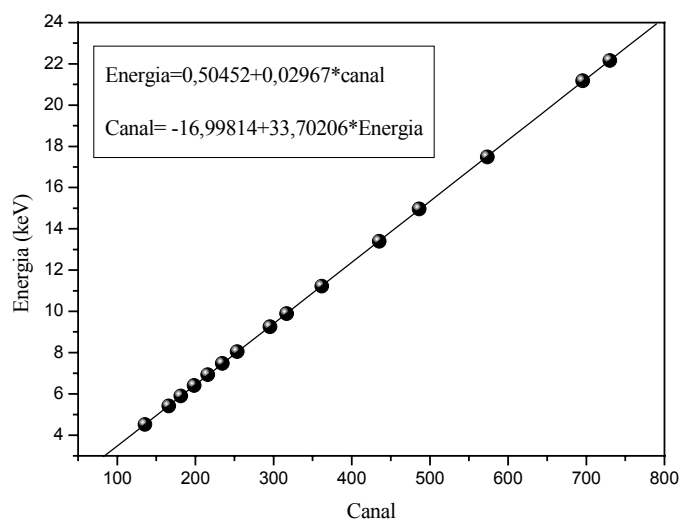


Figura 3.1 – Calibração de energia linear padrão.  
As incertezas são menores que os próprios pontos graficados.

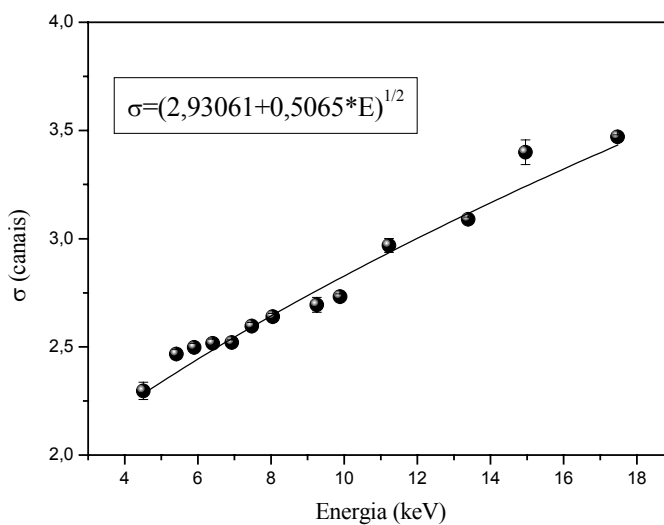


Figura 3.2 – Calibração de largura dos fotopicos.

### 3.5. FUNÇÃO-RESPOSTA DO DETECTOR

O conhecimento da função-resposta (também conhecida como *lineshape*) do detector, a qual é fortemente dependente da energia, é necessário para modelar os espectros de PIXE e, dessa forma, extrair as intensidades dos picos. É fundamental,

portanto, ter um conhecimento preciso da função que descreva a forma dos fotopicos. O PIXE está entre as mais exigentes técnicas de emissão de raios-X no que diz respeito ao conhecimento dessa função, pois dispõe de razões *pico/background* muito mais altas que outras técnicas [14].

Porém, os detectores não apresentam um comportamento ideal, e descrever a forma dos picos apenas com funções gaussianas traria maior imprecisão aos resultados. São inúmeros os trabalhos publicados a respeito da forma do pico produzido pelo detector, sendo a maioria deles referente a detectores de Si(Li) [15-18].

A forma de um dado pico de raios-X é descrito analiticamente em termos do número do canal  $i$ . A principal componente do pico é uma gaussiana:

$$G(i) = Hg \cdot \exp\left[-\frac{(i-c)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (3.3)$$

onde  $c$  é a centróide do pico,  $\sigma$  é o desvio padrão e  $Hg$  é a altura da gaussiana. Dependendo do detector em particular, a cauda à esquerda do pico pode ser descrita por uma mistura apropriada de várias funções simples: uma função degrau iniciando em  $i=c$  e estendendo-se para a esquerda até a energia zero; uma segunda função degrau truncada antes de atingir a energia zero e uma cauda exponencial descendente para a esquerda a partir da centróide do pico. Uma vez que cada uma delas tem bordas bruscas na centróide ou no ponto de truncamento, os quais não têm sentido físico, cada uma é convoluída com uma gaussiana de área unitária de largura apropriada. Estas três formas são:

$$\text{degrau: } S(i) = 0.5Hs \cdot \text{erfc}\left[\frac{(i-c)}{\sigma\sqrt{2}}\right], \quad (3.4)$$

$$\text{degrau truncada: } ST(i) = 0.5Hst \cdot \left\{ \text{erfc}\left[\frac{(i-c)}{\sigma\sqrt{2}}\right] - \text{erfc}\left[\frac{(i-it)}{\sigma\sqrt{2}}\right] \right\}, \quad (3.5)$$

$$\text{exponencial: } D(i) = 0.5Hd \cdot \exp\left[-\frac{(i-c)}{b}\right] \cdot \text{erfc}\left[\frac{(i-c)}{\sigma\sqrt{2}} + \frac{\sigma}{b\sqrt{2}}\right], \quad (3.6)$$



onde  $H_s$ ,  $H_{st}$  e  $H_d$  são as alturas das funções não convoluídas, e  $b$  é a inclinação inversa da exponencial. Na figura 3.3, estão representadas as funções acima descritas.

A função exponencial e os degraus surgem da coleção de carga incompleta devido ao aumento da concentração de defeitos próximo à superfície do cristal e, também, do escape parcial de fotoelétrons da região sensível do mesmo.

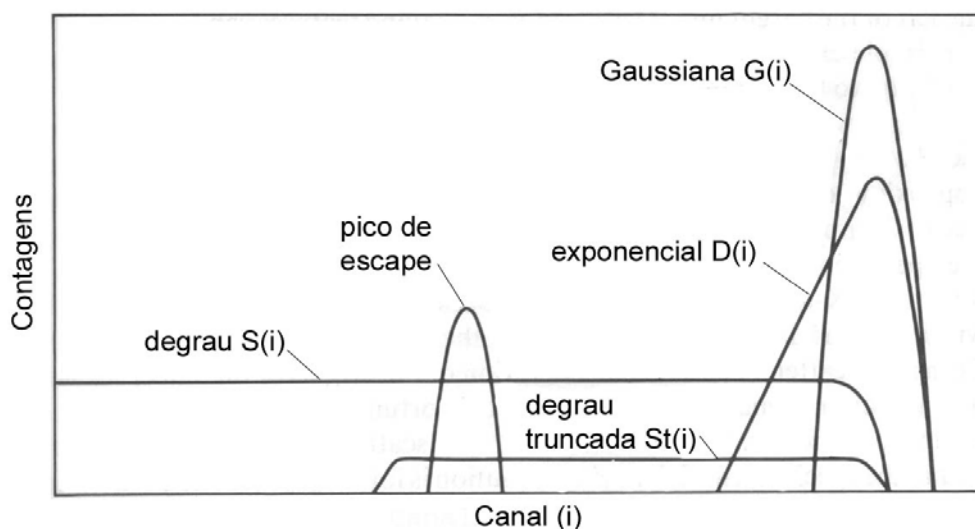


Figura 3.3 - Esquema das funções que compõem o lineshape do detector.

A contribuição dessas caudas características é máxima para raios-X de energia imediatamente maior que a energia da linha K alfa do silício ( $1.74 \text{ keV}$ ), uma vez que esses fótons interagem muito próximo à superfície, onde ambos, o aprisionamento de cargas e a fuga de elétrons, atingem seu valor máximo. Isso diminui rapidamente com o aumento da energia dos raios-X. Esse efeito varia de acordo com o detector e pode mudar com o passar do tempo para um dado equipamento.

Outro fato que contribui para o surgimento de uma cauda nas distribuições de energia dos raios-X, tanto para baixas como para altas energias, é a distribuição de energia lorentziana intrínseca de uma linha de emissão de raio-X. Esse efeito é invariavelmente negligenciado, baseado no fato de que os comprimentos lorentzianos típicos de raios-X da camada K de elementos de transição são somente alguns elétrons-volts, um valor tão pequeno que não afeta a largura total a meia altura (FWHM) dos fotopicos. Mas a base mais larga da lorentziana contribui significativamente para essa

cauda. Para as linhas K de elementos com número atômico  $30 < Z < 40$ , para os quais o efeito de coleção de carga incompleta é muito pequeno, a lorentziana é a principal responsável pela formação da cauda. Enquanto a coleção de carga incompleta é idêntica para raios-X de mesma energia, sejam eles oriundos das camadas K ou L, a largura da lorentziana é significativamente maior para as linhas L que para as linhas K [4].

Para os detectores utilizados no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, a melhor combinação encontrada para descrever a função resposta do detector é a seguinte:

$$F(i) = G(i) + D(i) + S(i) + ST(i). \quad (3.7)$$

Aplicando a função acima ao espectro de energia obtido através do PIXE de amostras padronizadas (amostras constituídas por apenas um ou dois elementos e cujas concentrações são bem conhecidas), foi possível determinar a função resposta do detector em função da energia.

A figura 3.4 mostra o espectro de um alvo-padrão de  $SiO_2$  e o respectivo ajuste da função (3.7).

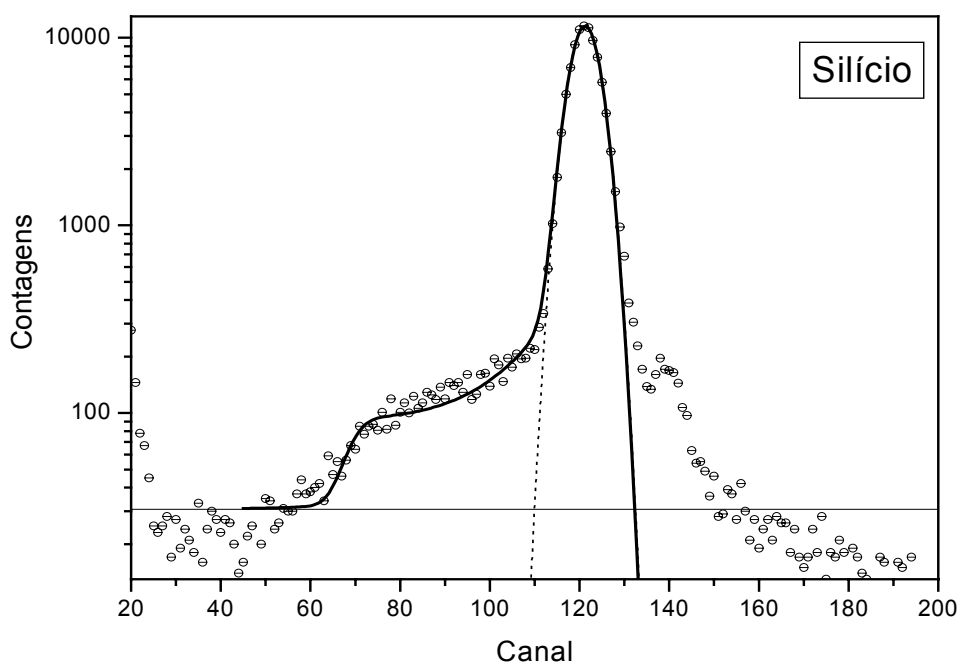


Figura 3.4 - Pico  $K_{\alpha}$  do Si obtido com o detector de Si(Li). A linha tracejada representa o ajuste de uma função gaussiana, a linha cheia representa o ajuste da função  $F(i)$ .

### 3.6. PICO DE ESCAPE

Quando um fóton com energia  $E$  cria uma vacância na camada K de um átomo de silício do detector Si(Li), pode resultar tanto a produção de um fotoelétron quanto a produção de um raio-X da camada K do Si (energia =  $E_{Si}$ ). Se os raios-X do Si escapam do volume sensível do cristal, o pulso de voltagem resultante para o sistema de detecção é proporcional a  $E - E_{Si}$ , que é menor que  $E$ . Esse fenômeno cria um pico no espectro de raios-X com energia  $E - 1.74 \text{ keV}$  e com a mesma FWHM. Uma vez que o pico de escape e seu pico gerador são criados a partir dos mesmos fótons iniciais, a razão entre a área desses picos é independente dos efeitos de absorção. A intensidade da linha  $K_{\beta}$  do Si é somente  $0.0294$  da linha  $K_{\alpha}$ , e sua energia é  $1.836 \text{ keV}$ , de forma que o pico de escape do Si  $K_{\beta}$  está incluído no pico de escape do Si  $K_{\alpha}$ . Se o cristal do detector for suficientemente espesso, perdas somente ocorrerão através da superfície do cristal [19].

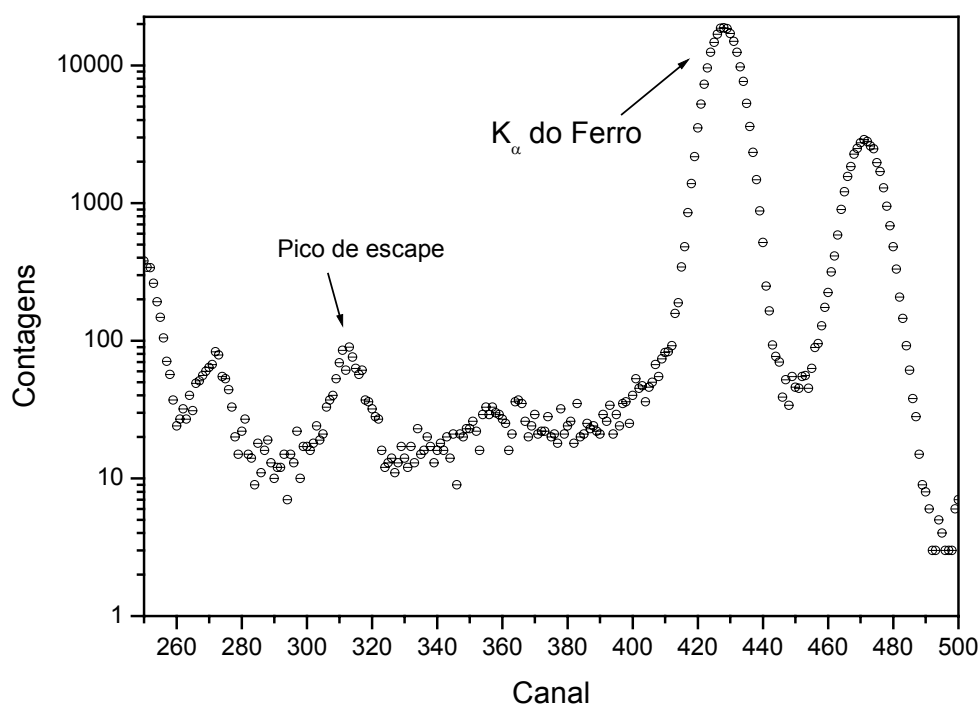


Figura 3.5 - Espectro obtido por PIXE a partir de uma amostra de Fe com detector de Si(Li).

Como mostra a figura 3.5, a linha  $K_{\alpha}$  no espectro de raios-X vem acompanhada por um pico com menor intensidade, deslocado para a esquerda por uma diferença de aproximadamente  $1.74 \text{ keV}$  de energia (para o caso do detector de Si(Li)). Para o caso de detectores de HPGe, os picos de escape serão deslocados por uma diferença de energia de aproximadamente  $9.88 \text{ keV}$ .

### 3.7. DISTORÇÕES NO ESPECTRO

Quando dois fótons chegam ao detector num certo intervalo de tempo, os pulsos correspondentes poderão ser completa ou parcialmente somados no amplificador. No caso de adição completa, picos “empilhados” aparecerão a uma energia igual à soma das energias individuais [19]. Esse fenômeno, conhecido como *pile-up*, resulta em perdas nos picos primários, além de adicionar picos espúrios ao espectro e elevar a radiação de fundo. Os picos adicionais podem também interferir nos picos de outros elementos, e o aumento da radiação de fundo piora o limite de detecção e aumenta a incerteza nas medidas [20, 21, 22].

Por essa razão, praticamente todas as análises PIXE utilizam algum tipo de redutor de *pile-up*, que pode ser um dispositivo eletrônico acoplado ao amplificador ou um sistema de deflexão do feixe, que desvia o feixe da amostra durante o tempo em que o primeiro evento é processado pela eletrônica. Entretanto, nenhum desses artifícios remove completamente os eventos de *pile-up*. O procedimento adotado pelo Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS para a redução desse efeito é o uso de feixe de prótons com baixa corrente (entre  $1$  e  $5 \text{ nA}$ ) associado ao controle do tempo morto, que é aceitável até  $5\%$ . Dependendo da natureza das amostras, muitas vezes, é necessário o uso de correntes ainda mais baixas para manter o tempo morto nesse percentual.

### 3.8. ABSORVEDORES

Para se obterem resultados com boa acurácia em análises PIXE, é necessário que a estatística de contagens seja a melhor possível e, portanto, a capacidade limitada da taxa de contagens do sistema não deve ser desperdiçada com informações que não sejam de interesse. No presente caso, utilizou-se um filme de mylar com espessura de aproximadamente  $364 \mu\text{m}$ . Esse absorvedor, por absorver a radiação proveniente dos efeitos de bremsstrahlung, também absorve os raios-X K e L cujas energias se encontram na região abaixo de  $4 \text{ keV}$ . Isso provoca uma diminuição dos picos referentes a esses elementos, podendo prejudicar os resultados obtidos. Para equilibrar o número de contagens de raios-X com altas e baixas energias, costuma-se fazer um orifício no centro do mylar, permitindo a passagem de uma fração dos fótons com baixa energia, equilibrando a altura dos picos no espectro [4]. No presente caso, esse orifício possui um diâmetro de, aproximadamente,  $1.1 \text{ mm}$ .

Finalmente, vale lembrar que os absorvedores também servem para minimizar os picos de *pile-up*, que obscurecem a região de energias altas do espectro e pioram os limites de detecção.

### 3.9. LIMITE DE DETECÇÃO

Uma das características mais importantes de uma técnica analítica consiste em seu limite de detecção. Estudos da quantização na análise PIXE de alvos grossos evidenciam a forte dependência do limite de detecção com a constituição da matriz do alvo em estudo [23 – 25].

Os limites de detecção são calculados como sendo 3 vezes o desvio padrão da área correspondente à radiação de fundo, na região compreendida sob uma FWHM (largura total à meia altura) do centro do pico principal do elemento em questão. O

programa GUPIX [26 – 28], utilizado para análise dos espectros PIXE neste trabalho, calcula os limites de detecção conforme a equação (3.8):

$$LOD(ppm) = \frac{3\sigma_f}{C \cdot H \cdot Y_i \cdot \varepsilon \cdot T} , \quad (3.8)$$

onde  $\sigma_f$  é o desvio padrão do fundo, ou seja, a raiz quadrada da área referente à radiação de fundo,  $C$  é a carga, cuja unidade utilizada é o  $\mu C$ ,  $H$  é o valor utilizado na padronização para conversão da área do pico em concentração,  $\varepsilon$  é a eficiência relativa do detector,  $T$  é o fator de transmissão dos raios-X através de absorvedores e  $Y_i$  é o número de contagens de um determinado fotopico.

A figura 3.6 mostra os limites de detecção da técnica PIXE para o caso de amostras de erva-mate. Cada ponto no gráfico é um valor médio de 10 amostras preparadas de forma idêntica.

