

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
Curso de Bacharelado em Física

ANÁLISE ELEMENTAR DO CAFÉ ATRAVÉS DA TÉCNICA PIXE

RAFAELA DEBASTIANI

Porto Alegre, 2009.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
Curso de Bacharelado em Física

ANÁLISE ELEMENTAR DO CAFÉ ATRAVÉS DA TÉCNICA PIXE

RAFAELA DEBASTIANI

Trabalho de conclusão de curso apresentado
ao Instituto de Física da UFRGS como
requisito parcial para obtenção do
grau de Bacharel em Física

Prof. Dr. Johnny Ferraz Dias
Orientador

Porto Alegre, novembro de 2009.

Agradecimentos

Aos meus pais, Neivaldo e Claudia. Por todo amor, carinho, confiança. Por me ensinarem a importância de acreditar nos sonhos e por estarem sempre ao meu lado ajudando a realizá-los.

Ao meu irmão, Renato. Por ser além de irmão, amigo.

À minha família. Avôs, tios e primos, por todo apoio e carinho.

Aos meus amados amigos. Amigos de Passo Fundo, que mesmo estando longe, não deixam de estar presentes na minha vida. Amigos de Porto Alegre e colegas que se tornaram mais que colegas, que se tornaram minha família aqui.

Ao professor Johnny, meu orientador, pelo carinho, dedicação, aprendizado e paciência durante estes anos de orientação.

Ao professor Lívio, pelo carinho e apoio.

As meninas do PIXE, Carlinha, Li e Luiza. E aos meninos, Masa e Doug. Pela amizade, aprendizado e carinho.

Aos técnicos e colegas do Laboratório de Implantação Iônica do IF – UFRGS, pela agradável companhia e ajuda na realização deste trabalho.

Sumário

Resumo.....	5
Introdução.....	6
PIXE.....	8
Instrumentação.....	13
RBS.....	15
Preparação de amostras.....	19
Medidas e análises das amostras.....	19
Resultados e Discussões.....	19
Conclusões.....	24
Bibliografia.....	25

Resumo

O presente trabalho consiste em determinar a concentração elementar do café e quais elementos são ingeridos durante o ato de ingerir a bebida. Com o auxílio das técnicas PIXE (Particle-Induced X-ray Emission) e RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), foi realizada a análise elementar do café em pó e do pó de café pelo qual passou a água durante a preparação da bebida. Foram feitas e analisadas 30 amostras de cada processo, num total de 60 amostras.

Com a técnica RBS foi determinada a concentração dos elementos leves que compõem a matriz das amostras como o C e o O. Através da técnica PIXE os seguintes elementos (com $Z \geq 11$) foram determinados e quantificados: Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn e Rb.

Os resultados mostram que os elementos com maior solubilidade são cloro e potássio. Outro resultado interessante é o aumento da concentração de alguns elementos, tais como silício, cálcio, titânio, cobre e zinco após a infusão da água no café. O aumento da concentração do silício pode ser explicado pela presença deste elemento na água com a qual o café foi preparado.

I. Introdução

Apesar de não ser conhecida a origem exata do café, existem muitas lendas que a relatam, e a mais conhecida e aceita é a do pastor Kaldi, que viveu na Absínia (atual Etiópia), há cerca de mil anos. A lenda conta que Kaldi, observando suas cabras, notou que estas ficavam alegres e saltitantes sempre que mastigavam os frutos de coloração amarelo-avermelhadas dos arbustos existentes em alguns campos. Kaldi comentou sobre o comportamento das cabras a um monge da região, que decidiu experimentar o poder dos frutos. O monge começou a utilizar os frutos como infusão e a bebida o ajudava a resistir ao sono enquanto orava ou em suas longas horas de leitura. Esta descoberta se espalhou rapidamente pelos monastérios, criando uma demanda pela nova bebida. Apesar de ter origem na Etiópia, foi na cultura árabe que a planta do café se propagou. Os manuscritos mais antigos mencionando a cultura do café datam de 575 no Yêmen, mas somente no século XVI, na Pérsia, os primeiros grãos de café foram torrados para se transformar em bebida. A partir de 1615 o café começou a ser saboreado na Europa apesar de que, até esse momento, apenas os árabes produziam café. Os holandeses foram os que conseguiram as primeiras mudas e as cultivaram em estufas no jardim botânico de Amsterdã. A partir destas plantas, iniciou-se o cultivo em Java no ano de 1699. Com o sucesso dessa experiência, outros países tentaram o mesmo. Pelas mãos dos colonizadores europeus, o café chegou ao Suriname, São Domingos, Cuba, Porto Rico e Guianas. Foi por meio das Guianas que chegou ao norte do Brasil, e desta forma, o segredo dos árabes se espalhou por todos cantos do mundo [1].

Sendo o café um dos mais importantes produtos agrícolas no comércio internacional (com um consumo que chega a quase 2 bilhões de quilos), e o Brasil ser o maior produtor (cerca de 57% da produção mundial) [2], o interesse científico por ele ganhou um impulso muito grande. Em particular, poucos trabalhos fizeram um estudo sistemático da determinação de minerais e elementos tóxicos presentes nesta bebida amplamente consumida. Por ser tão consumido, o hábito de beber café diariamente o torna uma significativa fonte de ingestão de minerais. Um dos componentes que explica a popularização do café é a cafeína, que é uma substância que estimula o sistema nervoso central, reduz o sono e aumenta a vigília. Pesquisas recentes indicam que o consumo moderado do café (dois a quatro copos diários) promove uma ampla gama de

benefícios de saúde, como diminuição do risco de câncer de cólon, cálculos biliares, cirrose hepática e doença de Parkinson [3].

