

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA  
CURSO DE BACHARELADO EM FÍSICA

Paola Chytry

**ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DE PÓ DE CAFÉ  
ATRAVÉS DAS TÉCNICAS PIXE E RBS**

Porto Alegre

2018

Paola Chytry

**ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DE PÓ DE CAFÉ  
ATRAVÉS DAS TÉCNICAS PIXE E RBS**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Johnny Ferraz Dias

Porto Alegre  
2018

## Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer meus pais, por todo amor e apoio que me deram durante este percurso. Por estarem sempre ao meu lado durante os erros e acertos. À minha irmã e sobrinho (que talvez tenham atrapalhado mais do que ajudado, pois com sua fofura e presença é impossível prestar atenção em qualquer outra coisa) pelo carinho, sempre.

Ao professor Johnny Ferraz Dias, que me trouxe para o Laboratório de Implantação Iônica, por tudo que me ensinou, pela orientação, e por toda sua dedicação.

À Rafaela, Carla e Liana por me guiarem no meu começo no laboratório e sempre se oferecerem para me ajudar no que fosse.

Aos técnicos e colegas do laboratório, por toda ajuda, companhia, disposição, e paciência.

Aos amigos e familiares que foram extremamente compreensivos com meu desaparecimento de suas vidas por este período de tempo.

## RESUMO

O presente trabalho consiste na caracterização elementar do café torrado e moído da marca Melitta como parte de uma pesquisa associada à Agência Internacional de Energia Atômica. Utilizando as técnicas de feixes de íons PIXE (Emissão de Raios X Induzidos por Partículas) e RBS (Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford) foi determinada a concentração elementar das amostras de café. Foram analisadas 72 amostras com a técnica PIXE e uma amostra com a técnica RBS. Através da técnica RBS foi possível determinar a concentração de elementos leves que compõem a matriz do café Melitta, como oxigênio, nitrogênio e carbono. A partir da análise através da técnica PIXE foram detectados os elementos Mg, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, e Rb. Os elementos Al, Ni, Br, e Sr apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção. Foi observado que nem todos os elementos detectados foram encontrados em todas as amostras.

## **ABSTRACT**

This work aims at the elemental characterization of roasted ground coffee of the Brazilian brand Melitta as part of a research project developed with the collaboration of the International Atomic Energy Agency. Using ion beam techniques like PIXE (Particle Induced X-ray Emission) and RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) the elemental concentrations of the coffee samples was determined. In total, 72 samples were analyzed with the PIXE technique, while one sample was analyzed with the RBS technique. Through the RBS technique it was possible to determine the concentration of light elements such as oxygen, nitrogen and carbon. The elemental concentrations of Mg, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, and Rb were determined through PIXE analysis. The elemental concentrations of Al, Ni, Br, and Sr were below the limit of detection. It was observed that not all analyzed elements were detected in all samples.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>MÉTODOS DE ANÁLISE.....</b>	<b>8</b>
2.1	TÉCNICAS ANALÍTICAS .....	8
2.1.1	PIXE.....	8
2.1.2	RBS.....	12
<b>3</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>15</b>
3.1	PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.....	15
3.2	MEDIDA E ANÁLISE PIXE.....	15
3.2.1	Calibração em Energia.....	17
3.2.2	Padronização .....	19
3.3	MEDIDA E ANÁLISE RBS .....	19
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>21</b>
4.1	RESULTADOS RBS .....	21
4.2	RESULTADOS PIXE .....	22
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>24</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>26</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) tem como um de seus objetivos encorajar e auxiliar a pesquisa e aplicação pacífica de energia atômica em escala mundial, bem como incentivar a troca de conhecimento técnico e científico relacionado à energia atômica entre cientistas do mundo inteiro. Baseado nisso foram desenvolvidos os *Coordinated Research Programs* (CRPs), que unem institutos científicos de países desenvolvidos e em desenvolvimento para pesquisa e resolução de problemas de interesse comum [1].

Neste contexto, em novembro de 2017, ocorreu o primeiro encontro do CRP intitulado “*Enhancing Nuclear Analytical Techniques to Meet Needs of Forensic Sciences*” (de código CRP F11021), que visa desenvolver e melhorar a qualidade das técnicas de feixe de íons e de nêutrons na ciência forense e, com isso, incentivar o uso de tais técnicas em aplicações forenses. Este programa, composto por institutos científicos de 13 países, se subdivide em quatro grupos de análise: amostras de vidro; alimentos; patrimônios culturais – tais como obras de arte e moedas; e datação por radiocarbono. Fazem parte do grupo de alimentos o café, chá, leite, vinho e suplementos alimentares. É neste grupo que se insere este trabalho de conclusão e, mais especificamente, na caracterização elementar de café.

O café foi escolhido para o estudo por ser uma das bebidas mais populares no mundo, sendo consumida diariamente por milhões de pessoas. Cultivado em diversos países, principalmente em regiões equatoriais, o Brasil foi responsável em 2017/18 pelo cultivo de um terço da produção mundial de café, assim como de um quarto da produção para exportação dentre todos os países exportadores de acordo com a Organização Internacional do Café [2].

Existem diversos métodos para o preparo do café para consumo, mas talvez um dos mais comuns – pela sua conveniência – é o café filtrado com água quente passando por um filtro apropriado. Neste caso, o produto é comprado já torrado e moído. O café escolhido a ser estudado foi o Melitta, uma das marcas mais populares de café torrado e moído do Brasil.

O objetivo deste trabalho é a determinação da concentração elementar do café Melitta comprado no mercado utilizando as técnicas de PIXE e RBS disponíveis no Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS, bem como o desenvolvimento de uma metodologia de preparação de amostras e determinação de condições experimentais ideais para as medidas, além do estabelecimento de procedimentos adequados de análise.