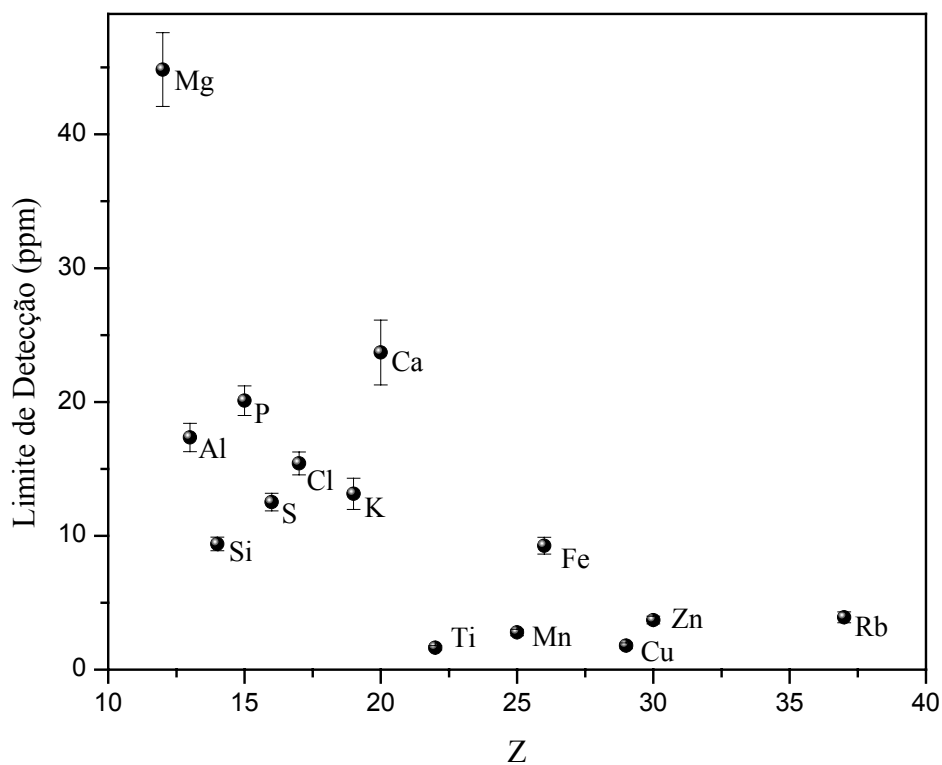


Figura 3.6 – Limites de detecção em função do número atômico.

Como pode ser visto, o limite de detecção varia de, aproximadamente,  $45 \text{ ppm}$  para o Mg até algumas partes por milhão para elementos de número atômico maior que 20. O limite de detecção do Ca, em torno de  $25 \text{ ppm}$ , pode estar prejudicado devido à interferência da linha  $K_{\beta}$  do K, cuja concentração é bastante alta nas amostras, e cuja energia coincide com a linha  $K_{\alpha}$  do Ca.

## CAPÍTULO IV

### ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*)

#### 4.1. ASPECTOS HISTÓRICOS

A erva-mate já era usada pelos aborígenes da América do Sul como bebida tônica e estimulante. Em túmulos pré-colombianos escavados e abertos no Peru, foram encontradas folhas dessa planta ao lado de alimentos e objetos, o que prova o seu uso pelos incas [29]. Desde os primórdios da ocupação do Paraguai, observou-se a utilização da erva-mate pelos indígenas. Os primeiros jesuítas estabelecidos neste país (posteriormente nas missões), fundaram várias feitorias, nas quais o uso de folhas de erva-mate já era difundido entre os índios guaranis, habitantes da região. Posteriormente, constatou-se que os indígenas brasileiros que habitavam as margens do rio Paraná também utilizavam essa planta [30].

Antes do descobrimento do Brasil, seus habitantes já conheciam e consumiam a erva-mate. As regiões onde ela era encontrada em maior abundância eram aquelas banhadas pelos rios Uruguai, Paraná e Paraguai, daí se espalhando de forma natural para a região missioneira do Rio Grande do Sul e Argentina. Conta-se que a descoberta dessa planta pela civilização ocorreu em 1509, no Paraná, quando uma excursão espanhola entrou em contato com índios guaranis. Eles possuíam o hábito de beber uma infusão de folhas de erva-mate picotadas dentro de uma cuia, através de um canudo de taquara, em cuja base havia um trançado de fibras o qual impedia que as folhas fossem ingeridas.

Antigamente, a maior parte do mate produzido no Sul do Brasil provinha de ervais nativos. Paralelamente à queda de sua produção, pela exploração contínua e avanço da agricultura, houve um aumento na demanda do produto, tanto no mercado



interno como no externo. Desse modo, tornou-se prática comum o plantio dessa espécie. Entretanto, o plantio em áreas adensadas e a não seleção de matrizes para a coleta de sementes têm gerado problemas para a industrialização do mate como, por exemplo, a intensificação do sabor amargo, quando utilizado em infusão. Isso levou as indústrias a preferirem a erva-mate nativa, pois, segundo os industriais, essa gera chimarrão menos amargo.

Nos dias de hoje, o uso da erva-mate está intimamente relacionado a aspectos históricos e culturais, devido ao fato de o hábito de tomar chimarrão (bebida típica à base dessa erva) fazer parte dos costumes da maioria do povo gaúcho. Nos estados do Sul do Brasil, principalmente Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná, o chimarrão é consumido diariamente, no ambiente familiar, em roda de amigos e em ambientes de trabalho. Enfim, é um hábito considerado saudável entre a população, não sendo restrito à idade ou classes sociais [31].

## 4.2. DISTRIBUIÇÃO GEOGRÁFICA

Explorada em 486 municípios do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná e Mato Grosso do Sul, a erva-mate, hoje, abastece 725 indústrias, gerando 710.000 empregos e movimentando R\$180 milhões de recursos por ano. Dessa forma, a atividade ervateira tem uma grande importância econômica, principalmente para os três estados do Sul do Brasil, estando presente em 180 mil propriedades rurais, na maior parte pequenas e médias. Além disso, apresenta condições de se expandir, ocupando maiores áreas, desde que sejam ampliados os mercados existentes e abertos novos, não só com a produção da erva-mate para chimarrão ou chás, mas com sua utilização para diversos outros fins [32].

No Brasil, a superfície de abrangência geográfica com a presença da *Ilex paraguariensis* estende-se desde a latitude de 21° até 30° S, e longitudes de 48°30' até 56°10' W, o que corresponde a uma superfície aproximada de 540.000 km<sup>2</sup> [31]. A área de distribuição natural da erva-mate pode ser observada no mapa da figura 4.1.

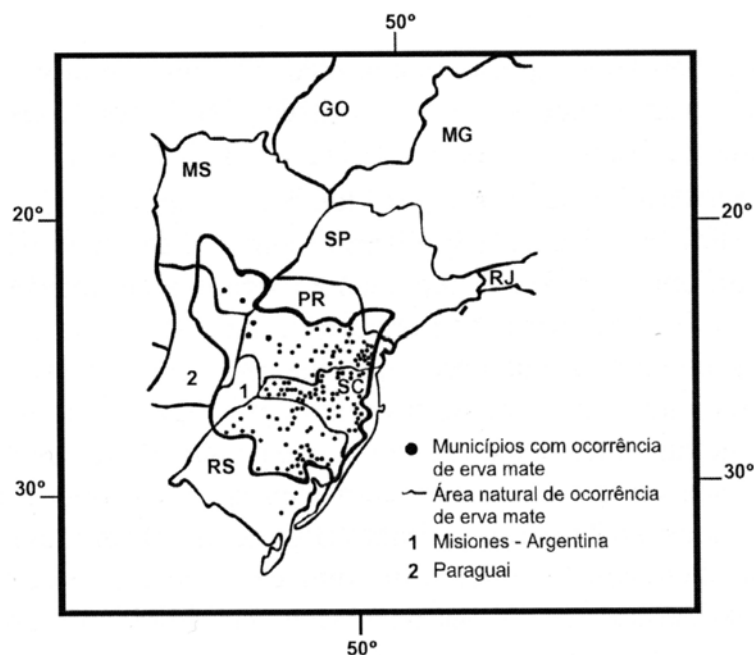


Figura 4.1 - Área de distribuição da erva-mate.

### 4.3. ASPECTOS BOTÂNICOS

O aspecto da árvore e o seu suporte lembram a laranjeira. O caule é um tronco de cor acinzentada, geralmente com 20 a 25 cm de diâmetro, podendo chegar a 50 cm. Apresenta os ramos cilíndricos ou subcilíndricos, cinzentos, e os ramos terminais são densamente lenticelados, possuindo lenticelas pequeninas. A altura é variável, dependendo da idade e do índice de sítio. Pode atingir 15 metros de altura, mas, quando podada, geralmente não passa de sete metros. Porém, em sistemas agrícolas atuais, com adensamento e freqüentes podas, sua altura não ultrapassa 2 metros. As folhas são alternas, subcoriáceas até coriáceas e mostram-se estreitas na base e ligeiramente obtusas no vértice. Suas bordas são providas de pequenos dentes, visíveis principalmente da metade do limbo para a extremidade. O pecíolo é relativamente curto, medindo mais ou menos 15 mm de comprimento, e mostra-se um tanto retorcido. A folha interna mede de oito a dez centímetros de comprimento por quatro ou cinco de largura.



Figura 4.2 - Fotografia de uma árvore nativa localizada no município de Ilópolis – RS.

As flores da erva-mate são pequenas, pedunculadas e dispostas na axila das folhas superiores. Em cada flor nota-se um cálice gamossépalo, com quatro sépalas de cor verde-clara e uma corola branca formada por quatro pétalas. Aparecem entre essas pétalas, em número de quatro, os estames largos. Em relação ao comportamento das flores, pode-se considerar a erva-mate como planta dióica (duas casas), embora nas plantas masculinas o pistilo se deprima e aborte. O fruto é uma baga-drupa globular muito pequena, medindo de 6 a 8 mm. É de cor verde quando novo, passando a vermelho arroxeado em sua maturidade. Nessa fase, as frutinhas atraem os pássaros que delas se alimentam, expelindo as sementes envolvidas em dejeções, fato que favorece a disseminação das plantas. O fruto bem maduro compõe-se de uma película violácea escura que reveste a polpa glutinosa, a qual envolve quatro sementes pequeninas, que apresentam tegumento áspero e duro [29].

A figura 4.2 apresenta uma árvore nativa, com aproximadamente 30 anos, localizada no município de Ilópolis – RS, ao lado da Indústria Ervateira Ximango.

#### 4.4. BENEFÍCIOS DA ERVA-MATE

A erva-mate é um importante produto natural no contexto econômico e cultural do Sul do Brasil, com propriedades antiinflamatórias, terapêuticas, anti-reumáticas, estimulantes e diuréticas [33]. Propriedades antioxidantes da erva-mate vêm sendo investigadas por vários autores [34 - 37], assim como outras propriedades terapêuticas [38 – 42].

De acordo com resultados de trabalhos apresentados no 1º Congresso Sul-Americano de Erva-Mate, realizado na cidade de Curitiba – PR [31], o mate apresenta uma série de benefícios, entre eles, o de ser uma bebida estimulante, pela presença principalmente da cafeína, favorecendo a atividade física e mental, atuando beneficentemente sobre os nervos e músculos.

Além disso, por ter vitaminas do complexo B, o mate participa do aproveitamento do açúcar nos músculos, nervos e atividade cerebral do homem, devido às vitaminas C e E, age como defesa orgânica e como benefício sobre os tecidos do organismo, e, contendo sais minerais, juntamente com a cafeína, ajuda o trabalho cardíaco e a circulação do sangue, diminuindo a tensão arterial, pois a cafeína atua como vaso dilatador. O mate, ainda, favorece a diurese, sendo de grande utilidade nas moléstias de bexiga, com poder diurético.

#### 4.5. INDUSTRIALIZAÇÃO

Uma indústria ervateira tem por objetivo processar a erva-mate destinada ao fabrico de chimarrão, preparando-a para o mercado consumidor. A indústria consiste em um sistema operacional que se utiliza principalmente das operações de sapeco e secagem, seguidas da trituração. São indústrias com características familiares, processando praticamente um único produto. Em geral, elas recebem matéria-prima

heterogênea, sem seleção prévia, o que acarreta desuniformidade do produto. Muitas etapas do processo não são automatizadas.

O processo básico para o beneficiamento de erva-mate para chimarrão compõe-se de: colheita, recepção, sapeco, secagem, trituração, classificação, armazenagem, moagem, mistura, embalagem e expedição. O fluxograma abaixo ilustra as etapas do processo.

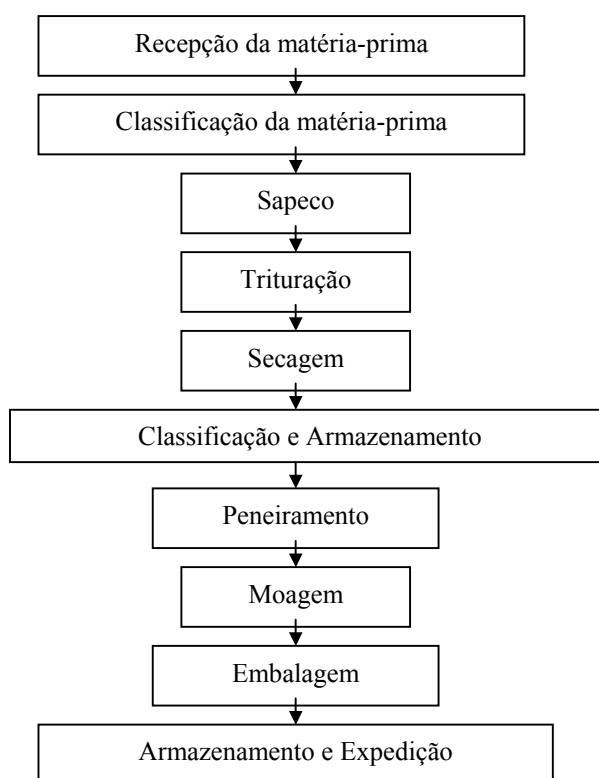


Figura 4.3 - Fluxograma do processo de fabricação de erva-mate para chimarrão.

#### 4.5.1. COLHEITA

A colheita é efetuada com o uso de facão, tesoura, podão ou similar. Durante a colheita manual dos ramos, é feita uma seleção daqueles com diâmetro inferior a 0,01 m. O transporte deve ser efetuado do campo para a indústria no mesmo dia da colheita, em fardos nos quais os ramos são fixados suavemente com lençóis de ráfia e dispostos na carroceria de caminhões ou, então, dispostos a granel. As figuras 4.4 e 4.5 mostram a erva-mate armazenada na fábrica logo após o transporte.



*Figura 4.4 - Erva-mate nativa disposta no pavilhão da fábrica antes do processo de sapeco (Indústria Ervateira Ximango Ltda. Ilópolis – RS).*



*Figura 4.5 - Seleção das folhas para o sapeco (Indústria Ervateira Ximango Ltda. Ilópolis – RS).*

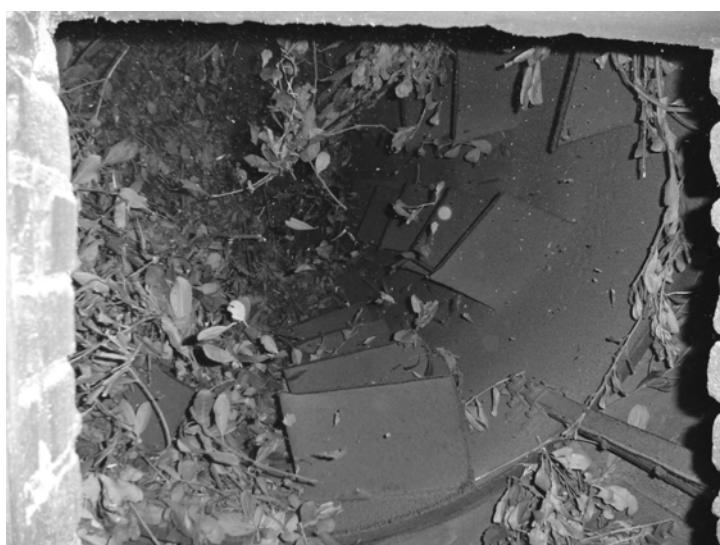
#### 4.5.2. SAPECO

O sapeco consiste em uma etapa preliminar à secagem e deve ser realizado o mais rapidamente possível após a colheita. Esse processo permite a retirada da umidade superficial e a inativação do complexo enzimático das folhas (peroxidases e polifenoxidasas), evitando que estas se tornem escuras e de sabor desagradável.

A operação é realizada promovendo o contato das folhas de erva-mate com a chama direta da queima de lenha na fornalha. Ao sofrer ação das labaredas, as folhas estalam e perdem certa quantidade de água. Desta forma, evita-se que a erva se torne

escura e de sabor desagradável depois de preparada. Da rapidez e uniformidade dessa operação inicial, dependem o bom aspecto e sabor do produto.

Durante o sapeco, ocorre redução do conteúdo de glicose e de frutose, com conseqüente aumento do teor de sacarose, devido à desidratação e condensação dos monossacarídeos. O sapeco exerce importância fundamental na qualidade do produto e consiste em abertura dos estômatos ou vasos aquosos, que se rompem por dilatação sob ação do calor. A figura 4.6 mostra o interior de um sapecador em funcionamento.



*Figura 4.6 - Interior de um sapecador durante seu funcionamento normal. Ao fundo, onde as folhas são inseridas, há o contato destas com as chamas provenientes da queima de madeira (Indústria Ervateira Ximango Ltda. Ilópolis – RS).*

#### 4.5.3. SECAGEM

A secagem, também chamada de cancheio, é feita por convecção com gases oriundos da combustão de lenha em uma fornalha. Pode durar até 4 horas, dependendo das condições operacionais do secador. A umidade das folhas, após a operação de secagem, situa-se em torno de 5%, que representa a percentagem de água em relação à massa total de erva-mate seca.

Na figura 4.7, pode-se observar como ficam dispostos o sapecador e o secador na Indústria Ervateira Ximango. Ambos operam a partir da queima de madeira. É importante ressaltar que alguns tipos de madeira, como eucalipto, não são utilizados no

processo de secagem devido ao forte perfume liberado na queima, o que pode prejudicar o sabor original da erva-mate.



*Figura 4.7 - À esquerda, o equipamento utilizado para o sapeco das folhas de erva-mate. À direita, o equipamento utilizado para a secagem da erva-mate. No centro, encontra-se uma esteira que conduz as folhas saídas do sapecador até o secador (Indústria Ervateira Ximango Ltda. Ilópolis – RS).*

#### 4.5.4. TRITURAÇÃO

Após seca e triturada, a erva-mate passa a denominar-se cancheada, constituindo-se no subproduto para as indústrias de beneficiamento, especialmente para a preparação dos tipos comerciais. O processo de trituração pode ocorrer antes ou após o de secagem, dependendo do tipo de secador utilizado. No caso mostrado na figura 4.7, o processo de trituração ocorre logo após o sapeco, antes da secagem.

Variando de acordo com a granulometria do produto e da proporção entre folhas, goma e palitos, existem diversos tipos de erva-mate, como: erva-mate tradicional para chimarrão, pura folha, moída grossa, erva-mate para tererê, composto de erva-mate e erva-mate com açúcar.

#### 4.5.5. ARMAZENAGEM

A erva-mate cancheada é armazenada em sacos, em tulhas ou a granel. O tempo de armazenagem é de três a quinze dias, sendo então peneirada, misturada nas



proporções adequadas de folhas, de goma e palito de acordo com o tipo de produto desejado. Após a mistura, a erva-mate é moída e empacotada conforme mostram as figuras abaixo.



*Figura 4.8 – O processo de moagem (soque)  
(Indústria Ervateira Ximango Ltda. Ilópolis – RS).*



*Figura 4.9 - Após a moagem, a erva-mate pronta para consumo  
(Indústria Ervateira Ximango Ltda. Ilópolis – RS).*



*Figura 4.10 - Processo de empacotamento da erva-mate tradicional  
(Indústria Ervateira Ximango Ltda. Ilópolis – RS).*

#### 4.6. EXTRAÇÃO DE SOLÚVEIS DA ERVA-MATE

A extração sólido-líquido, ou lixiviação, consiste na técnica de solubilizar constituintes de uma mistura sólida, através do contato com um solvente líquido. Quando se prepara o chimarrão, efetuando-se o contato de água quente com a erva-mate, realiza-se uma extração sólido-líquido. Pode-se efetuar a extração dos solúveis contidos na erva-mate, por percolação ou imersão. Nos dois casos, o mecanismo é o de transferência de massa.