O principal objetivo deste trabalho foi determinar a concentração elementar do café (comprado no mercado local) e assim, determinar os elementos presentes antes e depois da preparação da bebida. Em particular, pôde-se determinar quais elementos são ingeridos durante o ato de tomar café. Para atingir tal fim foi utilizado a técnica analítica PIXE.

II. PIXE - *Particle-Induced X-ray Emission*

a) Aspectos Históricos

Em 1914, Moseley foi o pioneiro no estudo das energias dos raios X característicos de diferentes elementos da tabela periódica. O desenvolvimento de detectores de estado sólido e avanços na área de física nuclear nos anos 50 gerou grande interesse na investigação da emissão de raios X. Nos anos 70, Johansson e colaboradores do Lund Institute of Technology mostraram que a combinação de prótons com 2 MeV e detecção de raios X com um detector de Si(Li) constitui um poderoso método de análise multielementar de elementos traços. Essa técnica foi testada e aplicada em muitos laboratórios de física nuclear durante os anos 70. Seu rápido desenvolvimento se deu devido, entre outros motivos, a alta sensibilidade da técnica, que permite ver elementos traço em matrizes leves.

b) Princípios Básicos

PIXE (*Particle-Induced X-ray Emission*) é uma técnica analítica baseada na emissão de raios X característicos de cada elemento da amostra que é irradiada por um feixe de partículas carregadas de alta energia provenientes de um acelerador de partículas. No caso do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS, utiliza-se um feixe de prótons com uma energia de 2 MeV provenientes de um acelerador do tipo Tandem.

Ao passar pela amostra, o feixe interage com os átomos através da interação Coulombiana do feixe de partículas carregadas com os elétrons das camadas internas destes fazendo com que o íon perca energia, diminuindo assim sua velocidade. Nesse processo ocorre a transferência de energia do feixe para o sistema, fazendo com que elétrons sejam arrancados, deixando suas respectivas vacâncias. Para voltar ao estado de menor energia, elétrons das camadas mais externas tendem a ocupar as vacâncias e nessa transição entre camadas, pode haver emissão de raios X característicos do átomo. Como cada elemento da tabela periódica tem um arranjo das camadas eletrônicas diferente e o raio X emitido depende da diferença de energia das camadas, chamamos essa energia emitida de raio X característico. O espectro de energia dos raios X consiste

de um contínuo background juntamente com os picos de raios X característicos presentes na amostra. O espectro de raio X é determinado pelos níveis de energia dos elétrons nos átomos. Se a transição ocorre da camada L para a K, ela é chamada de transição $K\alpha$. Por outro lado, se elas ocorrem da camada M para a K, então são chamadas de $K\beta$. Quando a vacância está na camada L, a transição da camada M para L é denominada $L\alpha$, e essa notação é estendida a outras transições. A figura 1 mostra um esquema da indução de raios X por prótons.

Os raios X emitidos da amostra irradiada são detectados por um detector de Si(Li), que tem resolução de cerca de 155 eV (em 5.9 keV), sendo mais eficiente para baixas energias. A figura 2 é um exemplo de espectro PIXE.