## 2 MÉTODOS DE ANÁLISE

### 2.1 TÉCNICAS ANALÍTICAS

A caracterização das amostras de café foi feita utilizando duas técnicas complementares baseadas na incidência de partículas carregadas nas amostras e a subsequente análise da radiação emitida: PIXE e RBS.

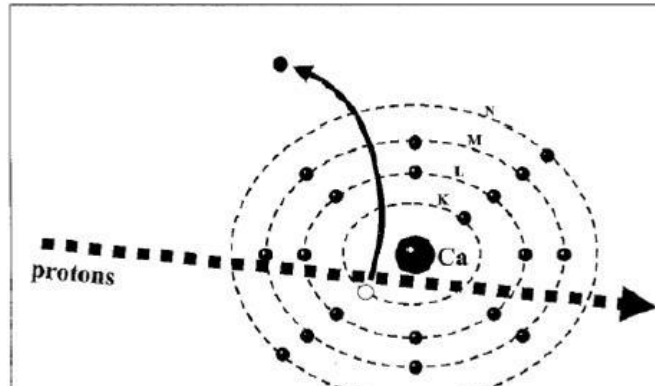
#### 2.1.1 PIXE

PIXE (Particle Induced X-ray Emission) é uma técnica não destrutiva de análise da composição e quantificação elementar de amostras. Baseada na emissão de raios X característicos induzidos por partículas carregadas incidentes na amostra, é aplicada, em geral, para a determinação de qualquer elemento com  $Z > 10$ .

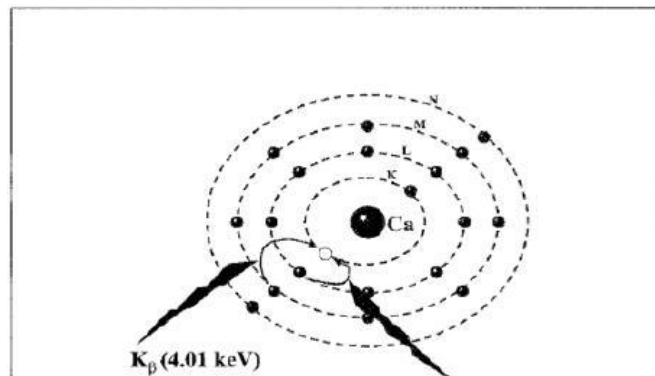
Em 1914 Moseley foi o pioneiro no estudo de energias características dos raios X emitidos por diferentes elementos da tabela periódica. O desenvolvimento da tecnologia de detectores de estado sólido e avanço da física nuclear gerou interesse no estudo de emissão de raios X baseados nos experimentos de Moseley. Em particular, Johansson e seus colaboradores, na década de 70, mostraram que o uso de prótons de 2 MeV para excitar os elétrons da amostra e detecção dos raios X emitidos por um detector de Si(Li) consistia em uma técnica eficiente para análise multielementar dos elementos traço presentes nas amostras irradiadas. Tal técnica foi adotada por muitos outros laboratórios pelo mundo por ser de alta sensibilidade e de rápida medição.

Um feixe de partículas de alta energia carregadas positivamente provenientes de um acelerador de partículas – no caso do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS, um feixe de prótons de energia 2 MeV gerado por um acelerador Tandatron - incide sobre a amostra, interagindo com seus átomos e excitando os elétrons de suas camadas mais internas. Ao serem ejetados de suas camadas, esses elétrons deixam vacâncias (Figura 1), que então tendem a ser preenchidas por elétrons de camadas mais externas para que o átomo volte a um estado de menor energia (Figura 2). Nesta transição eletrônica de uma camada mais externa para uma mais interna pode ocorrer a liberação de energia na forma de





**Figura 1:** Feixe de prótons provoca excitação de elétron da camada K de um átomo de Cálcio.



**Figura 2:** Duas possíveis transições eletrônicas para preencher a vacância, que gerariam os raios X característicos indicados respectivamente.

raios X característicos. De fato, como os átomos dos diferentes elementos da tabela periódica possuem arranjos eletrônicos distintos, e os raios X emitidos são resultado da diferença de energia entre as camadas eletrônicas da transição, os raios X tem energia particular para cada elemento e por isso são chamados característicos. Os raios X característicos são denominados de acordo com as camadas eletrônicas envolvidas na transição. Por exemplo, se a transição ocorrer da camada L para a camada K, ela é chamada de transição  $K\alpha$ ; se ocorrer da camada M para a camada K, é chamada de transição  $K\beta$ . Se a vacância estiver na camada L, e a transição ocorrer da camada M para a L, será denominada transição  $L\alpha$ , e assim sucessivamente.

Os prótons, ao colidirem inelasticamente com um alvo de densidade  $\rho$ , perdem muito pouca energia, e sua trajetória pode ser considerada como retilínea. A perda de energia ao longo desta trajetória é conhecida pelo poder de frenamento da matriz ( $S_M$ ).

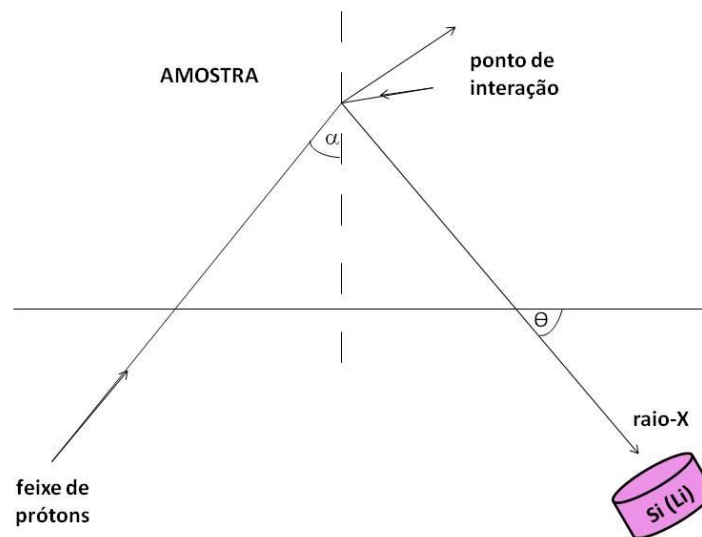
$$S_M(E) = \frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx}$$

