



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE



FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

TEMA: Análise química da cerveja 2M em termos dos teores de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, e Zn e verificação da contribuição dos teores destes elementos a partir da água e do malte



Autora: Nilza Domingos Dimas

Maputo, Junho de 2010



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE



FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

TEMA: Análise química da cerveja 2M em termos dos teores de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, e Zn e verificação da contribuição dos teores destes elementos a partir da água e do malte



Autora: Nilza Domingos Dimas

Supervisora: dra. Noor Jehan Gulamussen

Co-supervisora: dra. Isabel Guambe

Maputo, Junho de 2010

Dedicatória

Aos meus pais DOMINGOS JÚLIO DIMAS e GERTRUDES ERNESTO SITOE, aos meus irmãos Valdimira, Marta, Silvia, Esménia, Edilson e Celso, dedico-lhes em especial este trabalho. Eles constituíram fruto da minha inspiração ao longo deste trabalho e até ao fim deram-me muito carinho.

Agradecimentos

Agora que uma nova etapa se aproxima, sinto uma obrigação de reconhecer o apoio moral e material que me foi concedido e que muito contribuiu para a minha formação a qual se reveste de um grande e inestimável valor.

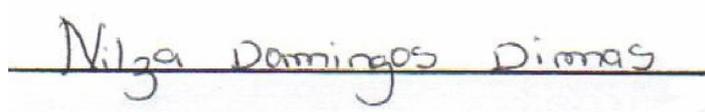
Por isso expresso os meus agradecimentos:

- A Deus todo poderoso por me ter concedido o dom da vida, de sabedoria, perseverança, pela sua protecção e pelo seu amor;
- Aos meus pais, meus irmãos e à minha prima Teresa, pois foi graças a eles que pude realizar e concluir com sucesso a minha licenciatura;
- À CDM por ter aceite a realização do estágio em particular aos laboratórios de enchimento e analítico;
- À dra. Noor Jehan Gulamussen e à Prof. Dra. Fung Dai Kin pela confiança, orientação, críticas e pelas excelentes sugestões durante a realização do presente trabalho;
- À dra Isabel Guambe e dra Noémia pelo acompanhamento durante a realização do estágio na CDM, o qual foi fundamental para a realização deste trabalho;
- Ao dr. Jaime Mandlate, ao Sr. Chico, ao Hognério e ao Ramiro por terem estado sempre disponíveis a ajudar, pela paciência e por todo o apoio prestado;
- A todos os técnicos dos laboratórios de enchimento e analítico da CDM, pela força dada e companheirismo durante o estágio, em especial ao Rafid Chavele, à Dona Amélia, ao Sr. Juscelino, ao Sr. Mapande, ao Sr. Simião, à Dona Adelina e à Mónica pela colaboração e interesse dedicados a este trabalho;
- Ao Aristides Paulino Nhanchengo, modelo de persistência, alegria, e pelas óptimas ideias;
- Aos meus colegas Cavele, Zunguze, Zavale, Tamele, Maumane, Célia, Lavínia, Haider, Edson e Edna, pela convivência e amizade construída nestes anos;
- A todos os docentes, colegas e amigos por todo o apoio que me dirigiram durante a minha formação;
- A todos aqueles não mencionados que estão no meu coração

O meu MUITO OBRIGADO.

Declaração sob palavra de honra

Eu, Nilza Domingos Dimas, declaro por minha honra que o presente trabalho foi elaborado por mim com base nos conhecimentos adquiridos ao longo dos anos que passaram, nas consultas bibliográficas e experiências laboratoriais.

A handwritten signature in blue ink that reads "Nilza Domingos Dimas" is written over a horizontal blue line.

Nilza Domingos Dimas

Glossário

| Ordem | Propriedade | |
|-------|-------------|--|
| 1 | AAS | Espectrofotometria de absorção atômica |
| 2 | FAAS | Espectrofotometria de absorção atômica com chama |
| 3 | EAM | Espectrofotometria de absorção molecular |
| 4 | FC | Fotometria de chama |
| 5 | A | Absorvância do meio |
| 6 | a | Absorptividade |
| 7 | s | Desvio-padrão |
| 8 | s_{dif} | Desvio-padrão da diferença |
| 9 | s_R | Desvio-padrão resultante de duas réplicas |
| 10 | \bar{x} | Média experimental |
| 11 | x_i | Valor individual |
| 12 | RSD | Desvio-padrão relativo |
| 13 | μ | Valor certificado |
| 14 | v | Graus de liberdade |
| 15 | CDM | Cervejas de Moçambique |
| 16 | MISAU | Ministério da Saúde |
| 17 | WHO | Organização Mundial da Saúde |

Resumo

No presente trabalho fez-se a determinação dos elementos Ca, Cu, Fe, Mg, Na, K e Zn em 4 amostras, uma de água, uma de malte e duas de cerveja 2M, colhidas no mês de Novembro de 2009 na Cervejas de Moçambique (CDM).

Os elementos Ca, Cu, Fe, Mg e Zn foram determinados por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama (FAAS), enquanto K e Na foram determinados por Fotometria de Chama (FC).

O Fe foi também determinado por Espectrofotometria de Absorção Molecular (EAM).

Um dos objectivos era determinar todos os elementos usando dois métodos, o que não foi possível para os restantes elementos por falta de reagentes e pela avaria dos aparelhos.

A precisão dos métodos foi boa com %RSD variando de 0 a 16.2%.

Os teores médios dos metais determinados neste trabalho foram de 130mg/L para o Ca, 27.8mg/L para o Mg, 0.54mg/L para o Fe^{*}, 0.07mg/L para o Fe[#], 0.59mg/L para o Zn, 0.7mg/L para o Cu, 0.95mg/L para o K, 28.2mg/L para o Na na amostra de água.

Na amostra de malte foram de 153mg/g para o Ca, 94.6mg/g para o Mg, 15.5mg/g para o Fe^{*}, 17.1mg/g para o Fe[#], 2.71mg/g para o Zn, 0.42mg/g para o Cu, 664mg/g para o K, 1.58mg/g para o Na.

Nas 2 amostras de cerveja variam de 12.2 a 12.5mg/L para o Ca, 10.2 a 10.3mg/L para o Mg, 3.30 a 3.31mg/L para o Fe^{*}, 3.06mg/L em ambas amostras para o Fe[#], 0.71 a 0.76mg/L para o Zn, 0.18 a 0.22mg/L para o Cu, 190 a 202mg/L para o K, 28.6 a 31.6mg/L para o Na.

Os resultados acima indicados foram controlados usando material de referência, água do rio LGC6019 proveniente do Reino Unido, que pode servir para validar os resultados da água, não servindo para os resultados do malte e cerveja podendo estes ser tomados como dados de informação.

* - FAAS e # - EAM

Índice de conteúdo

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. OBJECTIVOS | 3 |
| 2.1. Objectivo Geral..... | 3 |
| 2.2. Objectivos Especificos | 3 |
| 3. METODOLOGIA | 3 |
| 4. GENERALIDADES SOBRE A CERVEJA | 4 |
| 4.1. Introdução..... | 4 |
| 4.2. Ingredientes utilizados no processo de fabrico da cerveja | 5 |
| 4.2.1. Malte | 5 |
| 4.2.2. Lúpulo | 6 |
| 4.2.3. Água..... | 6 |
| 4.2.4. Levedura..... | 7 |
| 4.3. Principais fases do processo de produção da cerveja..... | 8 |
| 4.3.1. Maltagem | 8 |
| 4.3.2. Fabrico de mosto | 9 |
| 4.3.3. Fermentação | 10 |
| 4.3.4. Estabilização e clarificação da cerveja | 10 |
| 4.3.5. Enchimento | 11 |
| 4.4. Espectrofotometria de absorção atómica “AAS”..... | 11 |
| 4.5. Espectrofotometria de absorção molecular (EAM)..... | 12 |
| 4.6. Fotometria de chama | 13 |
| 4.7. Metais na cerveja | 14 |
| 4.8. Efeitos tóxicos dos metais | 16 |
| 4.9. Valor nutritivo da cerveja | 17 |
| 5. PARTE EXPERIMENTAL..... | 18 |
| 5.1. Material, Reagentes e Equipamentos | 18 |
| 5.2. Material de referência..... | 19 |

| | |
|--|----|
| 5.3. Procedimentos..... | 20 |
| 5.3.1. Preparação das soluções para análise | 20 |
| 5.3.2. Preparação das soluções operacionais | 21 |
| 5.3.3. Condições instrumentais para a determinação de Ca, Cu, Fe, Mg, Na, K e Zn ²² | |
| 5.3.4. Preparação das soluções-padrão | 23 |
| 6. APRESENTAÇÃO E TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS | 30 |
| 7. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS..... | 36 |
| 8. CONCLUSÕES | 38 |
| 9. RECOMENDAÇÕES | 42 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 43 |

Índice de tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1- Limites máximos permitidos de teores de Ca, Cu, Fe, Mg, Na, K e Zn segundo normas de alguns países | 15 |
| Tabela 2- Principais efeitos tóxicos de alguns metais sobre o ser humano | 16 |
| Tabela 3-Limites de ingestão de alguns metais recomendados pelo MISAU | 17 |
| Tabela 4-Teor dos elementos a analisar no material de referência LGC6019 | 19 |
| Tabela 5- Condições instrumentais para determinação dos metais | 22 |
| Tabela 6-Resumo da preparação das soluções-padrão de Fe [*] | 23 |
| Tabela 7- Resumo da preparação das soluções-padrão de Ca..... | 23 |
| Tabela 8- Resumo da preparação das soluções-padrão de Fe [#] | 23 |
| Tabela 9- Resumo da preparação das soluções-padrão de K | 23 |
| Tabela 10: Resumo da preparação das soluções-padrão de Na..... | 24 |
| Tabela 11: Resumo da preparação das soluções-padrão de Zn..... | 24 |
| Tabela 12: Resumo da preparação das soluções-padrão de Cu..... | 24 |
| Tabela 13: Resumo da preparação das soluções-padrão de Mg..... | 24 |
| Tabela 14: Valores das absorvâncias para o Fe [*] das soluções-padrão..... | 25 |
| Tabela 15: Valores das absorvâncias para o Ca das soluções-padrão | 25 |
| Tabela 16: Valores das absorvâncias para o Fe [#] das soluções-padrão..... | 26 |
| Tabela 17: Valores das intensidades para o K das soluções-padrão..... | 27 |

* - FAAS e # - EAM

| | |
|--|----|
| Tabela 18: Valores das intensidades para o Na das soluções-padrão | 27 |
| Tabela 19: Valores das absorvâncias para o Zn das soluções-padrão | 28 |
| Tabela 20: Valores das absorvâncias para o Cu das soluções-padrão | 28 |
| Tabela 21: Valores das absorvâncias para o Mg das soluções-padrão | 29 |
| Tabela 22: Teores e intervalos de confiança de Fe, Ca, Cu, Zn, Mg, K e Na no material de referência | 34 |
| Tabela 23: Comparação de uma média experimental com o valor certificado para o material de referência..... | 35 |
| Tabela 24: Teores de Ca, Fe, Cu, Mg, Na, K e Zn na água, no malte e na cerveja 2M.... | 35 |
| Tabela 25: Comparação dos resultados de Fe obtidos pelos métodos “FAAS” e EAM em diferentes amostras..... | 36 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1: Esquema de um processo genérico de produção de cerveja..... | 8 |
| Figura 2: Curva de calibração para o Fe [*] | 25 |
| Figura 3: Curva de calibração para o Ca..... | 26 |
| Figura 4: Curva de calibração para o Fe [#] | 26 |
| Figura 5: Curva de calibração para o K | 27 |
| Figura 6: Curva de calibração para o Na..... | 27 |
| Figura 7: Curva de calibração para o Zn..... | 28 |
| Figura 8: Curva de calibração para o Cu..... | 28 |
| Figura 9: Curva de calibração para o Mg..... | 29 |

* - FAAS e # - EAM

Índice de anexos

| | |
|--|-----|
| Anexo I: Concentrações de Ca obtidos durante as leituras por espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama | I |
| Anexo II: Concentrações de Cu obtidos durante as leituras por espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama | II |
| Anexo III: Concentrações de Fe obtidos durante as leituras por espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama | III |
| Anexo IV: Concentrações de Zn obtidos durante as leituras por espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama | IV |
| Anexo V: Concentrações de Mg obtidos durante as leituras por espectrofotometria de absorção atômica com atomização chama | V |
| Anexo VI: Valores das intensidades de K obtidos durante as leituras por fotometria de chama | VI |
| Anexo VII: Valores das intensidades de Na obtidos durante as leituras por fotometria de chama | VII |

1. INTRODUÇÃO

A cerveja é uma bebida amplamente difundida e de intenso consumo, sendo conhecida desde a antiguidade em diversos países do mundo [2]. Ela é composta por água, malte, lúpulo e levedura, obtida a partir da fermentação natural da cevada, na qual o açúcar existente nos próprios ingredientes é transformado em álcool. Acredita-se que tenha sido a primeira bebida alcoólica desenvolvida pelo homem [8].