O mecanismo de extração varia amplamente segundo a natureza do produto tratado. Contudo, geralmente, na fase inicial, observa-se a absorção do solvente pela fase sólida. O sólido incha, ou seja, se torna intumescido. A absorção do solvente é provocada por forças osmóticas, de capilaridade e de solvatação nas células. Certa quantidade de soluto contido nas células, que foram danificadas no processamento anterior do material, por exemplo, no corte, moagem ou ruptura por ação do calor, como

no sapeco da erva-mate, é extraída diretamente na lavagem. A dissolução dos componentes solúveis pode ser apenas física, química ou biológica.

Na extração de solúveis da erva-mate utilizando-se água quente como agente de extração, o grau de esgotamento depende do tempo de contato, grau de subdivisão da erva-mate, da temperatura da água e do contato efetivo das fases. Assim, para efetuar uma extração expressiva de solúveis, necessita-se de uma quantidade representativa de solvente em extração em única etapa ou utilizar um dispositivo de múltiplas etapas.

Em experiência realizada para descrever o comportamento da erva-mate frente à extração de solúveis utilizando-se água como solvente, observou-se que a massa total de solúveis extraídos da massa de erva-mate comercial (em quatro etapas) foi de 50,7% (base seca). Contudo, em uma única extração obteve-se 37,1% dos solúveis. Isso corresponde a uma eficiência de extração de 73,1% dos solúveis contidos na erva-mate [31].

#### 4.7 CONTEÚDO ELEMENTAR DA ERVA-MATE

Estudos a respeito da constituição elementar de folhas e hastes de erva-mate, no estado do Paraná, apresentaram que, na constituição dessa planta, há um bom suprimento de N, K, Ca, Mg, Fe, Cu e Zn, enriquecimentos em Mn, Al, B e baixos teores de P. A tabela 4.1 apresenta os resultados desse trabalho [43].

Durante o 3º Congresso Sul-Americano da Erva-Mate, que se realizou na cidade de Chapecó – SC, em novembro de 2003, foram apresentados resultados de comparações entre três morfotipos de erva-mate, denominadas “amarelinha”, “cinza” e “sassafrás”, no que diz respeito aos teores de Fe, Mn, Cu e Zn. Os resultados desse trabalho encontram-se na tabela 4.2 [38]. Nesse mesmo evento, foram divulgados resultados a respeito da diferença na concentração elementar para árvores femininas e masculinas. A motivação para o desenvolvimento desse trabalho encontra-se no fato de que a erva-mate possui como característica a produção de flores nas árvores de ambos os sexos, porém, só as femininas produzem frutos. Essa observação induz a possíveis

diferenças de rendimento entre os sexos e, possivelmente, diferenças nutricionais entre ambos. Entretanto, os resultados mostraram que não há diferenças significativas no constituinte elementar de árvores femininas e masculinas, conforme mostra a tabela 4.3 [44].

Tabela 4.1 – Resultados da análise química em folhas e hastes de erva-mate.

		<i>N</i>	<i>P</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>B</i>	<i>Al</i>
		g/100g						µg/g ou ppm				
<i>I</i>	<i>Folha</i>	1,5	0,113	1,64	0,66	0,49	88	1600	21	34	80	398
	<i>Haste</i>	1,3	0,075	0,81	0,88	0,39	38	688	19	68	28	250
<i>II</i>	<i>Folha</i>	1,8	0,102	1,60	0,77	0,27	100	1850	19	38	80	939
	<i>Haste</i>	1,2	0,074	0,83	1,42	0,48	50	600	20	75	24	275
<i>III</i>	<i>Folha</i>	1,9	0,104	1,81	0,57	0,32	113	2287	20	23	64	975
	<i>Haste</i>	1,2	0,083	1,05	0,97	0,39	50	825	23	68	24	288
<i>IV</i>	<i>Folha</i>	2,2	0,108	1,41	0,74	0,50	113	2138	29	21	84	1050
	<i>Haste</i>	2,4	0,091	1,28	1,28	0,48	50	813	24	40	42	325

TABELA 4.2. Teores médios de *Fe*, *Mn*, *Cu* e *Zn* em folhas novas e velhas de erva-mate dos morfotipos “amarelinha”, “cinza” e “sassafrás”, em unidades de mg/kg ou ppm, obtidos por digestão via seca e solubilização em HCl 3N.

	Morfotipos	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>
Folhas Novas	Amarelinha	109	1263	10	64
	Cinza	79	1209	10	45
	Sassafrás	62	1134	9	43
Folhas Velhas	Amarelinha	102	1610	11	76
	Cinza	96	1564	8	43
	Sassafrás	85	831	7	38

TABELA 4.3. Comparação dos níveis foliares de elementos químicos em unidades de ppm de erva-mate masculinas e femininas aos 7 anos em São Bernardo do Sul – SC.

	<b>N</b>	<b>P</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>B</b>	<b>Al</b>
<b>Masculinas</b>	24,2	1,3	13,6	9,6	8,6	104	2001	11	63	57	765
<b>Femininas</b>	24,1	1,2	12,3	9,9	9,0	108	2209	9	76	65	754

As técnicas empregadas para obtenção dos resultados acima baseiam-se em análises químicas como solubilização em diversos ácidos, calorimetria, digestões e emprego de espectrometria de absorção atômica e espectrofotômetros.

Estudos a respeito da influência das etapas do processamento industrial [45] revelam uma variação significativa no teor de cafeína, gorduras, proteínas, glicose e sacarose da erva-mate. O mesmo trabalho demonstra que as etapas do processamento industrial não influenciam os teores de cinzas e fibras do produto. Entretanto, nada consta a respeito da variação dos metais presentes na erva-mate.

## CAPÍTULO V

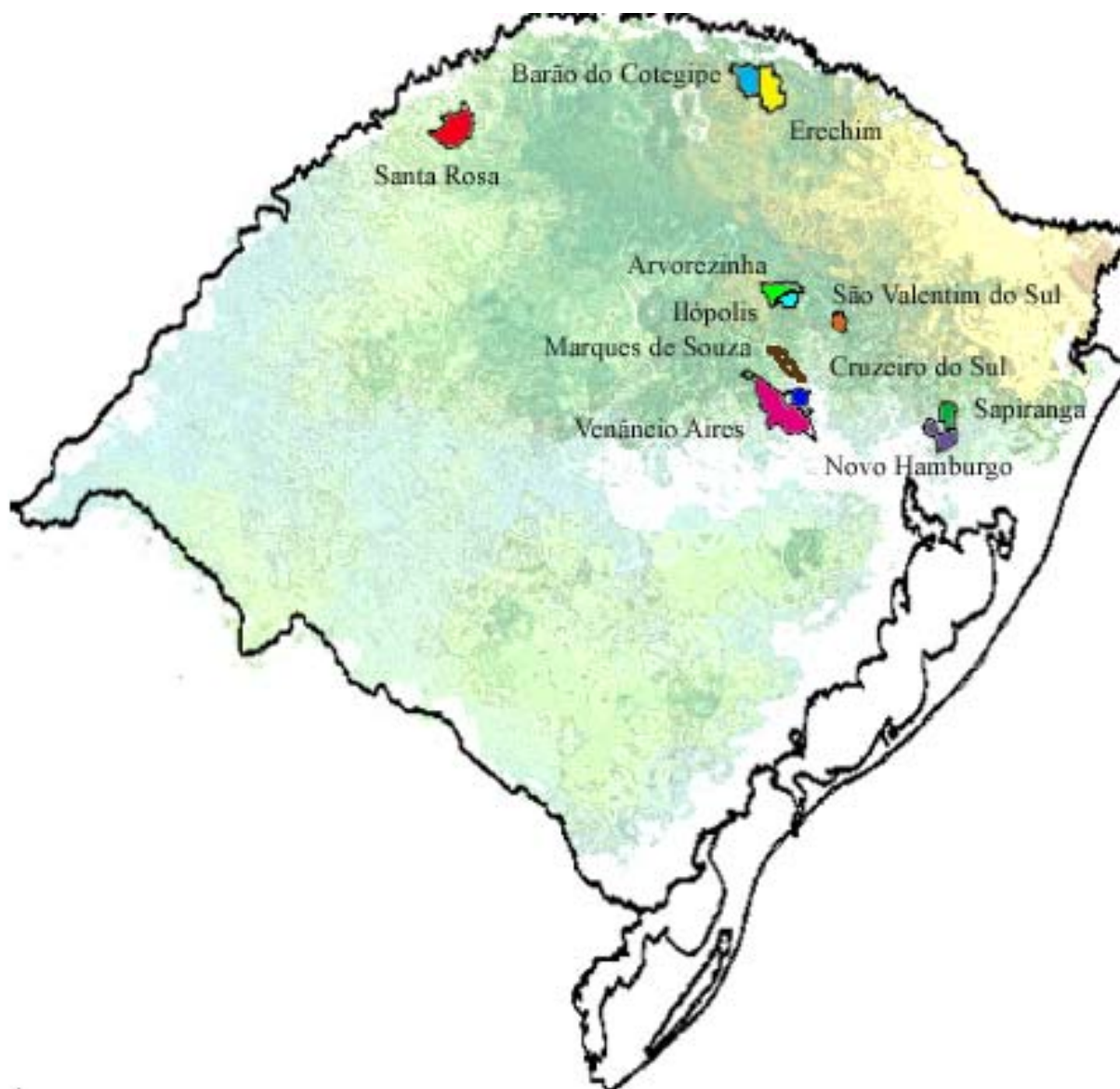
# PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 5.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa, foram selecionadas 20 marcas distintas de erva-mate, todas provenientes de indústrias localizadas no estado do Rio Grande do Sul, com sede em diferentes municípios, conforme mostra a figura 5.1.

As amostras constituem-se de erva-mate do tipo *Ilex paraguariensis*, sem adição de açúcares ou outras ervas. Para manter a privacidade das marcas utilizadas, elas foram numeradas aleatoriamente de 1 a 20.

Primeiramente, foram confeccionadas as amostras “ao natural”, ou seja, sem passar por processos como aquecimento, infusão ou secagem. Para tanto, fez-se passar 20 gramas de erva-mate através de numa peneira com malha de aproximadamente 2 mm, com a finalidade de separar o pó dos talos. Com o pó, fez-se uma pastilha utilizando um pastilhador de aço temperado, com diâmetro de aproximadamente 25 mm. Sobre o pastilhador foi aplicada, para cada amostra, uma força de aproximadamente 4000 kgf, utilizando-se uma prensa hidráulica. Após pastilhadas, as amostras possuíam uma espessura de aproximadamente 3 mm.



*Figura 5.1 – Mapa do Rio Grande do Sul com destaque para os municípios produtores de erva-mate em estudo neste trabalho.*

Um segundo conjunto de amostras foi preparado, simulando o estado da erva-mate após o chimarrão. Para tanto, utilizou-se o procedimento descrito abaixo.

- Com uma jarra plástica, uma peneira e tecido de algodão branco, montou-se um suporte semelhante a um filtro de coar café.
- Sobre o filtro, foi colocada uma quantidade de erva-mate igual a 20 gramas, quantidade essa estimada a partir da erva-mate que fica em

contato com a água quente dentro de uma cuia de chimarrão de tamanho médio.

- Com auxílio de uma jarra plástica, foi aquecido um volume de água igual a *2000 mL* em um forno de microondas, até atingir a temperatura de aproximadamente  $70^{\circ}\text{C}$ . Devido à dificuldade de manter constante a temperatura da água durante o processo, admitiu-se uma variação de  $5^{\circ}\text{C}$  para cima ou para baixo em todas as etapas que envolvem água quente.
- Passou-se a água através da erva-mate em etapas de *400 mL* de cada vez, permitindo que toda a água atravessasse completamente a erva antes de acrescentar mais água.
- Após passados os *2000 mL*, a erva-mate restante sobre o filtro foi retirada, colocada em uma placa de petri e levada à uma estufa em temperatura de aproximadamente  $40^{\circ}\text{C}$ , durante *15* horas.
- Quando seca, a erva foi peneirada a fim de separar os talos do pó. As etapas seguintes são idênticas àquelas descritas para a preparação das amostras ao natural.

Um terceiro conjunto de amostras foi preparado a fim de verificar a variação da concentração de metais nos resíduos de erva-mate em função do volume de água utilizado na infusão. Entenda-se por resíduo de erva-mate, a erva restante sobre o filtro após a passagem de água. Para o preparo dessas amostras, o procedimento foi muito semelhante ao anterior, porém, o volume de água utilizado variou desde *200 mL* até *2000 mL*, mantendo a temperatura da água em  $70^{\circ}\text{C}$  com variação de  $5^{\circ}\text{C}$  para cima ou para baixo. Foram escolhidas apenas 3 marcas de erva-mate para a preparação desse conjunto de amostras, sendo que para uma delas foram preparadas 5 amostras idênticas, ou seja, 5 amostras de erva-mate após passados *200 mL* de água destilada, 5 amostras passados *400 mL* de água destilada e assim por diante até *2000 mL*, de *200 mL* em *200 mL*.

Finalmente, um outro conjunto de amostras foi preparado a fim de verificar-se a variação na concentração de metais nos resíduos de erva-mate em função da temperatura da água utilizada na infusão, mantendo-se o volume constante a *400 mL*. O procedimento para a preparação das amostras assemelha-se ao anterior, porém, variando



a temperatura da água desde  $10^{\circ} C$  até  $100^{\circ} C$  com passo de  $10^{\circ} C$ . A temperatura mais alta atingida foi de  $97^{\circ} C$ , substituindo a temperatura de  $100^{\circ} C$ . Igualmente ao anterior, foram preparadas 5 amostras idênticas para a obtenção de um valor médio representativo.

Em visita à Indústria Ervateira Ximango, localizada no município de Ilópolis – RS, foi possível colher amostras de algumas das principais etapas do processo de fabricação do produto, com o objetivo de verificar a variação na concentração dos metais presentes na erva-mate durante o processo de fabricação.

Nessa indústria, destacam-se dois tipos de erva-mate: a NATIVA e a CULTIVADA. A primeira é fabricada a partir de folhas provenientes de árvores nativas, sem o uso de agrotóxicos, adubos químicos ou semelhantes. São comumente encontradas em meio a outras árvores de grande porte, o que limita a incidência de luz, deixando as folhas dessa planta mais escuras. A segunda, por sua vez, é cultivada em terreno preparado, com maior incidência de luz e, geralmente, utilizando-se adubos químicos e agrotóxicos no combate às pragas. As folhas desse tipo de erva-mate são mais claras que as da erva-mate nativa. Segundo os fabricantes, esta apresenta sabor diferenciado e é considerada de melhor qualidade se comparada com a erva-mate cultivada.

Com relação à erva-mate nativa, foram coletadas as seguintes amostras:

- solo próximo às raízes de uma árvore nativa;
- folhas de uma árvore nativa (a mesma da qual foi colhida a amostra de solo).

Com relação à erva-mate cultivada, as amostras coletadas foram as seguintes:

- folhas de uma árvore cultivada (direto da planta);
- folhas (previamente colhidas no pátio da indústria, aguardando a seleção para o sapeco);
- folhas após o sapeco;
- folhas após a trituração e secagem (erva-mate cancheada);
- erva-mate cancheada há 10 dias;
- erva-mate após a moagem (com 10 dias de repouso entre o cancheio e a moagem).

As folhas, coletadas diretamente da planta e após o sapeco, foram recortadas e ajustadas ao porta-amostra. A erva-mate cancheada foi separada em duas partes: folhas e talos. Ambos foram triturados, separadamente, até a granulação atingir um tamanho adequado e homogêneo, permitindo a confecção de pastilhas. Para a exclusão dos talos e grãos maiores, a erva-mate moída foi peneirada e, em seguida, pastilhada. O mesmo procedimento foi adotado em relação ao solo.

As amostras de folhas e talos confeccionadas a partir de erva-mate cancheada foram analisadas em duas etapas, com um intervalo de 20 dias entre uma análise e outra.

Foram confeccionadas e analisadas 10 amostras idênticas de cada etapa do processo de fabricação para a obtenção de um valor médio representativo. Os resultados de tais análises encontram-se no capítulo 6 desta dissertação.

## 5.2. PADRONIZAÇÃO

Embora seja possível realizar-se uma quantificação absoluta, independente de alvos-padrões, essa opção não é comum uma vez que esse procedimento requer um rigoroso controle de todos os parâmetros experimentais, conforme discutido no capítulo 2 desta dissertação. Em geral, a padronização é realizada através da comparação do espectro medido com espectros obtidos a partir de alvos-padrões previamente selecionados. Nesse caso, todos os fatores geométricos envolvidos no experimento são incluídos nos chamados fatores de padronização  $H$ , tornando-se desnecessário obterem-se valores absolutos para esses fatores.

Como padrão para a análise de erva-mate, foi utilizada uma amostra de folhas de maçã<sup>1</sup>, cuja concentração elementar ( $C_v$ ) de vários elementos é previamente conhecida. Esta, após pastilhada, adquiriu um formato cilíndrico compacto, com diâmetro de aproximadamente  $25\text{ mm}$  e espessura de  $10\text{ mm}$ , podendo, assim, ser tratada como alvo grosso.

---

<sup>1</sup> NIST - Standard Reference Material 1515

O espectro é analisado com o programa GUPIX, assumindo, inicialmente, um fator de padronização “falso”  $H_f = 1$ . Com esse fator, as concentrações fornecidas pelo programa são falsas ( $C_f$ ), mas obedecem à equação abaixo:

$$\frac{C_v}{C_f} = \frac{H_f}{H_v}. \quad (5.1)$$

Conhecendo-se, portanto, a concentração verdadeira de cada elemento constituinte da amostra-padrão, obtém-se o valor de  $H_v$  para cada elemento em função da energia do raio-X correspondente. Esses resultados são incorporados ao programa GUPIX, permitindo, assim, uma análise quantitativa imediata das amostras em estudo [46]. A figura 5.2 mostra os valores de  $H_v$  referentes ao padrão de folhas de maçã para transições eletrônicas da camada K.

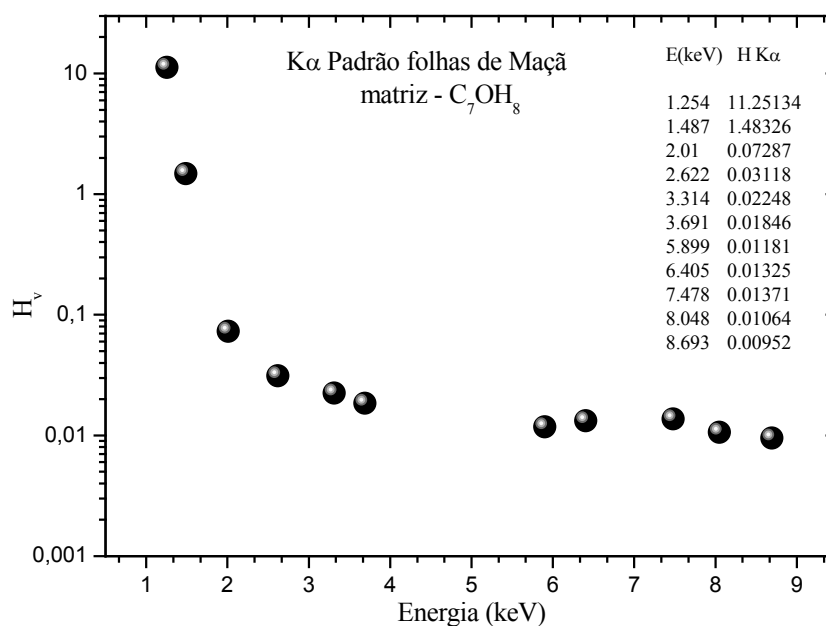


Figura 5.2 – Fator de padronização  $H_v$  correspondente à amostra-padrão de folhas de maçã, para transições da camada K, em função da energia do raio-X. As incertezas são menores que os próprios pontos graficados. Detalhes a respeito da matriz das amostras estão discutidos no capítulo 6.

