

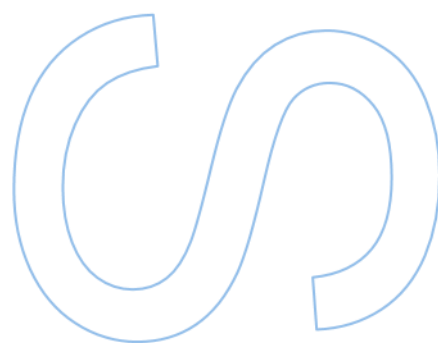
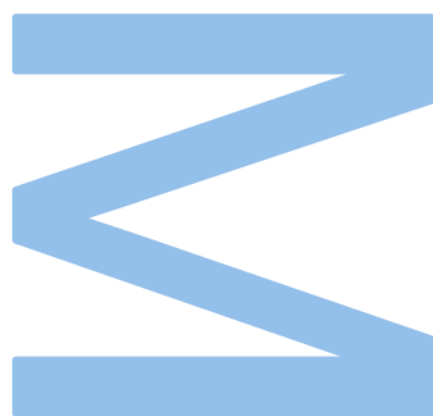
Implementação e Validação de Métodos Analíticos no Equipamento SmartChem

Matilde Santos Barbosa

Mestrado em Tecnologia e Ciência Alimentar
Departamento de Química e Bioquímica
2023

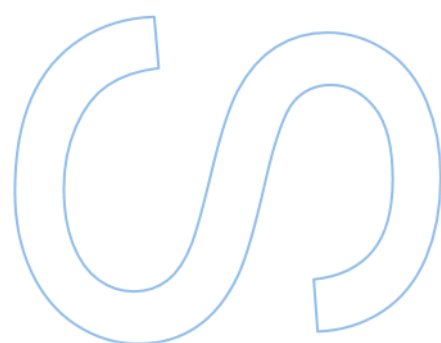
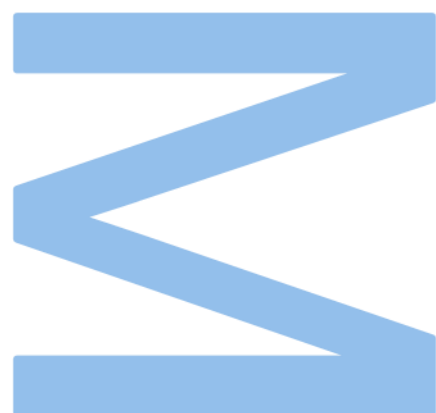
Orientador

Luís Guido, Professor Auxiliar, FCUP





Universidade do Minho



Agradecimentos

Ao Doutor Luís Guido, orientador deste estágio, por todo o apoio e orientação, simpatia, paciência e tempo disponibilizado.

Ao Super Bock Group, que me acolheu e possibilitou a oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Doutor Pedro Rodrigues, diretor do departamento de Qualidade, Ambiente e Segurança por me permitir realizar o estágio neste departamento.

Ao Fábio Oliveira, chefe do laboratório central pela disponibilidade e orientação demonstrada e também pela sua simpatia e conhecimento transmitido.

À Conceição Mendes, por todo o tempo despendido para me ajudar e me orientar, por todo o apoio profissional e pessoal fornecido ao longo dos meses, pela amizade e por todos os sorrisos e carinho demonstrado.

Ao Paulo Veiga, o meu parceiro, por todo o conhecimento pessoal e profissional transmitido, por todas as brincadeiras e gargalhadas e por todo o carinho e suporte que me deu ao longo do meu tempo na empresa, uma amizade que levo comigo para sempre.

Ao Manuel Bandeirinha, pelo acompanhamento e orientação em todo o projeto, pela paciência que teve comigo e pelos seus ensinamentos, mas também por todas as brincadeiras, pelo melhor cumprimento que não podia faltar todos os dias e pela boa disposição sempre demonstrada.

À Carolina Ribeiro, Helena Cunha e ao Rui Roque por todo o conhecimento e apoio disponibilizado e pela boa disposição sempre presente.

Ao Gonçalo Praticante, João Araújo, Pedro Lopes, Jorge Freitas, Fausto Dias, Nuno Neves e à Ana Fonseca, por toda alegria e animação que trouxeram todos os dias, por todas as cartadas e gargalhadas, brincadeiras e amizade.

Ao Alfredo Azevedo, por todas as conversas interessantes e divertidas, por todas as gargalhadas e confiança.

Ao Pedro Nicola e ao Miguel Cancela, por todos os momentos divertidos e apoio constante.

Aos trabalhadores do Super Bock Group, que de alguma forma fizeram parte do meu percurso e me ajudaram como puderam.

À minha irmã, a minha parceira, por todo o apoio e preocupação, pelo constante desafio para ser sempre uma irmã exemplar e por estar sempre ao meu lado desde sempre e para sempre.

Ao meu Pai e à minha Mãe pela paciência e incentivo constante, por todo o esforço que fazem por mim, pelo incentivo e apoio para ser melhor e por todo o amor incondicional que sempre demonstraram.

À minha família, pelo carinho e pelo amor incondicional. Aos meus amigos de infância Filipe Matos, Gonçalo Ferreira, Ana Correia, Margarida Matos, Mariana Ferreira, Bruna Passos e Rui Passos, por estarem lá sempre para mim, pelo apoio constante e por todo carinho e amor.

E um especial agradecimento ao meu namorado e maior apoio Francisco Ribeiro, à minha melhor amiga Beatriz Maia, e às minhas amigas do coração Inês Mendes, Ana Gomes, Beatriz Barbieri, Carolina Lourenço e Luísa Duque por serem o meu suporte e maior apoio, por todos os momentos bons e maus e por tudo que fazem por mim.

Resumo

O presente projeto foi desenvolvido no Departamento de Qualidade, Ambiente e Segurança da empresa Super Bock Group, produto de um estágio curricular de 9 meses com o objetivo da implementação e validação de métodos analíticos no equipamento SmartChem 450. Este projeto procura a passagem de métodos convencionais, atualmente realizados manualmente, para um analisador de bancada totalmente automático, de modo a facilitar as análises, diminuir o tempo gasto e os reagentes utilizados.

Para atingir esse objetivo, procedeu-se inicialmente ao estudo dos métodos convencionais da análise dos parâmetros das águas e cervejas e, posteriormente, ao estudo do equipamento em questão. De seguida, procedeu-se à implementação dos três métodos propostos: a quantidade de polifenóis totais na cerveja; a alcalinidade de águas da estação de tratamento e nas águas usadas para o fabrico da cerveja; a dureza nas águas da estação de tratamento e nas águas usadas para o fabrico da cerveja. Neste sentido, para cada etapa foi sempre realizada em paralelo a análise das amostras pelo método convencional e pelo método analítico implementado no equipamento, de modo a possibilitar a comparação dos dados. Além disso, para a validação dos métodos foram aplicados vários tipos de testes estatísticos, como o Teste F e o Teste t-student, ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade e, ainda, os limites de deteção e quantificação.

Palavras-chave: SmartChem 450, análise de águas, análise de cervejas, polifenóis, alcalinidade, dureza

Abstract

This project was carried out in the Quality, Environment and Safety Department of the Super Bock Group, as part of a 9-month curricular internship with the aim of implementing and validating analytical methods on the SmartChem 450 equipment. This project aims to switch from traditional methods, which are currently carried out manually, to a fully automatic benchtop analyser, to facilitate analysis, reduce time spent and the reagents used.

To achieve this goal, the traditional methods for analysing water and beer parameters were first studied, followed by a study of the equipment in question. Next, the three proposed methods were implemented: the quantity of total polyphenols in beer; the alkalinity of water from the treatment plant and water used for brewing beer; the hardness of water from the treatment plant and water used for brewing beer. To do this, for each stage, the samples were always analysed in parallel using the conventional method and the analytical method implemented in the equipment, so that the data could be compared. In addition, various types of statistical tests were applied to validate the methods, such as the F-test and the Student's t-test, repeatability and reproducibility tests, as well as detection and quantification limits.