Considerando a camada K, quando a amostra é homogênea, o número de vacâncias na camada ( $dN_K$ ) gerado ao longo da trajetória  $dx$  é dado por

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

onde  $Z$  é o número atômico,  $A_Z$  a massa atômica, e  $C_Z$  a concentração do elemento em questão que sofreu colisão com o próton;  $N_p$  o número de prótons,  $N_{av}$  o número de Avogadro, e  $\sigma_Z(E)$  a seção de choque de ionização da camada K para prótons incidentes de energia  $E$  correspondentes à trajetória  $dx$ .

A intensidade dos raios X pode ser atenuada pela matriz dos elementos majoritários da amostra, o que depende da geometria do experimento – que pode ser observada na Figura 3.



**Figura 3:** Geometria geral para experimentos PIXE com uma amostra de espessura finita.

Desta forma, integrando-se todos os segmentos da trajetória de  $N_p$  prótons ao longo da amostra, obtém-se a intensidade total  $Y(Z)$ , que é a produção total de cada raio X característico, dada por

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

onde  $\omega_{K,Z}$  é a probabilidade de produção dos raios X (fluorescência),  $b_{K,Z}$  a probabilidade de produção de raios X  $K_\alpha$  e  $K_\beta$  (fração de intensidade),  $E_0$  e  $E_f$  as energias de entrada e saída dos prótons,  $\Omega/4\pi$  a fração de ângulo sólido entre fonte e detector,  $\varepsilon_Z^i$  a eficiência intrínseca do detector,  $t_{K,Z}$  a transmissão através de qualquer absorvedor entre amostra e detector,  $T_Z(E)$  o fator de transmissão dentro da amostra, e  $\sigma_Z(E)$  a seção de choque de ionização. A fluorescência e a fração de intensidade dão o número de raios X K em cada linha do espectro.

Esta integral contém os efeitos de matriz – tais como freamento de prótons e atenuação dos raios X. Também se torna muito mais complexa nos casos de raios X provenientes das camadas L e M por causa de suas diversas subcamadas.

Como a emissão de raios X característicos provenientes do rearranjo eletrônico causado pela excitação de elétrons não é o único processo de interação que ocorre entre o feixe de prótons e a amostra, o espectro de energia detectado consiste nos picos de raios X característicos superimpostos em uma radiação de fundo (background) contínua resultado destes outros processos. A razão entre a intensidade dos picos de raios X característicos com a radiação de fundo está diretamente relacionada com o limite de detecção dos elementos pela técnica.

A radiação de fundo consiste em radiação natural – radiação cósmica ou proveniente de possíveis materiais radioativos que possam estar próximos ao detector – e radiação induzida pelo feixe de íons. A primeira pode ser reduzida com a blindagem do detector. A segunda é proveniente tanto do espalhamento do feixe incidente em elementos internos do acelerador (nos colimadores que definem a forma e tamanho do feixe de íons, por exemplo), como da radiação gerada pela interação do feixe com o próprio alvo em estudo. Neste caso, a radiação principal é a radiação de frenamento (Bremsstrahlung) – resultante do processo de aceleração de uma partícula carregada. O íon perde energia ao longo de toda trajetória que percorre dentro do material, bem como elétrons secundários são emitidos da amostra e atraídos por ela mesma devido ao acúmulo de cargas no alvo. Neste caso, ambas partículas (prótons e elétrons) emitem radiação de frenamento. A contribuição do íon incidente pode ser

ignorada, mas o mesmo não pode ser dito dos elétrons secundários, que podem constituir uma parcela considerável da intensidade do espectro para energias abaixo de 10 keV.

### 2.1.2 RBS

A Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS) é uma técnica não destrutiva com diversas aplicações, dentre elas determinação de impureza em materiais, quantificação e distribuição em profundidade de elementos em filmes finos. É uma das técnicas mais utilizadas para caracterização de amostras [3]. Em combinação com a análise PIXE é particularmente apropriada para a determinação da composição e concentração de elementos leves no material estudado que compõem a matriz da amostra, tais como oxigênio, nitrogênio, e carbono.

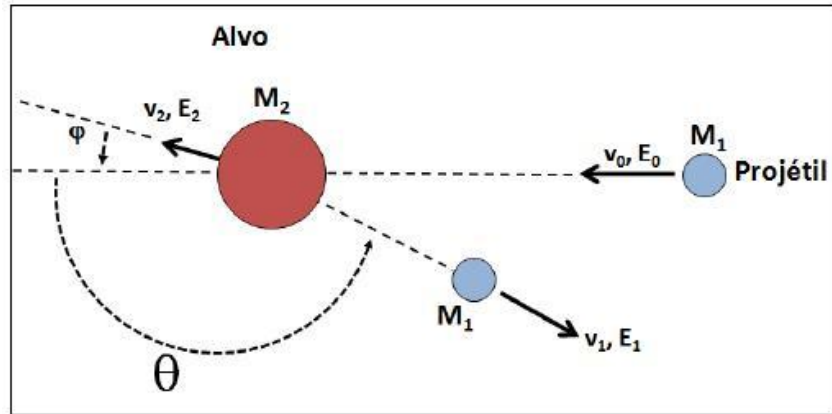
A técnica consiste na incidência de um feixe de íons de alta energia perpendicularmente a uma amostra. Neste processo, alguns dos íons colidirão com os átomos da amostra e sofrerão retroespalhamento. As partículas retroespalhadas são coletadas por um detector, localizado a um determinado ângulo relativo ao feixe incidente, que mede a energia dessas partículas. A partir de cálculos de conservação de momento e energia, determina-se com qual átomo o íon colidiu.