Não é tarefa fácil determinar em que período terá sido produzida a primeira cerveja. De facto, sabe-se que o Homem conhece o processo de fermentação há mais de 10.000 anos e obtinha nessa época, mesmo em pequenas quantidades, as primeiras bebidas alcoólicas. Especula-se que a cerveja, assim como o vinho, tenham sido descobertos acidentalmente, provavelmente fruto da fermentação não induzida de algum cereal [18].

Afirma-se que a descoberta da cerveja se deu pouco tempo depois do surgimento do pão. Os sumérios e outros povos teriam percebido que a massa do pão, quando molhada, fermentava, ficando ainda melhor. Assim teria aparecido uma espécie primitiva de cerveja, como "pão líquido". Várias vezes repetido e até melhorado, este processo deu origem a um género de cerveja que os sumérios consideravam uma "bebida divina", a qual era, por vezes, oferecida aos seus deuses [18].

Os principais ingredientes utilizados no fabrico da cerveja são a água, o malte de cevada, o lúpulo e a levedura. A água é a matéria-prima mais importante para a fabricação de cerveja, pois a cerveja é constituída basicamente de água, assim sendo as suas características físicas e químicas serão de fundamental importância para se obter uma cerveja de boa qualidade. A água utilizada para fabricar cerveja obrigatoriamente tem de ser potável, podendo sofrer correções químicas de acordo com a sua composição. O malte é um produto rico em açúcar, obtido com a germinação parcial dos grãos de cereais. O lúpulo é responsável pelo aroma acre e sabor amargo característicos da cerveja. As leveduras são utilizadas na indústria cervejeira graças à sua capacidade de transformar açúcar em álcool [8].

Entre os elementos presentes na cerveja e que podem causar alterações na sua qualidade, encontra-se o ferro, cálcio, cobre, magnésio, zinco, sódio e potássio.

Apesar da grande preocupação que a CDM tem com a análise química dos elementos na cerveja para garantir a sua qualidade, na fábrica só existem dados sobre a análise química do ferro, cálcio e magnésio, não existindo dados sobre a análise química de outros elementos nomeadamente cobre, zinco, sódio e potássio. É neste âmbito que se realiza este trabalho de investigação, de modo a contribuir para a base de dados das análises químicas que provavelmente no futuro o laboratório analítico da CDM virá a fazer para estes elementos de modo a garantir a qualidade da cerveja.

Neste trabalho pretende-se determinar os teores de alguns elementos nomeadamente ferro, cálcio, magnésio, zinco, cobre, potássio e sódio presentes na cerveja 2M e verificar a contribuição destes elementos a partir do malte e da água podendo causar alterações durante a produção da cerveja, bem como nas características do produto final, por Espectrofotometria de absorção atómica com atomização por chama (FAAS), fotometria de chama (FC) e Espectrofotometria de absorção molecular (EAM) para assim se ter uma ideia dos teores médios destes elementos em cervejas fabricadas na cidade de Maputo pela CDM.

2. OBJECTIVOS

2.1. Objectivo Geral:

- Analisar quimicamente a cerveja 2M em termos dos teores de Ca, Cu, Fe, Mg, Na, K e Zn e verificar a contribuição dos teores destes elementos a partir da água e do malte.

2.2. Objectivos Específicos:

- Determinar os teores de Fe, Ca, Mg, Na e Cu na água, no malte e na cerveja 2M por espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama;
- Determinar os teores de Na e K na água, no malte e na cerveja 2M por fotometria de chama;
- Determinar o teor de Fe na água, no malte e na cerveja 2M por espectrofotometria de absorção molecular;
- Comparar os resultados de Fe obtidos por espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama e por espectrofotometria de absorção molecular;
- Comparar os resultados dos teores de Fe, Ca, Mg, Na, Cu, K e Na obtidos experimentalmente e valores certificados para o material de referência;

3. METODOLOGIA

O trabalho foi realizado obedecendo às seguintes etapas:

- Pesquisa bibliográfica;
- Recolha da amostra;
- Parte experimental;
- Tratamento estatístico dos dados e discussão dos resultados;
- Redacção do relatório.

4. GENERALIDADES SOBRE A CERVEJA

4.1. Introdução

Entende-se por cerveja “a bebida obtida por fermentação alcoólica, mediante leveduras seleccionadas do género *Saccharomyces*, de um mosto preparado a partir de malte de cereais, principalmente cevada e outras matérias-primas amiláceas ou açucaradas, ao qual foram adicionadas flores de lúpulo ou seus derivados e água potável”. São admitidos diferentes tipos de cerveja cuja divisão assenta em diferenças relativamente ao teor alcoólico, extracto primitivo e tipo de fermentação. Relativamente à temperatura e às leveduras usadas na fermentação, podem-se agrupar as cervejas em três famílias [8]:

i) Cerveja de fermentação baixa - o mosto é mantido a uma temperatura entre 5 e 10 °C. A fase principal da fermentação dura cerca de 7 dias. No início da fermentação, há formação abundante de espuma. A levedura a que se recorre para a realização desta fermentação acaba por se depositar no fundo da cuba de fermentação. Apresentam um teor alcoólico que varia entre 4 e 5 % vol, sendo douradas, leves, transparentes e com boa espuma [8].

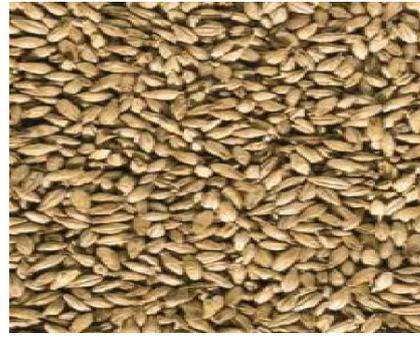
ii) Cerveja de fermentação alta – neste caso, a fermentação é realizada entre 15 e 25 °C durante 3 a 4 dias. As leveduras não se depositam nas cubas, mas sobrenadam na cerveja. O seu teor alcoólico é variável, podendo ir de 3 a 10 % vol. São cervejas mais densas, de cor mais carregada e de paladar acentuado [8].

iii) Cerveja de fermentação espontânea – a fermentação realiza-se espontaneamente durante 1 a 2 anos à temperatura ambiente, sendo o mosto contaminado por leveduras presentes no próprio ar. Podem ser preparadas a partir da maceração de diversos frutos, tais como pêssego ou cerejas, conferindo-lhes paladares muito diversificados. O seu teor alcoólico varia entre 5 e 6 % vol [8].

4.2. Ingredientes utilizados no processo de fabrico da cerveja

Os principais ingredientes utilizados no fabrico da cerveja são o malte de cevada, o lúpulo, a água e a levedura [8].

4.2.1. Malte



Malte é a designação atribuída ao grão da cevada depois de ter sido submetido a um processo de germinação sob condições controladas. Esta operação (denominada maltagem) permite, numa fase posterior do processo de produção de cerveja, o desdobramento dos carboidratos e das substâncias azotadas pelas enzimas formadas no processo de germinação [8].

Variando as condições de maltagem (temperatura e humidade) obtêm-se vários tipos de malte que conferem diferentes cores e características aromáticas à cerveja. O malte proporciona à cerveja:

- Carboidratos para conversão em açúcares fermentáveis;
- Enzimas capazes de reduzir o amido em açúcares;
- Proteínas que fornecem nutrientes para a levedura, e que intervêm na formação da espuma e sabor da cerveja;
- Cor e Sabor [8].

4.2.2. Lúpulo



Obtidas a partir de uma planta denominada *Humulus lupulus*, as flores de lúpulo contêm pequenas glândulas (glândulas de lupulina) ricas em resinas de amargor e óleos essenciais. Somente as flores femininas não polinizadas (virgens) do lúpulo podem ser utilizadas no fabrico da cerveja, uma vez que as resinas de lúpulo, que dão o amargor e durabilidade à cerveja, estão apenas presentes nestas flores. Juntamente com os óleos essenciais, estas resinas são os componentes químicos do lúpulo com maior interesse para os cervejeiros [8].

Pode-se dizer que o lúpulo é o “tempero” da cerveja e é um dos principais elementos que os mestres cervejeiros dispõem para diferenciar as suas cervejas das demais, pois o sabor característico do lúpulo na cerveja é essencial para o impacto sensorial da mesma, a estabilidade do sabor e a retenção da espuma [8].

4.2.3. Água

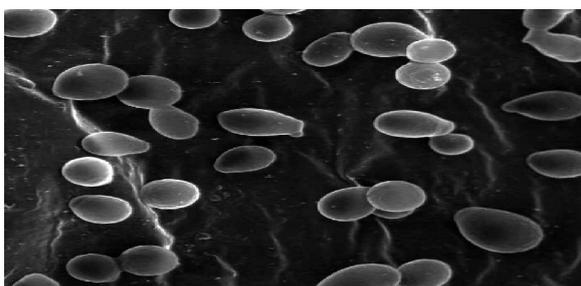


A água é o constituinte mais abundante da cerveja. A sua dureza é um factor determinante da força e cor desta bebida, verificando-se que cervejas mais fortes e escuras obtêm-se a partir de água rica em sais (água dura), ao passo que cervejas mais fracas resultam da utilização de água com um teor de sais reduzido (água mole) [8].

Para a indústria cervejeira são particularmente importantes os íons cálcio e carbonato (ou bicarbonato) presentes na água. Ambos participam no controlo do pH, embora com efeitos antagónicos: o bicarbonato contribui para o aumento do pH pela aquisição de protões durante a ebulição do mosto; o cálcio precipita sob a forma de fosfato de cálcio, induzindo a dissociação do ácido fosfórico com a conseqüente libertação de protões e diminuição do pH [8].

Como resultado do aumento da acidez em virtude da presença de íons cálcio, certos acontecimentos importantes têm lugar. Nomeadamente, verifica-se que os polifenóis são extraídos em menor extensão, o que torna a cerveja menos adstringente e com uma cor mais ténue. Por outro lado, as células de leveduras precipitam mais rapidamente nestas condições, facilitando a clarificação do mosto e cerveja. Também na presença de íons cálcio ocorre a precipitação de cristais de oxalato de cálcio, o que evita a libertação não controlada do dióxido de carbono dissolvido. Os íons magnésio têm um efeito semelhante ao íon cálcio, embora menos acentuado. Estes íons são também essenciais ao funcionamento de muitas enzimas, participando inclusive como cofactores da enzima piruvato descarboxilase que catalisa a produção de acetaldeído [8].

4.2.4. Levedura



A levedura é um dos ingredientes mais importantes no processo de fabrico da cerveja. Uma levedura é um organismo unicelular que pertence à família dos fungos, sendo responsável pelo processo de fermentação da cerveja, transformando os açúcares do mosto em álcool e dióxido de carbono. O álcool existente na cerveja resulta da fermentação de açúcares por leveduras seleccionadas em condições anaeróbias [8].

Num passado recente, existiam dois tipos de levedura da cerveja: a levedura usada na cerveja de fermentação alta – *Saccharomyces cerevisiae*, e a levedura de fermentação baixa – *Saccharomyces uvarum*. Actualmente, como resultado da recente reclassificação das espécies *Saccharomyces*, ambas as estirpes de leveduras de fermentação alta e baixa são consideradas como membros da *S. cerevisiae* ([8]).

4.3. Principais fases do processo de produção da cerveja

A Figura 1 representa, resumidamente, as principais fases de produção da cerveja.

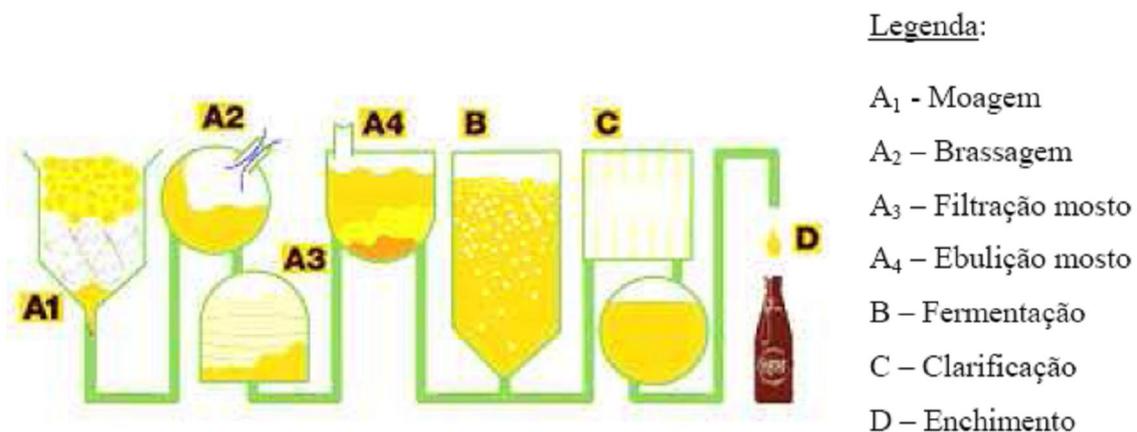


Figura 1: Esquema de um processo genérico de produção de cerveja.