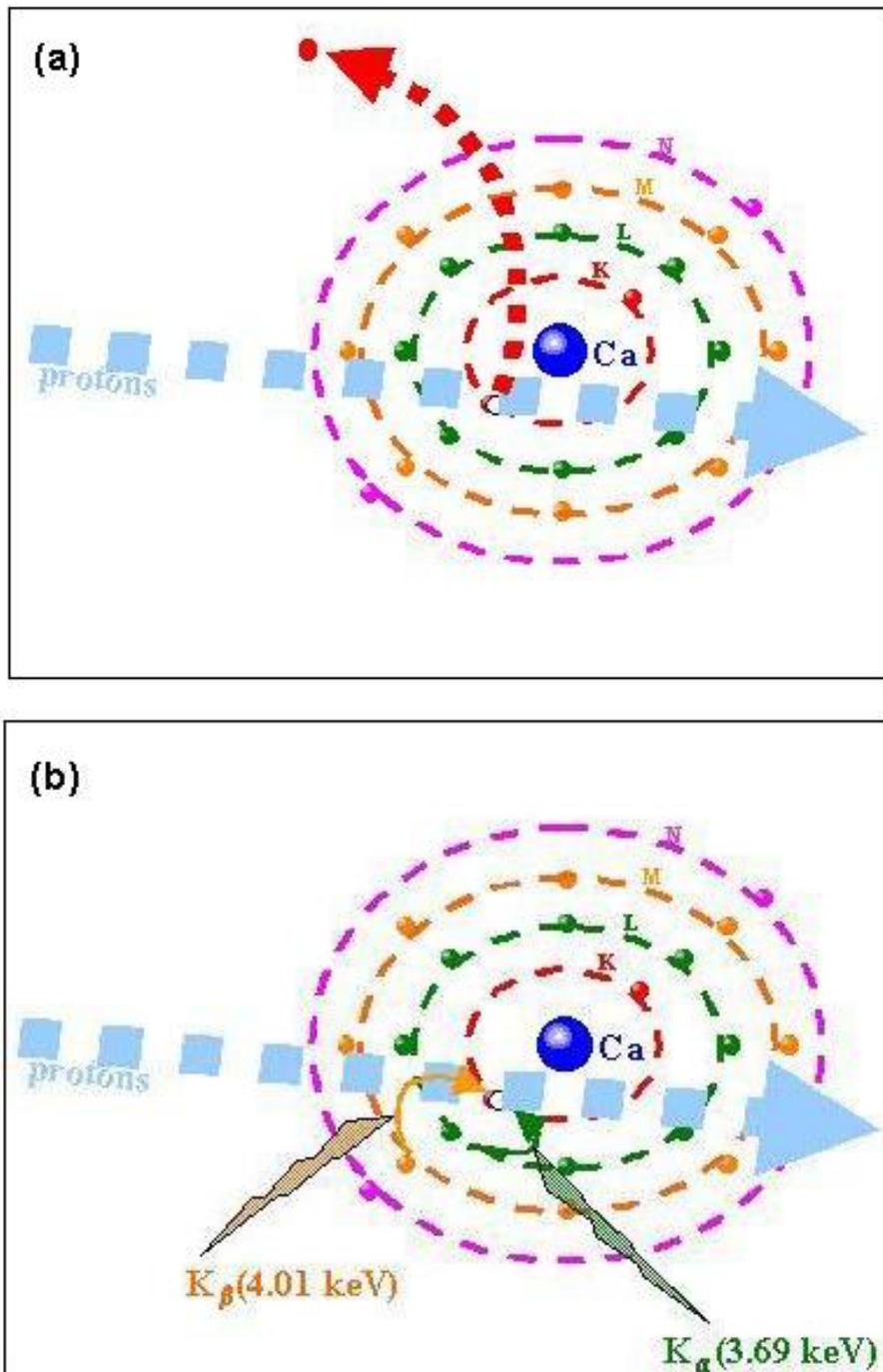


Figura 1: Princípio básico da técnica PIXE. a) Um feixe de prótons provoca a emissão de um elétron da camada K de um átomo de cálcio. b) Possíveis modos de preenchimento da vacância deixada nessa camada.

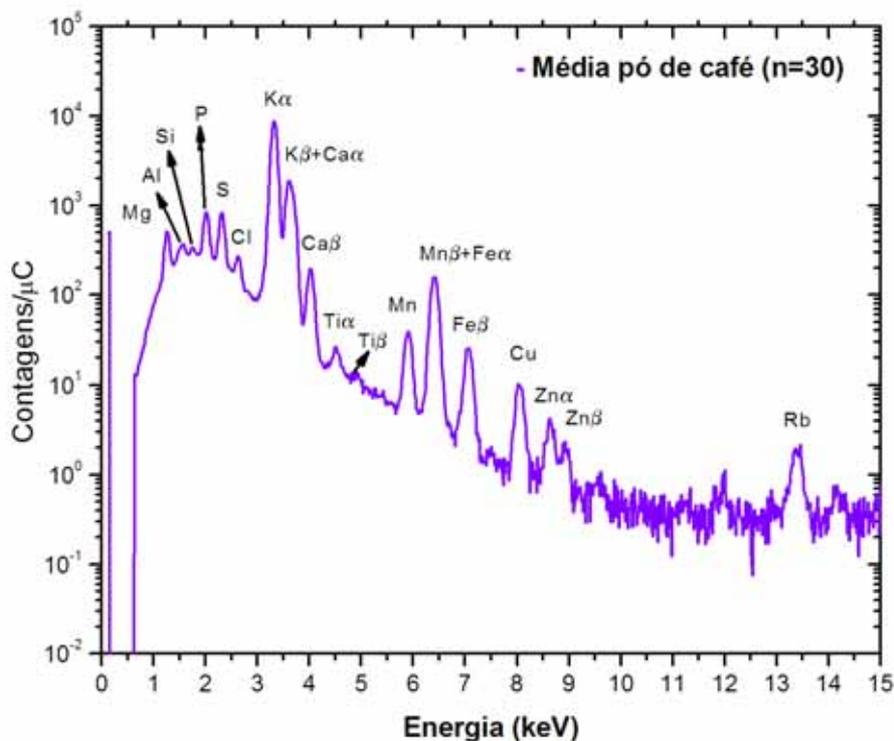


Figura 2: Espectro gerado a partir da análise da média do pó de café (n=30).

c) Calibração

Todos os experimentos PIXE envolvem dois tipos de calibração:

- i. Calibração em energia
- ii. Calibração quantitativa ou padronização

Ambas as calibrações desempenham um papel fundamental no entendimento e análise de um espectro PIXE. Enquanto a calibração em energia permite a identificação dos elementos presentes na amostra em estudo através das energias dos raios X, a padronização é responsável pela análise quantitativa desses elementos. Ambas as calibrações requerem alvos padrões cujos elementos e concentrações sejam conhecidos.

Calibração em energia

A amplitude (em volts) de um pulso gerado por uma radiação incidente no detector de raios X é proporcional à energia da radiação incidente. Portanto, quando um

pulso é digitalizado no computador, a posição de um fotopico está diretamente relacionada com sua energia. Em geral, a relação entre a posição do fotopico e sua energia é linear, sendo que qualquer não linearidade observada pode indicar um mau funcionamento do sistema de aquisição de dados, incluindo o detector.

Padronização

Em geral, a padronização é realizada através da comparação do espectro medido com espectros obtidos a partir de alvos-padrões previamente selecionados. Neste caso, os fatores geométricos envolvidos no experimento são incluídos nos chamados fatores de padronização H [4], tornando-se desnecessário obter-se valores absolutos para os parâmetros geométricos do experimento.

d) Obtenção das concentrações elementares

O principal objetivo ao se processar espectros de raios X coletados é determinar com precisão as áreas de vários picos de raios X característicos de uma determinada amostra.