Tipicamente utiliza-se, no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS, um feixe de íons  $\text{He}^+$  com energia de 1,4 MeV proveniente do acelerador Tandetron. Os íons retroespalhados na amostra são detectados a um ângulo  $\theta$  de  $165^\circ$  com relação à direção do feixe incidente por um detector de barreira de superfície.

Se a amostra a ser medida é um filme fino, como no caso do experimento de Geiger e Marsden do início do século XX, a maioria das partículas alfa incidentes atravessam o alvo tendo apenas uma pequena mudança de energia e direção, e poucas partículas sendo retroespalhadas pela colisão com os núcleos dos átomos. Quando a amostra é mais espessa, somente os íons com ângulo de espalhamento superior a  $90^\circ$  serão detectados.

Quando um íon incide em uma amostra com uma energia inicial  $E_0$ , ele pode retroespalhar elasticamente em um átomo do alvo e ser detectado com uma energia final  $E_F$  após o espalhamento. A razão destas energias é chamada de fator cinemático, dado por:

$$K = \frac{E_F}{E_0}$$



**Figura 4:** Esquema do retroespalhamento de um projétil pelo alvo.

O fator cinemático  $K$  pode ser reescrito em função das massas do átomo ( $M_2$ ) e do íon ( $M_1$ ) e do ângulo entre os feixes incidente e detectado  $\theta$  a partir das leis de conservação de energia e momento linear (Figura 4, acima). Com isso é possível, a partir da medida da energia dos íons retroespalhados em um determinado ângulo  $\theta$ , o cálculo da massa dos átomos do alvo e, conseqüentemente, a composição do alvo.

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

Outro fator a ser levado em conta é a probabilidade de colisão entre uma partícula e o núcleo que resulte em um retroespalhamento. Esse fator é dado pela seção de choque diferencial de espalhamento  $d\sigma/d\Omega$  para determinado elemento. Considerando-se um potencial Coulombiano do tipo  $\left( V = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \right)$ , a seção de choque diferencial é dada por

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

onde  $Z_1$  é o número atômico dos íons do feixe,  $Z_2$  do alvo, e  $E_c$  a energia da partícula no referencial do laboratório.

Finalmente, também se deve considerar a perda de energia do íon dentro da amostra antes do retroespalhamento bem como o alargamento na distribuição de energias pela flutuação estatística (*straggling*) quando o íon penetra a amostras.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

O café utilizado para a análise foi o café Melitta torrado e moído, comprado no mercado, de lote BJ010318-2-T3TR. Esta marca foi escolhida por sua popularidade no país. Foram preparadas 72 amostras pesando-se o pó de café em uma balança de precisão digital para terem 1,5g cada. Após a pesagem, o pó é prensado em forma de pastilhas de aproximadamente 25 mm de diâmetro utilizando um pastilhador de aço temperado e uma prensa hidráulica.

#### 3.2 MEDIDA E ANÁLISE PIXE

As medidas de PIXE foram realizadas no acelerador de partículas do tipo Tandatron de 3 MV de tensão de terminal no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS (Figura 5).

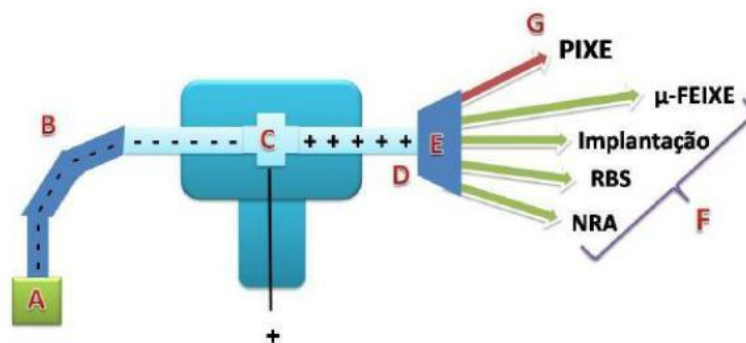


Figura 5: Acelerador Tandatron IF-UFRGS.

Primeiramente íons de  $H^-$  são produzidos por uma fonte de íons (A) e inseridos no sistema de aceleração (através de B). Estes são então acelerados para o terminal positivo (C), onde tem seus elétrons arrancados em um *stripper* gasoso de nitrogênio, tornando-se assim íons  $H^+$ . Estes acabam sendo repelidos pelo terminal que é positivo, sofrendo, portanto, um aumento de energia cinética. Os íons são direcionados para a câmara de reações PIXE (G), que opera em um vácuo de  $10^{-6}$  mbar. Acima da câmara de reações há uma pré-câmara por

onde o suporte porta amostras é inserido. Dentro da câmara há um filamento de Tungstênio que age como um canhão de elétrons para descarregar amostras isolantes – como o café – evitando uma radiação de fundo mais alta. A câmara de reações é isolada tanto do acelerador quanto de outros aparelhos elétricos. Desta forma, é possível coletar a carga acumulada durante o experimento diretamente da câmara. O detector é de Silício dopado com Lítio, de resolução em energia de aproximadamente 160 eV a 5,9 keV, posicionado a 135° em relação à incidência do feixe de íons.