4.3.1. Maltagem

A maltagem é o processo de germinação controlada da cevada, no qual são sintetizadas as enzimas e modificadas as reservas alimentícias do grão, para que possam ser hidrolizadas posteriormente durante o fabrico do mosto. O processo de maltagem envolve a recolha de stocks da cevada adequada, o armazenamento do cereal até que seja necessário, a maceração do grão em água (que tem como finalidade fornecer ao grão o grau de humidade necessário para a germinação), a germinação do grão e, finalmente, a sua secagem a temperatura controlada [8].

4.3.2. Fabrico de mosto

O fabrico do mosto compreende, portanto, diversas etapas, que se descrevem seguidamente.

- Moagem – A cevada maltada é cuidadosamente triturada num moinho, de tal forma que as cascas são mantidas praticamente intactas, enquanto o resto se transforma numa farinha grosseira. A moagem favorece o contacto do malte com a água, fazendo com que as enzimas activadas na maltagem entrem em acção, dissolvendo os elementos solúveis que o compõem [8].
- Brassagem – Após a moagem, existem vários métodos de brassagem para obter um mosto adequado ao tipo de cerveja a produzir. A farinha resultante da moagem é misturada com água quente e submetida a condições controladas de tempo, temperatura, pH, concentração e agitação, com o objectivo de levar a cabo a extracção enzimática do amido e proteínas, originando moléculas mais simples susceptíveis de serem utilizadas na fase de fermentação [8].
- Filtração do Mosto – Após a brassagem, todo o mosto é filtrado com o objectivo de o separar das matérias que não se tenham dissolvido. Após a filtração do mosto, a drêche é lavada com água quente de modo a obter o máximo de extracto possível. No final, as águas de lavagem e o mosto são reunidos na caldeira de ebulição [8].
- Ebulição do Mosto – O mosto (diluído e filtrado) é levado à ebulição, com o objectivo de o concentrar, coagular algumas proteínas, inactivar algumas enzimas e solubilizar os ingredientes do lúpulo. O processo de ebulição está normalmente associado à adição de (i) açúcares ou xaropes, de (ii) adjuvantes para a coagulação do material proteico e dos taninos, e, especialmente, de (iii) lúpulo natural, em pellets ou em forma de extracto [8].

- **Decantação do mosto lupulado** – O objectivo desta fase é a obtenção de um mosto límpido por separação das partículas formadas na fase de ebulição, tais como proteínas e resinas de lúpulo. Depois da caldeira de ebulição, o mosto é transferido para o “whirlpool” (ou decantador), que separa a parte sólida em suspensão por centrifugação [8].

4.3.3. Fermentação

A fermentação é uma etapa determinante para a qualidade da cerveja obtida. A fermentação pode ser dividida em fermentação primária e em fermentação secundária (também conhecida como maturação). A etapa de fermentação primária consiste na inoculação do mosto com as leveduras, que transformam as moléculas de açúcar do mosto em álcoois e dióxido de carbono. Após a fermentação primária, o mosto é transferido para tanques de maturação, onde a cerveja permanece, a cerca de 0 °C. Durante o processo de maturação a cerveja á amadurecida adquirindo um aroma/sabor mais refinado. Após a fermentação primária e a maturação, a cerveja é filtrada e clarificada, de modo a ocorrer a remoção do excesso de leveduras e eventuais resíduos em suspensão no líquido [8].

4.3.4. Estabilização e clarificação da cerveja

Durante o tratamento pós-fermentativo da cerveja, é necessário promover a clarificação da cerveja e assegurar, através de um tratamento de estabilização, que não ocorra turvação, devida a precipitação química ou crescimento de microorganismos. A clarificação é, provavelmente, uma das operações mais importantes no processo de fabrico da cerveja, tendo como objectivo a obtenção de estabilidade da cerveja. Essa estabilidade pode ser classificada segundo três vertentes: microbiológica, coloidal e organoléptica. O processo de clarificação convencional envolve a filtração por pressão com terra de diatomáceas como adjuvante da filtração. A cerveja, depois de filtrada, é armazenada em tanques, até ser enviada para o enchimento [8].

4.3.5. Enchimento

Esta etapa final de produção da cerveja consiste no seu acondicionamento em diferentes embalagens sendo as mais comuns garrafas, latas e barris. Após embalada, a cerveja é pasteurizada para que possa ter estabilidade microbiológica durante o tempo de armazenagem [8].

4.4. Espectrofotometria de absorção atômica “AAS”

A espectrofotometria de absorção atômica baseia-se na absorção de radiação por átomos livres do anólito no estado gasoso e estacionário [11]

Nas determinações em “AAS” as amostras são normalmente atomizadas pelo uso de chama ou pelo aquecimento electrotérmico, contudo, nalgumas análises feitas pelo método de geração de hidretos dispensa-se o uso de fontes térmicas para se conseguir átomos livres no estado gasoso. É um método usado para análises com excelentes precisões e de fácil manipulação [1, 6, 13 e 14].

Um dos problemas que sempre existiu foi a dificuldade para catalizar e quantificar rapidamente o teor, de certos elementos minerais em bebidas alcoólicas. Entretanto com advento da espectrofotometria de absorção atômica, estas dificuldades desapareceram sendo obtidos resultados com microquantidades de ferro e cobre [16].

WEYH *et al.* afirmaram que os teores de ferro e cobre têm diminuído sensivelmente daqueles reportados até 1960 e citaram como exemplo que, enquanto em 1960 foram achados valores de 0.2 e 0.1 mg de cobre por litro, em 1968 80% das 56 cervejas analisadas tiveram um conteúdo de cobre inferior a 0.2 mg/L. Concluíram dizendo que esta grande diferença se deve em grande parte, aos diferentes métodos de quantificação [16].

WEINER & LEONARD, determinaram alguns metais em cervejas e vinhos, usando espectrofotometria de absorção atômica e apesar de não citarem os teores de cobre em cervejas, afirmaram que os teores encontrados em vinhos (5.26 e 9.16 mg), foram muito mais altos que aqueles encontrados em cervejas. Quanto aos teores de cobre encontrados em vinhos (0.72 – 0.74 mg/L) não fizeram comentários, o que se presume que encontraram resultados semelhantes em cervejas [16].

MONTES, reportou que as substâncias minerais presentes na cerveja atingiram um nível de 0.3% aproximadamente [16].

4.5. Espectrofotometria de absorção molecular (EAM)

A espectrofotometria de absorção molecular correlaciona a quantidade de energia absorvida em função do comprimento de onda da radiação incidente. Trata-se do estudo da absorção da radiação nas zonas do visível e ultravioleta por moléculas [3, 4 e 5].

A absorção da radiação luminosa depende do número de moléculas no estado fundamental e é proporcional à concentração do anólito na solução. Esta proporcionalidade é descrita pela lei de Lambert-Beer:

$$A = \log I_0 / I_1 = a * b * C \quad (1)$$

Onde:

A: absorvância

a: absorptividade

I₀: feixe luminoso incidente

b: caminho óptico da cuveta

I₁: feixe luminoso emergente

C: concentração

As limitações reais da lei de Lambert-Beer são:

- ✓ A lei é válida somente para concentrações baixas
- ✓ A altas concentrações ocorre interação entre as moléculas afectando a distribuição da carga e alterando a absorptividade
- ✓ A absorptividade pode alterar com a variação do índice de refração [3 e 5].

VOERKELIUS determinou o teor de ferro em cervejas pelo método de o-fenantrolina. Os valores médios e máximos achados foram: cerveja clara 0.07 – 0.24 mg/L; cerveja especial 0.10 - 0.28 mg/L e cerveja de trigo 0.16 – 0.24 mg/L. Afirmou que os valores acima de trinta (30) mg/L podem ser considerados como oriundos de processamento defeituoso, sendo o ferro neste caso induzido nas cervejas através dos recipientes, equipamentos, água, etc. [16].

VOGT investigou as diferentes fontes de cerveja, sendo estudados a água adicionada à cerveja, malte, lúpulo, bem como agregados adicionados ao malte. Para as cervejas alemãs foram encontrados teores de ferro que variam de 0.02 – 0.68 mg/L enquanto que para as estrangeiras (procedência não assinalada), os teores variam de 0.06 – 0.38 mg de Fe por litro. O método utilizado para a análise foi de espectrofotometria a 510 nm [16].

4.6. Fotometria de chama

A espectroscopia atômica é um conjunto de métodos de análise de elementos de uma amostra, geralmente líquida, que é introduzida em uma chama, na qual ocorrem fenômenos físicos e químicos, como evaporação, vaporização e atomização.

Para que todos esses processos possam ocorrer em tempos de residência tipicamente inferiores a 5 min, é necessário que amostras líquidas sejam convertidas em um aerossol líquido-gás com partículas inferiores a 5-10 μm para introdução na chama.

Este método baseia-se na emissão da radiação por átomos do anólito quando estes regressam ao estado fundamental após terem sido excitados a temperatura de uma chama.

A principal aplicação da fotometria de chama é a determinação dos metais alcalinos, normalmente o Na, K e Li, excitáveis por uma chama de baixa temperatura [5].

4.7. Metais na cerveja

Entre os elementos presentes na cerveja e que podem causar alterações na sua qualidade, encontram-se o ferro, cálcio, cobre, magnésio, chumbo, zinco, sódio e potássio. Estes elementos acima dos limites a seguir indicados podem causar:

a) **Cálcio:** é responsável pela diminuição do pH durante a trituração, ebulição e fermentação por reagir com os compostos de protecção como o fosfato, formando um composto insolúvel que liberta iões H^+ causando a diminuição do pH. Uma concentração de cerca de 40 ppm em cálcio é ideal no produto final no fim do processo de fabrico.

Uma falha na adição do cálcio poderá resultar num alto valor de pH do mosto e da cerveja, também poderá causar uma fermentação de baixa qualidade. O cálcio tem também alguns efeitos benéficos tais como: protecção do alfa-amilase, na degradação térmica, no melhoramento da precipitação das proteínas durante a ebulição, limitação da formação de cores durante a ebulição, melhoramento da floculação da levedura, remoção de oxalatos e a estimulação da actividade das enzimas proteolíticas e amilolíticas.

b) **Magnésio:** tem reacções similares as do cálcio. No entanto ele é mais solúvel, assim o seu efeito no pH do mosto é menor. O magnésio confere à cerveja um ligeiro sabor azedo, age como um cofactor para certas enzimas de fermentação, em excesso tem um efeito laxativo.

c) **Sódio:** em pequenas concentrações confere um sabor adoçado à cerveja mas em altas concentrações (~150 ppm) dá um sabor salgado. A níveis baixos (75-150 ppm) enriquece o sabor da cerveja.

d) **Potássio:** confere um sabor salgado, mas não é normalmente adicionado à cerveja, é um cofactor essencial para certas enzimas.

e) **Ferro:** tem um efeito negativo na trituração pois ele previne a sacarificação e enfraquece a levedura. No produto final age como catalizador na auto-oxidação dos polifenóis, acelerando a produção das neblinas na cerveja e ainda confere um sabor metálico.

f) **Zinco:** em altas concentrações tem um efeito tóxico na levedura, inibe a actividade da amilase e contribui na formação da neblina na cerveja. Em quantidades suficientes actua como um nutriente para a levedura. A quantidade de zinco é estreitamente dependente e se for limitada pode levar a uma fermentação deficiente.

g) **Cobre:** a altas concentrações (10 ppm) é tóxico à levedura. Em concentrações baixas actua como catalizador na auto-oxidação dos polifenóis acelerando a produção de neblinas.

Para qualificar a cerveja foram usadas normas da África do Sul e Polónia (tabela 1) [17].

Tabela 1 - Limites mínimos e máximos permitidos de teores de Ca, Cu, Fe, Mg, Na, K e Zn segundo normas de alguns países

| Elemento | Concentração (mg/L) |
|---------------------|---------------------|
| Ca [§] | 60-100 |
| Mg | - |
| Na [§] | 75-150 |
| K [§] | 400-700 |
| Fe ^{&} | < 5 |
| Zn ^{&} | < 1 |
| Cu ^{&} | < 0.2 |

§ - África do Sul

& - Polónia

4.8. Efeitos tóxicos dos metais

As características químicas dos metais são responsáveis pelo facto de que estes se tornem tóxicos quando acima de uma determinada concentração. Os metais que causam mais problemas são Hg, Cd, Cr, Zn e Cu pois são os que exercem efeitos tóxicos a teores relativamente baixos quando presentes em determinados estados de oxidação [9].