Através da técnica de padronização, essas áreas são convertidas em concentrações elementares. O programa, usado neste caso, para realizar a análise quantitativa dos espectros de raios X característicos de uma determinada amostra foi o GUPIXWIN, que pode ser considerado um dos mais poderosos e abrangentes. [5]

A primeira etapa da análise, que consiste no cálculo das áreas dos picos, é realizada através do ajuste simultâneo de todos os picos do espectro medido pelo método de mínimos quadrados não linear. Isso requer o conhecimento da função resposta do detector, 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 padronização H , que é obtida para cada tipo de amostra. Por exemplo, para alvos finos são utilizados padrões de elementos simples ou compostos produzidos pela Micromatter para obtenção dos fatores de padronização H . Neste procedimento, os alvos padrões são irradiados em determinadas condições experimentais que são mantidas para o experimento propriamente dito. Portanto, o valor

de H está relacionado a fatores geométricos do arranjo experimental utilizado nas irradiações.

O programa GUPIXWIN leva em conta um banco de dados bastante grande que inclui todas as quantidades físicas relevantes, assim como processos e efeitos envolvidos na técnica (efeitos de matrizes e contribuições de fluorescência, por exemplo). A saída do programa fornece as concentrações dos elementos presentes na amostra de duas maneiras diferentes. Para amostras finas (finas o suficiente para que a perda de energia do íon incidente seja desprezível ao atravessar a amostra) a concentração elementar é dada em ng/cm^2 , enquanto as amostras grossas (grossas o suficiente para que a perda de energia do íon incidente seja total) a concentração é dada em partes por milhão (ppm).

e) Limite de detecção

O limite de detecção do sistema leva em conta o próprio sistema de detecção e o alvo analisado. Esses valores são calculados a partir de três desvios-padrão da área do fundo na região do fotopico em questão. Desta forma, cada elemento de uma mesma amostra apresenta um limite de detecção distinto dos outros elementos.

f) Precisão e acurácia do PIXE

Vários fatores podem influenciar, de maneira geral, na acurácia dos resultados obtidos pelo PIXE. Dentre eles podemos citar a preparação da amostra (grau de homogeneidade e suavidade), a natureza e homogeneidade dos padrões, a geometria definida pelos fatores feixe-amostra-detector, a medida da carga, a eficiência e a função resposta do detector, o ajuste do espectro, a correção dos efeitos de matriz e o banco de dados. Vale lembrar que, em geral, os padrões utilizados na obtenção das curvas de calibração de sistemas PIXE contém incertezas associadas ao método de preparação.

Finalmente, a precisão ou reprodutibilidade das medidas realizadas pelo PIXE podem ser afetadas pelos seguintes fatores: energia do feixe, posição da amostra, integração da corrente, a eficiência e ângulo sólido do detector. Portanto, a estabilidade desses parâmetros deve ser constantemente monitorada para garantir o mínimo de variabilidade nas medidas.

III. Instrumentação

O experimento foi realizado com o uso do acelerador Tandetron, do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física – UFRGS, localizado em Porto Alegre. Este acelerador possui uma tensão terminal de + 3MV.

Primeiramente, íons H^- são produzidos e extraídos por um potencial da ordem de 30 kV e em seguida inseridos no acelerador. Os íons são acelerados até o terminal, onde todos os elétrons são arrancados em um *stripper* gasoso de N_2 , tornando – se íons H^+ . Estes íons são então repelidos pelo terminal positivo adquirindo uma energia ainda maior. Então, estes íons são direcionados para a câmara de reações, com vácuo de 10^{-6} mbar e na qual há um filamento de tungstênio que funciona como um canhão de elétrons, jogando elétrons sobre as amostras que são isolantes. O feixe de íons dentro da câmara interage com as amostras (que estão posicionadas em um suporte montado em uma pré-câmara, o que permite não quebrar o vácuo na câmara principal) produzindo raios X característicos. Os raios X provenientes da amostra interagem com o detector de silício dopado de lítio através, majoritariamente, do efeito fotoelétrico, e também pelo efeito Compton. Como resultado, são produzidos pares elétron – lacuna. Os elétrons gerados neste processo são coletados dando origem a um pulso de tensão cuja amplitude é proporcional à energia do raio X incidente. Este pulso é pré-amplificado e após é processado por um amplificador que dá a forma aproximadamente gaussiana a ele. O multicanal transforma esse pulso analógico em um pulso digital que permite ser interpretado pelos programas de análises de dados. Quando é digitalizado, sua posição (canal) no espectro depende de sua amplitude, que depende da energia da radiação incidente.

No espectro gerado, além dos picos com as energias dos raios X dos elementos presentes na amostra, ainda temos a radiação de fundo (background). Essa radiação de fundo pode ser classificada em dois tipos: radiação natural e radiação induzida.

A radiação natural inclui desde raios cósmicos até radiação proveniente de materiais radioativos presentes ao redor do detector (incluindo paredes e ar). Essa radiação pode ser reduzida se o detector tiver uma blindagem.

A radiação induzida engloba qualquer processo relacionado com o íon incidente na amostra. O íon pode sofrer diversos espalhamentos nos constituintes internos do acelerador como, por exemplo, nos colimadores que definem a forma e o tamanho do

feixe. Também pode ser espalhado dentro da câmara de reações, e esses espalhamentos podem gerar raios X que podem ser detectados pelo detector. Para reduzir essa radiação, no IF-UFRGS a câmara de reações foi revestida com folhas de kapton de 27 micrômetros e, ao mesmo tempo, colocando-se colimadores de carbono após a última fenda antes da câmara. Esse procedimento deve sua eficiência ao fato de que raios X de elementos leves como carbono, oxigênio e nitrogênio não são detectados pelo nosso sistema de aquisição.