O feixe de íons interage com a amostra no interior da câmara produzindo raios X característicos e radiação de fundo que, por sua vez, interagem com o detector através, majoritariamente, através do efeito fotoelétrico. Os elétrons resultantes são coletados, gerando um pulso de tensão de amplitude proporcional à energia dos raios X incidentes no detector. Esses pulsos passam por um pré-amplificador e por um amplificador, que o transformam em um pulso aproximadamente gaussiano. Finalmente, esse sinal é convertido em um sinal digital (canal) proporcional à energia do fóton incidente. Desta forma, é possível construir um histograma (ou espectro) relacionando o número de contagens (raios X detectados) em função do canal (um dos 1024 canais possíveis).

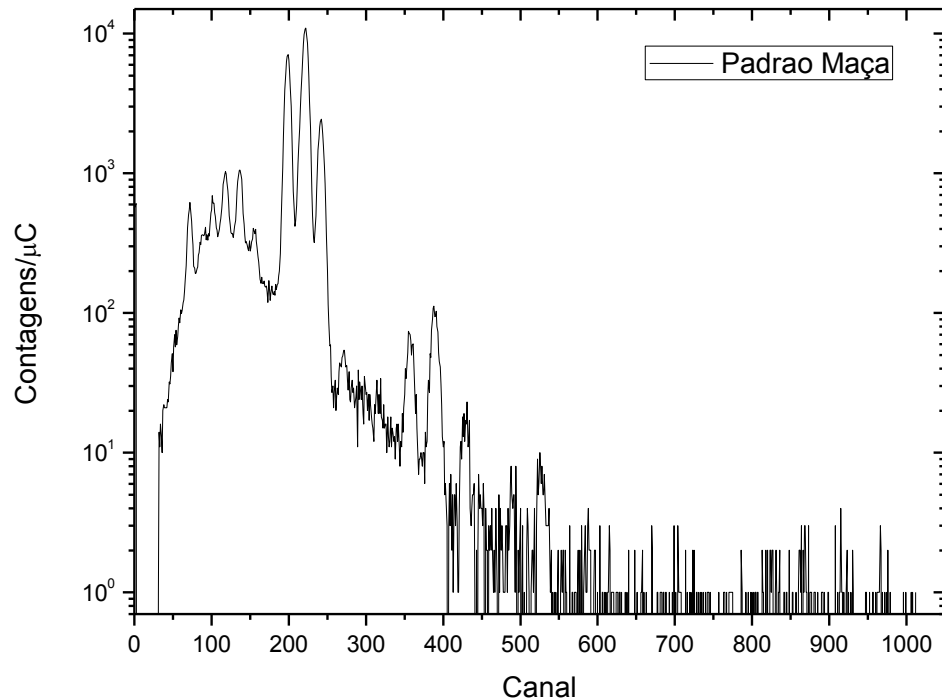
Enquanto todo esse processo ocorre com um pulso, o sistema fica incapaz de detectar radiação que geraria um novo pulso. O tempo total de processamento no qual o sistema fica fechado para novos pulsos denomina-se tempo morto, importante para determinação da carga real incidida na amostra. **O tempo morto é um fator intrínseco do sistema que pode ser diminuído baixando a corrente de feixe incidente, mas como consequência o sinal detectado diminui com uma menor corrente. É importante, portanto, o balanceamento entre tempo morto e corrente para obtenção de melhores resultados.**

As 72 amostras preparadas foram medidas ao longo de quatro dias espalhados durante um mês. Para cada uma das amostras foram usados os mesmo parâmetros experimentais como o tempo de medida (400 s) com correntes de prótons variando entre 3 – 4 nA. Pode-se ver na Figura 6 um exemplo de espectro PIXE. Esses dados não estão prontos para serem analisados, pois é necessário fazer dois tipos de calibração: em energia; e quantitativa. Esta última denomina-se padronização.

A calibração de energia de um espectro de raios X permite a identificação dos elementos que compõem a amostra através da análise da posição dos picos de raios X característicos, e é feita a partir de medidas de amostras padrão, cuja composição elementar é



conhecida. Já a padronização é necessária para fazer a análise quantitativa destes elementos, ou seja, determinar suas concentrações.



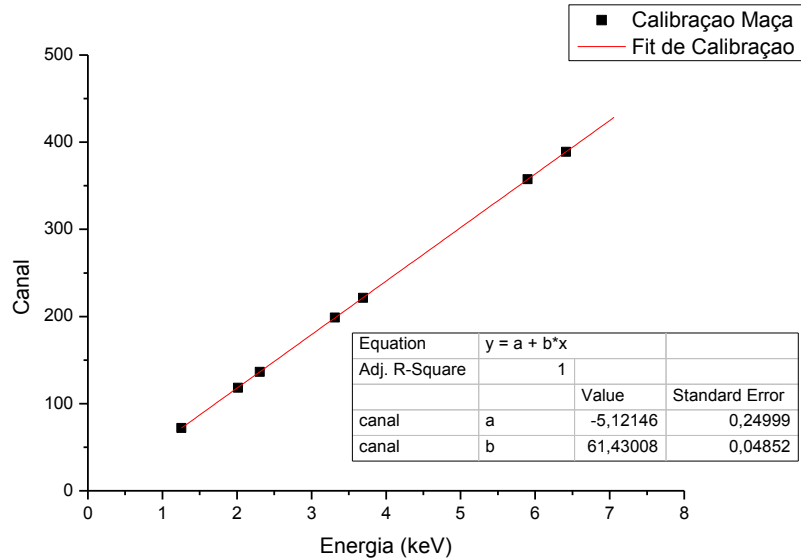
**Figura 6:** Espectro de PIXE de contagens de raios X característicos normalizadas pela carga em função do canal. O espectro refere-se a uma amostra padrão de folhas de maçã irradiada com prótons de 2 MeV. Os picos são referentes aos elementos que compõem a amostra.