Os metais como Cd, Cr, Cu, Hg e Pb são particularmente tóxicos pois normalmente inibem as enzimas pela formação de mercaptidos com os grupos sulfidril que são responsáveis pela sua actividade catalítica o que pode acontecer com os metais essenciais quando em excesso. Outra acção tóxica consiste na interacção dos metais pesados com a membrana celular baixando a permeabilidade desta aos iões Na^+ , K^+ , Cl^- , etc., bem como a substâncias orgânicas necessárias à manutenção de processos vitais [9].

Na tabela 2 estão patentes os principais efeitos tóxicos dos metais nos seres humanos quando estes estão sujeitos à exposição crónica destes elementos [9].

Tabela 2 - Principais efeitos tóxicos de alguns metais sobre o ser humano

| Elemento | Efeito tóxico |
|----------|---|
| Al | Osteomalácia, anemia hipocrónica |
| As | Ceratinização, cancro de pele |
| Cd | Remoção do cálcio e fósforo (deformação do esqueleto), redução da capacidade excretora dos rins, proteinúria. |
| Cr | Necrose tubular renal |
| Cu | Náusea |
| Fe | Danos para o coração, fígado, sistema endócrino e imunitário |
| Hg | Efeitos neurotóxicos, perda de visão e audição, fadiga |
| Mn | Degradação do sistema nervoso central, letargia |
| Ni | Perturbações gastro-intestinais |
| Pb | Encefalopatia, falha renal |
| Zn | Redução da absorção de ferro e cobre |

Na tabela 3 estão apresentados os limites máximos de ingestão de metais estabelecidos pelo MISAU [3].

Tabela 3-Limites de ingestão de alguns metais na água recomendados pelo MISAU

| Elemento | Limites máximos admissíveis (mg/L) |
|-----------------|---|
| Alumínio | 0.2 |
| Arsénio | 0.01 |
| Cádmio | 0.003 |
| Cálcio | 50 |
| Chumbo | 0.01 |
| Cobre | 1.0 |
| Crómio | 0.05 |
| Fósforo | 0.1 |
| Ferro total | 0.3 |
| Magnésio | 50 |
| Manganês | 0.1 |
| Sódio | 200 |
| Zinco | 3.0 |

4.9. Valor nutritivo da cerveja

A cerveja é considerado um alimento quase completo: possui grande valor nutritivo, sendo facilmente assimilado pelo organismo. Um litro de cerveja proporciona de 400 a 450 calorias, o que corresponde a 1/6 das necessidade calóricas diárias para um adulto.

Cerveja sempre que bebida com moderação, traz muitos benefícios para a saúde tais como:

- ✓ Além de um alimento refrescante e desintoxicante do organismo, é altamente diurético, devido às propriedades do lúpulo, considerado sedativo pela medicina natural;
- ✓ Melhora a capacidade física, reduz o stress, a pressão alta e os riscos de enfarte, além de proporcionar maior resistência contra infecções;
- ✓ Moderação ao beber quer dizer um grama de álcool para cada quilo de peso. Assim uma pessoa que pesa entre 70 a 80 Kg, pode consumir até um litro de cerveja por dia [8].

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Material, Reagentes e Equipamentos

a) Material

- ✓ Copos de vidro;
- ✓ Papel de filtro;
- ✓ Cadinhos de teflon;
- ✓ Funis;
- ✓ Balões volumétricos de 25, 50 e 100ml;
- ✓ Copos de precipitação;
- ✓ Pipetas graduadas e volumétricas;
- ✓ Espátula;
- ✓ Vareta de vidro;
- ✓ Exsicador.
- ✓ Moinho de ágata;
- ✓ Papel de filtro;

b) Reagentes

- ✓ Água desionizada;
- ✓ Água destilada;
- ✓ HNO₃ conc. a 65% (Merck);
- ✓ HCl conc. a 37% (Rochelle Chemicals);
- ✓ HClO₄ conc. a 70% (Rochelle Chemicals);
- ✓ H₂SO₄ conc. a 98% (Rochelle Chemicals);
- ✓ Acetato de sódio (RIEDEL- DE HAEN AG);
- ✓ o-fenantrolina (RIEDEL- DE HAEN AG);
- ✓ Óxido de lantânio (HOPKINE WILLIAMS LTD);
- ✓ Cloreto de hidroxiamónio (ANALAR TRADE MARK);
- ✓ Soluções padrões de cálcio, cobre, chumbo, ferro, magnésio, sódio e zinco (1000 ppm).

c) Equipamentos

- ✓ Espectrofotómetro de absorção atómica com atomização com chama (Perkin Elmer AANALISTIC 200);
- ✓ Espectrofotómetro de absorção molecular (Perkin Elmer);
- ✓ Fotómetro de chama (Sherwood flame photometer 410);

- ✓ Balança analítica (Mettler AE 200);
- ✓ Estufa (Scientific 9000 series);
- ✓ Placa de aquecimento.

Lavagem do material

Todo o material foi lavado em cinco estágios [15]:

- ✓ Com água da torneira e detergente;
- ✓ Com água destilada;
- ✓ Mergulhado em HCl a 20% durante dois dias e depois lavado com água destilada;
- ✓ Mergulhado em HNO₃ a 20% durante dois dias e depois lavado com água destilada;
- ✓ Mergulhado em água desionizada, seco na estufa a 50⁰C e guardado em excicador ou sacos plásticos para evitar contaminações ambientais.

5.2. Material de referência

O controlo da exactidão dos métodos foi efectuado com base no material de referência água do rio LGC6019 cujos teores estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4-Teor dos elementos a analisar no material de referência LGC6019

| Elemento | Concentração (mg/L) |
|-----------------|-------------------------------|
| Ca | 109 ± 3 |
| Mg | 4.62 ± 0.12 |
| Na | 24.7 ± 0.5 |
| K | 4.78 ± 0.12 |
| Fe | 0.287 ± 7×10 ⁻³ |
| Zn | 0.0597 ± 2.5×10 ⁻³ |
| Cu | 0.0154 ± 1.5×10 ⁻³ |

5.3. Procedimentos

É de salientar que as amostras analisadas, água, malte e cerveja 2M, pertencem ao mesmo lote de fabrico.

5.3.1. Preparação das soluções para análise

a) Preparação da amostra de água

- ✓ Fazendo-se uso de uma pipeta graduada, transferiu-se 25mL da amostra para um balão aferido de 100mL e completou-se o volume com água desionizada.

b) Preparação da amostra do malte da cevada

- ✓ Fazendo-se uso de uma balança analítica pesou-se 2.0005g, 2.0004g e 2.0004g, que correspondem às réplicas 1, 2 e 3 respectivamente, da amostra previamente moída e seca em estufa durante 24h à temperatura ambiente;
- ✓ Humedeceu-se com água e de seguida adicionou-se 25mL de HNO₃ 65%;
- ✓ Agitou-se e deixou-se assentar durante 15min;
- ✓ Aqueceu-se na placa de alumínio;
- ✓ Deixou-se arrefecer e adicionou-se de seguida 10mL de HClO₄ 70%;
- ✓ Aqueceu-se cuidadosamente para concentrar;
- ✓ Após o segundo aquecimento o conteúdo passou de amarelo para incolor o que indicou que a decomposição estava completa;
- ✓ Arrefeceu-se, adicionou-se 2mL de HNO₃, filtrou-se balões aferidos de 100ml e por fim perpez-se o volume com água desionizada.

c) Preparação da amostra de cerveja

- ✓ Desgaseficou-se a cerveja (agitou-se e de seguida filtrou-se);
- ✓ Retirou-se 10mL e adicionou-se 3mL de uma mistura de HNO₃+H₂SO₄+HClO₄ (3+1+1) para erlenmeyers;
- ✓ Aqueceu-se (100°C) numa placa de aquecimento;
- ✓ Adições da mistura de HNO₃+H₂SO₄+HClO₄ são repetidas até que uma solução completamente clara e incolor foi obtida;
- ✓ Deixou-se arrefecer à temperatura ambiente;
- ✓ Transferiu-se para balões aferidos de 100mL e por fim perpez-se o volume com água desionizada.

5.3.2. Preparação das soluções operacionais

a) Preparação da mistura ácida ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$)

- ✓ Misturou-se 30mL de HNO_3 , 10mL de H_2SO_4 e 10mL de HClO_4 num erlenmeyer e de seguida agitou-se.

b) Preparação do padrão de Cu a 10 ppm

- ✓ A partir de uma solução padrão a 1000 ppm em Cu, pipetou-se 1 mL desta para um balão de 100 mL e fez-se o volume com água desionizada até ao traço de aferição;

c) Preparação do padrão de Zn a 10 ppm

- ✓ A partir de uma solução padrão a 1000 ppm em Zn, pipetou-se 1 mL desta para um balão de 100 mL e fez-se o volume com água desionizada até ao traço de aferição;

d) Preparação do padrão de Fe a 10 ppm

- ✓ A partir de uma solução padrão a 1000 ppm em Fe, pipetou-se 1 mL desta para um balão de 100 mL e fez-se o volume com água desionizada até ao traço de aferição;

e) Preparação do padrão de Ca a 100 ppm

- ✓ A partir de uma solução padrão a 1000 ppm em Ca, pipetou-se 5mL desta para um balão de 50 mL e fez-se o volume com água desionizada até ao traço de aferição;

f) Preparação do padrão de Mg a 100 ppm

- ✓ A partir de uma solução padrão a 1000 ppm em Mg, pipetou-se 2.5 mL desta para um balão de 25 mL e fez-se o volume com água desionizada até ao traço de aferição;

g) Preparação do padrão de Mg a 5 ppm

- ✓ A partir de uma solução padrão a 100 ppm em Mg, pipetou-se 2.5 mL desta para um balão de 50 mL e fez-se o volume com água desionizada até ao traço de aferição;

h) Preparação do padrão de K a 100 ppm

- ✓ A partir de uma solução padrão a 1000 ppm em K, pipetou-se 5mL desta para um balão de 50 mL e fez-se o volume com água desionizada até ao traço de aferição;

i) Preparação do padrão de Na a 100 ppm

- ✓ A partir de uma solução padrão a 1000 ppm em Na, pipetou-se 5mL desta para um balão de 50 mL e fez-se o volume com água desionizada até ao traço de aferição;

5.3.3. Condições instrumentais para a determinação de Ca, Cu, Fe, Mg, Na, K e Zn

Para a determinação de cada elemento teve-se em consideração as condições fixadas dos parâmetros experimentais pelo manual de instruções do equipamento utilizado. A tabela 5 indica as condições instrumentais para a determinação dos metais.

Tabela 5- Condições instrumentais para determinação dos metais

| Parâmetros instrumentais | Elemento | | | | | | |
|-----------------------------|----------------|----------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|-----------------|
| | Cu | Ca | Fe | Zn | Mg | K | Na |
| Comprimento de onda (nm) | 324.8 | 422.7 | 248.3 | 213.9 | 285.2 | 765.5 | 589.0 |
| Intervalo de trabalho (ppm) | 0 - 5 | 0 - 5 | 0 - 6 | 0 - 1 | 0 - 0.5 | 0-100 | 0-100 |
| Abertura da fenda (nm) | 0.7 | 0.7 | 0.2 | 0.7 | 0.7 | - | - |
| Gases da chama | ar - acetileno | ar - acetileno | ar- acetileno | ar- acetileno | ar- acetileno | Butano- propano | Butano- propano |

5.3.4. Preparação das soluções-padrão

As tabelas 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 e 13 mostram os volumes tomados para preparar as soluções-padrão.