Keywords: SmartChem 450, water analysis, beer analysis, polyphenols, alkalinity, hardness

Índice

Agradecimentos	3
Resumo	5
Abstract	6
Índice de Figuras	9
Índice de Tabelas	9
Índice de Equações	10
Índice de Gráficos	10
Abreviaturas.....	12
1. Introdução.....	13
1.1. Super Bock Group	13
1.1.1. Contexto da empresa	13
1.1.2. História do Super Bock Group	13
1.2. História da cerveja – no Mundo e em Portugal.....	13
1.3. Cerveja – composição	14
1.4. Tipos de cerveja	16
1.4.1. Cervejas <i>Ale</i>	17
1.4.2. Cervejas <i>Lager</i>	18
1.4.3. Cervejas <i>Lambic</i>	18
1.5. Produção da cerveja	19
1.6. Equipamento SmartChem 450.....	27
1.7. Polifenóis	29
1.8. Água na Cerveja	31
1.8.1. Fontes de água.....	32
1.8.1.1. Águas superficiais	33
1.8.1.2. Águas subterrâneas.....	33
1.8.2. Categorias de águas no processo cervejeiro	34
1.8.2.1. Água para fabrico de cerveja	34

1.8.2.2.	Água do processo.....	34
1.8.2.3.	Água de serviço.....	34
1.8.2.4.	Água para fins gerais.....	35
1.8.3.	Iões presentes na água	35
1.8.4.	Dureza.....	36
1.8.5.	Alcalinidade	37
1.8.6.	Tratamento de águas.....	38
1.8.6.1.	Osmose inversa	39
1.8.6.2.	Filtração com carvão ativado	39
1.8.6.3.	Cloração.....	40
1.8.6.4.	Remoção do oxigénio.....	40
1.8.6.5.	Mapa gráfico simplificado das águas da fábrica	42
2.	Resultados e Discussão	43
2.1.	Determinação de polifenóis na cerveja	43
2.1.1.	Método oficial de análise: Determinação de polifenóis totais na cerveja pelo método EBC 9.11.....	43
2.1.2.	Método SmartChem.....	45
2.1.3.	Resultados e Discussão	46
		52
2.2.	Determinação da dureza da água.....	53
2.2.1.	Método oficial de análise (Greenberg, 1985)	53
2.2.2.	Método SmartChem.....	55
2.2.3.	Resultados e Discussão	57
2.3.	Determinação da alcalinidade na água	64
2.3.1.	Método oficial de análise (Greenberg, 1985)	64
2.3.2.	Método SmartChem.....	66
2.3.3.	Resultados e Discussão	67
3.	Conclusão e Perspetivas Futuras	74
4.	Referências Bibliográficas	75

5. Anexos	78
-----------------	----

Índice de Figuras

Figura 1. Tipos de cerveja (Freitas, 2006).....	19
Figura 2. Representação do processo cervejeiro (Rodrigues, 2021).....	21
Figura 3. Rolos do moinho de malte (parte removida) (Preedy, 2020).	22
Figura 4. Interior de uma cuba-filtro (Preedy, 2020).	22
Figura 5. Cuba-filtro da empresa Victory Brewing (Barth,2013).....	23
Figura 6. Equipamento SmartChem 450.	27
Figura 7. Interior Equipamento SmartChem.	28
Figura 8. Representação esquemática do equipamento SmartChem (Alliance, 2020).29	
Figura 9. Esquema representativo dos diferentes tipos de águas presentes na fábrica.	42

Índice de Tabelas

Tabela 1. Composição da cerveja (Wolfgang, 2014).	16
Tabela 2. Representação da divisão de cerveja por tipo e família.....	17
Tabela 3. Classificação de polifenóis (Beconcini et al., 2020).	30
Tabela 4. Efeitos dos iões na cerveja (Barth, 2013).	36
Tabela 5. Especificações dos reagentes utilizados no método dos polifenóis totais....	44
Tabela 6. Representação dos resultados dos polifenóis totais na cerveja no método de referência e no método SmartChem.	46
Tabela 7. Valores obtidos nos ensaios para o cálculo de repetibilidade com cerveja padrão.	48
Tabela 8. Valores obtidos nos ensaios para o cálculo de reprodutibilidade com cerveja padrão.	48
Tabela 9. Valores obtidos para o cálculo do limite de deteção e quantificação para os polifenóis totais na cerveja.....	50
Tabela 10. Especificações dos reagentes utilizados no método para a medição da dureza na água.	54
Tabela 11. Resultados obtidos para os ensaios de determinação da dureza da água.58	

Tabela 12. Resultados obtidos no ensaio de repetibilidade para a dureza no método SmartChem.....	60
<i>Tabela 13. Resultados obtidos no ensaio de reprodutibilidade para a dureza no método SmartChem.....</i>	<i>60</i>
Tabela 14. Limite de deteção e quantificação para a dureza na água.....	62
Tabela 15. Especificações dos reagentes utilizados no método da determinação da alcalinidade na água.	64
Tabela 16. Resultados obtidos na determinação da alcalinidade para amostras de água no método SmartChem.....	68
Tabela 17. Resultados obtidos no ensaio de repetibilidade.....	70
<i>Tabela 18. Resultados obtidos no ensaio de reprodutibilidade.</i>	<i>70</i>
Tabela 19. Determinação do limite de deteção e quantificação para a alcalinidade na água.	71

Índice de Equações

Equação 1. Equação representativa do processo de fermentação da levedura.	25
Equação 2. Equações dos iões da família carbonato.....	37
Equação 3. Cálculo do coeficiente de repetibilidade expresso em percentagem.	48
Equação 4. Cálculo do coeficiente de reprodutibilidade expresso em percentagem. ..	48
Equação 5. Equação para determinar o limite de deteção.	51
Equação 6. Equação para determinar o limite de quantificação.	51
Equação 7. Equações das reações de formação dos quelatos com os iões Ca^{2+} e Mg^{2+}	53
Equação 8. Reação do magnésio com o corante azul de xilidil.	55
Equação 9. Reação do cálcio com o Arsenazo III.	55

Índice de Gráficos

Gráfico 1. Comparação da dispersão de resultados do método SmartChem com a linha de tendência dos resultados do método referência.	47
Gráfico 2. Curva de calibração para determinação do ião cálcio.....	58
Gráfico 3. Curva de calibração para determinação do ião magnésio.	59

Gráfico 4. Comparação da dispersão de resultados do método SmartChem com a linha de tendência dos resultados do método de referência para a dureza.	60
Gráfico 5. Curva de calibração obtida para valores altos de alcalinidade (50-400 mg/L).	69
Gráfico 6. Curva de calibração obtida para valores baixos de alcalinidade (0-50 mg/L).	69
Gráfico 7. Comparação da dispersão de resultados do método SmartChem com a linha de tendência dos resultados do método referência.	70

Abreviaturas

UNICER – União Cervejeira
 mEq/L – miliequivalentes por litro
 mg/mmol – miligramas por milimol
 mmol – milimoles
 mEq - miliequivalentes
 DMS - dimetilsulfureto
 DMS-P - dimetilsulfoniopropionato
 FV – recipiente de fermentação
 pH - potencial hidrogeniônico
 CIP – do inglês *clean-in-place*
 EDTA - ácido etilenodiamino tetra-acético
 CAG – carvão ativado granular
 EBC – do inglês *European Brewery Convention*
 d - densidade
 SAP – do inglês *special analytical procedure*
 CV_r – coeficiente de variação de repetibilidade
 CV_R – coeficiente de variação de reprodutibilidade
 S_{ri} - desvio padrão de repetibilidade
 S_{Ri} - desvio padrão de reprodutibilidade
 $\bar{x}$ - média
 LoD – limite de deteção
 LoQ – limite de quantificação
 SC - método SmartChem 450
 MR - método referência/convencional
 SA - sem álcool
 s/G - sem glúten
 AL - amber lage
 IPA - indian pale ale
 BD - belgian dubbel
 JRL - japonesa rice lager
 RBL - *reagent blank level*

1. Introdução

1.1. Super Bock Group

1.1.1. Contexto da empresa

O Super Bock Group é uma empresa portuguesa de bebidas refrescantes, em que a cerveja é o seu principal produto. A empresa está presente no mercado do vinho, água, refrigerantes, na produção e comercialização de malte e também no negócio do turismo.

A empresa está sediada em Leça do Balio, contudo apresenta delegações por todo o país. Esta dissertação foi realizada na sede da empresa, no departamento da Qualidade, Ambiente e Segurança e o projeto insere-se nos laboratórios da qualidade.

1.1.2. História do Super Bock Group

A 7 de março de 1890, nasce no Porto a Companhia União Fabril Portuense das Fábricas de Cerveja e Bebidas Refrigerantes (CUFP), resultado da união de sete fábricas de cerveja e refrigerantes. Em 1927 nasce a marca Super Bock, que mais tarde, em 1964, muda-se para as novas instalações de Leça do Balio, o que permite a produção de 25 milhões de litros de cerveja por ano. Em 1986, a UNICER torna-se líder de mercado e nesse ano as vendas ultrapassam os 197 milhões de litros de cerveja.