### 5.3. ANÁLISE DOS DADOS

Através da técnica de padronização discutida anteriormente, é possível converter a área dos picos de raio-X característicos de uma determinada amostra em concentrações elementares, utilizando o programa GUPIX [26 – 28], desenvolvido pela Universidade de Guelph (Canadá).

A primeira etapa da análise, que consiste no cálculo das áreas dos picos, é realizada através de um ajuste simultâneo de todos os picos do espectro medido pelo método dos mínimos quadrados não linear, segundo Marquardt. Isso requer o conhecimento da função-resposta do detector (*lineshape*), da forma do espectro de fundo e da calibração do sistema de aquisição de dados. A segunda etapa consiste na conversão das áreas dos picos em concentrações elementares através do fator de padronização H, característico de cada tipo de amostra.

O programa GUPIX possui um banco de dados bastante grande que inclui todas as quantidades físicas relevantes, assim como os processos e efeitos envolvidos nessa técnica (efeitos de matrizes e contribuições de fluorescência secundária, por exemplo). A saída do programa fornece as concentrações dos elementos presentes na amostra de duas maneiras: em  $ng/cm^2$  para amostras finas e em *ppm* no caso de amostras grossas.

As informações que constituem a base de dados desse programa incluem:

- energias dos raios-X e taxas de emissão (Servier, K. D 1979);
- intensidade relativa das linhas K de raios-X (Scotfield, J. H. 1973);
- intensidade relativa das linhas L de raios-X (Campbell, J. L 1988);
- intensidade relativa das linhas M de raios-X (Chen and Crasemann 1984);
- largura das lorentzianas (Campbell and Papp 2000);
- peso e densidade dos elementos (tabela periódica dos elementos);
- seção de choque de indução de raios-X (ECPSSR-DHS 1985);
- poder de freamento de prótons (Ziegler, J. F. 1985);

- seção de choque fotoelétrica;
- coeficiente de atenuação de massa (XCOM 1987).

## CAPÍTULO VI

# RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1. MATRIZ DA ERVA-MATE

Neste trabalho, o termo “matriz” foi utilizado para designar os elementos constituintes da erva-mate presentes em maior quantidade, cuja soma representa quase 100% do material. Em virtude de a erva-mate ser de origem orgânica, sua matriz é composta por elementos de baixo número atômico, basicamente, carbono, oxigênio e hidrogênio, que por sua vez são invisíveis à técnica PIXE. No entanto, a informação a respeito das concentrações desses elementos é fundamental para a determinação das concentrações dos demais elementos, conhecidos como elementos-traço. Por essa razão, foram utilizadas as técnicas RBS e ERDA, discutidas anteriormente, a fim de comparar as concentrações de C, O, e H presentes na erva-mate, com a concentração desses elementos presentes numa amostra-padrão de folhas de maçã<sup>3</sup>.

A figura 6.1 apresenta os resultados das medidas RBS de uma amostra-padrão de folhas de maçã e de uma amostra de erva-mate. Comparando os espectros obtidos através dessa técnica, é possível afirmar que ambas as amostras possuem a mesma concentração de carbono e oxigênio.

A relação encontrada através dos resultados da figura 6.1 foi a seguinte: para cada 7 átomos de C há um átomo de O em ambas as amostras. A soma de todos os demais elementos (mais pesados que o oxigênio) representa menos de 1% do constituinte elementar. Uma possível representação para a matriz da erva-mate seria

---

<sup>3</sup> NIST – Standard Reference Material 1515

dada pela fórmula estequiométrica fictícia  $C_7O$ , a menos da presença do hidrogênio, que não pode ser detectado pela técnica de RBS.

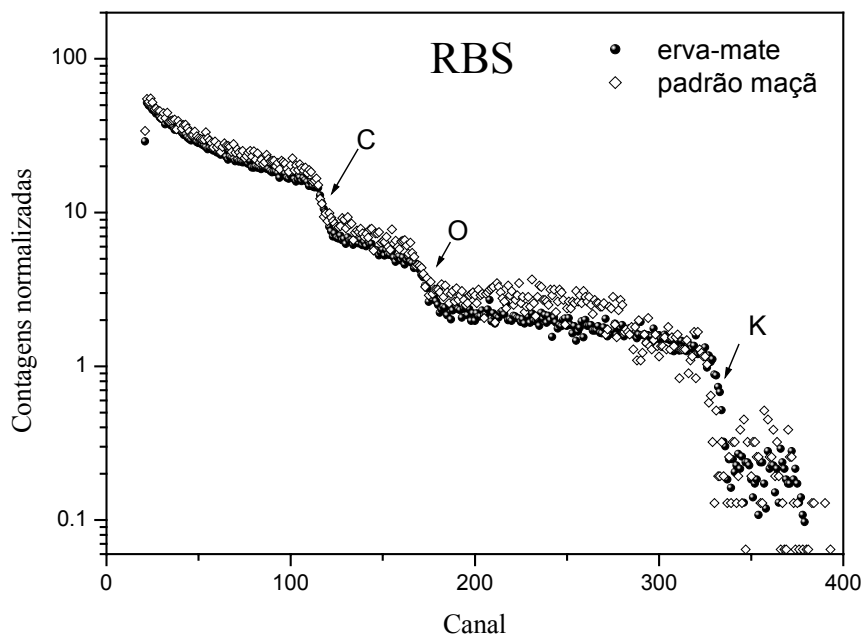


Figura 6.1 - Comparação entre as matrizes da erva-mate e do padrão de folhas de maçã. Medidas de RBS mostram que as concentrações de C e O nas duas amostras podem ser consideradas equivalentes.

Informações a respeito da concentração de hidrogênio nas amostras acima mencionadas puderam ser obtidas utilizando-se a técnica ERDA. A figura 6.2 mostra a comparação entre espectros referentes a um alvo de erva-mate, outro de folhas de maçã (padrão) e outro de  $TiH_2$ , utilizado para fins de calibração.

Comparando a concentração de H e a área sob as curvas mostradas nos espectros da figura 6.2 (somente na região da borda), verificou-se que aproximadamente 50% dos átomos constituintes da erva-mate e do padrão de maçã são de hidrogênio. Unindo essa informação com a obtida através do RBS, a fórmula estequiométrica fictícia que representa a composição elementar da matriz da erva-mate é  $C_7OH_8$ . Esse resultado torna possível o uso deste padrão para a investigação das concentrações dos demais elementos constituintes da erva-mate utilizando o programa GUPIX, discutido em detalhes no capítulo 2 desta dissertação.

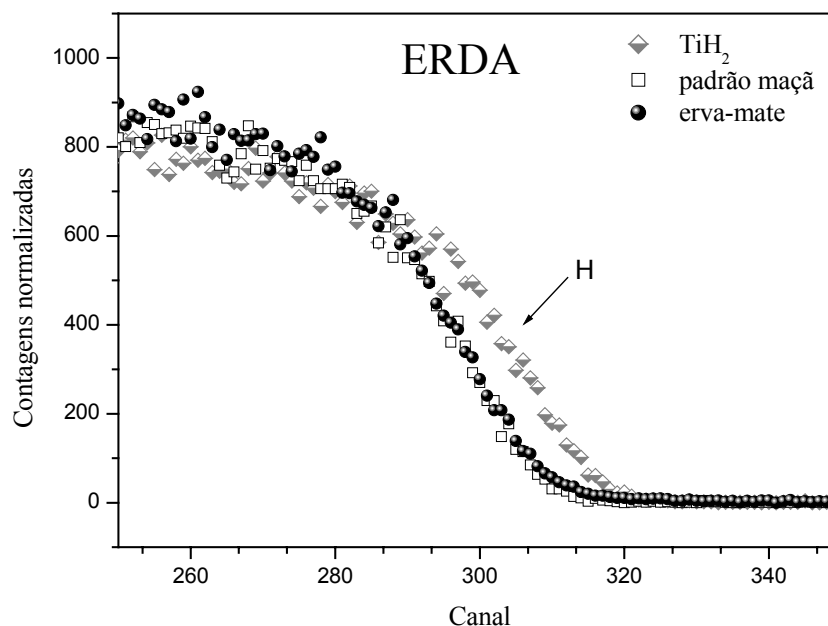


Figura 6.2 – Espectros obtidos através de ERDA de uma amostra de erva-mate, uma amostra de padrão de maçã e uma amostra de  $\text{TiH}_2$ . A comparação entre a erva-mate e o padrão mostra que a concentração de H é semelhante nas duas amostras.

## 6.2. ERVA-MATE AO NATURAL E APÓS O CHIMARRÃO

Foram realizadas análises de 20 marcas distintas de erva-mate através da técnica PIXE. A preparação de tais amostras, bem como os detalhes da técnica de medida, são discutidos nos capítulos 4 e 2, respectivamente.

A figura 6.3 mostra um espectro típico obtido por PIXE de duas amostras de erva-mate, uma ao natural e outra após o chimarrão. A diferença de altura dos picos no espectro representa a perda ou ganho na concentração de cada elemento presente na erva-mate devido à passagem da água quente (destilada), onde, mesmo que qualitativamente, fica evidente a diferença na concentração de elementos como K, Cl e Si.

Uma comparação entre todas as amostras ao natural, investigadas neste trabalho, não revela uma influência da região de fabricação no que diz respeito à concentração de certos metais como Ti, Mn, Fe e Zn, conforme pode ser observado na figura 6.4.



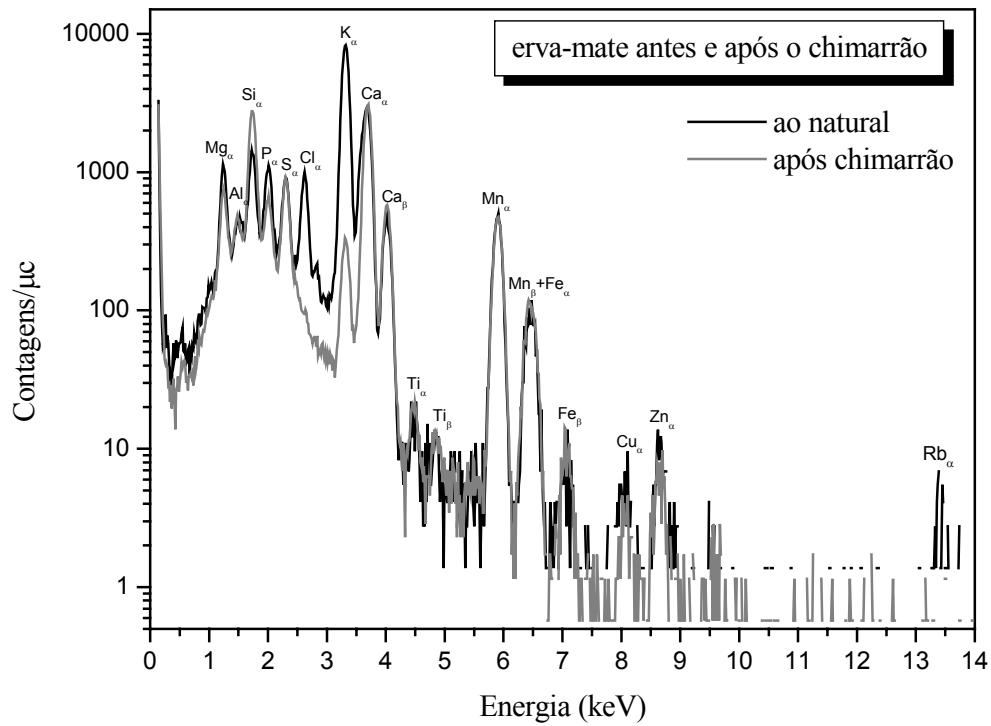


Figura 6.3 – Espectro típico obtido através da técnica PIXE.

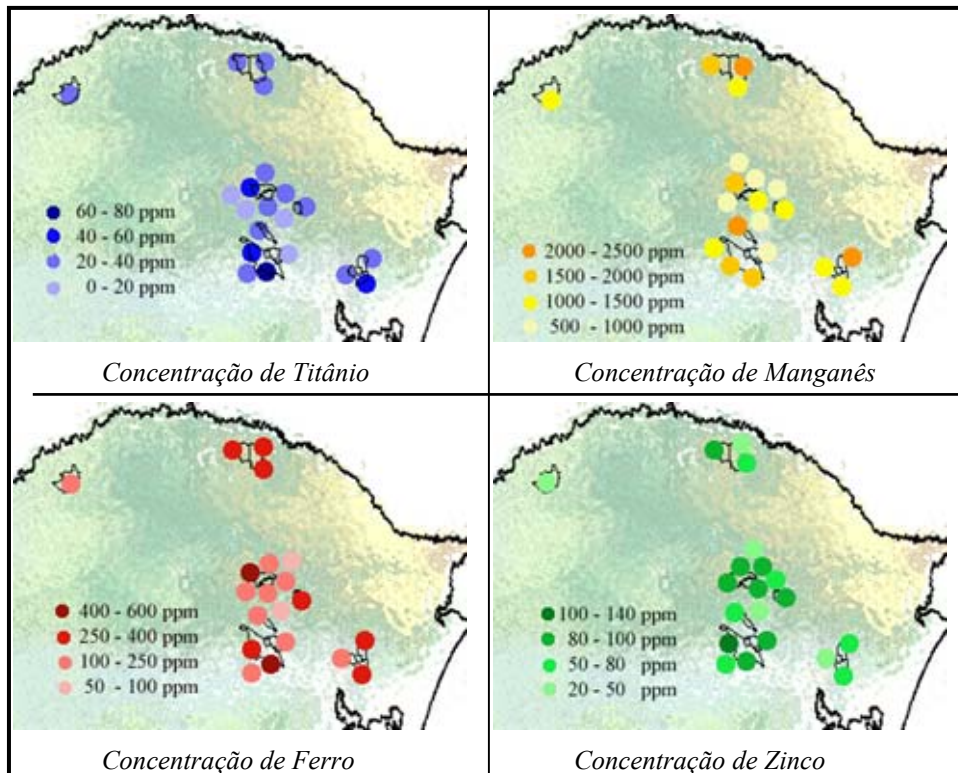


Figura 6.4 – Concentração de Ti, Mn, Fe e Zn em amostras de erva-mate ao natural de acordo com a região de fabricação. Cada ponto representa uma marca de erva-mate e sua região de fabricação

A concentração média de cada elemento presente na erva-mate ao natural e após o chimarrão é mostrada na figura 6.5, e os valores correspondentes são apresentados na tabela 6.1.

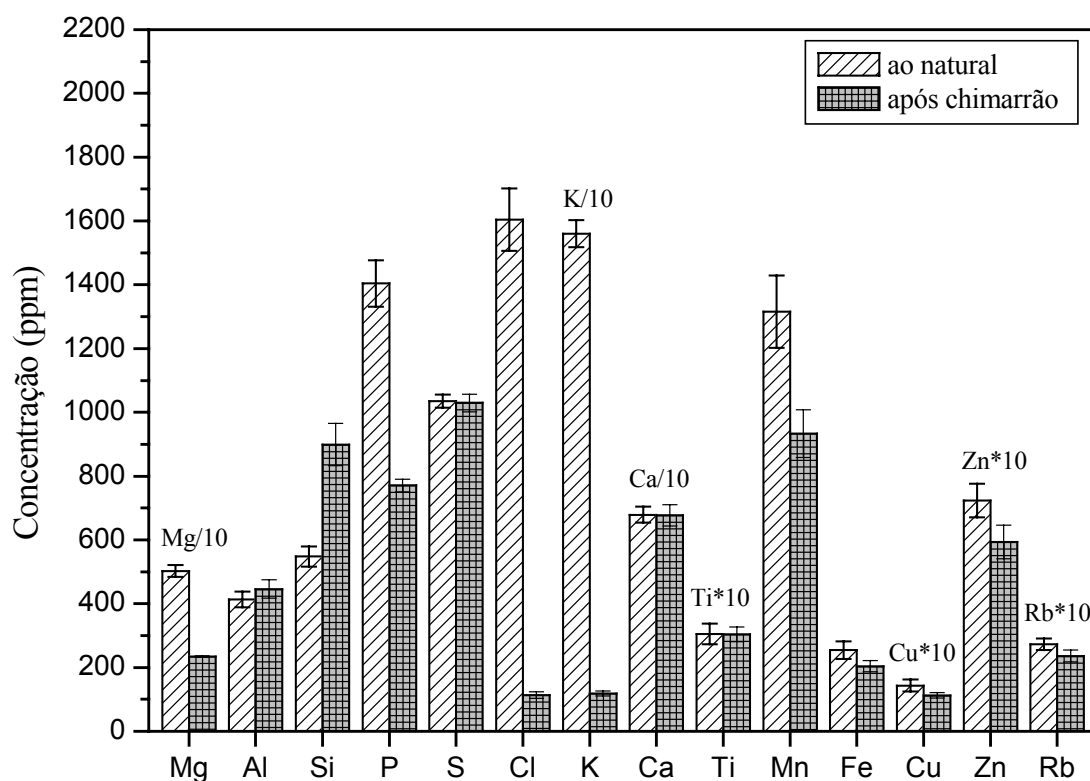


Figura 6.5 - Concentração média dos elementos presentes na erva-mate. A concentração do Mg, K e Ca estão divididas por um fator 10, enquanto as concentrações do Ti, Cu, Zn e Rb estão multiplicadas por um fator 10.

É importante ressaltar que os valores médios apresentados na figura 6.5 e na tabela 6.1 foram calculados a partir da concentração elementar de amostras de erva-mate destinada para o consumo de chimarrão. Entretanto, a qualidade do solo onde as árvores foram cultivadas, o processo de fabricação, as condições de armazenamento e muitos outros fatores contribuíram para que houvesse grande variabilidade no que diz respeito à concentração de alguns elementos, ainda mais em se tratando de quantidades tão pequenas.

*Tabela 6.1 – Concentração média dos elementos presentes na erva-mate. Média sobre 20 amostras de origens distintas, analisadas ao natural e após o chimarrão.*

Elemento	ao natural (ppm)	após chimarrão (ppm)
<b>Mg</b>	5025 ± 186	2342 ± 29
<b>Al</b>	413 ± 23	445 ± 29
<b>Si</b>	547 ± 32	898 ± 66
<b>P</b>	1404 ± 73	770 ± 19
<b>S</b>	1035 ± 20	1029 ± 27
<b>Cl</b>	1603 ± 97	113 ± 10
<b>K</b>	15599 ± 422	1185 ± 76
<b>Ca</b>	6785 ± 249	6770 ± 339
<b>Ti</b>	30 ± 3	30 ± 2
<b>Mn</b>	1315 ± 113	932 ± 74
<b>Fe</b>	254 ± 27	203 ± 17
<b>Cu</b>	14 ± 2	11 ± 1
<b>Zn</b>	72 ± 5	59 ± 5
<b>Rb</b>	27 ± 2	24 ± 2

Considera-se que a diferença entre a concentração dos metais nas amostras ao natural e após o chimarrão represente a quantidade do elemento que foi dissolvida na água quente e será ingerida pelo indivíduo que estiver tomando chimarrão. Entretanto, para o elemento Si, a concentração após o chimarrão é maior que na erva-mate ao natural.