Tabela 6-Resumo da preparação das soluções-padrão de Fe *

| Solução | V _{tomado} (mL) | Concentração (mg/L) | V _{final} (mL) |
|----------|--------------------------|---------------------|-------------------------|
| Branco | 0.0 | 0.0 | 50 |
| Padrão 1 | 5.0 | 1.0 | 50 |
| Padrão 2 | 10.0 | 2.0 | 50 |
| Padrão 3 | 15.0 | 3.0 | 50 |

Tabela 7- Resumo da preparação das soluções-padrão de Ca

| Solução | V _{tomado} (mL) | Concentração (mg/L) | V _{La³⁺} (mL) | V _{final} (mL) |
|----------|--------------------------|---------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| Branco | 0.0 | 0.0 | 1.5 | 25 |
| Padrão 1 | 0.5 | 2.0 | 1.5 | 25 |
| Padrão 2 | 1.5 | 6.0 | 1.5 | 25 |
| Padrão 3 | 2.0 | 8.0 | 1.5 | 25 |

Tabela 8- Resumo da preparação das soluções-padrão de Fe[#]

| Solução | V _{tomado} (mL) | Concentração (mg/L) | Sol.Cloreto de hidroxiamônio (mL) | Sol. o-fenantrolina (mL) | Sol. Acetato de sódio (mL) | V _{final} (mL) |
|----------|--------------------------|---------------------|-----------------------------------|--------------------------|----------------------------|-------------------------|
| Branco | 0.0 | 0.0 | 0.25 | 1.25 | 2 | 25 |
| Padrão 1 | 0.25 | 0.1 | 0.25 | 1.25 | 2 | 25 |
| Padrão 2 | 0.50 | 0.2 | 0.25 | 1.25 | 2 | 25 |
| Padrão 3 | 1.25 | 0.5 | 0.25 | 1.25 | 2 | 25 |
| Padrão 4 | 2.50 | 1.0 | 0.25 | 1.25 | 2 | 25 |

Tabela 9- Resumo da preparação das soluções-padrão de K

| Solução | V _{tomado} (mL) | Concentração (mg/L) | V _{final} (mL) |
|----------|--------------------------|---------------------|-------------------------|
| Branco | 0.0 | 0.0 | 25 |
| Padrão 1 | 1.0 | 4.0 | 25 |
| Padrão 2 | 2.0 | 8.0 | 25 |
| Padrão 3 | 3.0 | 12.0 | 25 |

* - FAAS e # - EAM

Análise química da cerveja 2M em termos dos teores de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, e Zn e verificação da contribuição dos teores destes elementos a partir da água e do malte

Tabela 10: Resumo da preparação das soluções-padrão de Na

| Solução | V _{tomado} (mL) | Concentração (mg/L) | V _{final} (mL) |
|----------|--------------------------|---------------------|-------------------------|
| Branco | 0.0 | 0.0 | 25 |
| Padrão 1 | 2.5 | 10.0 | 25 |
| Padrão 2 | 5.0 | 20.0 | 25 |
| Padrão 3 | 7.5 | 30.0 | 25 |

Tabela 11: Resumo da preparação das soluções-padrão de Zn

| Solução | V _{tomado} (mL) | Concentração (mg/L) | V _{final} (mL) |
|----------|--------------------------|---------------------|-------------------------|
| Branco | 0.0 | 0.0 | 50 |
| Padrão 1 | 1.5 | 0.3 | 50 |
| Padrão 2 | 3.0 | 0.6 | 50 |
| Padrão 3 | 4.5 | 0.9 | 50 |

Tabela 12: Resumo da preparação das soluções-padrão de Cu

| Solução | V _{tomado} (mL) | Concentração (mg/L) | V _{final} (mL) |
|----------|--------------------------|---------------------|-------------------------|
| Branco | 0.0 | 0.0 | 50 |
| Padrão 1 | 0.5 | 0.1 | 50 |
| Padrão 2 | 1.5 | 0.3 | 50 |
| Padrão 3 | 2.5 | 0.5 | 50 |

Tabela 13: Resumo da preparação das soluções-padrão de Mg

| Solução | V _{tomado} (mL) | Concentração (mg/L) | V _{La³⁺} (mL) | V _{final} (mL) |
|----------|--------------------------|---------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| Branco | 0.0 | 0.0 | 1.5 | 25 |
| Padrão 1 | 0.5 | 0.5 | 1.5 | 25 |
| Padrão 2 | 1.0 | 1.0 | 1.5 | 25 |
| Padrão 3 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 25 |

As tabelas 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 e 21 mostram os valores de absorvâncias lidas no aparelho das soluções-padrão. As figuras 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 ilustram as curvas de calibração normal dos elementos determinados.

Análise química da cerveja 2M em termos dos teores de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, e Zn e verificação da contribuição dos teores destes elementos a partir da água e do malte

Tabela 14: Valores das absorvâncias para o Fe* das soluções-padrão

| Solução | Concentração (mg/L) | %RSD | Absorvância |
|----------|---------------------|------|-------------|
| Branco | 0.0 | 12.3 | 0.000 |
| Padrão 1 | 1.0 | 0.4 | 0.157 |
| Padrão 2 | 2.0 | 0.7 | 0.290 |
| Padrão 3 | 3.0 | 0.5 | 0.410 |

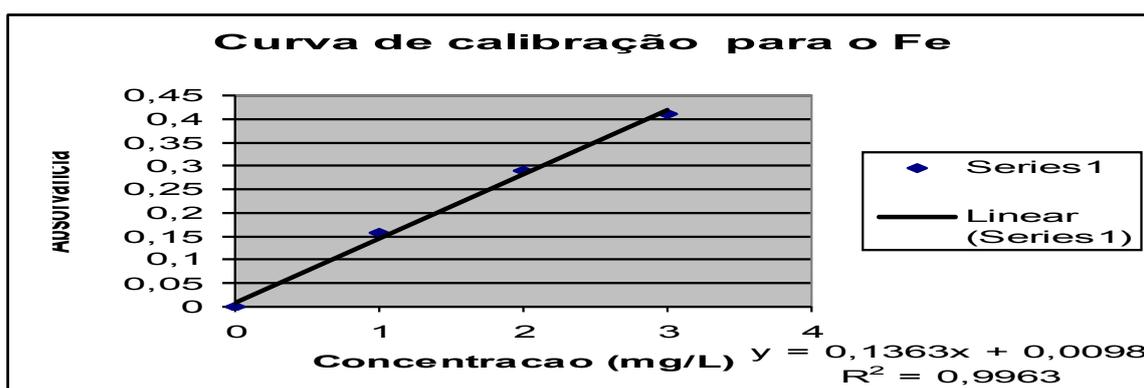


Figura 2: Curva de calibração para o Fe*

Tabela 15: Valores das absorvâncias para o Ca das soluções-padrão

| Solução | Concentração (mg/L) | %RSD | Absorvância |
|----------|---------------------|------|-------------|
| Branco | 0.0 | 0.0 | 0.000 |
| Padrão 1 | 2.0 | 0.0 | 0.047 |
| Padrão 2 | 6.0 | 0.0 | 0.141 |
| Padrão 3 | 8.0 | 0.0 | 0.191 |
| Padrão 4 | 10 | 0.0 | 0.227 |

* - FAAS

Análise química da cerveja 2M em termos dos teores de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, e Zn e verificação da contribuição dos teores destes elementos a partir da água e do malte

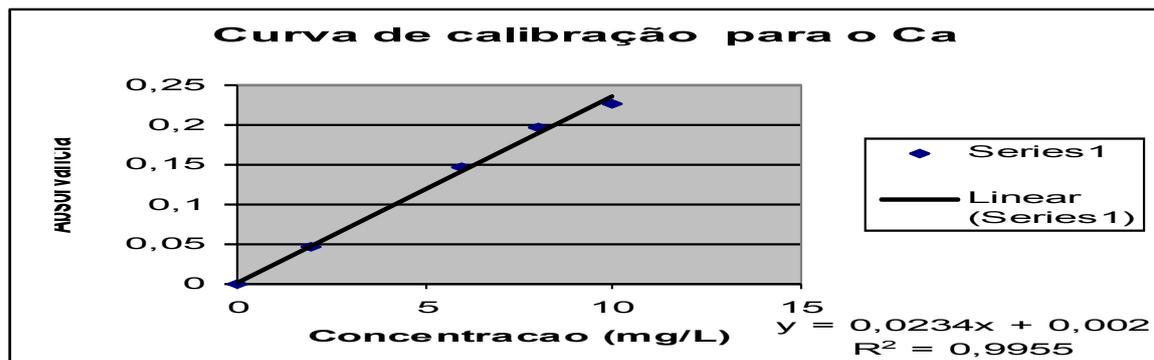


Figura 3: Curva de calibração para o Ca

Tabela 16: Valores das absorvâncias para o Fe[#] das soluções-padrão

| Solução | Concentração (mg/L) | Absorvância |
|----------|---------------------|-------------|
| Branco | 0.0 | 0.000 |
| Padrão 1 | 0.1 | 0.021 |
| Padrão 2 | 0.2 | 0.040 |
| Padrão 3 | 0.5 | 0.110 |
| Padrão 4 | 1.0 | 0.222 |

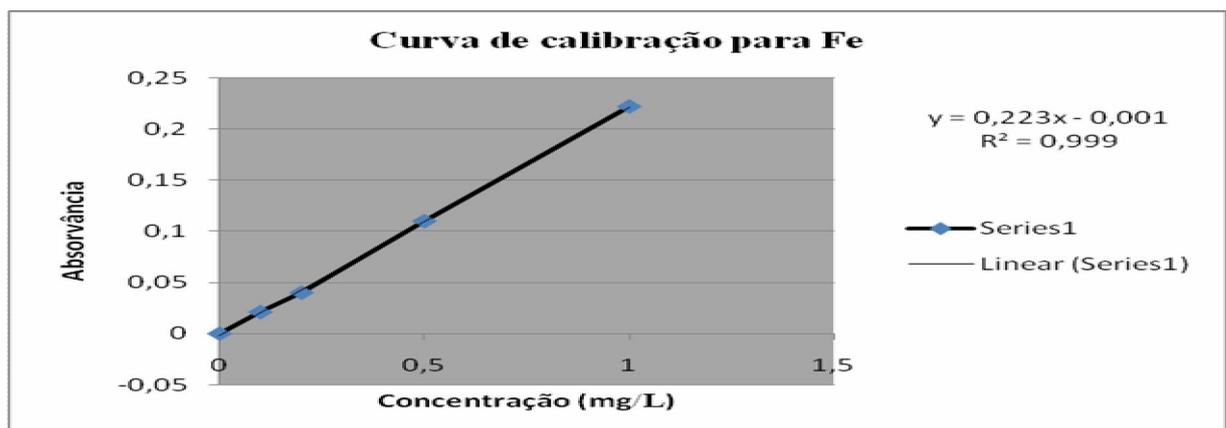


Figura 4: Curva de calibração para o Fe[#]

- EAM

Análise química da cerveja 2M em termos dos teores de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, e Zn e verificação da contribuição dos teores destes elementos a partir da água e do malte

Tabela 17: Valores das intensidades para o K das soluções-padrão

| Solução | Concentração (mg/L) | Intensidade |
|----------|---------------------|-------------|
| Branco | 0.0 | 1 |
| Padrão 1 | 4.0 | 10 |
| Padrão 2 | 8.0 | 17 |
| Padrão 3 | 12.0 | 24 |

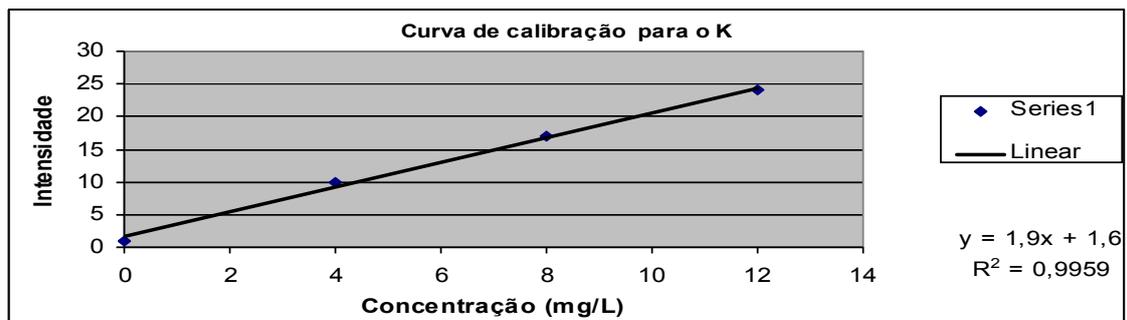


Figura 5: Curva de calibração para o K

Tabela 18: Valores das intensidades para o Na das soluções-padrão

| Solução | Concentração (mg/L) | Intensidade |
|----------|---------------------|-------------|
| Branco | 0.0 | 1 |
| Padrão 1 | 10.0 | 12 |
| Padrão 2 | 20.0 | 23 |
| Padrão 3 | 30.0 | 31 |