Com o passar dos anos, a marca cresce e começa a patrocinar eventos e a inovar com a produção de novas gamas de cerveja como a *Super Bock Stout* em 2003, a *Super Bock Green* em 2004, a *Super Bock Abadia* em 2006, a *Super Bock Sem Álcool* e a *Super Bock Sem Álcool Preta* em 2007 produzidas com novas tecnologias e ainda a *Super Bock Seleção 1927* em 2013. Por fim, em 2017 a UNICER muda de nome, passando a chamar-se Super Bock Group. (Super Bock Casa da Cerveja, 2023).

1.2. História da cerveja – no Mundo e em Portugal

A origem etimológica da palavra cerveja tem origem no latim “*cervesia*” que significa bebida fermentada. Já noutras línguas europeias (*bière*, *bier*, *beer*) pode ser originária do final da expressão verbal “*cervesiam bibere*”, que significa beber cerveja.

A produção da primeira cerveja é um dado incerto, no entanto, pensa-se que a sua produção remonta a mais de dez mil anos atrás coincidindo com a descoberta do cereal. Esta bebida ancestral está ligada à civilização suméria, estabelecida entre os rios Tigre e Eufrates, numa região que é atualmente ocupada pela Turquia, a Síria e o Iraque (Mark, 2011). A primeira referência escrita sobre a cerveja remonta a 1800 a.C. pelo povo sumério, numa oração que também servia de receita, que se acredita ter sido passada de geração em geração (Queiros, 2021).

Já em Portugal, do ponto de vista mitológico, os lusitanos que habitavam a Península Ibérica foram introduzidos à cerveja por Lísias, filho do deus Baco, que os ensinou a produzi-la a partir de cevada e trigo (Mark, 2011).

Atualmente, a cerveja é uma das bebidas mais apreciadas e consumidas do mundo a seguir à água e ao café, sendo a bebida alcoólica mais consumida. Existem inúmeras variedades de cerveja com diferentes cores, sabores e texturas, desde *Lagers* às *Ales*, das *Pilsners* às *Stouts* e das *Bocks* às *Saisons*.

No ano de 1834 nasceu a primeira fábrica portuguesa de cerveja – Fábrica de Cerveja da Trindade. O fabrico em Portugal foi dominado durante muito tempo por duas empresas: a Unicer – Bebidas de Portugal, S.A e a Sociedade Central de Cervejas, S.A, que foram criadas a partir das empresas que sobreviveram ao golpe militar de 1974, quando a indústria foi nacionalizada, controlando atualmente mais de 90% do mercado cervejeiro português. Além disso, Portugal está entre os 11 maiores produtores de cerveja da Europa e é o sétimo maior exportador europeu (Queiros, 2021).

1.3. Cerveja – composição

A cerveja é umas das bebidas alcoólicas mais consumidas do mundo que apresenta um baixo teor alcoólico, é comum encontrar cervejas a começar nos 3% e chegar até aos 15% - e às vezes até mais, rica em compostos químicos de origem natural com elevado valor nutricional e biológico (Freitas, 2006).

A sua produção tem como base um processo biotecnológico que advém de processos biológicos e enzimáticos e a qualidade das matérias-primas necessárias à sua produção apresentam um fator importante para o produto final (Wolfgang, 2014). A cerveja é composta por centenas de compostos diferentes (Tabela 1). Alguns são derivados de matérias-primas e passam pelo processo todo inalterados, outros são produzidos durante o processo (Preedy, 2020).

As principais matérias-primas são a água, o malte de cevada, o lúpulo e a levedura. (Gonçalves, 2019) Além disso, a cerveja é constituída por inúmeros nutrientes, sendo os principais os hidratos de carbono, os aminoácidos, os minerais, as vitaminas e outros compostos como os polifenóis que representam muitos benefícios para a saúde associados ao consumo de bebidas (Di Domenico et al., 2020).

A água é o maior constituinte da cerveja, normalmente 90 % a 95 % da sua composição total. Em média, são usados entre quatro e cinco litros de água por cada litro de cerveja produzido. Daí a importância do tratamento da água a fim de evitar a presença de contaminantes no produto final (Hughes & Baxter, 2001).

O malte é um cereal obtido a partir da cevada pelo processo de maltagem, esta matéria-prima é responsável pela maior parte das características da cerveja. Além disso, o malte contribui para a fermentação, pois as leveduras utilizam os açúcares simples originários do malte, que é rico em amido, como fonte de carbono (Briggs et al., 2004). Por outro lado, os cereais não maltados, como por exemplo o *gritz* de milho, tem como primordial finalidade a diminuição da percentagem de proteínas, lípidos e polifenóis existentes no mosto, reduzindo o aparecimento de turvação no produto acabado, contribuindo também para um sabor mais leve e uma tonalidade mais clara da cerveja (Stewart et al., 2020).

O lúpulo da espécie *Humulus lupulus* é uma planta trepadeira responsável pelo sabor amargor da cerveja e pela presença de alguns aromas. Além disso, é muito importante para a formação de espuma e para evitar a deterioração da bebida, evitando assim, a formação de microrganismos devido às suas características antissépticas (Siqueira et al., 2008).

A levedura é um fungo, sendo a principal responsável pela existência da cerveja (Gonçalves, 2019). Esta pertence ao género *Saccharomyces* e é um organismo unicelular que consegue tanto sobreviver em ambientes com a presença de oxigénio (aerobiose) por respiração celular como na sua ausência (anaerobiose) pela fermentação. Durante a produção da cerveja, os açúcares presentes no malte são transformados em álcool e dióxido de carbono através do processo de fermentação (Wolfgang, 2014). Existem dois tipos de leveduras usadas na produção de cerveja: as *Lager*, que fermentam a temperaturas baixas entre os 7 graus e 15 graus, e as *Ale*, que fermentam a temperaturas altas entre os 16 graus e os 24 graus (Gonçalves, 2019).

Tabela 1. Composição da cerveja (Wolfgang, 2014).

Substâncias	Concentração	Número de compostos	Origem da substância
Água	90-94 %	1	Levedura, malte
Etanol	3-5 % v/v	1	
Hidratos de carbono	1-6 % w/v	≈ 100	Malte
Dióxido de carbono	3,5-4,5 g/L	1	Levedura, malte
Sais inorgânicos	500-4000 mg/L	≈ 25	Água, malte
Azoto total	300-1000 mg/L	≈ 100	Levedura, malte
Ácidos orgânicos	50-250 mg/L	≈ 200	Levedura, malte
Álcoois superiores	100-300 mg/L	80	Levedura, malte
Aldeídos	30-40 mg/L	≈ 50	Levedura, lúpulo
Ésteres	25-40 mg/L	≈ 150	Levedura, malte, lúpulo
Compostos sulfúricos	1-10 mg/L	≈ 40	Levedura, malte, lúpulo
Derivados do lúpulo	20-60 mg/L	>100	Lúpulo
Compostos de vitamina B	5-10 mg/L	13	Levedura, malte

1.4. Tipos de cerveja

A cerveja é produzida através da fermentação alcoólica do mosto, geralmente malte de cevada, sendo possível e facultativa a adição de outra matéria-prima amilácea. Os estilos de cervejas são definidos com base em algumas características como o método de produção utilizado, cor, aroma, teor alcoólico ou a região de origem. Existem três famílias ou tipos de fermentação (Tabela 2): as *Ales*, as *Lagers* e um terceiro tipo, menos popular, as *Lambics*. Nas *Ales*, a fermentação ocorre em temperaturas mais altas, em geral entre 16°C e 24°C. As *Lagers* fermentam em temperaturas mais baixas, entre 7°C e 15°C. Enquanto as *Lambics* destacam-se das outras famílias por serem produzidas a partir de fermentação espontânea, abertas e em contacto com o ar.

Tabela 2. Representação da divisão de cerveja por tipo e família.

	Ale	Lager	Lambic
Caraterísticas	Cervejas de alta fermentação. Em geral, possuem sabores e aromas mais frutados.	Cervejas de baixa fermentação. É a família mais comum e consumida entre as cervejas.	Cervejas produzidas a partir de fermentação espontânea. Possuem uma alta acidez.
Fermentação	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (1-2 semanas). 16°C - 24°C (podendo chegar a 35°C em casos especiais).	<i>Saccharomyces pastorianus</i> (1-2 meses). 7°C - 15°C	Leveduras selvagens do ar, <i>Brettanomyces</i> (no mínimo 5 meses). Temperatura ambiente.
Principais cervejas	As Ales (<i>Amber Ale, Irish Red Ale, Pale Ales</i> , etc.) Cervejas de trigo (em geral) <i>Stout</i> <i>Porter</i> <i>Dubbel</i> <i>Tripel</i>	As Lagers (<i>Amber Lager, Vienna Lager, Dark Lager</i> , etc.) <i>Pilsen</i> <i>Helles</i> <i>Bock</i> <i>Dunkel</i>	As Lambics (<i>Straight Lambic, Fruit Lambic</i> , etc.) <i>Gueuze</i> <i>Kriek</i> <i>Faro</i>

Além do tipo de fermentação, o extrato primitivo, o amargor, a coloração, o teor alcoólico e os aromas são também fatores importantes que definem a categoria da cerveja (Super Bock Casa da Cerveja, 2023).