Outro tipo de radiação induzida é a radiação de freamento (*Bremsstrahlung*) que surge quando uma partícula carregada sofre algum tipo de aceleração. No processo de interação íon-matéria, o íon perde energia ao longo de sua trajetória no material, sendo freado constantemente. Ao mesmo tempo, elétrons secundários são emitidos dos átomos constituintes da amostra. Tanto o íon que está sendo desacelerado quanto os elétrons secundários emitem radiação de freamento. Enquanto que a contribuição devido ao íon incidente pode ser desprezada, a radiação de freamento devido aos elétrons secundários pode constituir uma fração apreciável da intensidade do espectro observado pelas energias abaixo de 10 keV. Em geral, todo espectro PIXE apresenta raios X característicos sobrepostos com o fundo gerado por elétrons secundários. A razão entre a intensidade desses raios X característicos com as respectivas radiações de fundo está diretamente relacionada com a sensibilidade da técnica [4, 5].

IV. RBS – *Rutherford Backscattering Spectrometry*

a) Conceitos do processo de retroespalhamento

Tanto em conceito quanto em técnica elementar, RBS é um experimento simples. É um procedimento não destrutivo, com diversas aplicações, tais como: determinação de impurezas em materiais, quantidade e distribuição em profundidade de elementos em filmes finos, entre outras.

Experimentalmente, um feixe de partículas alfa (núcleos de ^4He) monoenergético e colimado incide perpendicularmente na amostra. Quando a amostra é fina, como no famoso experimento de Geiser e Marsden, quase todas as partículas incidentes aparecem do outro lado do alvo com uma energia levemente reduzida e com pequena alteração na direção. Isto é, o feixe é transmitido através do alvo fino com

pouca perda de partículas. As poucas partículas alfa que são perdidas sofrem grande mudança na direção e energia, devidas as colisões entre as partículas incidentes com os núcleos dos átomos da amostra. Se a amostra é espessa, só as partículas espalhadas em ângulos maiores de 90° da direção do feixe incidente podem ser detectadas, recebendo assim o nome de espectrometria de retroespalhamento.

Atualmente esta técnica faz uso de feixes de partículas carregadas (usualmente partículas alfa) produzidas por aceleradores. Este feixe com alta energia passa então por colimadores e filtros que focam e selecionam o tipo de partícula e energia. O feixe então entra em uma câmara de espalhamento e incide na amostra a ser analisada. Algumas das partículas retroespalhadas incidem no detector, onde geram um sinal elétrico. Este sinal é amplificado e processado com o auxílio de uma eletrônica específica que transforma pulsos analógicos em pulsos digitais. O estágio final dos dados tem a forma de um espectro digitalizado, que recebe o nome de espectro de retroespalhamento. A grande vantagem desse aparato experimental é que os parâmetros do feixe podem ser alterados sobre uma ampla gama. Em particular, fluxos de partículas com mais alta energia podem ser obtidos quando comparados com fontes naturais, o que reduz drasticamente o tempo da medida.

b) Princípios físicos básicos

A interpretação de sinais individuais no espectro de retroespalhamento para distribuições de concentrações atômicas em uma amostra tem como base princípios físicos simples:

- 1) O fator cinemático K é definido como a razão entre a energia do projétil depois da colisão (E_1) com a energia antes da colisão (E_0):

$$K \equiv \frac{E_1}{E_0}$$

Os valores deste fator K estão listados em tabelas e são diferentes para cada elemento.

2) A probabilidade de que uma colisão resulte em uma partícula detectável é dada pela seção de choque diferencial do espalhamento $d\sigma/d\Omega$. O valor da seção de choque é tabelado para todos elementos, considerando ${}^4\text{He}$ como projétil, e é dado por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_c \sin^2\left(\frac{\theta_c}{2}\right)} \right]^2$$

Com E sendo a energia da partícula no sistema de referência do laboratório.

Esta probabilidade é:

- inversamente proporcional ao quadrado da energia do projétil. O número de partículas espalhadas aumenta com o decréscimo da energia do feixe incidente.

- proporcional ao quadrado do número atômico das partículas do feixe: a detecção de um elemento do alvo é quatro vezes maior em um experimento com feixe de He ($Z_i=2$) do que com um feixe de prótons ($Z_i=1$).

- proporcional ao quadrado do número atômico do alvo, ou seja, a eficiência do experimento é maior para um alvo composto por elementos pesados em comparação com outro composto de elementos mais leves.

Com base nestas informações, verifica-se que o número de contagens em um determinado canal de um espectro de RBS, ou a altura H, está relacionado ao número de colisões na espessura dx do alvo e, portanto, ao número de retroespalhamentos ocorridos. Sendo Q o número de partículas α incidentes, Ω o ângulo sólido do detector, σ a seção de choque de espalhamento e N_{M_2} a densidade volumétrica de átomos no alvo, pode-se calcular H através da seguinte equação:

$$H_{M_2} = Q\Omega\sigma N_{M_2} \Delta x$$

Através desta equação, pode-se determinar o número de átomos de certa amostra por unidade de área.

Em RBS, existem amostras que contêm um único elemento. Este é o caso mais simples para cálculo de H. No caso de amostras que contêm mais de um elemento, existe superposição dos sinais correspondentes aos diferentes elementos, A e B, por exemplo, em que o elemento A possui número atômico maior que B.