### 3.2.1 Calibração em Energia

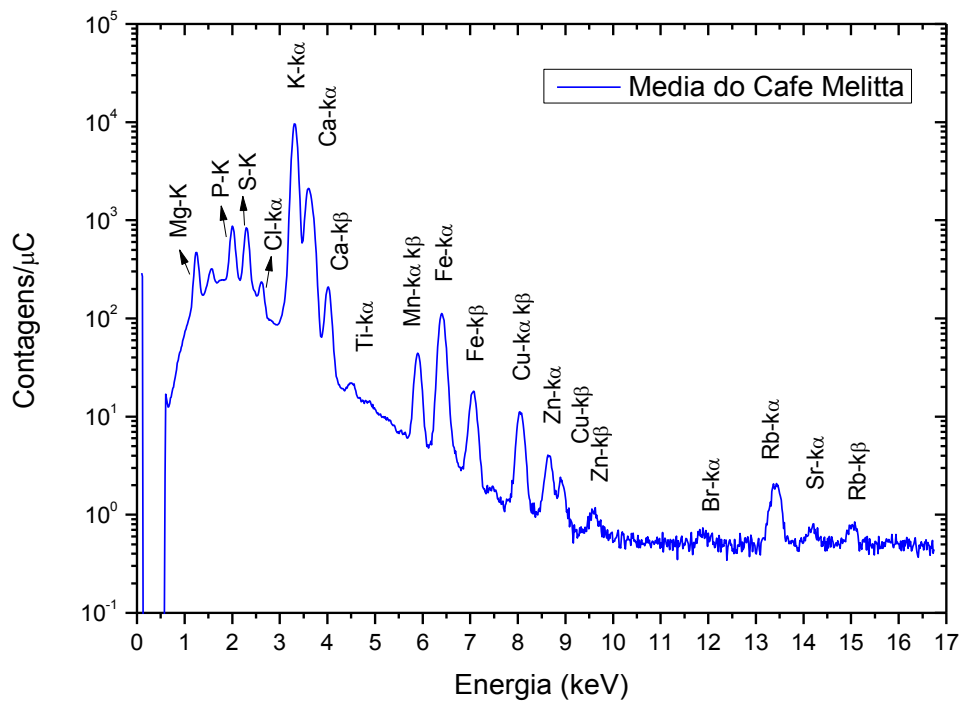
Como a amplitude dos pulsos em volts é proporcional à energia dos raios X característicos, quando o pulso é digitalizado, sua posição – o canal – é diretamente proporcional à sua energia. Assim, fazendo a medição de uma amostra padrão cuja composição elementar é conhecida, pode-se fazer uma relação linear entre canal e energia. Na Figura 6 temos o espectro medido de uma amostra padrão de folhas de maçã (NIST reference material 1515). Os picos já são conhecidos. Por exemplo, ao redor do canal 220 ocorre o pico da transição alfa do Ca, enquanto que ao redor do canal 390 temos a transição alfa do Fe. A partir desse espectro foi obtida a seguinte calibração, que também pode ser observado na Figura 7:

$$\text{Canal} = -5,12146 + 61,43008 * \text{Energia}$$

$$\text{Energia} = 0,08338 + 0,01628 * \text{Canal}$$



**Figura 7:** Calibração em energia obtido no Origin.



**Figura 8:** Exemplo de espectro de PIXE normalizado pela carga gerado a partir da análise da média de 70 amostras de café.

Com a calibração em energia calculada, pode-se agora aplicá-la às medidas das amostras desconhecidas, neste caso, de café. Um exemplo pode ser visto na Figura 8 (acima), que representa a média de 70 espectros do pó de café em função da energia dos raios X característicos. A média foi calculada fazendo-se uma tabela com todas as concentrações medidas (normalizadas) de todas as amostras para cada energia, e então se fez a média aritmética destas concentrações para cada energia. Como as energias dos raios X característicos são tabeladas, fez-se também a identificação dos picos do espectro.

### 3.2.2 Padronização

A padronização é feita a partir da comparação das áreas dos picos de espectros medidos com as de espectros já conhecidos de amostras padrões selecionados. Fatores geométricos do experimento e instrumentação são incluídos em fatores de padronização H [4].

Para realizar esses cálculos utilizamos o programa GUPIXWIN [5], que tem em sua base de dados informações como energias das linhas de raios X característicos, seções de choque de produção de raios X, poder de frenamento, fatores de atenuação para os materiais, densidade e peso atômico dos elementos dentre outros. Desta forma, podemos fornecer ao programa alguns dados específicos do experimento – tais como carga incidida sobre o alvo, espessura do alvo (fino ou grosso), energia do feixe, tipo e eficiência do detector, fatores de padronização H, estrutura da amostra, geometria da câmara de reações que, juntamente de sua base de dados, permite ao programa estimar a área dos picos dos espectros medidos e de convertê-las em concentrações elementares. Tais concentrações são dadas em  $\text{ng/cm}^2$  para alvos finos (suficientemente finos que a perda de energia do íon incidente ao penetrar a amostra possa ser desprezada) ou em partes por milhão (ppm) para amostras grossas (suficientemente grossas que o íon incidente tenha perda total de energia ao penetrar a amostra).

## 3.3 MEDIDA E ANÁLISE RBS

As medidas de RBS, assim como as medidas PIXE, foram realizadas no acelerador de partículas do tipo Tandetron de tensão terminal 3MV no Laboratório de Implantação Iônica

do Instituto de Física da UFRGS. O detector utilizado é um detector de barreira de superfície de resolução em energia de aproximadamente 18 keV colocado a  $165^\circ$  com respeito ao feixe incidente.

Um feixe de partículas alfa (núcleos de  $^4\text{He}$ ) de alta energia produzidas no acelerador Tandetron é conduzido por sistemas elétricos e magnéticos para uma câmara de retroespalhamento, incidindo na amostra perpendicularmente à ela. Algumas partículas retroespalhadas incidem no detector, gerando um sinal elétrico, que é amplificado e transformado de sinal analógico em sinal digital. Tem-se então o espectro de retroespalhamento digitalizado no computador.