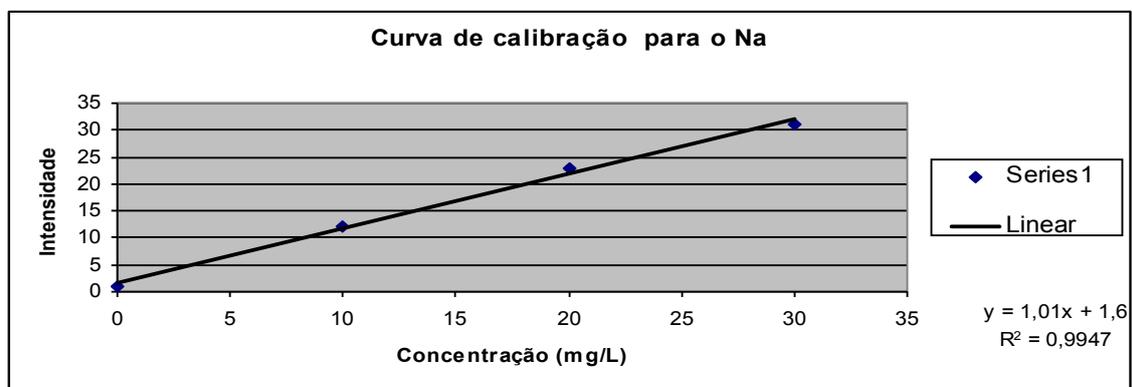


Figura 6: Curva de calibração para o Na

Tabela 19: Valores das absorvâncias para o Zn das soluções-padrão

| Solução | Concentração (mg/L) | %RSD | Absorvância |
|----------|---------------------|------|-------------|
| Branco | 0.0 | 15.3 | 0.000 |
| Padrão 1 | 0.3 | 1.3 | 0.376 |
| Padrão 2 | 0.6 | 1.1 | 0.637 |
| Padrão 3 | 0.9 | 0.8 | 0.863 |

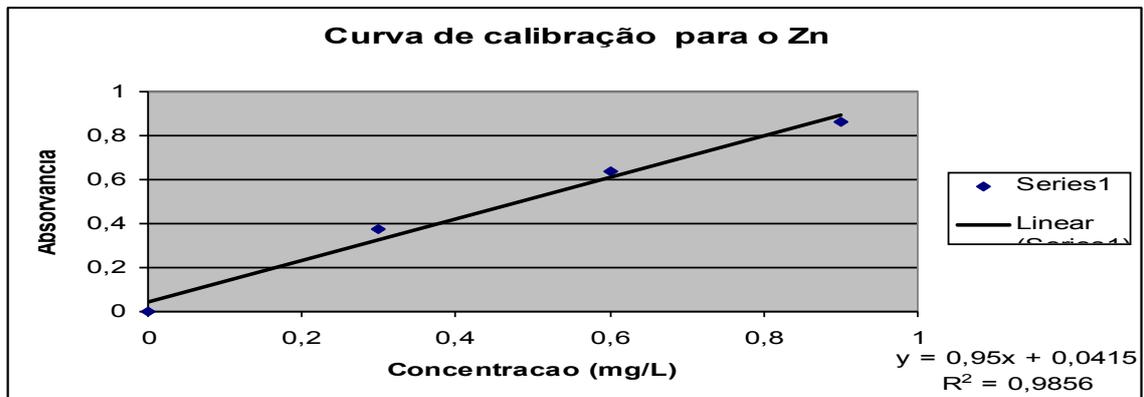


Figura 7: Curva de calibração para o Zn

Tabela 20: Valores das absorvâncias para o Cu das soluções-padrão

| Solução | Concentração (mg/L) | %RSD | Absorvância |
|----------|---------------------|------|-------------|
| Branco | 0.0 | 13.5 | 0.000 |
| Padrão 1 | 0.1 | 1.3 | 0.022 |
| Padrão 2 | 0.3 | 0.6 | 0.068 |
| Padrão 3 | 0.5 | 0.7 | 0.118 |

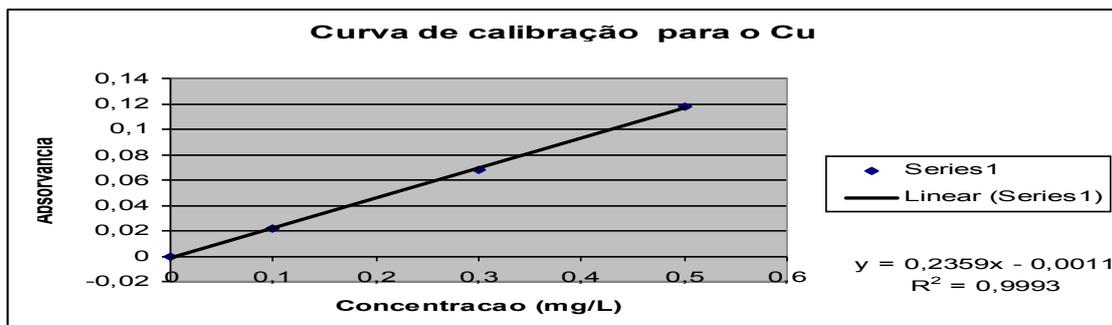


Figura 8: Curva de calibração para o Cu

Análise química da cerveja 2M em termos dos teores de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, e Zn e verificação da contribuição dos teores destes elementos a partir da água e do malte

Tabela 21: Valores das absorvâncias para o Mg das soluções-padrão

| Solução | Concentração (mg/L) | Absorvância |
|----------|---------------------|-------------|
| Branco | 0.0 | 0.000 |
| Padrão 1 | 0.5 | 0.117 |
| Padrão 2 | 1.0 | 0.203 |
| Padrão 3 | 1.5 | 0.330 |

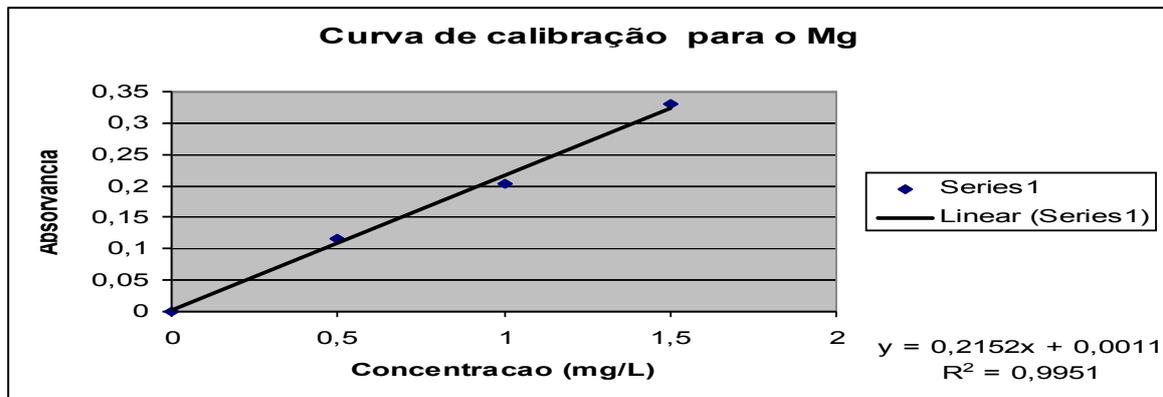


Figura 9: Curva de calibração para o Mg

6. APRESENTAÇÃO E TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS

Exactidão

A exactidão do método é determinada pela concordância entre o valor encontrado experimentalmente com o valor certificado [7, 10].

A exactidão pode ser limitada pela acção de outros componentes que acompanhem o elemento a analisar e que possam provocar desvios experimentais dos resultados analíticos; também é condicionada por perdas, contaminações e erros operacionais. A exactidão exprime-se matematicamente pela fórmula 2 [12]:

$$Er = \frac{|\bar{x} - \mu|}{\mu} * 100\% \quad (2)$$

Onde:

Er: erro relativo

μ : valor certificado

\bar{x} : média experimental

A exactidão no método “AAS” é normalmente muito boa se o erro relativo for menor que 5% e boa se o erro relativo estiver entre 5 a 10% [12].

Precisão

Atinge-se uma boa precisão se o aparelho apresentar: boa reprodutibilidade ao medir uma solução várias vezes sob condições de trabalho praticamente invariáveis; estabilidade das leituras ou registo do sinal, para uma só solução; reprodutibilidade dos resultados de uma sessão de trabalhos para outra.

O parâmetro estatístico que quantifica a precisão é o desvio-padrão “s” e exprime-se pela fórmula 3:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3)$$

Onde:

s: desvio-padrão

\bar{x} : média experimental

n: número de leituras do aparelho

x_i : valor individual experimental

Este parâmetro “s” pode ser calculado a partir da %RSD dado pelo instrumento através da fórmula 4:

$$\%RSD = \frac{s}{\bar{x}} * 100\% \quad (4)$$

Onde:

%RSD: desvio-padrão relativo percentual

O desvio-padrão resultado das duas réplicas “ s_R ” é calculado a partir do somatório dos quadrados dos valores de %RSD das réplicas através da fórmula 5:

$$s_R = \sqrt{\left(\frac{\%RSD}{100\%}\right)_1^2 + \left(\frac{\%RSD}{100\%}\right)_2^2} \quad (5)$$

Para “AAS” a precisão é muito boa de 0 a 5% e boa de 5 a 10% [11].

Intervalo de confiança

O intervalo de confiança ou limite de confiança implica que podemos afirmar com que grau de certeza o intervalo de confiança inclui o valor verdadeiro [7]. O intervalo de confiança é calculado pela fórmula 6:

$$\bar{x} \pm \frac{t_{crit} * s}{\sqrt{n}} \quad (6)$$

a) Teste-t para comparação de um valor experimental com um valor certificado

Hipóteses:

| | | | |
|----|-------------------------------------|--------------------------|------------|
| Se | $t_{\text{calc}} < t_{\text{crit}}$ | $H_0 : \bar{x} = \mu$ | aceita-se |
| | | $H_A : \bar{x} \neq \mu$ | rejeita-se |

Isto é, não há diferenças significativas entre a média experimental e o valor certificado;

| | | | |
|----|-------------------------------------|--------------------------|------------|
| Se | $t_{\text{calc}} > t_{\text{crit}}$ | $H_0 : \bar{x} = \mu$ | rejeita-se |
| | | $H_A : \bar{x} \neq \mu$ | aceita-se |

Isto é, há diferenças significativas entre a média experimental e o valor certificado;

$$t_{\text{crit}} (P = 0.05; 2T; n = 2 ; v = n-1 = 1) = 12.71$$

$$t_{\text{calc}} = |\bar{x} - \mu| * \frac{\sqrt{n}}{s}$$

Onde:

| | |
|---|-------------------------------|
| t_{calc} – grandeza student calculado; | μ - valor certificado; |
| t_{crit} – grandeza student crítico; | P – probabilidade; |
| H_0 – hipótese nula; | 2T – teste bilateral; |
| H_A – hipótese alternativa; | v – n° de graus de liberdade; |
| \bar{x} - média experimental; | n – n° de medições. |

b) Teste-t emparelhado para comparação dos teores de Fe obtidos pelos métodos FAAS e EAM na água, no malte e na cerveja 2M

Hipóteses:

| | | | |
|----|-------------------------------------|---|------------|
| Se | $t_{\text{calc}} < t_{\text{crit}}$ | $H_0 : \bar{x}_{\text{FAAS}} = \bar{x}_{\text{EAM}}$ | aceita-se |
| | | $H_A : \bar{x}_{\text{FAAS}} \neq \bar{x}_{\text{EAM}}$ | rejeita-se |

Isto é, não há diferenças significativas entre os dois métodos;

| | | | |
|----|-------------------------------------|---|------------|
| Se | $t_{\text{calc}} > t_{\text{crit}}$ | $H_0 : \bar{x}_{\text{FAAS}} = \bar{x}_{\text{EAM}}$ | rejeita-se |
| | | $H_A : \bar{x}_{\text{FAAS}} \neq \bar{x}_{\text{EAM}}$ | aceita-se |

Isto é, há diferenças significativas entre os dois métodos;

Onde:

| | |
|---|--|
| t_{calc} – grandeza student calculado; | \bar{x}_{EAM} - média experimental obtida pelo método EAM; |
| t_{crit} – grandeza student crítico; | P – probabilidade; |
| H_0 – hipótese nula; | 2T – teste bilateral; |
| H_A – hipótese alternativa; | ν – n° de graus de liberdade; |
| \bar{x}_{FAAS} - média experimental obtida pelo método FAAS ; | n – n° de medições; |
| \bar{x}_{dif} - média experimental da diferença (entre o método FAAS e EAM); | S_{dif} - desvio – padrão da diferença (entre o método FAAS e EAM). |

$$t_{\text{crit}} (P = 0.05; 2T; \nu = 3) = 3.18$$

$$t_{\text{calc}} = \bar{x}_{\text{dif}} * \frac{\sqrt{n}}{S_{\text{dif}}}$$

Não havendo réplicas, foi considerada a média do número de leituras do aparelho para o cálculo do desvio-padrão, a partir do valor de %RSD lido no aparelho e com base na fórmula:

$$\%RSD = \frac{s}{\bar{x}} * 100$$

A tabela 22 apresenta os intervalos de confiança dos teores a 95%, os erros relativos, a %RSD dos elementos determinados no material de referência.