A modificação do processo cervejeiro pode resultar em diversos tipos de cervejas, obtidas por processos que vão desde a fabricação caseira à cerveja de processamento industrial (Figura 1).

1.4.1. Cervejas Ale

As Ales são produzidas a partir de alta fermentação. Isto significa que, devido à temperatura na qual a fermentação ocorre (16°C - 24°C), as leveduras localizam-se na superfície da cuba.

Estas cervejas são fermentadas através da levedura *Saccharomyces cerevisiae*, este processo dura cerca de uma a duas semanas para que as leveduras completem o processo de fermentação, resultando numa cerveja mais turva e que apresenta um teor de álcool mais alto do que as cervejas *Lagers* (Lewis & Young, 2001).

Algumas cervejas da família *Ale* como a *India Pale Ale* (IPA) e a *American Pale Ale* (APA) possuem uma grande popularidade entre os consumidores e são muito comuns nas cervejarias artesanais. A esta família de cervejas, também pertencem as cervejas vermelhas ou mais avermelhadas como a *Irish Red Ale* e a *Amber Ale*, como também outros tipos, como a *Stout* e a *Porter*, que são cervejas mais escuras e encorpadas, muito populares na Europa. Outros estilos conhecidos de *Ale* são as cervejas *Dubbel*, *Tripel* e *Quadrupel* de alto teor alcoólico, chegando a 11%, em média, originárias da Bélgica. Já as cervejas de trigo, geralmente, também são do tipo *Ale*. Conhecidas por *Weissbier* e *Weizenbier*, são originárias da Alemanha e variam de acordo com o local e estilo de fabricação. Em geral possuem uma cor amarelada, e às vezes, apresentam um pouco de turbidez. Outro tipo de cerveja de trigo muito conhecido e apreciado é a *Witbier*, original da Bélgica. As receitas, além do trigo, contêm outros ingredientes como cascas de laranja e coentros. São bastante leves e refrescantes (Briggs et al., 2004).

1.4.2. Cervejas Lager

As *Lagers* são produzidas por fermentação baixa, ou seja, a temperaturas entre os 7°C e os 15°C, sendo que a levedura fica depositada no fundo da cuba, o que origina uma cerveja límpida. Estas cervejas são fermentadas pela levedura *Saccharomyces pastorianus* (Briggs et al., 2004).

As cervejas *Lagers* são responsáveis por quase 90% do consumo mundial. Entre elas, a cerveja mais popular e mais consumida chama-se *Pilsner*. Entretanto, as cervejas *Pilsner* não cumprem os requisitos da cerveja *Pilsner* de origem checa, pois utilizam milho e arroz na produção. Tratam-se, então, de outro tipo de *Lager*, a *American Light Lager* ou *American Standard Lager* (Farber & Barth, 2019).

As cervejas *Lagers* possuem outros estilos famosos, como a *Vienna Lager*, a *Amber Lager* e a *Dark Lager*. As *Bocks*, assim como as *Ales*: *Stout* e *Porter*, são melhores quando consumidas num clima mais frio. Em geral, as *Lagers* devem ser consumidas mais geladas em comparação com as *Ales* (Lewis & Young, 2001).

1.4.3. Cervejas Lambic

As cervejas *Lambics* são um tipo de cerveja fabricado tradicionalmente pela região de *Pajottenland*, na Bélgica. Contrariamente às cervejas convencionais *Ale* e *Lager*, que são submetidas à fermentação por linhagens minuciosamente cultivadas de

leveduras, a cerveja *Lambic* é produzida através da fermentação espontânea que consiste em expor a própria cerveja a leveduras selvagens e, conseqüentemente, a bactérias. Esta cerveja apresenta componentes com um forte caráter ácido.

A fermentação desta cerveja é feita por leveduras encontradas no ar, principalmente, a *Brettanomyces*. O processo de fermentação e maturação de uma *Lambic* pode durar de 5 meses a anos e deve ser consumida fresca. Atualmente, são poucas as cervejarias que ainda utilizam o método de fermentação espontânea, resultando numa baixa produção destas cervejas. Além disso, a baixa produção sazonal torna o preço mais alto do que a maioria das cervejas, o que também contribui para a sua rareza. (Kenechukwu, 2018).

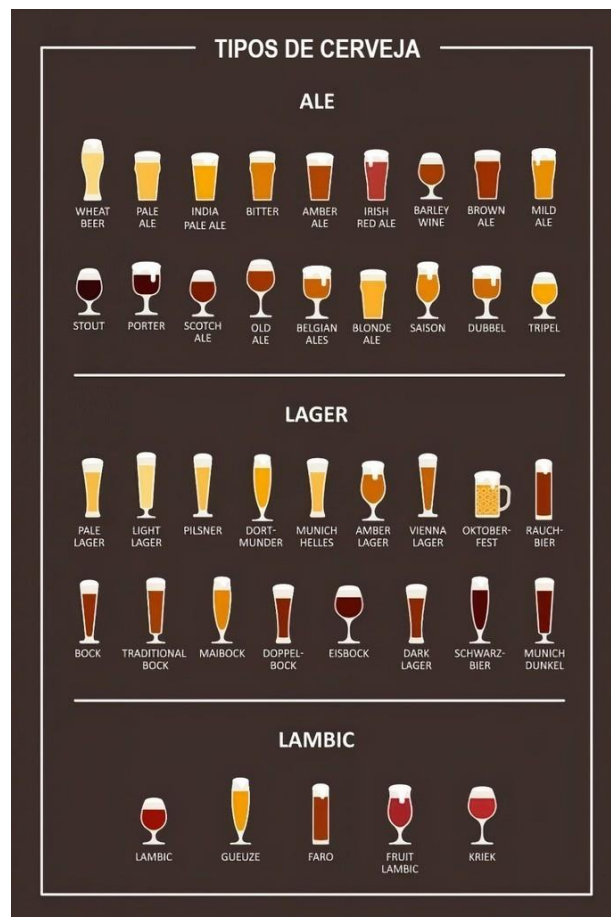


Figura 1. Tipos de cerveja (Freitas, 2006).

1.5. Produção da cerveja

A primeira etapa do fabrico da cerveja é a maltagem que consiste na germinação artificialmente induzida de uma cultura. O objetivo é permitir a dissolução homogênea

do grão através da produção e ativação suficiente de enzimas. Os compostos insolúveis inicialmente presentes no malte (os açúcares, dextrinas, amido, celulose e algumas proteínas) são posteriormente convertidos em solúveis (Hughes & Baxter, 2001). A maltagem é dividida em três fases: molha, germinação e secagem.

Molha: O objetivo desta fase consiste no aumento da humidade no grão, que é realizado através de ciclos intermitentes de água e ar durante um período de 2 a 3 dias. Durante este processo, o grão começa a germinar e, como resultado, produz calor e dióxido de carbono. Na primeira parte do ciclo, o grão é submerso em água e, posteriormente, é passada uma corrente de ar para que seja mantido um nível de oxigénio dissolvido na água suficientemente alto para não abafar os embriões em desenvolvimento. Quando não há passagem de ar, o dióxido de carbono é removido. No final, como este processo depende da tolerância de cada tipo de grão, é essencial garantir que todo o produto se encontra uniformemente hidratado e a mostrar sinais de germinação (Preedy, 2020).

Germinação: A germinação é a fase de controlo da maltagem. Enquanto a germinação continua por mais 4 a 5 dias, dependendo do tipo de produto a ser fabricado, o leito germinativo é oxigenado e mantido a uma temperatura entre os 14 °C e os 18 °C. O produtor de malte pode manipular as condições de germinação para variar o tipo de malte que está a ser produzido.