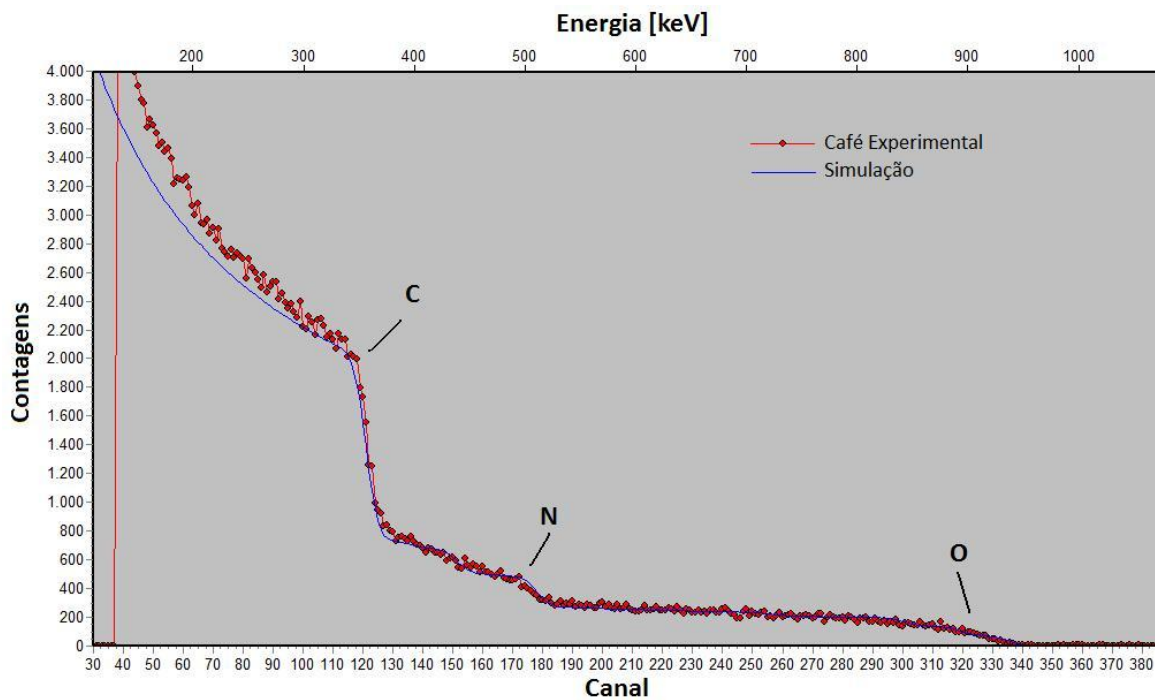
Para um espectro RBS de uma amostra multielementar, os sinais se sobrepõem, e a borda de cada sinal é definida pelo fator cinemático  $K$  do correspondente elemento. A análise do espectro é feita pelo programa SIMNRA [6], que simula experimentos tais como espalhamento Rutherford. Para tal, são necessários parâmetros de geometria do experimento, fatores cinemáticos, seção de choque de espalhamento e informações do detector dentre outros. Baseado nesses dados, é feita uma simulação do espectro que ajusta as concentrações dos elementos adequadamente.

O experimento de RBS foi realizado para somente uma amostra de café. Neste caso, foi utilizado um feixe de partículas alfa de energia 1,4 MeV e corrente aproximadamente 20 nA. O resultado obtido para as concentrações dos elementos leves majoritários (C, N, O) será utilizado como parâmetro para a correção dos efeitos de matriz na análise dos espectros PIXE.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 RESULTADOS RBS

O café é uma amostra orgânica composta, principalmente por elementos leves (de baixo número atômico). O resultado da análise do espectro RBS com a simulação que determinou as concentrações atômicas pode ser visto na Figura 9. A concentração de cada elemento é dada em porcentagem de átomos presentes na amostra. Os elementos majoritários correspondem a aproximadamente 98%, enquanto que os elementos traços somam aproximadamente 2% da composição total do café. Para que esses resultados sejam utilizados



na análise dos espectros PIXE, foi feita uma renormalização para que a matriz totalizasse 100%. Desta forma, a matriz do café Melitta é composta por 85,1% de carbono, 7,76% de oxigênio e 7,14% de nitrogênio.

**Figura 9:** Espectro RBS (em vermelho) das contagens em função do canal e energia dos íons retroespalhados com o ajuste feito no SIMNRA representado pela linha azul.

### 4.2 RESULTADOS PIXE

Após a análise dos espectros das 72 amostras de café, dois espectros foram descartados por apresentarem problemas experimentais durante a medida. A análise revelou a presença dos seguintes elementos no café Melitta: Mg, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, e Sr. Os 70 espectros foram analisados utilizando o programa GUPIXWIN, obtendo-se a concentração elementar média de cada elemento em partes por milhão (ppm) em massa (Tabela 1). Alguns elementos não foram detectados em todos os espectros analisados. Os únicos elementos presentes em todas as 70 amostras analisadas foram Mg, P, S, K, Ca, Cu, e Zn. Na Tabela 1 a coluna N representa o número de amostras em que determinado elemento foi confirmado como presente. Nesta tabela, também é mostrado o limite de detecção médio de cada elemento.

**Tabela 1:** Concentração elementar média do café, com seus respectivos desvio padrão, desvio padrão da média, e número de amostras.