Várias hipóteses foram consideradas para explicar os resultados observados para o Si. Primeiramente, devemos levar em conta que o percentual de folhas nas amostras após o chimarrão diminui, se comparado com o percentual de folhas e talos das amostras ao natural. Isso se explica pelo fato de a água, ao passar pela erva, carregar consigo as partículas menores, geralmente folhas, pois os talos, mesmo fracionados, ainda são grandes o suficiente para não passar através do filtro utilizado nos experimentos.

Outra explicação surge do fato de a água utilizada nas infusões ter passado apenas por um processo de destilação. Esse tipo de purificação de água não garante a

retirada total de íons ou impurezas que, eventualmente, estejam nela presentes. Assim, a erva-mate pode ter agido como uma espécie de filtro, retendo parte desses elementos.

Uma terceira hipótese surge quando o filtro, utilizado na preparação das amostras, for considerado um agente contaminante. Nesse caso, sugere-se que, ao entrar em contato com a água quente, o filtro tenha liberado substâncias que possam ter contaminado as amostras. Dessa forma, a maior concentração de um eventual elemento na erva-mate após o chimarrão seria por causa da contaminação pelo contato com o filtro.

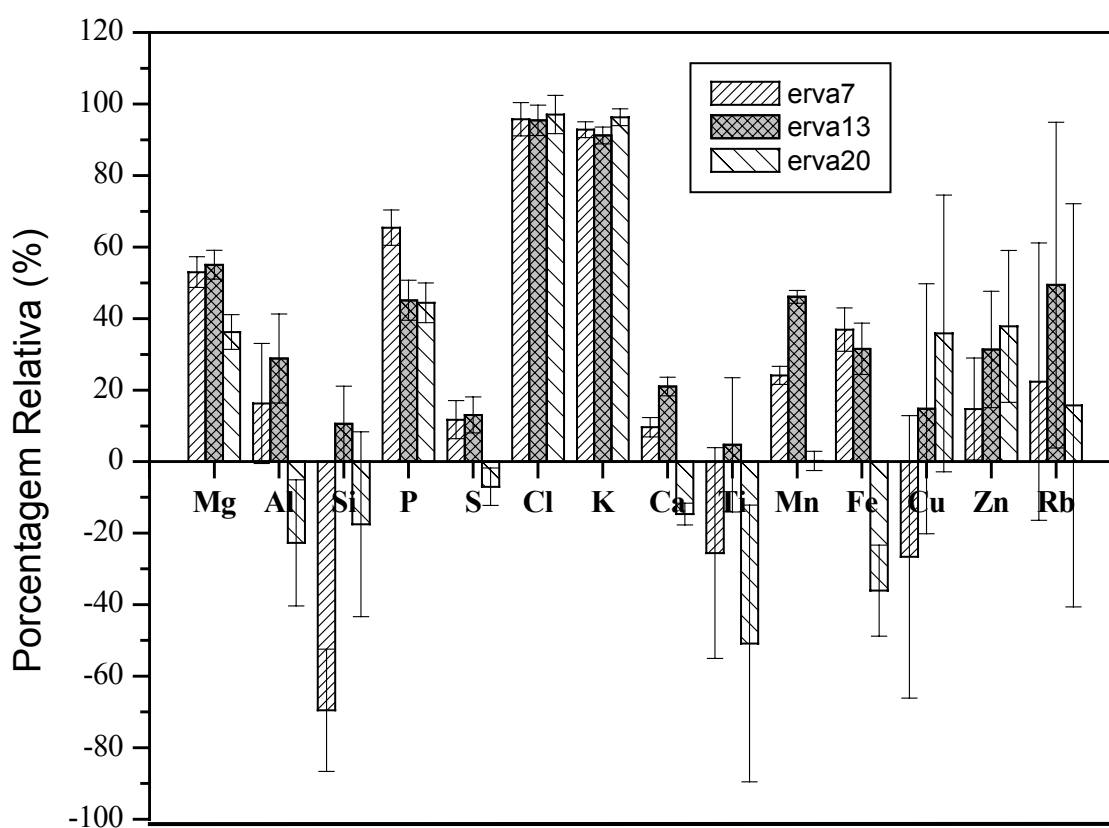


Figura 6.6 – Porcentagem perdida ou absorvida pela erva-mate devido à passagem de água quente. As colunas acima do eixo horizontal indicam perda na concentração do elemento. As colunas voltadas para baixo indicam um acréscimo na concentração.

A porcentagem relativa da concentração de cada elemento, comparando as concentrações elementares da erva-mate antes e após o chimarrão, está representada na figura 6.6, onde são apresentadas 3 marcas com características distintas. A erva 7 é uma

amostra de erva-mate classificada pelo fabricante como “ecológica”, a erva 13 é uma amostra de erva-mate cultivada (o tipo mais comum à disposição do consumidor) e a erva 20 é uma amostra de erva-mate do tipo nativa.

Como pode ser visto na figura 6.6, as variações de concentração de alguns elementos possuem uma incerteza muito grande (por vezes compatível com zero), dificultando qualquer análise mais detalhada dos resultados.

A porcentagem média perdida ou absorvida pela erva-mate é mostrada na figura 6.7. Os dados dessa figura expressam o resultado da concentração média sobre todas as amostras analisadas ao natural e após o chimarrão.

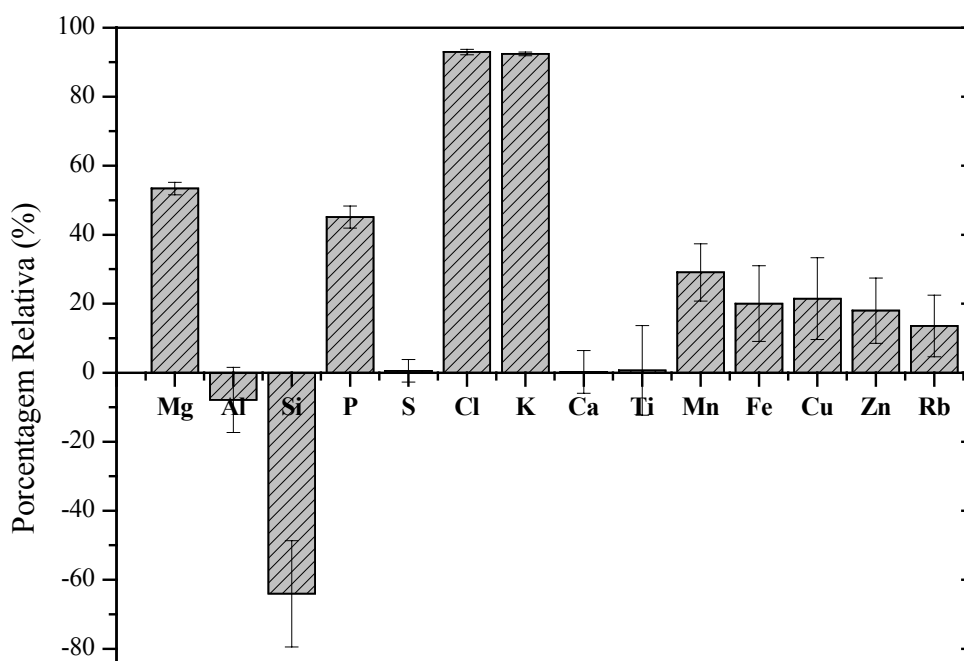


Figura 6.7 – Porcentagem média perdida ou absorvida pela erva-mate após o preparo do chimarrão

De acordo com os resultados da figura 6.7, elementos tais como Ca, Ti, S e Al não têm a concentração alterada após a passagem da água quente pela erva-mate. Por outro lado, quase todo Cl e K presentes na erva-mate são dissolvidos e vão para a água. Outros elementos apresentam menor solubilidade, como o Mg e o P, que são reduzidos em quase 50%. Conforme a figura, em média, a concentração de Si nos resíduos de erva-mate é acrescida em 70% aproximadamente. Os metais à direita do Mn possuem uma variação relativa em torno de 5% e 30%.

### 6.3. PROCESSO DE FABRICAÇÃO

A seguir, são apresentados os resultados das análises PIXE das amostras colhidas durante o processo de fabricação, incluindo amostras de solo de erval nativo e amostras de folhas de árvores nativas e cultivadas (maiores detalhes a respeito da preparação das amostras podem ser encontrados no capítulo 4 deste trabalho). A figura 6.8 mostra o espectro referente a uma amostra de solo de erval nativo. A concentração em partes por milhão (ppm) de cada um dos elementos encontra-se na tabela 6.2. Para a conversão da área dos picos, na figura 6.8, em concentração (ppm), foi utilizado o programa GUPIX e, como padrão, uma amostra comercial de sedimentos de rio<sup>4</sup>.

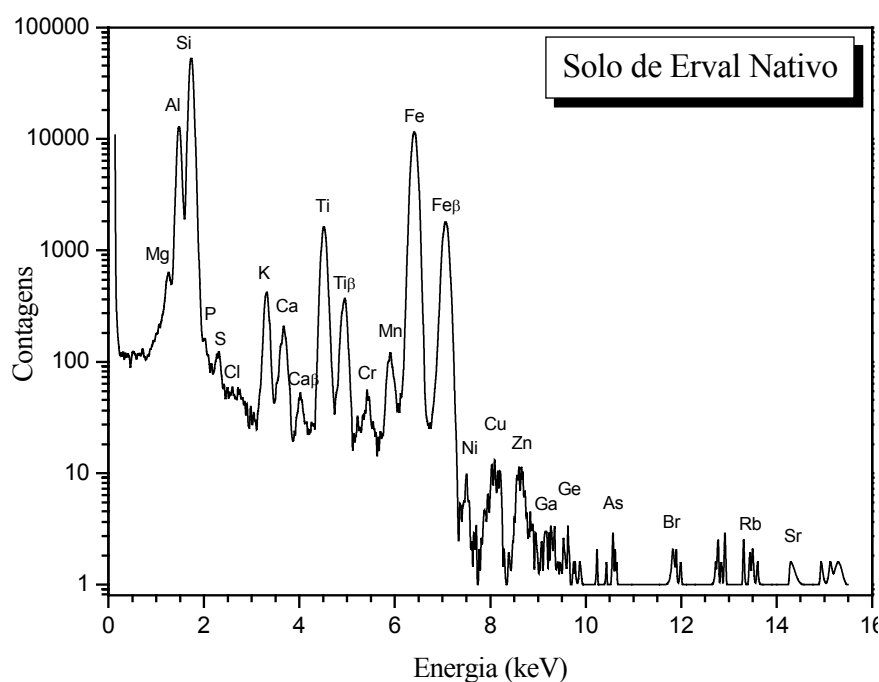


Figura 6.8 – Análise PIXE de solo de erval nativo.

A figura 6.9 mostra a comparação entre as folhas da erva-mate nativa e da cultivada no que diz respeito à concentração elementar. Foram analisadas as duas faces das folhas, sendo que a “frente” refere-se à face voltada para cima, onde, geralmente, incidem os raios solares, e o “verso” refere-se ao lado contrário ao de incidência da luz.

<sup>4</sup> NIST- Standard Reference Material 8704

É possível observar que o comportamento da maioria dos elementos é semelhante nos dois tipos de erva-mate, isto é, há elementos cuja concentração é maior na frente da folha, e outros cuja concentração é maior no verso da folha, sendo que ambos os tipos de folha, nativa e cultivada, seguem, geralmente, a mesma tendência.

*Tabela 6.2 – Concentração em ppm dos elementos presentes na amostra de solo de erval nativo*

<b>Elemento</b>	<b>Concentração (ppm)</b>	<b>Incerteza (%)</b>
<b>Mg</b>	4034	7.6
<b>Al</b>	66224	6.6
<b>Si</b>	57123	2.4
<b>P</b>	44	21
<b>S</b>	22	14
<b>Cl</b>	4.8	47
<b>K</b>	2716	3.6
<b>Ca</b>	873	5.2
<b>Ti</b>	5665	2.8
<b>Mn</b>	225	8.2
<b>Fe</b>	34463	0.5
<b>Ni</b>	20	30
<b>Cu</b>	25	38
<b>Zn</b>	59	18

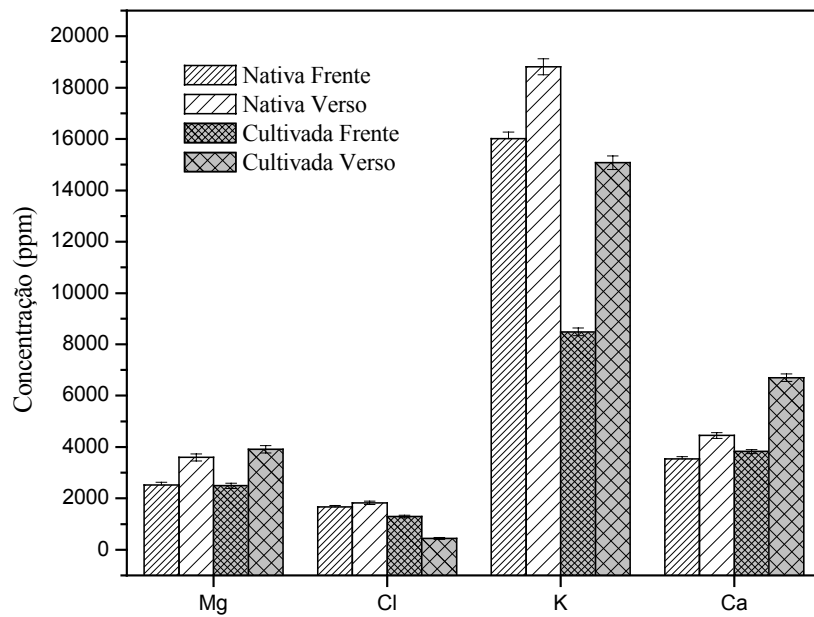


Figura 6.9(a) – Concentração elementar das folhas de erval nativo e cultivado. Comparação entre a frente e o verso das folhas.

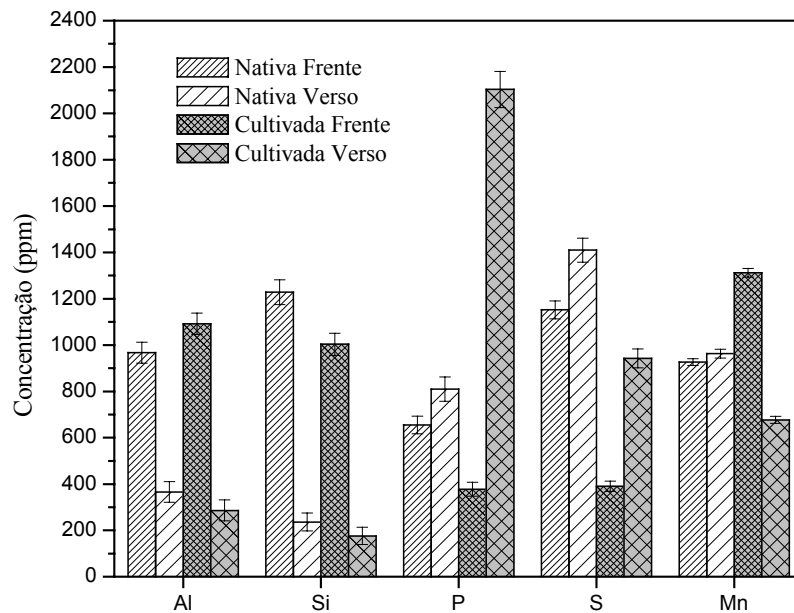


Figura 6.9(b) – Concentração elementar das folhas de erval nativo e cultivado. Comparação entre a frente e o verso das folhas.



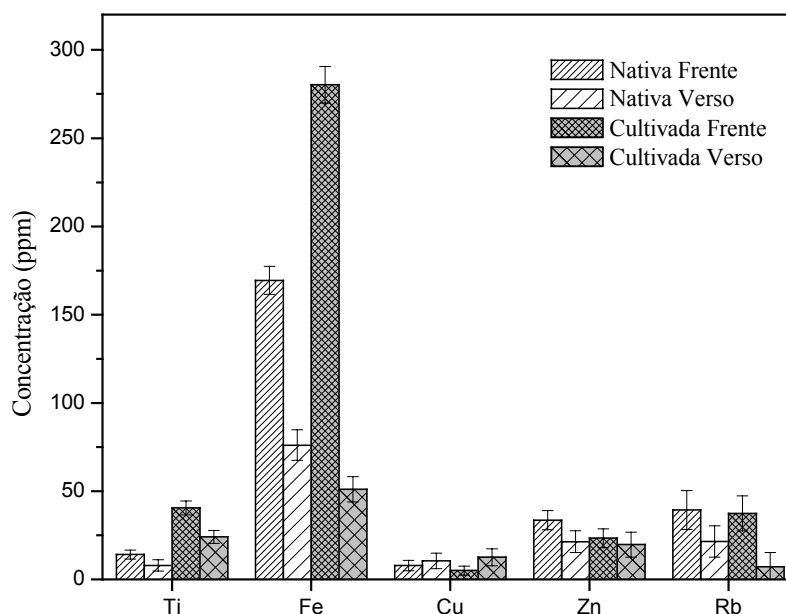


Figura 6.9(c) – Concentração elementar das folhas de erva nativo e cultivado. Comparação entre a frente e o verso das folhas.

As figuras 6.10 (a), (b), (c) e (d) mostram o comportamento de alguns metais presentes na erva-mate quando esta é submetida às várias etapas do processo de fabricação. Algumas dessas etapas envolvem o contato das folhas de erva-mate com as chamas provenientes da queima de madeira, com água e, também, com equipamentos de metal, cujo desgaste das peças é comum com o passar do tempo.

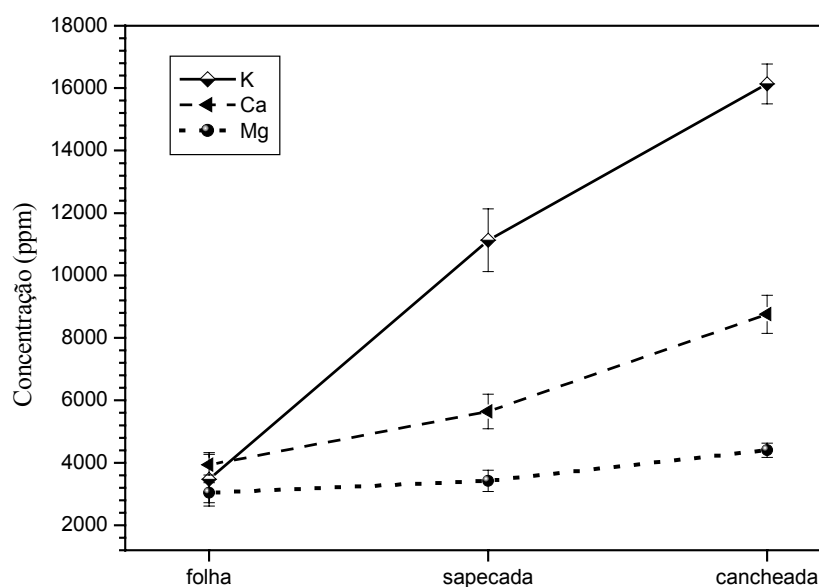


Figura 6.10(a) – Concentração de K, Ca e Mg presentes na erva-mate após a passagem dessa pelas diferentes etapas do processo de fabricação. As linhas foram traçadas para guiar os olhos.