Secagem: Nesta fase ocorre a secagem do grão através do sopro de grandes volumes de ar, o que faz com que a germinação acabe. Conforme os fluxos de ar e temperaturas usadas é possível produzir maltes com diferentes perfis de cores, aromas e sabores. O processo de secagem é subdividido na estufagem e golpe de calor do malte. Na estufagem o conteúdo de água passa de 45 % a 10 % pela ação de temperaturas baixas. Já o golpe de calor necessita de temperaturas situadas entre 80 °C e 105 °C (Briggs et al., 2004). A duração e intensidade destas duas etapas depende do tipo de malte usado. No caso de maltes pálidos, a secagem continua até que a quantidade de água atingida seja de 3,5-4 % e entre 1,5-2 % para os maltes escuros. Nesta etapa acontecem transformações importantes a nível químico. As enzimas causam a dissolução do grão, o que causa o aumento de produtos degradados (Kenechukwu, 2018). Esta degradação do grão é interrompida pela diminuição da quantidade de água, o que provoca a paragem do crescimento dos embriões e a acumulação dos produtos degradados.

Na Figura 2 apresenta-se uma representação esquemática do processo completo de produção de cerveja.

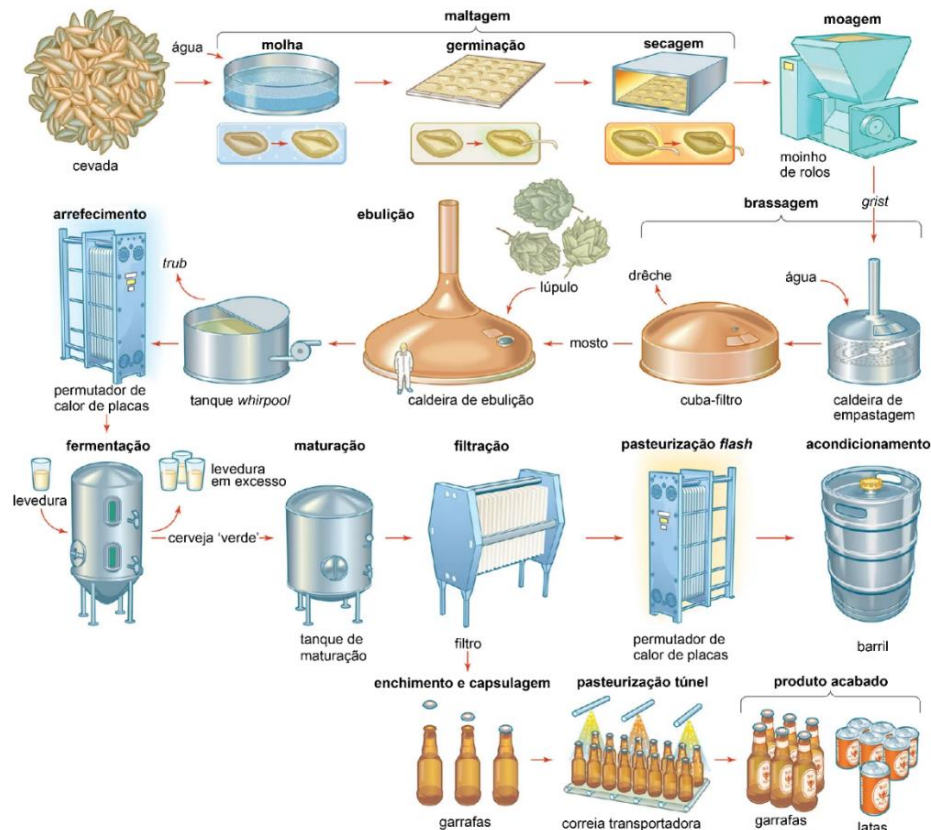


Figura 2. Representação do processo cervejeiro (Rodrigues, 2021).

O malte consiste em grãos de cereal, normalmente de cevada, que passaram por três fases de preparação descritas acima. A partir deste ponto os grãos estão prontos para passar para a etapa seguinte, a moagem. Nesta etapa, os grãos são esmagados para formar uma seleção de partículas pequenas chamadas de *grist*. Os grãos contêm um compartimento chamado de endosperma que apresenta uma “bolsa” de amido, mais uma pequena quantidade de açúcar no seu anterior. À medida que os grãos passam nos rolos do moinho (Figura 3) e são desfeitos, o endosperma é quebrado em pequenos pedaços libertando-o do envelope e do revestimento do grão para que haja muito contacto com a água durante a brassagem (Briggs et al., 2004). O envelope deve ser guardado pois pode servir de camada de filtração durante o *lauthering*. A granulometria do malte pode variar de acordo com o espaço entre os rolos do moinho, e assim, tem um impacto grande nas fases seguintes. Este processo facilita a molha durante a empastagem e aumenta a reatividade das superfícies para a conversão das enzimas, o que origina uma extração mais rápida dos componentes solúveis do malte (Stewart et al., 2020).



Figura 3. Rolos do moinho de malte (parte removida) (Preedy, 2020).

De seguida, o *grist* segue para a empastagem onde os grãos triturados são misturados com outros cereais adjuntos, se utilizados, e água quente para formar uma mistura chamada de mosto. O processo de brassagem funciona através da aplicação de diferentes temperaturas no mosto que são ideais para quebrar as várias partes do endosperma amiláceo. Isto é, aquecer o mosto através de uma série de aumentos de temperatura e, posteriormente, deixar o mosto descansar a essa temperatura durante um período específico de tempo antes de voltar a subir para a temperatura novamente (Hughes & Baxter, 2001). É nesta etapa que o malte e os outros amidos de cereais são transformados em açúcares para as leveduras, durante a fermentação, transformarem em álcool. Ao mesmo tempo, as proteínas são decompostas em aminoácidos pela ação das enzimas, que posteriormente servirão de nutrientes para a levedura, produzindo coincidentemente compostos de sabor característicos (Preedy, 2020).

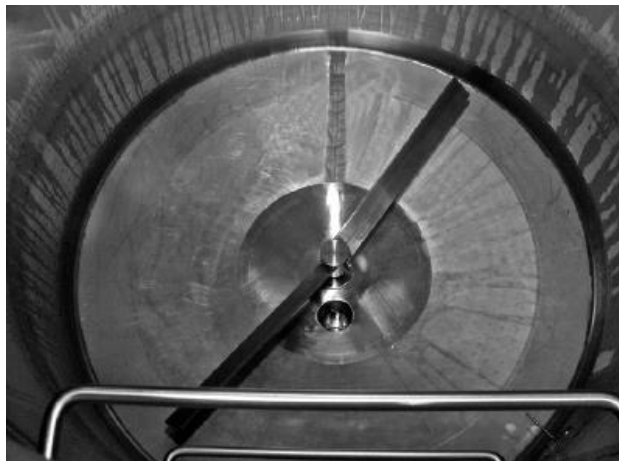


Figura 4. Interior de uma cuba-filtro (Preedy, 2020).

Após a conversão do amido originário do *grist* em açúcar e amidos solúveis, chamados dextrinas, o mosto é separado da dreche. Para o clássico mosto de infusão, os processos de brassagem e separação do mosto têm lugar no mesmo recipiente, a caldeira de empastagem. Com outros sistemas de empastagem, o mosto é transferido para um segundo recipiente, uma cuba-filtro. No método clássico, em primeiro lugar, o mosto é transferido para uma caldeira de empastagem, que utiliza os envelopes separados anteriormente dos grãos como uma “cama” de filtração. O mosto passa pela “cama” de grãos até ficar límpido e, posteriormente, é retirado (Barth, 2013). Em segundo lugar, é pulverizada água quente para lavar todo o açúcar do leito de grãos, um processo chamado *sparging*. Quando é usada a caldeira de empastagem, o mosto é conduzido sob pressão por umas “almofadas” de polímero poroso, às quais o produto sólido não consegue atravessar. O objetivo deste procedimento é clarear o mosto e extrair o máximo de quantidade de açúcares (extrato) dos materiais sólidos. O produto não desejado por vezes é utilizado como ração de gado.



Figura 5. Cuba-filtro da empresa Victory Brewing (Barth,2013).

O mosto diluído e filtrado é depois fervido numa caldeira de ebulição cerca de 60-90 minutos. Esta etapa é o passo que consome mais energia do processo inteiro de produção de cerveja (Farber & Barth, 2019).

A ebulição do mosto tem vários objetivos como a evaporação de substâncias de sabor indesejado como o DMS, a formação de substâncias de cor e sabor, a precipitação de proteínas coaguladas (floculação) e lípidos que afetam a claridade e estabilidade da cerveja, a estabilização do mosto e inativação de enzimas e a eliminação de microrganismos indesejáveis capazes de interferir na operação da fermentação.