Elemento	Concentração (ppm)	Desvio Padrão (ppm)	Desvio Padrão da Média (ppm)	Limite de Detecção (pmm)	Número de Amostras - N
Mg	1108.3	61.8	7.4	54,4	70
Al	54.4	28.9	3.7	59,6	62
Si	86.0	43.4	5.4	41,5	65
P	1040.0	82.4	9.9	49,9	70
S	1268.4	52.6	6.3	46,1	70
Cl	232.8	36.0	4.4	267,8	68
K	16366.4	581.9	69.6	19,7	70
Ca	967.5	166.1	19.9	62,5	70
Ti	3.56	1.96	0.24	3,08	64
Mn	27.8	4.1	0.5	1,23	68
Fe	74.1	32.5	3.9	1,75	68
Ni	1.03	0.46	0.07	1,16	43
Cu	15.4	2.9	0.3	1,65	70
Zn	5.43	1.66	0.20	1,61	70
Br	3.19	1.34	0.26	5,28	26
Rb	24.4	8.6	1.1	12,1	66
Sr	10.1	3.3	0.5	14,5	38

## 5 CONCLUSÕES

Este trabalho tinha como objetivo a determinação da concentração elementar do café Melitta bem como otimizar os procedimentos experimentais para a preparação de amostras e as condições ideais para medição. A técnica PIXE, em conjunto com a técnica RBS, foi utilizada para tal medida.

A matriz do café foi determinada através da técnica RBS como tendo composição: 85,1% de carbono; 7,76% de oxigênio; e 7,14% de nitrogênio.

Os elementos encontrados no café utilizando PIXE foram Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb e Sr. Somente os elementos Mg, P, S, K, Ca, Cu e Zn foram detectados em todos os 70 espectros analisados. É importante salientar que as concentrações dos elementos Al, Cl, Ti, Ni, Br e Sr são compatíveis com os respectivos limites de detecção. Neste caso, a presença destes elementos no café não pode ser confirmada.

Debastiani [9] obteve como composição da matriz (via RBS) para suas amostras de café torrado e moído medidas em 2012: 84% de carbono; 4,5% de nitrogênio; e 11,5% de oxigênio. Considerando-se que a pesquisadora utilizou 8 marcas diferentes em suas medidas, além da diferente safra de café de 6 anos de diferença, bem como o fato de que materiais orgânicos apresentam bastante diferença em suas composições devido a variabilidade das suas condições – no caso café, local de plantio, condições climáticas, solo, possíveis contaminantes misturados aos grãos (insetos, folhas, galhos, etc), era de se esperar que os resultados apresentassem diferença. Comparando-se os resultados do presente trabalho com os de Debastiani, nota-se a diferença esperada nas concentrações de nitrogênio e oxigênio, porém ainda se pode observar a compatibilidade dos resultados, que se mantém na mesma ordem de grandeza.

Observando o resultado PIXE encontrado por Debastiani [9] para as concentrações elementares do café torrado e moído (Tabela 2), podemos ver novamente que, apesar da diferença esperada – que pode ser explicada da mesma forma que a diferença na matriz, os resultados encontrados apresentam mesma ordem de grandeza, sendo assim compatíveis. A exceção de Ni, Br, Sr, que não estão presentes no resultado de Debastiani, ressaltando que sua presença não é confirmada neste trabalho.



A técnica de preparação de amostras foi bem desenvolvida, sendo notável de comentário apenas a importância da armazenagem correta das amostras de café em ambiente seco ou em vácuo para melhor eficiência nas medidas. As amostras que não foram mantidas em tais condições mesmo por um dia absorveram umidade do ar, tornando o processo de realizar vácuo na pré-câmara do PIXE bastante lento, causando atrasos na realização dos experimentos.

Quanto às condições para medida, o café não se mostrou uma amostra problemática. A corrente de feixe de íons no PIXE pode ser elevada até 3-4 nA sem aumento no tempo morto, tornando as medidas bastante rápidas (400 s) sem perda de informação nos picos de raios X característicos.

**Tabela 2:** Concentração elementar média do café Melitta torrado e moído com seu desvio padrão, conforme medido por Debastiani [9].

Element	Café Melitta medido por Debastiani [9]
Mg	1758 ± 112
Al	101 ± 41
Si	83 ± 60
P	1408 ± 88
S	1091 ± 66
Cl	272 ± 50
K	18142 ± 1214
Ca	1080 ± 197
Ti	8.0 ± 4.0
Mn	26.0 ± 4.5
Fe	52 ± 14
Cu	13.0 ± 2.9
Zn	7.1 ± 2.6
Rb	25.6 ± 5.3

## REFERÊNCIAS

- [1] <http://cra.iaea.org/cra/about-us.html>, acessado em Outubro de 2018.
- [2] [http://www.ico.org/new\\_historical.asp?section=Statistics](http://www.ico.org/new_historical.asp?section=Statistics) acessado em Setembro de 2018
- [3] CHU, Wei-kan. **Backscattering Spectrometry**. New York: Academic Press, 1978.
- [4] JOHANSSON, Sven A. E.; CAMPBELL, John L.; MALMQVIST, Klas G. (Ed.). **Particle-Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE)**. New York: John Wiley and Sons, 1995.
- [5] The GUPIXWIN manual and user-guide, Version 2.1, GUPIXWIN\_Manual.pdf, disponível para download em <http://pixe.physics.uoguelph.ca/gupix/about/>
- [6] SIMNRA Manual, através do site oficial: <http://www.rzg.mpg.de/~mam/> ou no menu “Help” dentro do próprio programa.
- [7] TESMER, Joseph R; NASTASI, Michael (Ed.). **Handbook of modern ion beam materials analysis**. Pittsburgh, Pa, USA: Materials Research Society, 1995. 700 p.
- [8] DEBASTIANI, Rafaela. **Caracterização e análise Elementar das etapas de preparação de café através de feixes de íons**. 2012. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Bacharelado em Física, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- [9] DEBASTIANI, Rafaela et al. Elemental Analysis of Brazilian Coffee with Ion Beam Techniques: from Ground Coffee to Final Beverage. **Food Research International**.