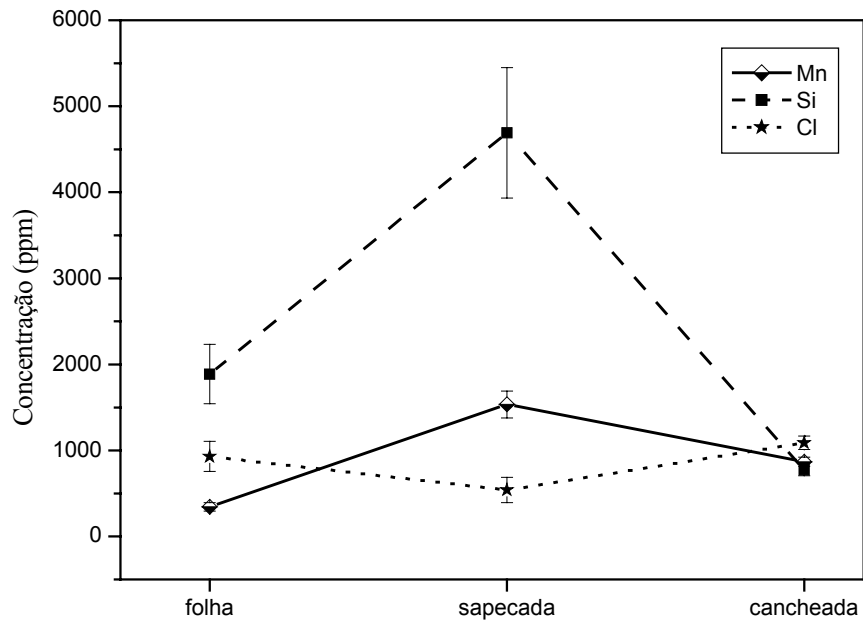


Figura 6.10(b) – Concentração de Mn, Si e Cl presentes na erva-mate após a passagem dessa pelas diferentes etapas do processo de fabricação. As linhas foram traçadas para guiar os olhos.

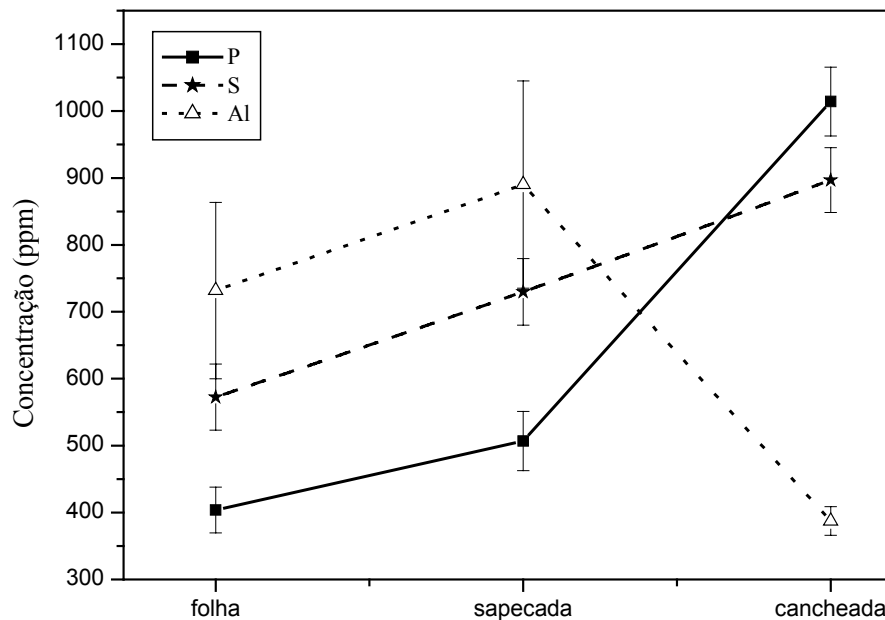


Figura 6.10(c) – Concentração de P, S e Al presentes na erva-mate após a passagem dessa pelas diferentes etapas do processo de fabricação. As linhas foram traçadas para guiar os olhos.

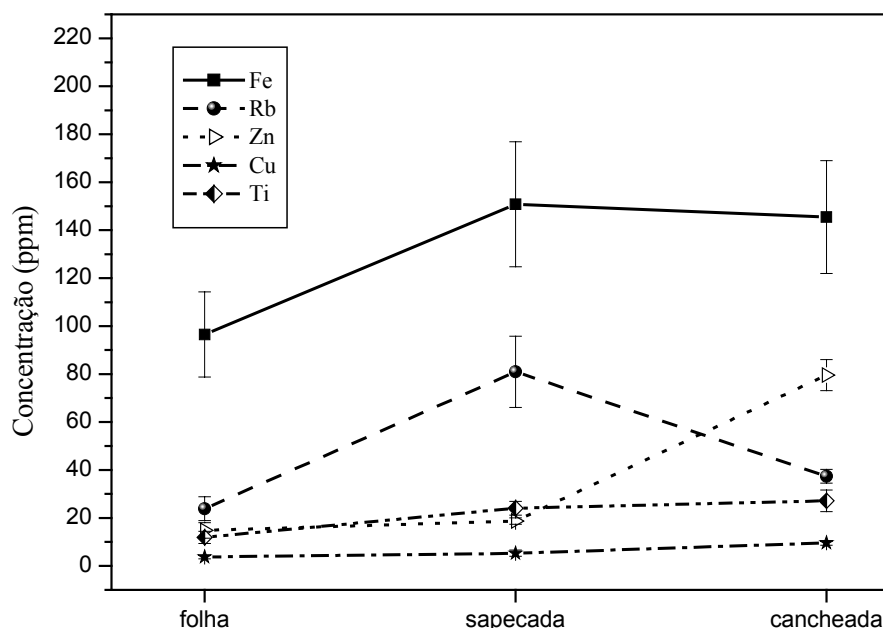


Figura 6.10(d) – Concentração de Fe, Rb, Zn, Cu e Ti presentes na erva-mate após a passagem dessa pelas diferentes etapas do processo de fabricação. As linhas foram traçadas para guiar os olhos.

Cada ponto nos gráficos acima é o resultado da média aritmética da concentração elementar de 10 amostras, preparadas de forma idêntica, com material oriundo de erval cultivado, proveniente de um mesmo lote e colhidas no local de fabricação no mesmo dia. No caso das folhas *in natura* e sapecada, os resultados correspondem ao valor médio entre a concentração da frente e do verso das amostras, e as amostras de folhas não correspondem às mesmas das figuras 6.9(a), (b) e (c).

Os valores correspondentes às concentrações médias de cada elemento, após as principais etapas do processo de fabricação, encontram-se na tabela 6.3. De acordo com tais resultados, observa-se que há um aumento significativo nas concentrações de K, Ca, P, S, Ti, Rb, Si, Mn e Fe após o sapeco. Ao mesmo tempo, observa-se que as concentrações de Mg, Al, Cu e Zn permanecem constantes após essa etapa do processo e que a concentração de Cl diminui comparativamente. Comparando-se a concentração das folhas canheadas com aquelas apenas sapecadas, observa-se um aumento nas concentrações dos elementos K, Ca, P, S, Mg, Cu, Zn e Cl, enquanto que há um decréscimo nas concentrações dos elementos Al, Rb, Si e Mn. As concentrações de Fe e Ti não apresentaram variações nessa etapa do processo.

Tabela 6.3 – Concentração média em partes por milhão (ppm) dos metais presentes na erva-mate após cada etapa do processo de fabricação.

	<b>Folha</b>	<b>Sapitada</b>	<b>Cancheada</b>
<b>Mg</b>	3042 ± 323	3420 ± 341	4403 ± 227
<b>Al</b>	731 ± 131	890 ± 154	387 ± 21
<b>Si</b>	1888 ± 345	4691 ± 756	775 ± 69
<b>P</b>	403 ± 34	506 ± 44	1014 ± 51
<b>S</b>	572 ± 49	729 ± 49	896 ± 48
<b>Cl</b>	930 ± 176	540 ± 146	1088 ± 77
<b>K</b>	3468 ± 857	11132 ± 1005	16136 ± 637
<b>Ca</b>	3942 ± 331	5645 ± 555	8759 ± 611
<b>Ti</b>	11.9 ± 2.5	24 ± 2.8	27.1 ± 4.5
<b>Mn</b>	343 ± 49	1534 ± 156	867 ± 53
<b>Fe</b>	96.5 ± 17	150 ± 26	145 ± 23
<b>Cu</b>	3.7 ± 0.7	5.3 ± 1.3	9.6 ± 1
<b>Zn</b>	14.8 ± 3.2	18.7 ± 1.3	79.6 ± 6.4
<b>Rb</b>	24 ± 4.9	81 ± 14	37 ± 2.8

Comparando-se, diretamente, a concentração das folhas *in natura* com a das folhas cancheadas, observa-se que a concentração de quase todos os elementos é maior ao final do processo de cancheio, com exceção dos elementos Si e Al, cujas concentrações são menores, e do Cl, para o qual a concentração pode ser considerada constante, levando-se em conta a incerteza associada aos valores mostrados na tabela 6.3.

É prática comum, entre os fabricantes de erva-mate, deixar a erva cancheada descansar por um período de tempo, que pode variar de 3 a 15 dias, antes da moagem do produto. Por essa razão, folhas de erva-mate cancheada foram analisadas com diferentes intervalos de tempo, entre o dia do cancheio e o dia da análise, a fim de verificar se há alguma variação na concentração elementar devido à evaporação de compostos que estejam presentes nas folhas.

Nas figuras 6.11, 6.12, 6.13 e 6.14, são mostrados os resultados da concentração de cada um dos elementos presentes nas folhas após a etapa do cancheio. A etapa denominada “canch.3” refere-se às folhas cancheadas 3 dias antes da análise. A etapa

denominada “canch.13” refere-se às folhas cancheadas 13 dias antes da análise, e assim por diante. Foram traçadas linhas auxiliares entre os pontos correspondentes às etapas canch.3 e canch.23 e entre os pontos canch.13 e canch.33 para indicar a variação (queda ou aumento da concentração) entre tais pontos, uma vez que os pontos relacionados correspondem ao mesmo conjunto de amostras, analisadas num dia e 20 dias depois.

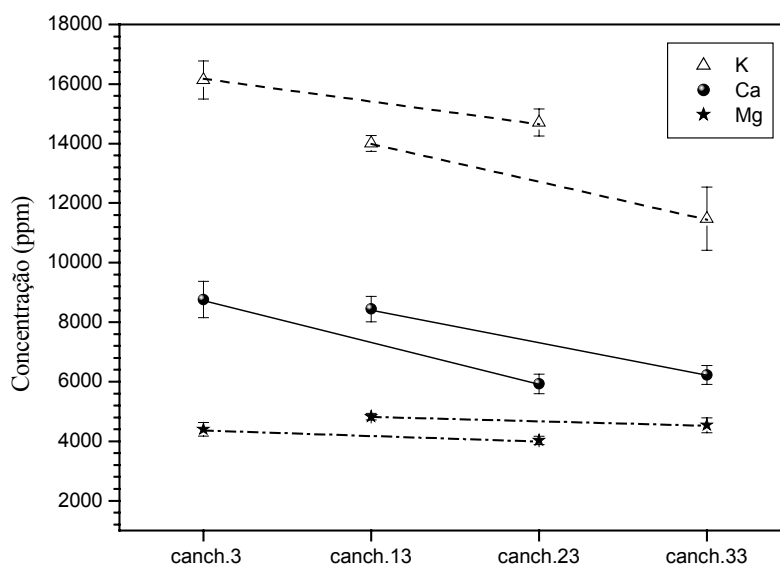


Figura 6.11 – Concentração de K, Ca e Mg nas folhas cancheadas, analisadas após diferentes períodos de tempo.

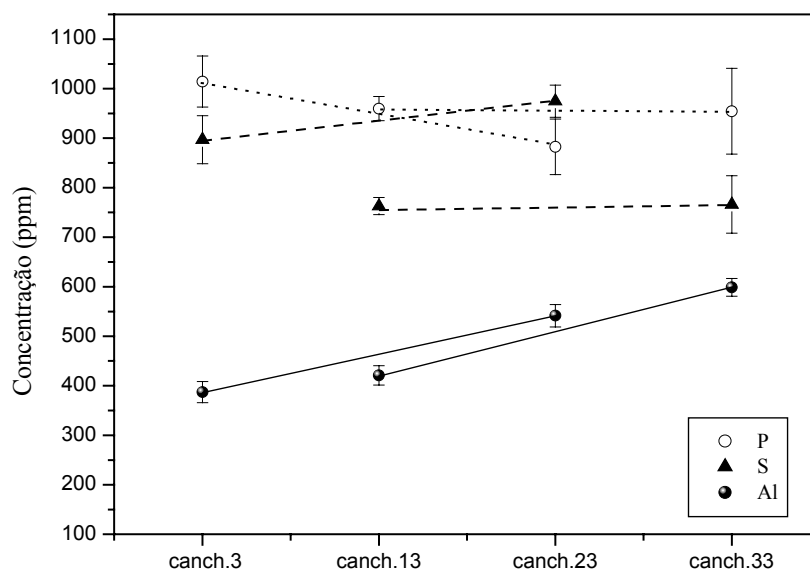


Figura 6.12 – Concentração de P, S e Al nas folhas cancheadas, analisadas após diferentes períodos de tempo.

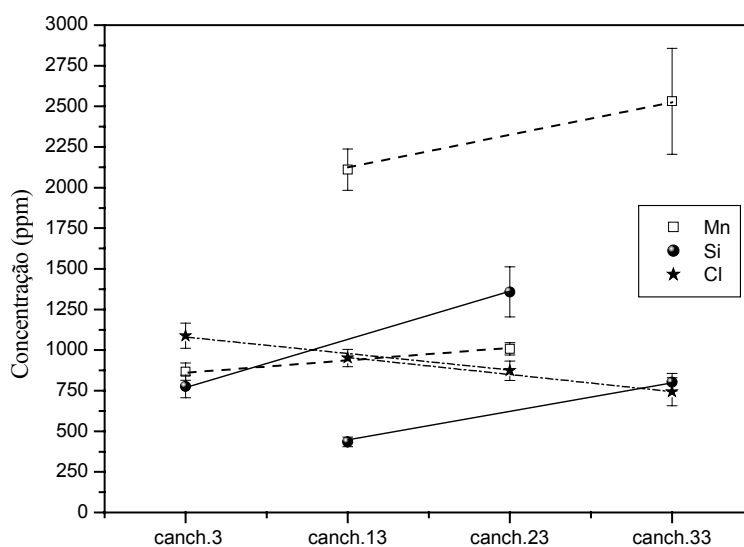


Figura 6.13 – Concentração de Mn, Si e Cl nas folhas cancheadas, analisadas após diferentes períodos de tempo.

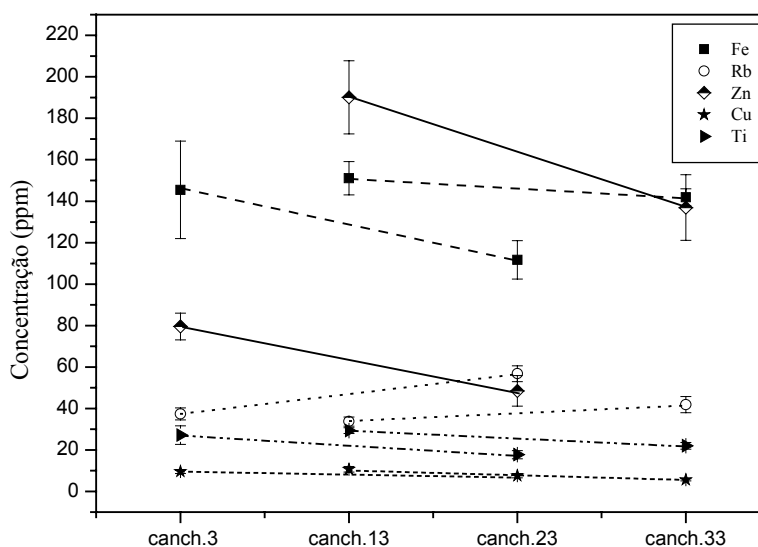


Figura 6.14 – Concentração de Fe, Rb, Zn, Cu e Ti nas folhas cancheadas, analisadas após diferentes períodos de tempo.

De acordo com os resultados acima, ambos os grupos de amostras (isto é, tanto as amostras analisadas 3 e 23 dias após o cancheio quanto aquelas analisadas 13 e 33 dias após o cancheio) seguem uma mesma tendência quanto à variação na concentração elementar. Ou seja, as retas de um mesmo elemento apresentam, aproximadamente, a mesma inclinação, seja ela positiva, negativa ou constante. Isso significa que, com o

passar do tempo, há uma variação na concentração elementar das folhas de erva-mate. Através da simples observação dos resultados mostrados nas figuras 6.11, 6.12, 6.13 e 6.14, pode-se afirmar que a concentração de K, Ca, Cl, Zn e Ti apresentam uma tendência de diminuição após 20 dias (intervalo de tempo entre duas análises das mesmas amostras), enquanto que as concentrações de Al, Si e Rb apresentam uma tendência de aumento nesse mesmo período. A concentração de Mg e Cu parece manter-se constante. Para os outros elementos (P, Mn, Fe e S), a determinação de uma tendência fica prejudicada devido às incertezas associada a esses valores. Os processos responsáveis pelas variações observadas não estão claros até o presente momento.

Analisando-se separadamente parte das folhas após o cancheio e os talos após esse mesmo processo, observou-se que a concentração de ambos é significativamente diferente para alguns elementos, conforme mostram a figura 6.15 e a tabela 6.4. Esses resultados indicam, portanto, que qualquer mistura de folhas e talos no produto final destinado ao consumidor pode ter influência em características básicas como, por exemplo, o sabor da bebida preparada.

*Tabela 6.4 – Concentração média de folhas e talos de erva-mate após o cancheio.*

	<b>Folhas</b>	<b>Talos</b>
<b>Mg</b>	4282 ± 158	3578 ± 88
<b>Al</b>	570 ± 16	218 ± 9
<b>Si</b>	1080 ± 120	75 ± 21
<b>P</b>	918 ± 50	946 ± 27
<b>S</b>	870 ± 46	583 ± 26
<b>Cl</b>	808 ± 54	812 ± 29
<b>K</b>	13091 ± 763	13920 ± 404
<b>Ca</b>	6075 ± 219	9483 ± 416
<b>Ti</b>	20 ± 1.4	28 ± 1.7
<b>Mn</b>	1769 ± 297	605 ± 76
<b>Fe</b>	126 ± 6	102 ± 9
<b>Cu</b>	6.6 ± 0.6	9.2 ± 1.2
<b>Zn</b>	93 ± 17	142 ± 17
<b>Rb</b>	49 ± 3.5	20 ± 1.7

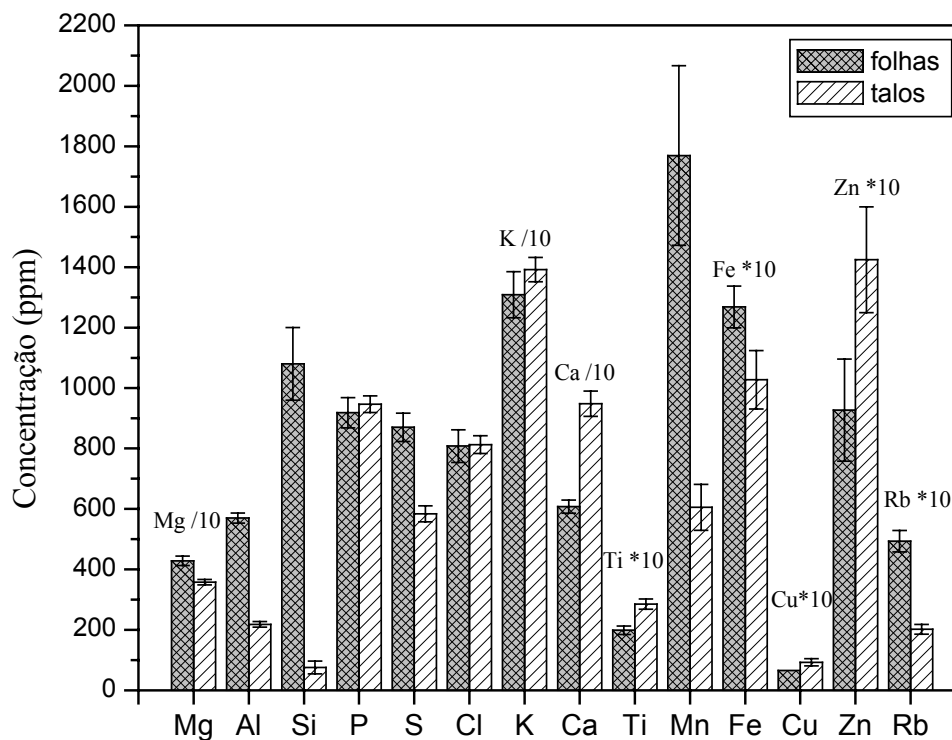


Figura 6.15 – Concentração elementar de folhas e talos de erva-mate após o cancheio

#### 6.4. VARIAÇÃO DO VOLUME DE ÁGUA NA INFUSÃO

Os gráficos a seguir mostram o comportamento dos metais presentes na erva-mate quando esta é submetida à passagem de diferentes volumes de água à temperatura de  $70^{\circ}\text{C}$ . As linhas tracejadas foram desenhadas apenas para guiar os olhos. As linhas contínuas representam ajustes lineares dos dados experimentais, cujos respectivos coeficientes angulares estão indicados nos gráficos.