É também nesta fase que é adicionado o lúpulo (Preedy, 2020). Os lúpulos amargos (mais ricos em resinas) são adicionados durante o processo com o objetivo de conferirem amargor, auxiliarem a esterilizar, conservar e clarificar o mosto e favorecerem a formação de espumas na cerveja. Por ação do calor os seus componentes são solubilizados, em particular os α -ácidos que sofrem isomerização formando iso- α -ácidos que, na cerveja, são os principais compostos responsáveis pelo amargor característico. A reação das proteínas presentes no mosto com os polifenóis do lúpulo (e do malte) leva à formação de grandes flocos que serão removidos no passo seguinte de clarificação (Stewart et al., 2020). A coagulação de proteínas de elevado peso molecular é necessária para que, no final, a cerveja se apresente com uma aparência brilhante e sabor adequado. No entanto, não deve ser excessiva já que algumas proteínas são importantes para a formação e retenção da espuma da cerveja e, no caso das que apresentam um peso molecular mais baixo, são alimento para as leveduras na operação de fermentação. Os lúpulos aromáticos são adicionados minutos antes da caldeira ser desligada para evitar a volatilização completa dos óleos constituintes, responsáveis pelos aromas pretendidos na cerveja. (Preedy, 2020).

Durante a ebulição, é gerado um material sólido chamado de *trub* (resíduos de lúpulo e de malte e as proteínas precipitadas) e este material tem de ser removido, pois pode afetar o metabolismo da levedura e conferir características indesejadas à cerveja. Esta clarificação do mosto é realizada num tanque *whirlpool* que reúne todos os resíduos sólidos pela ação da força centrípeta (Farber & Barth, 2019). De seguida, o mosto lupulado é arrefecido a temperaturas de 5-10 °C para fermentações baixas (*Lagers*) e 15-25 °C para fermentações altas (*Ales*), de modo, a minimizar o risco de infeção. Atualmente, o arrefecimento é realizado por transferência de calor com a água gelada que circula num refrigerador de chapa de aço inoxidável (permutador de calor). De seguida, o mosto arrefecido é transferido para tanques de propagação onde é oxigenado em condições estéreis para que seja favorecido o crescimento e desenvolvimento da levedura. O controlo correto da oxigenação do mosto frio é fundamental para se evitar problemas ao nível do aroma e sabor do produto final. A oxigenação pode ser efetuada com oxigénio ou com ar, consoante a geração da

levedura que se vai utilizar no processo. Nesta etapa é também efetuada a correção do extrato primitivo do mosto caso o seu valor não se encontre dentro dos limites previamente estipulados (Preedy, 2020).

Ao mosto refrigerado e saturado em oxigénio é adicionado uma cultura de levedura previamente selecionada, esta operação é conhecida como sementeira. A cultura selecionada e a quantidade dependem do estilo de cerveja que se pretende produzir (Stewart et al., 2020). A seleção da levedura tem de ter em conta certos parâmetros, como a atenuação que se refere à capacidade da levedura em fermentar os açúcares do mosto, a floculência que como o próprio nome indica diz respeito à capacidade de formar aglomerados e sedimentar, a velocidade de multiplicação da levedura e, por último, a produção de compostos aromáticos. A levedura escolhida é inicialmente propagada a nível laboratorial a partir de uma pequena amostra, e depois semeada nos tanques de propagação contendo o mosto (Preedy, 2020). Após a sementeira, o mosto contido nos tanques de propagação é enviado para cubas cilindro-cónicas onde decorre a fermentação. Passado cerca de uma hora, o mosto em repouso entra em convulsão, dando-se início à operação de fermentação. Na fermentação, as leveduras alimentam-se dos açúcares do mosto, transformando-os em álcool, dióxido de carbono e compostos voláteis, sendo que durante este processo é libertada energia térmica.



Equação 1. Equação representativa do processo de fermentação da levedura.

Os aminoácidos são utilizados para o crescimento celular, sendo que, no final da fermentação a levedura aumenta tipicamente 10 vezes a sua massa original (Hughes & Baxter, 2001). Além disso, a levedura também produz alguns compostos voláteis, cujo produto pode influenciar o perfil organolético da cerveja. A quantidade de produção destes conteúdos secundários depende de uma série de variáveis como: a temperatura de fermentação, as espécies e estirpes de levedura e a presença de bactérias (Farber & Barth, 2019).

Quando a levedura terminar de fermentar todos os açúcares disponíveis, o metabolismo abrandar, e com ele, a formação de dióxido de carbono e etanol. Posteriormente, as células da levedura começam a flocular juntas formando agregados, que podem ficar acumulados no fundo do recipiente ou permanecer à superfície do líquido e flutuar (Hughes & Baxter, 2001). Isto acontece, pois existem dois grandes tipos de fermentação: *A/e* e *Lager*. Na fermentação do tipo *A/e* é usada tradicionalmente uma

estirpe de *Saccharomyces cerevisiae*, uma levedura de fermentação alta que fermenta a temperaturas de 16 °C a 24 °C. A fermentação é rápida e exotérmica, o que significa que há uma necessidade de arrefecimento do mosto para que a temperatura se mantenha constante ao longo do processo de fermentação. Já na fermentação *Lager*, as estirpes fermentam a temperaturas mais baixas, normalmente de 7 °C a 15 °C e são utilizadas espécies de levedura *Saccharomyces pastorianus*. Quando a fermentação acaba, o recipiente é arrefecido a 0 °C e é necessário haver uma boa separação de levedura por floculação para obter uma cerveja límpida e facilitar as próximas fases de produção.

No final da fermentação existem açúcares não fermentáveis (extrato residual) no mosto que não devem comparecer na cerveja final, pois aumentam o risco de infeção. Outro processo importante é o valor do pH que deve diminuir de 5,6 para 4,5 durante a fermentação para que o meio ácido iniba as infeções no produto final (Stewart et al., 2020).

A cerveja proveniente do fermentador é chamada de “cerveja verde” que deve ser mantida durante algum tempo em contacto com a levedura para obter um sabor maduro e para a levedura assentar clarificando a cerveja. Para as cervejas do tipo *Alé*, é uma questão de dias. No entanto, para as cervejas do tipo *Lager*, a maturação pode demorar algumas semanas (Hughes & Baxter, 2001). A maturação também é importante para que as substâncias voláteis como os aldeídos e os compostos de enxofre desapareçam, mas especialmente para que ocorra a degradação do diacetilo. Posteriormente, a cerveja é armazenada a temperaturas baixas para uma maior clarificação e estabilização do produto. A levedura residual que assentou deve ser removida, pois as células mortas libertam substâncias durante a decomposição que influenciam o sabor e estabilidade da cerveja (Preedy, 2020).

A maturação corresponde à operação pela qual a “cerveja verde” é mantida em repouso a temperaturas controladas durante um período que pode abranger semanas, meses ou anos, dependendo do estilo de cerveja, da cultura de levedura, entre outras variáveis. Pretende-se com a maturação que haja uma remoção de compostos voláteis resultantes do metabolismo da levedura que podem comprometer o aroma e sabor desejado da cerveja (Farber & Barth, 2019).

A manutenção da cerveja a temperaturas entre 0 e -2 °C permite que esta estabilize coloidalmente, ou seja, adquira e preserve as características finais pretendidas, nomeadamente a aparência, o aroma e o sabor. Pretende-se na etapa de estabilização a frio, a eliminação das substâncias (coloides) que provocam o

aparecimento de turvações na cerveja. É o caso das proteínas ricas em prolina e dos polifenóis provenientes do malte que, àquelas temperaturas, aglomeram-se e precipitam, depositando-se no fundo do tanque de fermentação (Buiatti, 2008).

A cerveja maturada e estabilizada é submetida a uma operação de clarificação por filtração, de modo que sejam eliminados os elementos em suspensão que provocam turvação na bebida, nomeadamente células de levedura e os complexos de tanino-proteicos precipitados durante a etapa de estabilização coloidal. A filtração envolve a passagem da cerveja turva por uma cama de pó de uma pedra altamente porosa chamada de terra de diatomáceas, mais conhecida como *kieselguhr* (Farber & Barth, 2019). Algumas cervejeiras removem as partículas através da centrifugação da cerveja, o que faz com que as partículas mais pesadas se fixem rapidamente no fundo do recipiente (Barth, 2013). A cerveja clarificada segue para tanques específicos (Tanques de Cerveja Filtrada, ou TCF), onde permanece até à realização das operações de enchimento e pasteurização. Podem ocorrer duas situações: a cerveja dos TCF é conduzida para a linha de enchimento de garrafas ou latas seguindo-se a pasteurização “túnel”, ou a cerveja é primeiro submetida a uma pasteurização flash, seguindo-se o enchimento em barris (Lewis & Young, 2001).