Num espectro RBS, principalmente nos que contêm mais de um elemento representado, a borda de cada sinal é definida pelo fator K de cada elemento. Para obter uma correlação entre elementos que se sobrepõem, considera-se que estes obedecem à fórmula estequiométrica A_mB_n onde m e n indicam o número de átomos em A e B respectivamente. A figura 3 é um exemplo de espectro de RBS contendo dois elementos.

$$\frac{m}{n} = \frac{H_A}{\sigma_A(E_0)} \frac{\sigma_B(E_0)}{H_B}$$

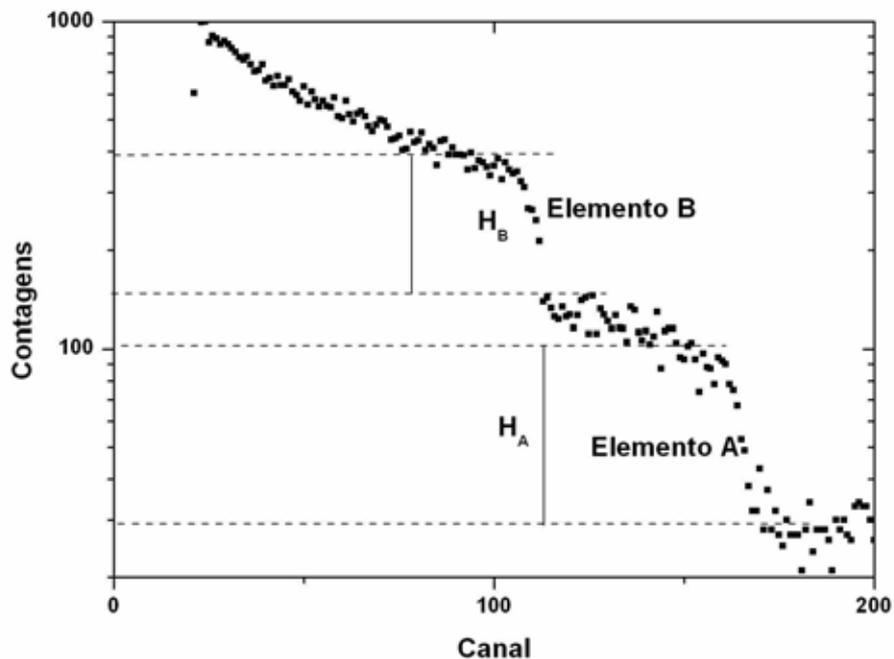


Figura 3: Espectro típico de RBS contendo dois elementos

- 3) Deve-se levar em conta a perda de energia do íon antes de incidir na amostra, chamada *Stopping Cross Section*, uma vez que é mais provável que o íon penetre no material do que sofra retroespalhamento.
- 4) O processo de perda de energia é estatístico, o que dá lugar ao conceito de *Stralling*, ou seja, alargamento na distribuição de energias que o feixe incidente sofre ao passar por um alvo, o que gera uma limitação na determinação de profundidade [6, 7].

V. Preparação de amostras

As amostras do pó de café seco (de uma determinada marca) foram pesadas em uma balança digital de precisão e após prensadas em forma de pellets de aproximadamente 25mm de diâmetro usando uma prensa hidráulica e um pastilhador de aço temperado. Trinta amostras foram preparadas com o pó de café.

Com o auxílio de uma cafeteira comum, foi preparada a bebida. Para cada 80 gramas de pó, foi usado 1 litro de água mineral. Após preparar o café da forma típica, a borra do café (café pelo qual a água passou) foi seca por cerca de 1 a 2 horas, então pesada e prensada. Nessa etapa do processo foram produzidas 30 amostras com massa de 1,5 gramas.

VI. Medidas e análise das amostras

As medidas de PIXE foram realizadas em três dias distintos, porém os parâmetros experimentais foram mantidos os mesmos, com a corrente variando entre 1,5 – 5 nA, com um valor médio de 2,9 nA.

A análise quantitativa dos dados foi realizada com o programa GUPIXWIN. Para essa análise foi usado o padrão de maçã (NIST reference material 1515).

Após ser feita a análise, foram realizados testes estatísticos para comparar as concentrações elementares nas duas etapas.

A medida de RBS foi realizada para uma amostra de café seco. A análise do espectro de RBS foi realizada usando o programa SIMNRA.

VII. Resultados e Discussões

a) Resultados de RBS

O café é uma amostra orgânica, composta, principalmente, por elementos de baixo número atômico. O valor correspondente a cada elemento é dado em porcentagem da massa total da amostra, não levando em conta os demais componentes, elementos traço, que correspondem a cerca de 2% da massa total. A matriz do café é composta por

80% de carbono e 20% de oxigênio. Na figura 4 é mostrado o espectro obtido para o café.