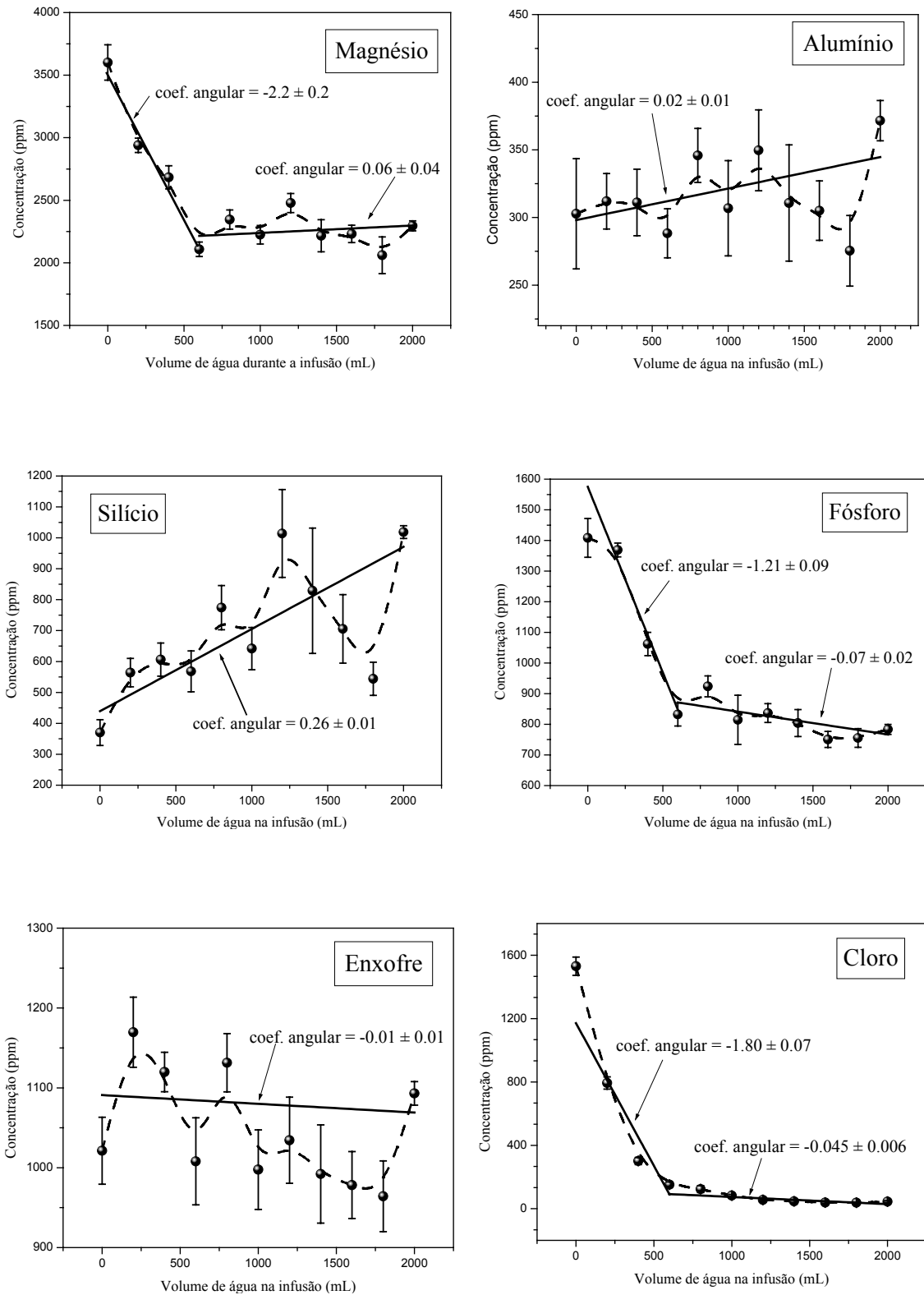


Figura 6.16 - Concentração dos metais presentes nos resíduos de erva-mate em função do volume de água utilizada na infusão.

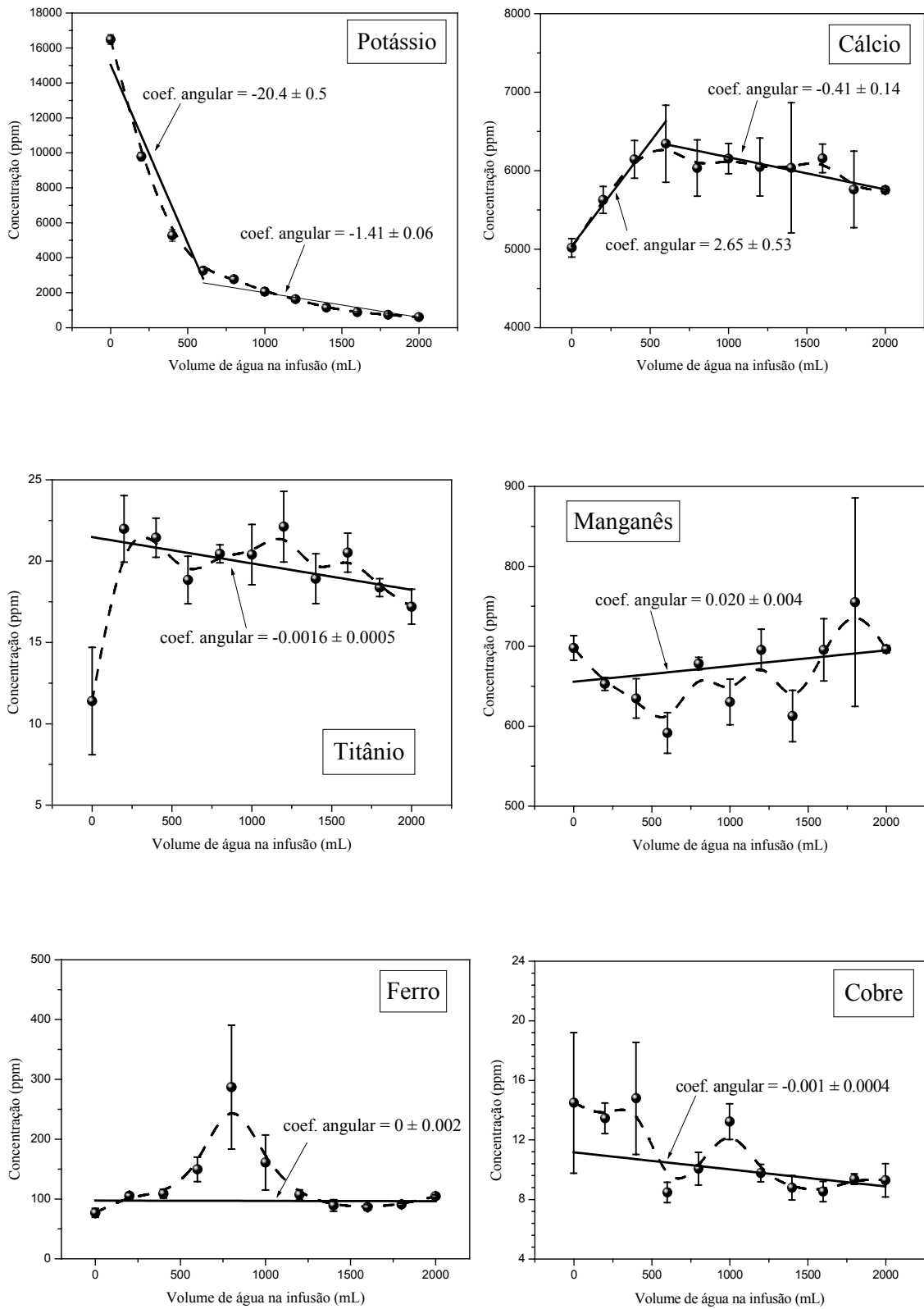


Figura 6.17 - Concentração dos metais presentes nos resíduos de erva-mate em função do volume de água utilizada na infusão.

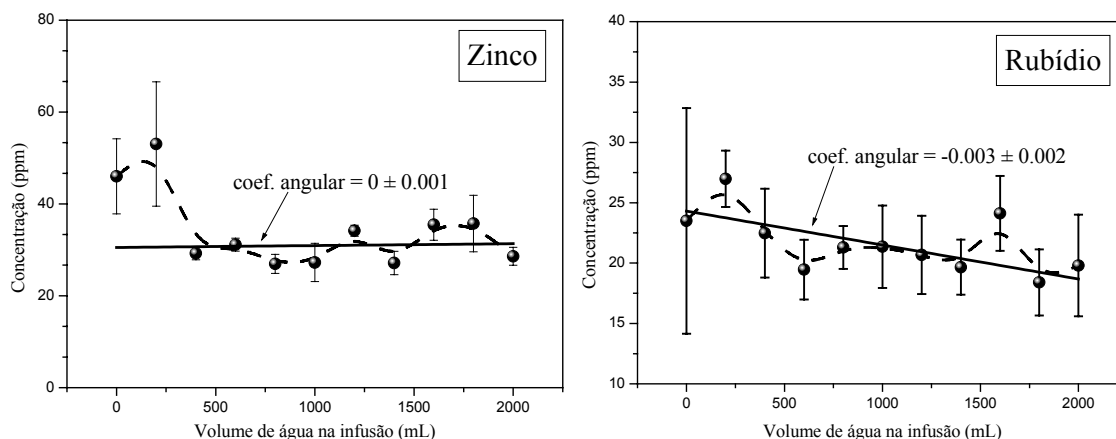


Figura 6.18 - Concentração dos metais presentes nos resíduos de erva-mate em função do volume de água utilizada na infusão.

De acordo com os resultados apresentados nas figuras 6.16 - 6.18, o volume de água utilizado na infusão tem influência na variação da concentração de apenas alguns elementos, não de todos. Por exemplo, as concentrações dos elementos Al, S, Mn, Fe, Cu e Rb praticamente não variam em função do volume de água.

Por outro lado, para os elementos Cl, P, K e Mg há uma tendência característica na variação das concentrações desses elementos, ou seja, todos apresentam um significativo decréscimo nas suas concentrações até os primeiros 600 mL de água, porém, após esse volume, as concentrações, ou permanecem constantes, ou variam de forma muito menos expressiva que na primeira etapa. Isso significa que, numa roda de chimarrão, utilizando uma cuia com capacidade para 200 mL de água, as três primeiras pessoas que apreciarem a bebida estarão ingerindo praticamente todo o conteúdo solúvel desses elementos, enquanto que os demais participantes da roda estarão ingerindo quantidades muito menores.

As concentrações dos demais elementos parecem aumentar em função do volume de água utilizado na infusão. Algumas razões para esse fenômeno são discutidas na seção 6.2 desta dissertação.

## 6.5. VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DA ÁGUA UTILIZADA NA INFUSÃO

São mostrados, a seguir, os gráficos que ilustram o comportamento dos metais presentes na erva-mate quando essa é submetida à passagem de 400mL de água a diferentes temperaturas, conforme descrito no capítulo 4 deste trabalho. As linhas tracejadas foram desenhadas apenas para guiar os olhos. As linhas contínuas representam ajustes lineares dos dados experimentais, cujos respectivos coeficientes angulares estão indicados nos gráficos.

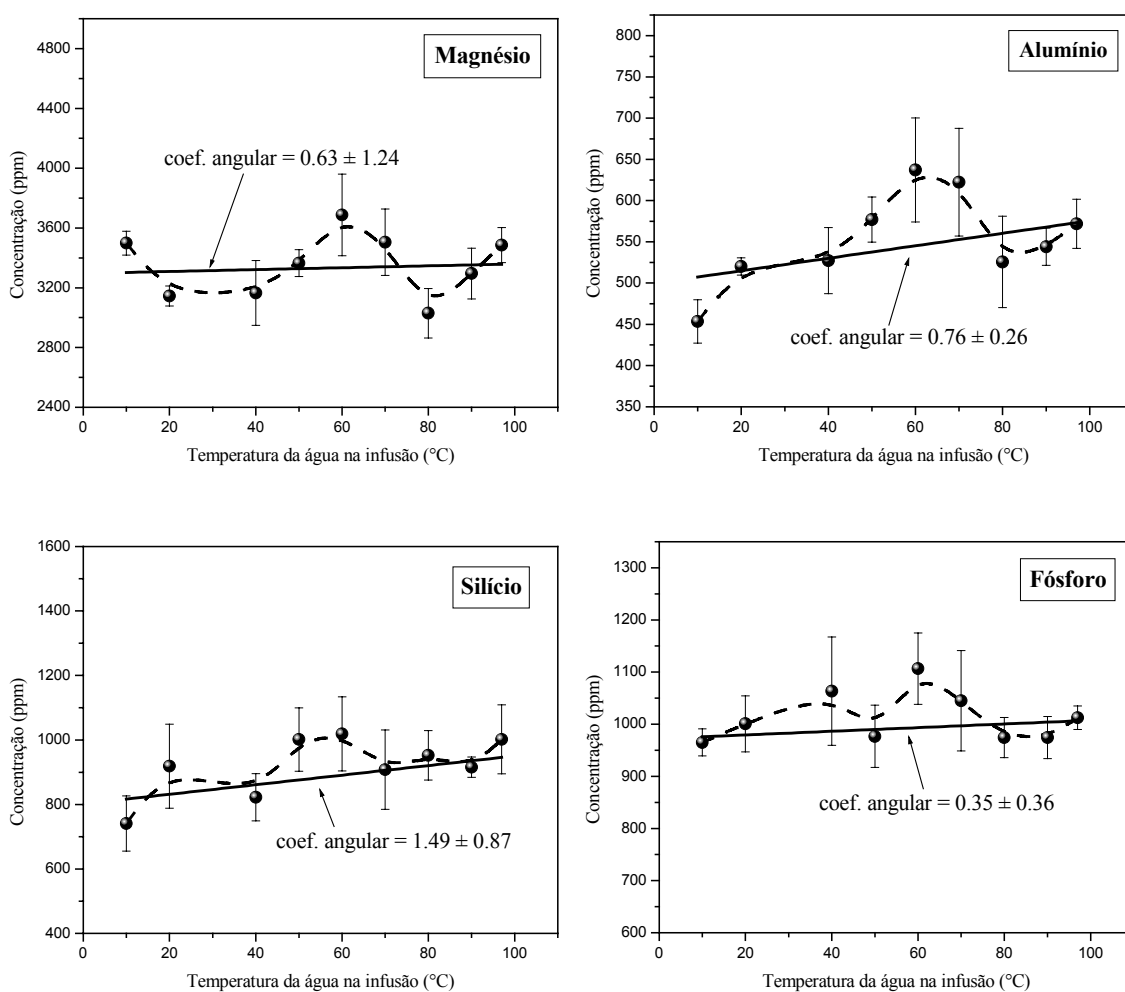


Figura 6.19 – Concentração dos metais presentes nos resíduos de erva-mate em função da temperatura da água utilizada na infusão.

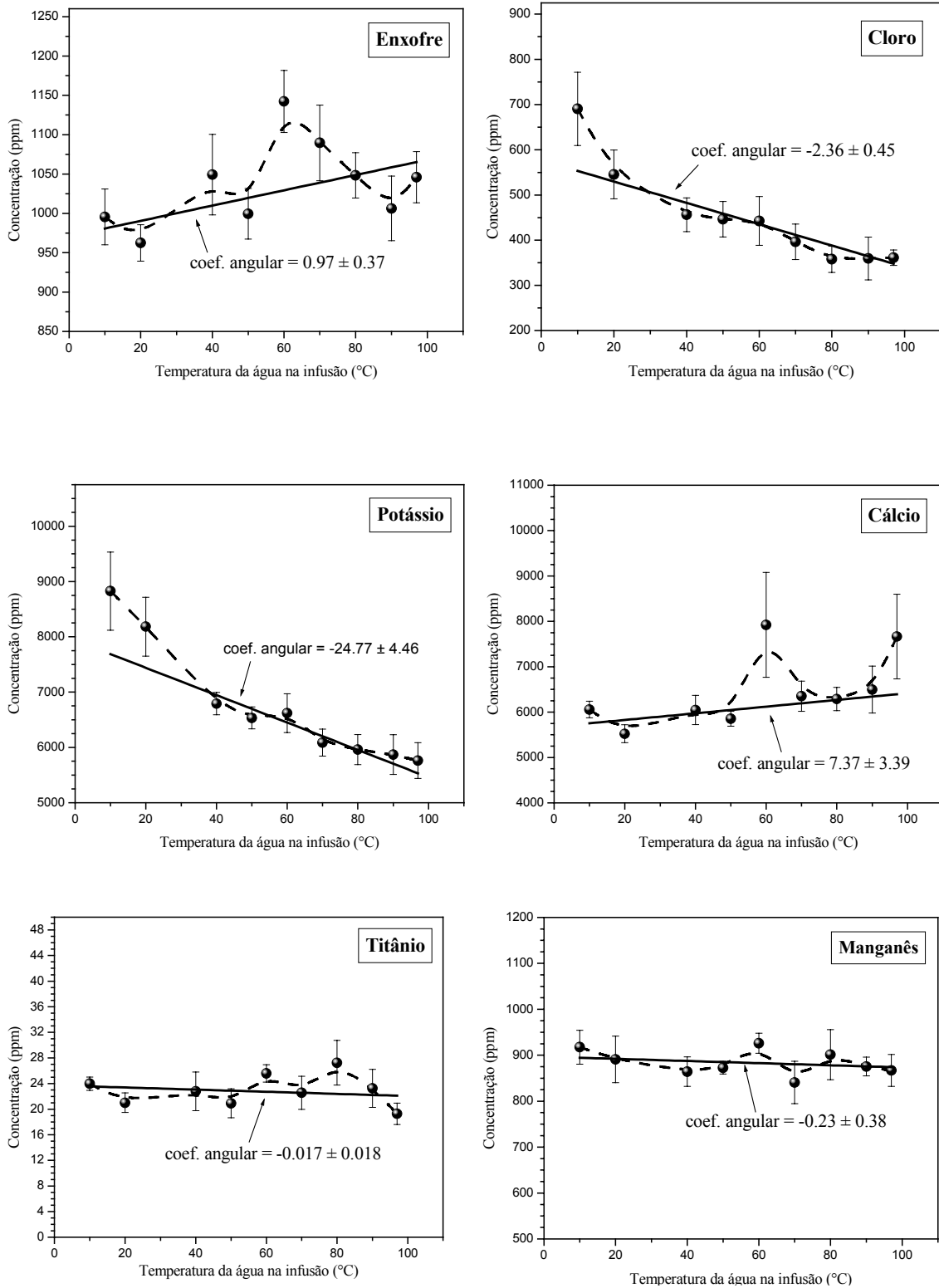


Figura 6.20 – Concentração dos metais presentes nos resíduos de erva-mate em função da temperatura da água utilizada na infusão.