1.6. Equipamento SmartChem 450

O SmartChem 450 (Figura 6) é um analisador de bancada, totalmente automático, utilizado para ensaios analíticos. Este equipamento consegue realizar 287 testes por hora o que o torna um equipamento muito prático pois poupa tempo aos analistas e consegue realizar vários métodos em paralelo.



Figura 6. Equipamento SmartChem 450.



Figura 7. Interior Equipamento SmartChem.

Além disso, o SmartChem é um instrumento de sistemas aberto que permite a configuração com reagentes escolhidos pelo utilizador e é composto pelas seguintes partes principais: braço de amostragem, diluidor, placa de reações, placa de amostragem, placa de reagentes, fotómetro e estação de lavagem. O braço de amostragem é um braço mecânico que se movimenta verticalmente e horizontalmente e realiza todas as operações de amostragem. Este é capaz de alcançar vários pontos do equipamento e apresenta uma sonda ligada à cabeça do braço. O diluidor, que está conectado ao braço, realiza todas as operações de recolha e distribuição de amostra. Ocupando a maior área do equipamento existem três pratos distribuídos pelo SmartChem (Figura 8), no qual o prato de reações (2) contém 80 cuvetes e, como sugere o nome, é onde ocorrem as reações entre as amostras e os reagentes. O segundo prato, que se localiza no centro do aparelho é o prato de amostragem (3) onde se depositam as amostras a analisar. Este prato apresenta quatro prateleiras em que cada uma pode levar até 18 tubos com o volume de 5 mL. Por último, o prato de reagentes (1) que também é composto por quatro prateleiras, que contêm 8 posições para frascos de 50 mL. Em cada lugar de um frasco de 50 mL é possível substituir por dois frascos de 25 mL cada.

Os resultados são obtidos usando um fotômetro que permite uma leitura direta da densidade ótica da respetiva cuvete onde ocorreu a reação. O fotômetro trabalha com uma lâmpada de halogéneo e nove filtros que operam a comprimentos de onda distintos (Alliance, 2020).

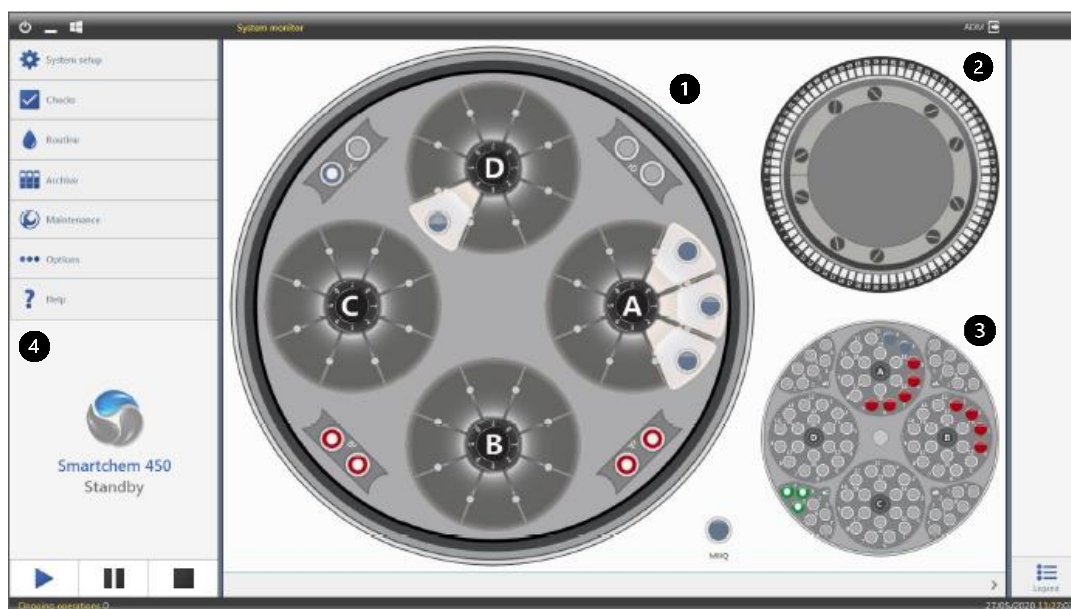


Figura 8. Representação esquemática do equipamento SmartChem (Alliance, 2020).

1.7. Polifenóis

Os polifenóis são um grupo de substâncias fenólicas de baixo peso molecular biologicamente ativas que normalmente estão presentes nas plantas ou são produzidos como metabolitos secundários (Dvořáková et al., 2007). Estes compostos orgânicos são formados por um ou mais grupos hidroxilo ligados a pelo menos dois anéis fenil (Di Domenico et al., 2020). No entanto, esta descrição compreende uma variedade de compostos heterogêneos com referência à sua complexidade. Sendo assim, os polifenóis podem ser quimicamente divididos em três classes principais: ácidos fenólicos, flavonoides e não-flavonoides (Habschied et al., 2021). Posteriormente estas classes são divididas em subclasses dependendo do número de unidades de fenol dentro da sua estrutura molecular, grupos substitutos, e/ou tipo de ligação entre unidades de fenol (Singla et al., 2019). É apresentado um esquema na Tabela 3 que classifica de forma mais simples os polifenóis (Beconcini et al., 2020).

Tabela 3. Classificação de polifenóis (Beconcini et al., 2020).

Classe	Grupo		Exemplos
Ácidos fenólicos	Ácidos hidroxicinâmicos		Ácido cumérico Ácido ferúlico
	Ácidos hidroxibenzoicos		Ácido gálico
Flavonoides	Antoxantinas	Flavonóis	Quercetina
		Isoflavonas	Daidzeína
		Flavonas	Apigeninas
		Flavanonas	Naringenina
		Flavanos	Catequina
	Antocianinas		Cianidina
Não flavonoides	Estilbenos		Resveratrol
	Lignanas		Secoisolariciresinol

A cerveja é rica em diferentes grupos de compostos polifenólicos a partir dos quais os taninos, ácidos fenólicos, flavonas, e flavanos são os mais predominantes. Todos estes compostos têm um papel importante no sabor e na formação do aroma da cerveja. Quando presentes em concentrações suficientemente altas, os polifenóis proporcionam um sabor amargo e adstringente à cerveja (Habschied et al., 2021; Siebert & Lynn, 2006).

A cerveja é uma bebida que possui capacidade antioxidante moderada, devido à presença de compostos fenólicos, associada a um relativo teor alcoólico baixo. Desta forma, ela promove o aumento da capacidade antioxidante do plasma sem os efeitos negativos provocados pelo consumo de altas doses de etanol (Mikyska et al., 2002). Em relação ao aspeto nutritivo da cerveja, existe uma quantidade significativa de vitaminas do complexo B, além deste produto ser fonte de ácido fólico e selênio (Aron & Shellhammer, 2010).

Embora os polifenóis afetem todos estes fatores, eles são os principais responsáveis pela instabilidade coloidal da cerveja e podem provocar turbidez a frio como também turbidez permanente. Esta instabilidade é influenciada pela turbidez e esta, por sua vez, é causada devido à presença de oxigénio na cerveja que provoca a polimerização dos polifenóis, principalmente os flavonóis, com as proteínas originando compostos de peso molecular alto insolúveis a certas temperaturas, o que origina turbidez no produto (Irwin et al., 1991; Siqueira et al., 2008). Primeiramente, estes

compostos só se tornam insolúveis a temperaturas inferiores a 0°C e acabam se redissolvendo quando a cerveja volta a uma temperatura superior, denominada então de turbidez a frio. Caso esta turbidez permaneça por um período longo, ela acaba-se tornando uma turbidez permanente. Existem vários mecanismos para a eliminação destes componentes, sendo o mais utilizado os coadjuvantes clarificantes que auxiliam na remoção destes compostos (Dvořáková et al., 2007).

Os polifenóis advêm das proporções utilizadas de malte e lúpulo na produção da cerveja, já que, cerca de 80 % é originário do malte e de outros cereais adicionados ao mosto, e os restantes 20 % têm origem no lúpulo (Habschied et al., 2020).

Assim, os componentes fenólicos da cerveja representam um grande interesse para os cervejeiros uma vez que afetam diretamente a qualidade da cerveja (Di Domenico et al., 2020). Para além do seu efeito positivo na prevenção da oxidação, podem influenciar negativamente a estabilidade coloidal e a espuma encurtando o prazo de validade da cerveja (Mikyska et al., 2002). Por este motivo alguns relatórios consideram os polifenóis como um dos indicadores de qualidade para o processamento e comercialização de cerveja (Habschied et al., 2020). A cerveja é um produto instável, que passa por diversas transformações químicas, físicas e sensoriais durante sua vida de prateleira. A perda de qualidade pelo surgimento de sabores e aromas indesejáveis e alterações nas propriedades físicas da cerveja é um problema que a indústria cervejeira procura solucionar (Siqueira et al., 2008).