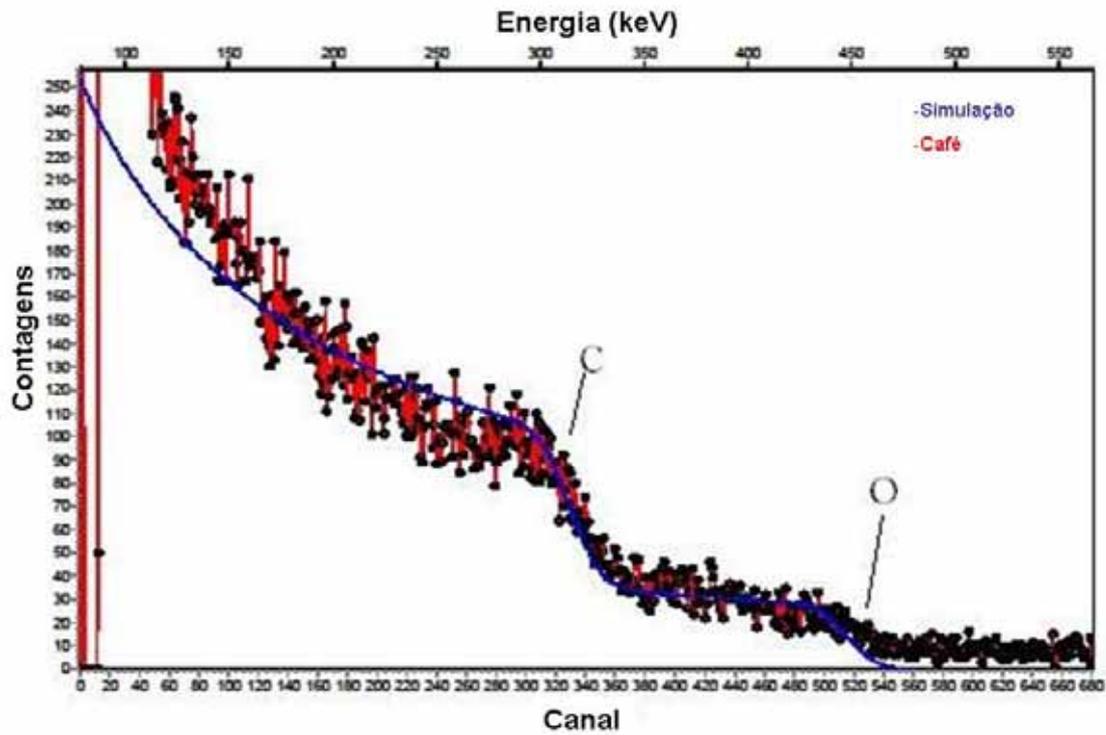


Figura 4: Ajuste obtido pelo SIMNRA. Em azul, estão representados os dados simulados e em vermelho, os dados experimentais para amostra de café.

b) Resultados de PIXE

Os seguintes elementos foram determinados através da técnica PIXE: Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb (tabela 1). O padrão utilizado para a análise do café foi a matriz de maçã, com a seguinte concentração: 20% de oxigênio e 80% de carbono.

Tabela 1: Concentração elementar média do café($\bar{x} \pm s$).

Elemento	Café pó (ppm)	Café borra (ppm)
Mg	1954 ± 233	1061 ± 93
Al	156 ± 66	117 ± 71
Si	171 ± 76	201 ± 78
P	1412 ± 78	671 ± 169
S	1171 ± 49	890 ± 101
Cl	334 ± 47	32 ± 15
K	18001 ± 558	2600 ± 1711
Ca	1130 ± 131	1322 ± 255
Ti	9 ± 6	12 ± 6
Mn	26 ± 3	27 ± 3
Fe	78 ± 35	79 ± 33
Cu	14 ± 3	19 ± 3
Zn	7 ± 2	8 ± 2
Rb	20 ± 7	6 ± 3

Os resultados quantitativos foram assumidos obedecendo a uma distribuição normal, e assim a média e o desvio padrão foram utilizados como valores representativos das medidas de todo conjunto de experimentos. Para comparar a concentração elementar presente no pó e na borra do café foi usado a hipótese nula da variância igual (teste Fischer F). Para os casos em que o teste F foi aceito, foi usado a hipótese nula de igual média (teste T de Student). Para os elementos que o teste F não foi aceito, foi aplicada a hipótese nula de média igual com a correção de Welch (teste T de Welch). O grau de significância utilizado nos testes foi 5%. Na figura 5 são mostrados os espectros médios do café e da borra.

Com estes testes, foi possível chegar à conclusão de que para as concentrações elementares do pó e borra, apenas Si, Mn e Fe mostraram-se iguais, levando em conta o

grau de significância dos testes. Para todos outros elementos, as concentrações elementares nas duas etapas do café são significativamente ($p < 0.05$) diferentes.

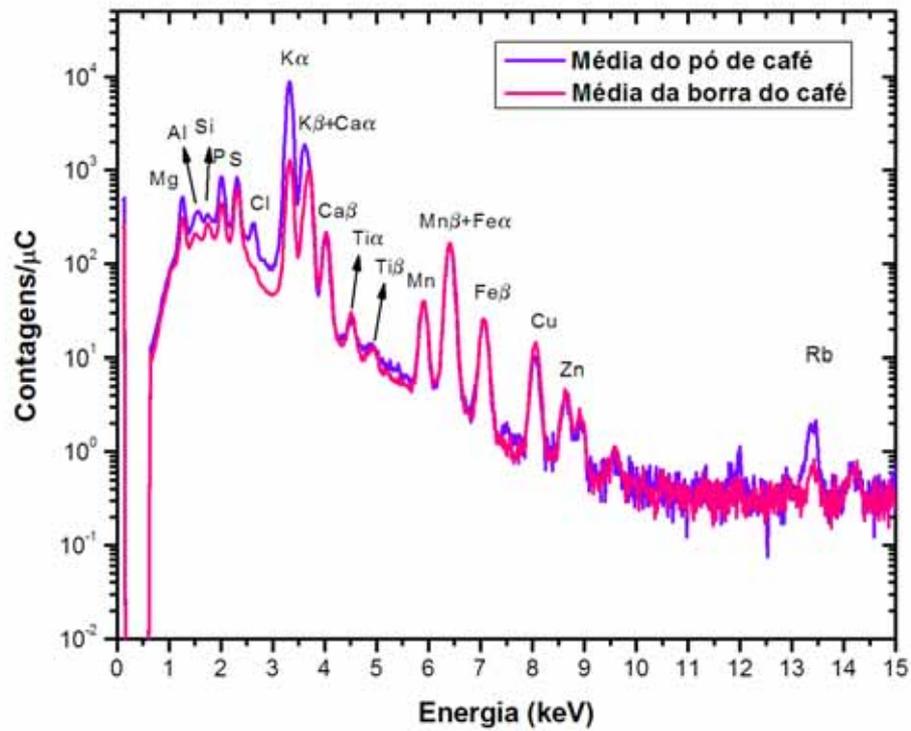


Figura 5: Espectro de PIXE comparativo das médias das 30 amostras de cada etapa.