Tabela 22: Teores e intervalos de confiança de Fe, Ca, Cu, Zn, Mg, K e Na no material de referência

| Elemento | \bar{x} | μ | s | Er (%) | %RSD | $\bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$ |
|----------|-----------|---------------------------------|------|--------|------|---|
| Ca | 126 | 109 ± 3 | 0.11 | 16.0 | 0.09 | 126 ± 17.5 |
| Mg | 4.78 | 4.62 ± 0.12 | 0.04 | 3.46 | 0.84 | 4.78 ± 0.16 |
| Fe* | 0.31 | 0.287 ± 7 × 10 ⁻³ | 0.01 | 6.60 | 2.00 | 0.31 ± 0.02 |
| Fe# | 0.25 | 0.287 ± 7 × 10 ⁻³ | 0.00 | 12.9 | 0.00 | 0.25 ± 0.00 |
| Zn | 0.05 | 0.0597 ± 2.5 × 10 ⁻³ | 0.00 | 9.50 | 5.30 | 0.05 ± 0.00 |
| Cu | 0.02 | 0.0154 ± 5 × 10 ⁻³ | 0.00 | 10.4 | 2.80 | 0.02 ± 0.00 |
| K | 4.38 | 4.78 ± 0.12 | 0.71 | 8.40 | 16.2 | 4.38 ± 0.39 |
| Na | 18.2 | 24.7 ± 0.5 | 0.71 | 26.5 | 3.90 | 18.2 ± 6.54 |

*- FAAS e #- EAM

Na tabela 23 fez-se a comparação dos teores de Fe, Ca, Cu, Zn, Mg, K e Na obtidos experimentalmente com os valores certificados destes elementos no material de referência.

Análise química da cerveja 2M em termos dos teores de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, e Zn e verificação da contribuição dos teores destes elementos a partir da água e do malte

Tabela 23: Comparação de uma média experimental com o valor certificado para o material de referência

| Elemento | \bar{x} | μ | t_{calc} | t_{crit} | Conclusão |
|----------|-----------|-----------------------------|-------------------|-------------------|----------------------------------|
| Ca | 126 | 109 ± 3 | 224 | 12.71 | Há diferenças significativas |
| Mg | 4.78 | 4.62 ± 0.12 | 5.66 | 12.71 | Não há diferenças significativas |
| Fe* | 0.31 | 0.287±7×10 ⁻³ | 4.39 | 12.71 | Não há diferenças significativas |
| Fe# | 0.25 | 0.287 ± 7×10 ⁻³ | – | – | – |
| Zn | 0.05 | 0.0597±2.5×10 ⁻³ | 2.82 | 12.71 | Não há diferenças significativas |
| Cu | 0.02 | 0.0154 ±.5×10 ⁻³ | 0.39 | 12.71 | Não há diferenças significativas |
| K | 4.38 | 4.78 ± 0.12 | 0.79 | 12.71 | Não há diferenças significativas |
| Na | 18.16 | 24.7 ± 0.5 | 13.0 | 12.71 | Há diferenças significativas |

Na tabela 24 estão apresentados os teores de Fe, Ca, Cu, Zn, Mg, K e Na nas amostras de água, malte e cerveja 2M (tanque 8 e tanque 18) incluindo o desvio-padrão e a %RSD.

Tabela 24: Teores de Ca, Fe, Cu, Mg, Na, K e Zn na água, no malte e na cerveja 2M

| | Água (mg/L) | | | Malte (mg/g) | | | Tanque ₈ (mg/L) | | | Tanque ₁₈ (mg/L) | | |
|-----|-------------|------|------|--------------|------|------|----------------------------|------|------|-----------------------------|------|------|
| | \bar{x} | s | %RSD | \bar{x} | s | %RSD | \bar{x} | s | %RSD | \bar{x} | s | %RSD |
| Ca | 130 | 0.03 | 0.02 | 153 | 0.07 | 0.04 | 12.2 | 0.04 | 0.33 | 12.5 | 0.03 | 0.24 |
| Mg | 27.8 | 0.02 | 0.07 | 94.6 | 0.01 | 0.01 | 10.3 | 0.01 | 0.09 | 10.2 | 0.01 | 0.09 |
| Fe* | 0.54 | 0.04 | 7.40 | 15.5 | 0.49 | 3.15 | 3.31 | 0.09 | 2.72 | 3.30 | 0.41 | 12.4 |
| Fe# | 0.07 | 0.58 | >50 | 17.1 | 0.58 | 3.39 | 3.06 | 0.58 | 18.9 | 3.06 | 0.58 | 18.9 |
| Zn | 0.59 | 0.01 | 1.69 | 2.71 | 0.01 | 0.37 | 0.76 | 0.01 | 1.32 | 0.71 | 0.02 | 2.82 |
| Cu | 0.70 | 0.07 | 10.0 | 0.42 | 0.01 | 1.68 | 0.18 | 0.00 | 0.00 | 0.22 | 0.01 | 4.55 |
| K | 0.95 | 0.58 | >50 | 664 | 0.58 | 0.09 | 190 | 0.00 | 0.00 | 202 | 0.58 | 0.29 |
| Na | 28.2 | 0.00 | 0.00 | 1.58 | 0.50 | >10 | 28.6 | 0.58 | 2.02 | 31.6 | 0.50 | 1.58 |

Na tabela 25 faz-se a comparação dos resultados de Fe obtidos pelos métodos de “FAAS” e “EAM” usando o teste t-emparelhado.

*- FAAS e #- EAM

Análise química da cerveja 2M em termos dos teores de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, e Zn e verificação da contribuição dos teores destes elementos a partir da água e do malte

Tabela 25: Comparação dos resultados de Fe obtidos pelos métodos “FAAS” e “EAM” em diferentes amostras

| | \bar{x}_{EAM} | \bar{x}_{FAAS} | t_{calc} | t_{crit} | Conclusão |
|--------------------|-----------------|------------------|------------|------------|--|
| Água | 0.07 | 0.54 | 1.11 | 3.18 | Não há diferenças significativas entre os dois métodos |
| Malte | 17.1 | 15.5 | | | |
| Tanq ₈ | 3.06 | 3.31 | | | |
| Tanq ₁₈ | 3.06 | 3.30 | | | |

7. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

Considerou-se para todo o tratamento estatístico, o nível de significância de 0.05, a hipótese nula da igualdade das médias e a hipótese alternativa da diferença das médias. Determinou-se o valor t calculado (t_{calc}) e pela tabela de t da distribuição de student, para o nível de significância dado e o número de graus de liberdade (v), tirou-se o t crítico (t_{crit}).

Para amostra de água

Os valores de t_{calc} obtidos para Mg, Fe^{*}, Zn, Cu, e K no material de referência foram de 5.66, 4.39, 2.82, 0.39, 0.79, respectivamente o que está abaixo do valor de $t_{critico}$ ($P = 0.05$, $2T$, $n = 2$, $v = 1$) = 12.71 significando que não há diferenças significativas entre os valores experimentais e recomendados. As % dos erros relativos foram de 3.46%, 6.60%, 12.9%, 9.50%, 10.4% e 8.40%, respectivamente o que significa que, para a determinação destes elementos na amostra da água, as interferências comuns em “AAS” não foram relevantes. No entanto, registou-se diferenças significativas entre os valores de t_{calc} obtidos para o Ca e Na (224 e 13.0, respectivamente) o que está acima do valor de $t_{critico}$ ($P = 0.05$, $2T$, $n = 2$, $v = 1$) = 12.71. As % dos erros relativos foram 16.0% para o Ca e 26.5% para o Na, o que significa que as interferências químicas e de ionização foram relevantes.

A precisão dos resultados varia de muito boa a boa conforme ilustram as tabelas 22 e 24, com valores de %RSD variando de 0.00 a 16.2% para o material de referência e de 0.00 a 10.0% para amostra de água excepto para o Fe[#] e para o Na encontrando-se acima de 50%.

*- FAAS e #- EAM

Comparando os teores obtidos para cada elemento determinado na água analisada com os limites máximos permitidos pelo MISAU para injeção destes elementos na água para o consumo humano (tabela 3), verifica-se que todos os elementos cumprem com estes limites com exceção do Ca e do Fe* cujos teores se apresentam significativamente acima do valor recomendado pelo MISAU, sendo o ferro neste caso provavelmente induzido na cerveja através dos recipientes, equipamentos, águas, malte etc.

Para amostras de malte e cerveja

Para o Ca, a precisão dos resultados é muito boa com valores da %RSD de 0.04% a 0.33% para todas as amostras analisadas.

Na análise Mg, a precisão dos resultados é muito boa com valores da %RSD de 0.01% a 0.09% para todas as amostras analisadas.

Para o Fe*, a precisão dos resultados varia de muito boa a boa com valores da %RSD de 2.72% a 12.4% para todas as amostras analisadas.

Para o Fe[#], a precisão dos resultados é muito boa para o malte com o valor da %RSD de 3.39% e não boa com valor da %RSD de 18.9% para ambas amostras de cerveja.

Para o Zn, a precisão dos resultados é muito boa com valores da %RSD de 0.37% a 2.82% para todas as amostras analisadas.

Para o Cu, a precisão dos resultados é muito boa com valores da %RSD de 0.00% a 4.55% para todas as amostras analisadas.

Para o K, a precisão dos resultados é muito boa com valores da %RSD de 0.00 a 0.29% para todas as amostras analisadas.

*- FAAS e #- EAM

Para o Na, a precisão dos resultados é muito boa com valor da %RSD de 2.02% para a amostra de cerveja e não boa para a amostra do malte com o valor da %RSD encontrando-se acima de 10%.

- ✓ Os resultados de cada elemento obtidos no malte e na água mostram que dentre estas matérias-primas a que contribui para inclusão destes elementos na cerveja é o malte, com exceção do Cu e do Na cuja contribuição se deve a água.
- ✓ Os resultados obtidos durante as análises foram controlados usando material de referência, água do rio LGC6019 proveniente do Reino Unido, que pode servir para validar os resultados da água, não servindo para os resultados do malte e cerveja podendo estes ser tomados como dados de informação.

Comparação dos resultados de Fe obtidos pelos métodos “FAAS” e “EAM”

Através do teste t-emparelhado comparou-se os resultados obtidos pelos dois métodos e verificou-se que não há diferença significativa entre eles mas sendo possível, sem fazer uso de teste estatístico, ver que há diferenças significativas entre os teores de Fe na amostra de água obtidos pelos dois métodos, o que significa que se pode usar qualquer um destes métodos para analisar o Fe excepto para a amostra da água que mostrou diferenças significativas.

8. CONCLUSÕES

Da análise dos resultados obtidos experimentalmente e do tratamento estatístico de dados pode-se concluir que:

- ✓ É possível a determinação dos elementos Ca, Fe, Mg, Zn e Cu em cervejas por “FAAS”, K e Na por FC e Fe por EAM com bons níveis de precisão.
- ✓ É possível também a determinação dos elementos Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na e Zn na água e no malte usados como matérias-primas para produção da cerveja.
- ✓ Na determinação do elemento Ca, a precisão dos resultados foi muito boa com valores da %RSD de 0.09% para o material de referência e variando de 0.02% a 0.33% para as amostras. Os teores médios deste elemento obtidos nas amostras foram: 130mg/L para amostra de água, 153mg/g para amostra de malte e variando de 12.2 a 12.5mg/L para amostras de cerveja.
- ✓ Na determinação do elemento Mg, a precisão dos resultados foi muito boa com valores da %RSD de 0.84% para o material de referência e variando de 0.01% a 0.09% para as amostras. Os teores médios deste elemento obtidos nas amostras foram: 27.8mg/L para amostra de água, 94.6mg/g para amostra de malte e variando de 10.2 a 10.3mg/L para amostras de cerveja.
- ✓ Na determinação do elemento Fe, a precisão dos resultados obtida pelos dois métodos EAM e “FAAS”, foi muito boa com valores da %RSD de 0.00% e 2.00% para o material de referência respectivamente. Variou de 2.72% a 12.42% para as amostras pelo método de “FAAS” e 3.39% a 18.95% pelo método EAM. Para amostra de água pelo método EAM a %RSD encontra-se acima dos 100%.

Os teores médios de Fe obtidos pelos dois métodos “FAAS” e EAM nas amostras, foram 0.54mg/L e 0.07mg/L para amostra de água, 15.5mg/g e 17.1mg/g para amostra de malte, variando de 3.30 a 3.31mg/L e 3.06mg/L em ambas as amostras, para amostras de cerveja, respectivamente.

Através do teste t-emparelhado comparou-se os resultados obtidos pelos dois métodos e verificou-se que não há diferença significativa entre eles mas sendo possível, sem fazer uso de teste estatístico, ver que há diferenças significativas entre os teores de Fe na amostra de água obtidos pelos dois métodos, o que significa que se pode usar qualquer um destes métodos para analisar o Fe excepto para a amostra da água que mostrou diferenças significativas.