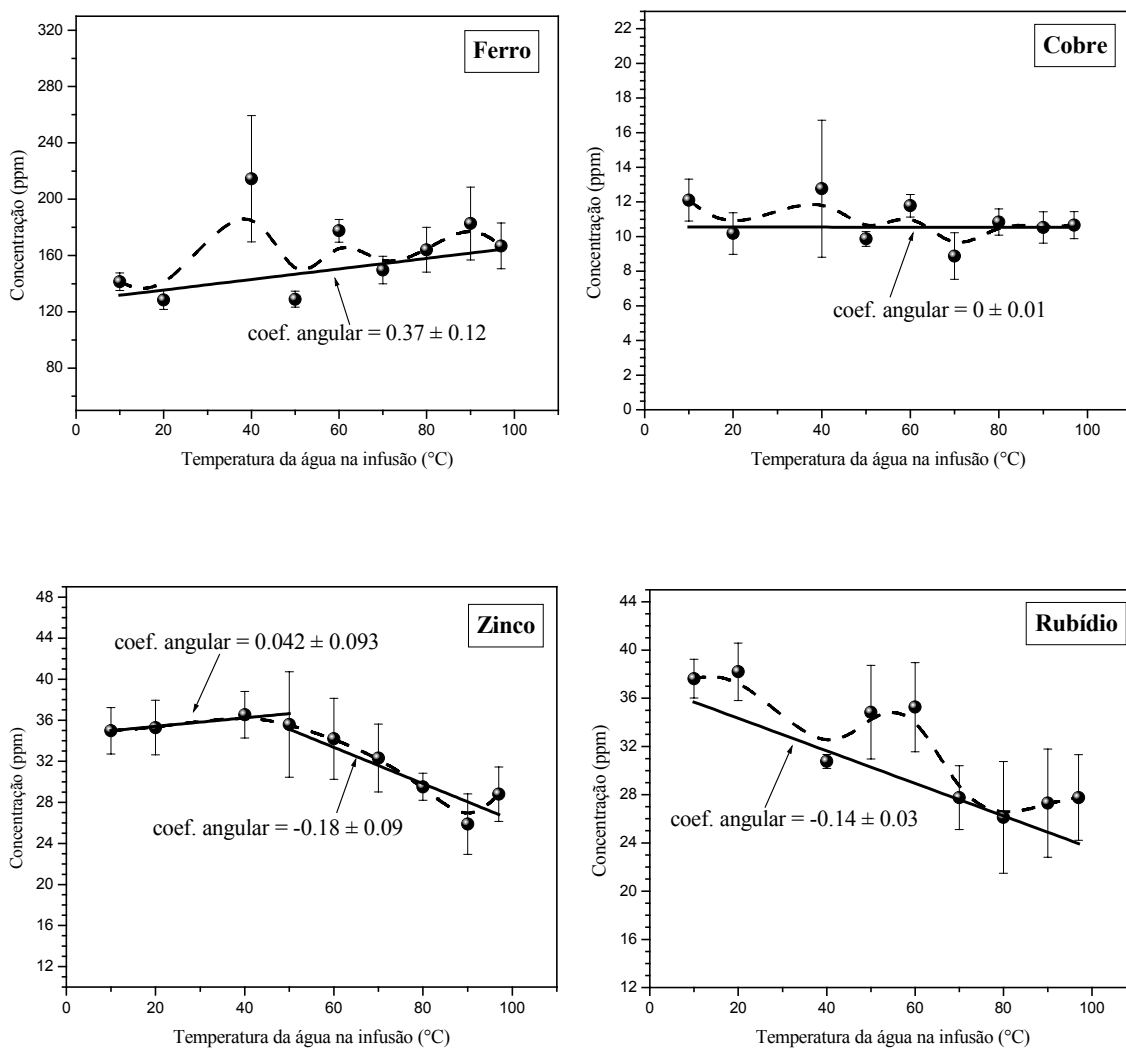


Figura 6.21 – Concentração dos metais presentes nos resíduos de erva-mate em função da temperatura da água utilizada na infusão.

De acordo com as figuras 6.19, 6.20 e 6.21, a temperatura da água não tem grande influência na concentração de vários elementos constituintes da erva-mate. Os elementos Mg, P, Ti, Mn e Cu não têm suas concentrações alteradas pela mudança da temperatura da água. Já para o Al, Si, S, Ca e Fe, quanto maior a temperatura da água, maior a concentração desses elementos nos resíduos de erva-mate. No caso dos elementos Zn, Rb, K e Cl, a concentração diminui quanto maior a temperatura da água utilizada na infusão. Em particular, a concentração de Zn na erva-mate começa a diminuir quando a temperatura da água está em torno de  $50^{\circ} C$ , até atingir um valor mínimo, quando a temperatura da água é de aproximadamente  $90^{\circ} C$ .

## CONCLUSÕES

Após a realização de uma série de medidas e análise cuidadosa dos resultados, concluímos que a matriz da erva-mate pode ser representada pela fórmula estequiométrica fictícia  $C_7OH_8$ , e que a soma de todos os demais elementos constituintes dessa planta representa uma fração menor que 2% do número total de átomos.

Dentre os elementos constituintes da erva-mate, com número atômico maior que 11, os que aparecem em maior quantidade, em média, são: K, com *16000 ppm*, Ca, com *6000 ppm*, e Cl, com *1000 ppm*, aproximadamente. Observou-se, também, a presença dos elementos Mg, Al, Si, P, S, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn e Rb, em concentrações que variam desde algumas partes por milhão, até concentrações da ordem de *1000 ppm*, aproximadamente.

Após o preparo do chimarrão, há o decréscimo na concentração dos elementos Mg, P, Cl, K, Mn, Fe, Cu, Zn e Rb, indicando que o indivíduo que tomar chimarrão, estará ingerindo uma certa quantidade de cada um desses elementos. Praticamente 90% do conteúdo de K e Cl são dissolvidos na água quente. No caso dos elementos Mg e P, a redução de suas concentrações é de, aproximadamente, 50% após a passagem da água quente pela erva-mate. Para os elementos Mn, Fe, Cu, Zn e Rb, a redução é da ordem de 20%.

Em relação à concentração elementar da frente e verso das folhas de erva-mate, pode-se afirmar que, na face denominada “frente”, há maior concentração de Al, Si, Ti, Fe e Rb que no verso das mesmas. Por outro lado, há maior concentração de P, S, Mg, K e Ca no verso das folhas que na frente das mesmas. Isso pode ser atribuído ao fato de que a incidência de luz sobre uma das faces da folha permite a ocorrência de algumas reações fotoquímicas, que devem agregar alguns elementos em detrimento de outros. Outro fator que influencia a diferença entre a concentração elementar de ambas as faces da folha é o acúmulo de poeira, geralmente, sobre a face voltada para cima, que pode

conter os mais variados elementos, dependendo das condições climáticas, do solo e de muitos outros fatores.

Observou-se que, após o processo de cancheio da erva-mate, a concentração de quase todos os elementos é maior, se comparado com a concentração destes nas folhas *in natura*.

Verificou-se que, após determinado período de “descanso”, ou seja, tempo em que a erva-mate cancheada fica armazenada antes de ser moída e empacotada, há variações nas concentrações dos elementos que a constituem. Observou-se um decréscimo nas concentrações de K, Ca, Cl, Zn e Ti, ao mesmo tempo que há um aumento nas concentrações de Al, Si e Rb. Os processos pelos quais essas variações ocorrem não são completamente entendidos por nós.

A concentração elementar de folhas e talos de erva-mate é significativamente diferente para alguns elementos. Isto sugere, inclusive, que a boa qualidade do produto final (erva-mate pronta para consumo) seja fortemente dependente das proporções entre folhas e talos.

As concentrações de K, Mg, Cl e P, na erva-mate, variam significativamente em função do volume de água utilizado na infusão, até 600 mL, aproximadamente. Após esta marca, as variações são menos acentuadas. As concentrações dos demais elementos não apresentam variações tão significativas quanto as dos já mencionados.

Variações na temperatura da água utilizada na infusão são significativas apenas para os elementos Zn, Rb, K e Cl, cujas concentrações são menores, nos resíduos de erva-mate, quanto maior for a temperatura da água. As concentrações dos demais elementos apresentam pequenas tendências de aumento ou permanecem constantes.



## REFERÊNCIAS

- [1] LEO, W. R. *Techniques for Nuclear and Particles Physics Experiments*. Heidelberg: Springer-Verlag, 1987.
- [2] EISEBERG, R. *Física Quântica*. Rio de Janeiro: Campus, 1979.
- [3] KNOLL, G. F. *Radiation Detection and Measurement*. New York: John Wiley & Sons, 1989.
- [4] JOHANSSON, S. A. E.; CAMPBELL, J. L.; MALMQVIST, K. G. *Particle induced x-ray emission spectrometry (PIXE)*. New York: John Wiley & Sons, 1995.
- [5] KHAN, J. M.; POTTER, D. L.; WORLEY, R. D. Proposed method for microgram surface density measurements by observation of proton-produced x-rays. *Journal of Applied Physics*, v. 37, n. 2, p. 564-567, Feb. 1996.
- [6] KHAN, J. M.; POTTER, D. L.; WORLEY, R. D. Studies in x-ray production by proton bombardment of C, Mg, Al, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy and Ho. *Physical Review*, New York, v. 139, n. 6A, p. 1735-1746, Sept. 1965.
- [7] KHAN, J. M.; POTTER, D. L.; WORLEY, R. D. Characteristic x-ray production in single crystals (Al, Cu) by proton bombardment. I, Protons of 70-100 keV. *Physical Review*, New York, v. 148, n. 1-5, p. 413-419, Aug. 1966.
- [8] KHAN, J. M.; POTTER, D. L.; WORLEY, R. D. X-ray production in the L shell of copper by 25- to 1700-eV protons. *Physical Review*, New York, v. 145, n. 1-6, p. 23-24, May 1966.
- [9] KHAN, J. M.; POTTER, D. L.; WORLEY, R. D. Characteristic x-ray production in single crystals (Al, Cu, W) by proton bombardment. II, Protons of 250 to 1560 keV. *Physical Review*, New York, v. 163, n. 1-5, p. 81-85, Nov. 1967.
- [10] JOHANSSON, T. B.; AXELSSON, K. R.; JOHANSSON, S. A. E. X-ray analysis: elemental trace analysis at the  $10^{-12}$ g level. *Nuclear Instruments and Methods*, Amsterdam, v. 84, n. 1, p. 141-143, July 1970.

- [11] CHU, W. K.; MAYER, J. W. ; NICOLET, M. A. *Backscattering Spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.
- [12] TESMER, J. R.; NASTASI, M. *Handbook of modern ion beam materials analysis*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995.
- [13] DIAS, J. F.; BULLA, A.; YONEAMA, M.-L. Charging effects in thick insulating samples. *Nuclear Instrument and Methods B*, Amsterdam, v. 189, n. 1-4, p. 72-76, Apr. 2002.
- [14] CAMPBELL, J. L. Si(Li) detector response and PIXE spectrum fitting. *Nuclear Instruments and Methods B*, Amsterdam, v. 109/110, p. 71-78, Apr. 1996.
- [15] CAMPBELL, J. L. X-ray spectrometers for PIXE. *Nuclear Instruments and Methods B*, Amsterdam, v. 49, n. 1-4, p. 115-125, Apr. 1990.
- [16] CAMPBELL, J. L. Si(Li) detector lineshape for PIXE analysis and improvement of the PIXE database. *Nuclear Instruments and Methods B*, Amsterdam, v. 22, n. 1-3, p. 13-20, Mar. 1987.
- [17] YACCOUT, A. M.; GARDNER, R. P.; VERGHESE, K. A semi-empirical model for the x-ray Si(Li) detector response function. *Nuclear Instruments and Methods A*, Amsterdam, v. 243, n. 1, p. 121-130, Feb. 1986.
- [18] ALVES, L. C.; JESUS, A. P.; REIS, M. A. Experimental x-ray peak-shape determination for a Si(Li) detector. *Nuclear Instruments and Methods B*, Amsterdam, v. 109/110, p. 129, Apr. 1996.
- [19] JOHANSSON, G. I. Modifications of the HEX program for fast automatic resolution of PIXE-spectra. *X-Ray Spectrometry*, v. 11, n. 4, p. 194-200, June 1982.
- [20] SJÖLAND, K. A.; MUNNIK, F.; CHAVES, C.; WÄTJEN, U. Time-resolved pile-up compensation in PIXE analysis with list-mode collected data. *Nuclear Instruments and Methods B*, Amsterdam, v. 150, n. 1-4, p. 69-75, Apr. 1999.
- [21] RYAN, C. G.; ACHTERBERGH, E.; JAMIESON, D. N.; CHURMS, C. L. Overlap corrected on-line PIXE imaging using the proton microprobe. *Nuclear Instruments and Methods B*, Amsterdam, v. 109/110, p. 154-160, Apr. 1996.
- [22] STEINBAUER, E. Calculation of pile-up intensities in PIXE spectra obtained by triggered beam pulsing. *Nuclear Instruments and Methods*, Amsterdam, v. 181, n. 1-3, p. 21-23, Mar. 1981.

- [23] TEESDALE, W. J.; MAXWELL, J. A.; PERUJO, A. et al. Limits of detection and quantitation in PIXE analysis of thick targets. *Nuclear Instruments and Methods B*, Amsterdam, v. 35, n. 1, p. 57-66, Nov. 1988.
- [24] PAPP, T.; LAKATOS, T.; NEJEDLY, Z. et al. Improvement in limit of detection in particle induced x-ray emission by means of rise time and pulse shape discrimination. *Nuclear Instruments and Methods B*, Amsterdam, v. 189, n. 1-4, p. 66-71, Apr. 2002.
- [25] KHALIQUZZAMAN, M.; LAM, S. T.; SHEPPARD, D. M. et al. Dependence of x-ray yields on different parameters for light element matrices in thick target PIXE and use of standards for calibration in such analysis. *Nuclear Instruments and Methods*, Amsterdam, v. 216, n. 3, p. 481-488, Nov. 1983.
- [26] MAXWELL, J. A.; CAMPBELL, J. L.; TEESDALE, W. J. The Guelph PIXE software package. *Nuclear Instruments and Methods B*, Amsterdam, v. 43, n. 2, p. 218-230, Sep. 1989.
- [27] MAXWELL, J. A.; TEESDALE, W. J.; CAMPBELL, J. L. The Guelph PIXE software package. II, *Nuclear Instruments and Methods B*, Amsterdam, v. 95, n. 3, p. 407-421, Mar. 1995.
- [28] CAMPBELL, J. L.; HOPMAN, T. L.; MAXWELL, J. A. et al. The Guelph PIXE software package III: alternative proton database. *Nuclear Instruments and Methods B*, Amsterdam, v. 170, n. 1-2, p. 193-204, Sept. 2000.
- [29] MAZUCHOWSKI, J. Z. *Manual da erva-mate (Ilex paraguariensis St. Hill)*. Curitiba: EMATER, 1989.
- [30] REITZ, P.R., EDWING, G. *Aquifoliáceas*. Itajaí: R. Reitz, 1967. (Flora Ilustrada Catarinense).
- [31] VALDUGA, A.T., FINZER, J.R.D., MOSELE, S.H. *Processamento de Erva-Mate*. Erechim: Edifapes, 2003.
- [32] ROBASSA, J.C., REISSMANN, C.B., MACCARI JUNIOR, A., Teores de Fe, Mn, Cu e Zn em três morfotipos de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St Hill). In: CONGRESSO SUL-AMERICANO DA ERVA-MATE, 3., 2003, Chapecó. *Integrar para promover o agronegócio da erva-mate*. Chapecó: [s.n.], 2003. 1 CD-ROM.
- [33] ESMELINDRO, A. A.; GIRARDI, J. S.; MOSSI, A. et al. Influence of agronomic variable on the composition of mate tea leaves (*Ilex paraguariensis*) extracts obtained from CO<sub>2</sub> extraction at 30 °C and 175 bar. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Columbus, v. 52, n. 7, p. 1990-1995, Apr. 2004.

- [34] GUGLIUCCI, A. Antioxidant effects of *Ilex paraguariensis*: induction of decreased oxidability of human LDL *in vivo*. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, v. 224, n. 2, p. 338-344, July 1996.
- [35] FILIP, R.; LOTITO, S. B.; FERRARO, G. et al. Antioxidant activity of *Ilex paraguariensis* and related species. *Nutrition Research*, New York, v. 20, n. 10, p. 1437-1446, Oct. 2000.
- [36] SCHINELLA, G. R.; TROIANI, G.; DÁVILA, V. et al. Antioxidant effects of an aqueous extract of *Ilex paraguariensis*. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, v. 269, n. 2, p. 357-360, Mar. 2000.
- [37] CHANDRA, S.; MEJIA, E. G. Polyphenolic compounds, antioxidant capacity, and quinone reductase activity of an aqueous extract of *Ardisia compressa* in comparison to mate (*Ilex paraguariensis*) and green (*Camelia sinensis*) teas. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Columbus, v. 52, n. 11, p. 3583-3589, June 2004.
- [38] GORZALCZANY, S.; FILIP, R.; ALONSO, M. R. et al. Choleric effect and intestinal propulsion of mate (*Ilex paraguariensis*) and its substitutes or adulterants. *Journal of Ethnopharmacology*, v. 75, n. 3, p. 291-294, Aug. 2001.
- [39] BAISCH, A. L. M.; JOHNSTON, K. B.; STEIN, F. L. P. Endothelium-dependent vasorelaxing activity of aqueous extracts of *Ilex paraguariensis* on mesenteric arterial bed of rats. *Journal of Ethnopharmacology*, v. 60, n. 2, p. 133-139, Mar. 1998.
- [40] ANDRADE, F. D. P.; PIACENTE, S.; PIZZA, C. et al. Studies on the constituents of a brazilian folk infusion. Isolation and structure elucidation of new triterpene saponins from *Ilex amara* leaves. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Columbus, v. 50, n. 2, p. 255-261, Jan. 2002.
- [41] MAZZAFERA, P. Maté drinking: caffeine and phenolic acid intake. *Food Chemistry*, v. 60, n. 1, p. 67-71, Sep. 1997.
- [42] SALDAÑA, M. D. A.; ZETZL, C.; MOHAMED, R.S. et al. Extraction of methylxanthines from guaraná seeds, mate leaves, and cocoa beans using supercritical carbon dioxide and ethanol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 50, n. 17, p. 4820-4826, Aug. 2002.
- [43] REISSMANN, C. B. et al. Bio-elementos em folhas e hastes de erva-mate (*Ilex-paraguariensis* St. Hill). *Revista Floresta*, Curitiba, v. 14, n. 2, p. 49-51, 1983.

- [44] FOSSATI, L. C.; SOUZA, A. M.; REISSMANN, C. B. Níveis foliares de nutrientes e alumínio em erveiras masculinas e femininas. In: CONGRESSO SUL-AMERICANO DA ERVA-MATE, 3., Chapecó. *Integrar para promover o agronegócio da erva-mate*. Chapecó: [s.n.], 2003. 1 CD-ROM.
- [45] ESMELINDRO, M. C.; TONIAZZO, G.; WACZUK, A. et al. Caracterização físico-química da erva mate: influência das etapas do processamento industrial. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 22, n. 2, p. 199-204, ago. 2004.
- [46] YONEAMA, M. L.; DIAS, J. F. Espectroscopia por emissão de raios-x induzida por partículas (PIXE). In: Estudos ambientais em Candiota: carvão e seus impactos. Porto Alegre: [s.n.], 2004. cap. 5, p. 209-215.