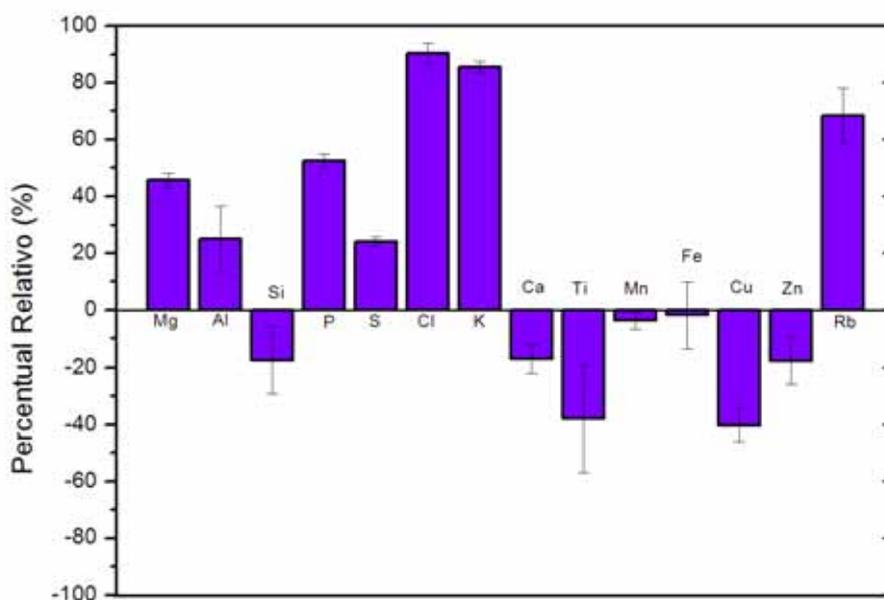


Figura 6: Percentagem elementar removido do café depois de passar água pelo café. Os valores negativos indicam um aumento na concentração depois do processo. Neste caso, as incertezas foram avaliadas utilizando-se o desvio padrão da média dos resultados.

A figura 6 mostra o percentual relativo de cada elemento removido ou adicionado nas amostras devido ao processo de passar água pelo café, correspondendo ao café líquido. A diferença do pó do café com a borra é a fração ingerida durante o ato de beber o café. A quantia removida é assumida como dissolvida e levada com a água ou que ficou na borra do café. De acordo com a figura 6, os elementos mais solúveis são cloro, potássio e rubídio. Magnésio e fósforo tiveram uma solubilidade de aproximadamente 50%.

Os elementos com valores negativos indicam um aumento na concentração elementar na borra em relação ao café em pó seco. Esse aumento na concentração do Si pode ser explicado devido à água usada na preparação do café [8]. Não temos, até o presente momento, uma explicação para os elementos cuja concentração aumentou na borra.

VIII. Conclusões

O presente trabalho tinha como objetivo determinar a concentração elementar do café e assim determinar os elementos presentes no pó antes e depois do preparo da bebida. Para tanto, foi usado a técnica PIXE. A técnica RBS foi usada como complementar.

Os elementos encontrados no café, usando a técnica PIXE, foram Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn e Rb, sendo que zinco foi o elemento que apresentou menor concentração no pó (7 ± 2) ppm e o rubídio apresentou menor concentração na borra (6 ± 3) ppm. O elemento que apresentou maior concentração foi o potássio (18001 ± 558) ppm no pó e (2600 ± 1711) ppm na borra.

Nossos resultados mostram que os elementos que mantêm a mesma concentração tanto na borra quanto no pó do café foram silício, manganês e ferro. Assumiu-se que a diferença entre os elementos presentes no café em pó e na borra (café após a infusão da água) são os elementos presentes no café líquido. O elemento mais solúvel, percentualmente, foi o cloro, no qual dos aproximadamente 334 ppm presentes na amostra, 302 ppm foram para o líquido. Foi observado aumento na concentração de alguns elementos neste processo, tais como: Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu e Zn. A concentração do aumento de silício já foi observado para o caso da infusão de erva mate e pode ser explicado pela presença de silício na água usada para fazer a bebida e o café pode servir como um filtro pra reter parte do silício da água [8].

IX. Bibliografia:

- [1] http://www.starbucks.com.br/pt-br/_Worlds+Best+Coffee/_Coffee+Experience/ - conforme visitado dia 20/09/2009.
- [2] <http://www.chabad.org.br/BIBLIOTECA/artigos/cafe/home.html> - conforme consultado dia 20/09/2009.
- [3] M. Grembecka, E. Malinowska, P. Szefer*. Differentiation of market coffee and its infusions in view of their mineral composition. *Science of the Total Environment* 2007; 383:59-69.
- [4] JOHANSSON, S. A. E.; CAMPBELL, J. L.; MALMQVIST, K. G. (Eds.). Particle-induced x-ray emission spectrometry (PIXE). New York: John Wiley, 1995.
- [5] M. L. Yoneama, J. F. Dias. Estudos Ambientais em Candiota – Carvão e seus impactos. Espectroscopia por emissão de raios X induzida por partículas. 2004; 209-215.
- [6] CHU, W. K. Backscattering spectrometry. New York: Academic Press, 1978.
- [7] C. E. I. dos Santos. Caracterização elementar do vinho gaúcho, 2008. 100f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- [8] R. Giulian, C. E. I. dos Santos, S. M. Shubeita, L. M. da Silva, J. F. Dias, M. L. Yoneama. Elemental Characterization of Commercial Mate Tea Leaves (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hil.) before and after Hot Water Infusion Using Ion Beam Techniques. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2007; 55: 741-746.