- ✓ Na determinação do elemento Zn, a precisão dos resultados foi muito boa com valores da %RSD de 5.30% para o material de referência e variando de 0.37% a 2.82% para as amostras. Os teores médios deste elemento obtidos nas amostras foram: 0.59mg/L para amostra de água, 2.71mg/g para amostra de malte e variando de 0.71 a 0.76mg/L para amostras de cerveja.

- ✓ Na determinação do elemento Cu, a precisão dos resultados foi muito boa com valores da %RSD de 2.80% para o material de referência e variando de 0.00 a 10.00% para as amostras. Os teores médios deste elemento obtidos nas amostras foram: 0.70mg/L para amostra de água, 0.42mg/g para amostra de malte e variando de 0.18 a 0.22mg/L para amostras de cerveja.

- ✓ Na determinação do elemento K, a precisão dos resultados não foi boa com valores da %RSD de 16.2% e acima de 50% para o material de referência e água respectivamente e foi muito boa para o malte e cerveja com valores da %RSD variando de 0.00% a 0.29%. Os teores médios deste elemento obtidos nas amostras foram: 0.95mg/L para amostra de água, 664mg/g para amostra de malte e variando de 190 a 202mg/L para amostras de cerveja.

- ✓ Na determinação do elemento Na, a precisão dos resultados foi muito boa com valores da %RSD de 3.90% para o material de referência e variando de 0.00% a 2.20% para as amostras, excepto o malte cujo valor da %RSD encontrando-se acima de 10%. Os teores médios deste elemento obtidos nas amostras foram: 28.2mg/L para

amostra de água, 1.58mg/g para amostra de malte e variando de 28.6 a 31.6mg/L para amostras de cerveja.

- ✓ Os resultados de cada elemento obtidos no malte e na água mostram que dentre estas matérias-primas a que contribui para inclusão destes elementos na cerveja é o malte, com exceção do Cu e do Na cuja contribuição deve-se a água.

- ✓ Comparando os teores obtidos para cada elemento determinado na cerveja com os limites permitidos pelas normas da África do Sul e Polónia (tabela 1), verifica-se que os elementos que se encontram dentro destes intervalos são o Fe, Zn e Cu, por outro lado, o Ca, Na e K se apresentam significativamente abaixo dos limites estabelecidos nas normas.

9. RECOMENDAÇÕES

- ✓ Recomenda-se que se prossiga com o presente trabalho, por realizarem-se análises destes elementos com uso de um material de referência apropriado;
- ✓ Avaliar a qualidade da cerveja 2M em termos dos teores dos elementos analisados neste trabalho e como estes elementos podem influenciar a saúde;
- ✓ Estudo mais aprofundado sobre o malte e água;
- ✓ Análise de outros tipos de cerveja, como por exemplo a Laurentina Preta (LTP), Laurentina Clara (LTC), Manica, Raiz e outros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANASTÁCIO, E.V. (2008). Determinação de Cu e Zn em sedimentos de corrente por espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama e fluorescência de raios-x e identificação de possíveis anomalias geoquímicas, Trabalho de licenciatura, Departamento de química, UEM, Maputo, pp. 19-23.
2. BRIGIDO, R. V. e NETTO, M. S. (2006). Produção de cerveja, Departamento de engenharia química e engenharia de alimentos, Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis, pp. 1-4, 10-14.
3. CHIRONDA, M. S. (2007). Determinação da concentração de fluoretos por espectrofotometria de absorção molecular em águas minerais, Trabalho de licenciatura, Departamento de química, UEM, Maputo, pp. 19 e 22.
4. FRANCISCO, J. (2003). Determinação de nióbio e tântio por espectrofotometria de absorção molecular em tantalites e niobites, Trabalho de licenciatura, Departamento de química, UEM, Maputo, pp. 12.
5. GONÇALVES, M. L. (1996). Métodos instrumentais para análise de soluções, Fundação Calouste Gulbenkian editora, Lisboa, pp. 32-130.
6. GUAMBE, M. R. (2007). Determinação de metais (Al, Cu, Fe e Mn) em sedimentos da barragem de Massingir por espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama, Trabalho de licenciatura, Departamento de química, UEM, Maputo, pp. 25-27.
7. KIN, F. D. (1996). Manual de estatística aplicada à química analítica, Departamento de química, Faculdade de Ciências, UEM, Maputo, pp. 4-16.
8. MAGALHÃES, P. J. C. R. (2006), Desenvolvimento de uma metodologia analítica para determinação de xanto-humol e isoxanto-humol no lúpulo e na cerveja, Dissertação para mestrado em química, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, pp. 3-12.

9. MARTINS, F. S. (2007). Determinação de Cd, Cr, Cu e Ni em peixes da espécie tilapia randalli da barragem de Massingir por espectrofotometria de absorção atômica com atomização por forno de grafite, Trabalho de licenciatura, Departamento de química, UEM, Maputo, pp. 16-17.
10. MILLER, J. C. e MILLER, J. N. (2006). Statistics for analytical chemistry, 4th edition, Ellis Horwood Limited, England, pp. 29-32, 114-130.
11. MUTETO, P. V. (2003). Determinação de Ca e Mg em granitos por espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama, Trabalho de licenciatura, Departamento de química, UEM, Maputo, pp. 18-20.
12. NOVELA, C. M. E. (2008). Determinação de elementos maiores e-traço por espectrofotometria de absorção atômica em gabros da provincia de Tete, Trabalho de licenciatura, Departamento de química, UEM, Maputo, pp. 3-7, 35-38.
13. SKOOG, D. A. e LEARY, J. J. (1998). Principles of instrumental analysis, 4th edition, Saunders College Publishing, New York, pp. 196, 198, 206-227, 357.
14. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. e NIEMAN, T. A. (1998). Principles of instrumental analysis, 5th edition, Saunders College Publishing, New York, pp. 201-223, 288.
15. ROTHERY, E. (1998). Analytical methods for graphite tube atomizers, Varian Australia Pty Ltd, pp.193.
16. DAUT, C. E. ; ALMEIDA, J. P.; ABREU, L. E. V.; e BRUM, M. A. R. (1974), Determinação do conteúdo de Ca, Cu e Fe em cervejas consumidas em Santa Maria, Rev. Ciências Rurais, Vol. 4, N^o 1, pp. 57-62.

17. MATUSIEWICZ, H. e KOPRAS, M. (1997). Methods for Improving the Sensitivity in Atom Trapping Flame Atomic Absorption Spectrometry: Analytical Scheme for the Direct Determination of Trace Elements in Beer, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Vol. 12, pp. 1291.

18. s.a. História Da Cerveja - A Antiguidade. Consultado em 13/10/09, disponível em http://www.cervejasdomundo.com/Na_antiguidade.htm

Anexo I: Concentrações de Ca obtidas durante as leituras por espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama

Tabela A-I: Resultados de Ca obtidos durante as leituras por espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama

| Solução | Réplica | C _(25ml) |
|----------------------------|--------------|---------------------|
| Amostra de Água | 1 | 6.505 |
| | 2 | 6.535 |
| | 3 | 6.568 |
| | Média | 6.536 |
| Amostra de Malte | 1 | 7.609 |
| | 2 | 7.739 |
| | 3 | 7.668 |
| | Média | 7.672 |
| Amostra Cerveja (Tanque 8) | 1 | 0.202 |
| | 2 | 0.252 |
| | 3 | 0.276 |
| | Média | 0.243 |
| Amostra Cerveja Tanque18) | 1 | 0.253 |
| | 2 | 0.221 |
| | 3 | 0.276 |
| | Média | 0.250 |

Anexo II: Concentrações de Cu obtidas durante as leituras por espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama

Tabela A-II: Resultados de Cu obtidos durante as leituras por espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama

| Solução | Réplica | C_(100ml) |
|-----------------------------|----------------|----------------------------|
| Amostra de Água | 1 | 0.08 |
| | 2 | 0.07 |
| | 3 | 0.07 |
| | Média | 0.07 |
| Amostra de Malte | 1 | 0.042 |
| | 2 | 0.042 |
| | 3 | 0.043 |
| | Média | 0.042 |
| Amostra Cerveja (Tanque 8) | 1 | 0.018 |
| | 2 | 0.018 |
| | 3 | 0.018 |
| | Média | 0.018 |
| Amostra Cerveja Tanque18) | 1 | 0.021 |
| | 2 | 0.023 |
| | 3 | 0.022 |
| | Média | 0.022 |

Anexo I: Concentrações de Fe obtidas durante as leituras por espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama

Tabela A-III: Resultados de Fe obtidos durante as leituras por espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama

| Solução | Réplica | C_(100ml) |
|-----------------------------------|----------------|----------------------------|
| Amostra de Água | 1 | 0.056 |
| | 2 | 0.049 |
| | 3 | 0.056 |
| | Média | 0.054 |
| Amostra de Malte | 1 | 1.529 |
| | 2 | 1.610 |
| | 3 | 1.523 |
| | Média | 1.554 |
| Amostra Cerveja (Tanque 8) | 1 | 0.337 |
| | 2 | 0.336 |
| | 3 | 0.321 |
| | Média | 0.331 |
| Amostra Cerveja Tanque18) | 1 | 0.309 |
| | 2 | 0.377 |
| | 3 | 0.304 |
| | Média | 0.330 |

Anexo IV: Concentrações de Zn obtidas durante as leituras por espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama

Tabela A-IV: Resultados de Zn obtidos durante as leituras por espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama

| Solução | Réplica | C_(100ml) |
|----------------------------|----------------|----------------------------|
| Amostra de Água | 1 | 0.060 |
| | 2 | 0.058 |
| | 3 | 0.058 |
| | Média | 0.059 |
| Amostra de Malte | 1 | 0.270 |
| | 2 | 0.272 |
| | 3 | 0.270 |
| | Média | 0.271 |
| Amostra Cerveja (Tanque 8) | 1 | 0.077 |
| | 2 | 0.076 |
| | 3 | 0.075 |
| | Média | 0.076 |
| Amostra Cerveja Tanque 18) | 1 | 0.070 |
| | 2 | 0.070 |
| | 3 | 0.073 |
| | Média | 0.071 |

Anexo V: Concentrações de Mg obtidas durante as leituras por espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama

Tabela A-V: Resultados de Mg obtidos durante as leituras por espectrofotometria de absorção atômica por atomização chama

| Solução | Réplica | C _(25ml) |
|-----------------------------|--------------|---------------------|
| Amostra de Água | 1 | 0.273 |
| | 2 | 0.235 |
| | 3 | 0.250 |
| | Média | 0.253 |
| Amostra de Malte | 1 | 0.931 |
| | 2 | 0.951 |
| | 3 | 0.956 |
| | Média | 0.946 |
| Amostra Cerveja (Tanque 8) | 1 | 0.506 |
| | 2 | 0.526 |
| | 3 | 0.508 |
| | Média | 0.513 |
| Amostra Cerveja Tanque18) | 1 | 0.503 |
| | 2 | 0.522 |
| | 3 | 0.512 |
| | Média | 0.512 |

Anexo VI: Valores das intensidades de K obtidos durante as leituras por fotometria de chama

Tabela A-VI: Resultados de K obtidos durante as leituras por fotometria de chama

| Solução | Réplica | Intensidade |
|-----------------------------------|----------------|--------------------|
| Amostra de Água | 1 | 5.0 |
| | 2 | 5.0 |
| | 3 | 4.0 |
| | Média | 4.7 |
| Amostra de Malte | 1 | 24.0 |
| | 2 | 24.0 |
| | 3 | 23.0 |
| | Média | 23.7 |
| Amostra Cerveja (Tanque 8) | 1 | 14.0 |
| | 2 | 16.0 |
| | 3 | 15.0 |
| | Média | 15 |
| Amostra Cerveja Tanque18) | 1 | 15.0 |
| | 2 | 16.0 |
| | 3 | 16.0 |
| | Média | 15.7 |

Anexo VII: Valores das intensidades de Na obtidos durante as leituras por fotometria de chama

Tabela A-VII: Resultados de Na obtidos durante as leituras por fotometria de chama

| Solução | Réplica | Intensidade |
|----------------------------|--------------|-------------|
| Amostra de Água | 1 | 30.0 |
| | 2 | 30.0 |
| | 3 | 30.0 |
| | Média | 30.0 |
| Amostra de Malte | 1 | 2.0 |
| | 2 | 2.0 |
| | 3 | 2.0 |
| | Média | 2.0 |
| Amostra Cerveja (Tanque 8) | 1 | 5.0 |
| | 2 | 5.0 |
| | 3 | 4.0 |
| | Média | 4.7 |
| Amostra Cerveja Tanque18) | 1 | 5.0 |
| | 2 | 6.0 |
| | 3 | 4.0 |
| | Média | 5.0 |