Sendo assim, é essencial avaliar o controlo de qualidade dos polifenóis, recorrendo a métodos analíticos rápidos e eficazes, já que estes podem afetar o sabor e a estabilidade da cerveja. (Dvořáková et al., 2007).

1.8. Água na Cerveja

A água é, sem dúvida, o ingrediente principal da cerveja. Na realidade, esta é constituída por uma solução diluída de vários sais, na qual também podem estar presentes pequenas quantidades de gases e compostos orgânicos. Sendo assim, a composição de água utilizada na produção de cerveja (“licor”, como os cervejeiros costumam chamar) tem uma influência enorme na qualidade do produto final (Stewart et al., 2020). Para além do fabrico da cerveja e dos licores de diluição, a água é também utilizada para uma série de outros fins, tais como, as limpezas das instalações através de sistemas manuais ou de limpeza no local (CIP's), sistemas de arrefecimento e aquecimento, água para ocupar as linhas antes e depois da passagem da cerveja, para carregar auxiliares de filtração (como o *kieselguhr*), para lavar levedura, para lavagem

e transporte de resíduos bem como para a lavagem de contentores de cerveja como cisternas, barris e garrafas retornáveis (Briggs et al., 2004). Cada utilização exige uma qualidade de água ligeiramente diferente. No total, consoante a sua eficiência, os fabricantes de cerveja utilizam entre quatro e doze volumes de água por cada volume de cerveja produzido (Lewis & Young, 2001). Este rácio está dependente de inúmeros fatores e das limitações de cada fábrica, todavia, habitualmente, varia de acordo com os diferentes tipos de operações de embalagens envolvidas, sendo o engarrafamento retornável o processo que geralmente consome mais quantidade de água.

Além disso, o processo de maltagem, mencionado anteriormente, utiliza cerca de 30 a 40 hectolitros de água para produzir uma tonelada de malte (Barth, 2013). Como referido anteriormente, sendo que a cerveja é constituída por mais de 90% de água, é de extrema importância a qualidade do abastecimento de água (bem como da quantidade) para a qualidade final da cerveja. O teor de sólidos dissolvidos na água utilizada no fabrico pode ter influência significativa em muitas propriedades da cerveja, incluindo o sabor.

Por esta razão, é importante realizar frequentemente o tratamento da água para a produção de cerveja, isto é, compreender como a qualidade da água pode influenciar a qualidade da cerveja. E para tal, é necessário analisar os processos adequados que estão disponíveis, as tecnologias envolvidas e as suas aplicações para atingir os padrões de qualidade desejados, não só para a água como matéria-prima, mas também para os outros usos do processo (Stewart et al., 2020).

1.8.1. Fontes de água

A água potável é derivada de várias fontes de água doce, sendo que a sua qualidade e caráter estão dependentes da geologia da área de captação. As fontes de água disponíveis têm origem no ciclo da água. Isto é, a água evapora-se das superfícies como a terra, as plantas, os rios e o mar e, com o tempo, forma nuvens que posteriormente irão precipitar a água sob a forma de chuva, neve ou granizo, voltando de novo ao primeiro ponto (Stewart et al., 2020).

Do que cai sobre a terra, uma parte evapora-se, outra escorre como água de superfície e outra penetra no solo. É necessário considerar as fontes poluentes provenientes da atividade humana já que estas influenciam diretamente a qualidade da água final. A água que flui através do calcário apresentará um teor elevado de sólidos dissolvidos, alcalinidade e dureza total, enquanto a água proveniente de estruturas de rochas sedimentares, como o granito, terá um baixo teor de sólidos dissolvidos tal como uma alcalinidade e dureza total baixas. Já a água que se infiltra nas camadas superiores

do solo acumula e dissolve sais inorgânicos mais matéria orgânica e microrganismos presentes no solo que ocorrem naturalmente.

As duas principais fontes de água são as águas superficiais e as águas subterrâneas, que podem diferir muito em termos de qualidade devido às suas diferentes trajetórias no ambiente (Briggs et al., 2004).

1.8.1.1. Águas superficiais

É designada como água de superfície as águas captadas dos rios, lagos ou até barragens. A água proveniente desta recolha pode apresentar várias fontes de contaminações. Sendo assim, estas contaminações provenientes de diversas origens têm impacto direto na qualidade da água. Começando na atmosfera, a água dissolve gases (tanto naturais como derivados da atividade industrial) além de muitos outros tipos de partículas transportadas pelo ar. Uma vez que chega à superfície, a água é exposta a vários poluentes, tais como, descargas de efluentes, escoamentos agrícolas e urbanos e compostos orgânicos artificiais incluindo estes pesticidas, herbicidas e produtos de biodegradação (que, se derivados de esgotos, podem estar associados a bactérias fecais e a outros agentes patogénicos e vírus) provenientes de zonas urbanas e agrícolas que, normalmente, desaguam nos rios (Barth, 2013; Briggs et al., 2004; Stewart et al., 2020).

1.8.1.2. Águas subterrâneas

A água obtida a partir dos furos ou poços é designada como água subterrânea e, normalmente, apresenta uma qualidade superior à água de superfície, pois conforme a água penetra no solo é progressivamente filtrada à medida que se afunda e, por isso, contém menos contaminantes e microrganismos derivados das camadas superiores. Por outro lado, os sais podem ser dissolvidos a partir dos estratos permeáveis através dos quais passa e, sendo assim, requer que os furos sejam corretamente construídos e com profundidade suficiente para evitar que poluição da superfície permaneçam no final. Os furos podem estender-se por 200 metros ou mais e estar equipados com uma bomba submersa para conduzir a água até à superfície.

Normalmente, as fábricas de cerveja obtêm a sua água dos seus próprios poços, nascentes ou furos (as águas superficiais são evitadas sempre que possível) ou podem obtê-la junto de empresas de abastecimento de água (Barth, 2013; Briggs et al., 2004; Lewis & Young, 2001; Stewart et al., 2020).

1.8.2. Categorias de águas no processo cervejeiro

1.8.2.1. Água para fabrico de cerveja

A água para fabrico de cerveja contribui diretamente como ingrediente na cerveja, isto é, é o licor utilizado na produção do mosto e para a normalização do teor alcoólico pretendido. Como é de esperar a água de fermentação requer um tratamento/ajustamento para se ajustar à composição requerida para os vários tipos de cerveja a serem fabricados.

A maior parte da água nesta categoria advém dos licores de brassagem e de aspersão, bem como o ajuste do álcool (diluição ou licor de corte) em determinadas cervejas, o que contribui significativamente para o volume da cerveja (Stewart et al., 2020).

Quanto à água de diluição, esta deve ser desoxigenada e apresentar um teor baixo de minerais. Além disso, se for adicionada após o filtro, a água deve ser estéril (Briggs et al., 2004). Existem outras fontes que potencialmente contribuem para o efeito significativo no sabor, embora possam não representar grandes quantidades, há que ter em atenção a composição destas mesmas. Em todos os casos, é sempre pertinente que o fabricante tenha em consideração a potabilidade destas águas tanto como a sua composição mineral (Lewis & Young, 2001).

1.8.2.2. Água do processo

A água do processo inclui a água utilizada para a lavagem e esterilização de recipientes e tubagens, ou seja, todas as superfícies de contacto com o processo de fabrico da cerveja. Estas águas devem apresentar certas qualidades, tais como, serem potáveis e isentas de sabores estranhos. Além disso, a água de esterilização não pode apresentar microrganismos, pois poderá resultar em futuras contaminações. Normalmente, para estes processos, estas águas são utilizadas para efetuar soluções de trabalho (tal como, detergentes e esterilizantes) e necessitam de ser águas macias, isto é, apresentar uma dureza baixa.

1.8.2.3. Água de serviço

A água de serviço pode ser considerada como água do processo, porém requer um tratamento adicional específico para a distribuição de aplicações à volta da fábrica.

Esta categoria inclui a água para alimentação de caldeiras (ou seja, para a produção de vapor), que não deve produzir incrustações (acumulo de minerais nas paredes das tubulações, dentro das tubulações e também no casco da caldeira) e, por isso, é aconselhável ser uma água macia ou, idealmente, totalmente desmineralizada.

No entanto, as principais preocupações a ter com esta água são a necessidade de os parâmetros estarem de acordo com os fabricantes de caldeiras e ter a devida atenção à qualidade do vapor que também irá afetar o funcionamento da fábrica.

Por outro lado, a água utilizada nos pasteurizadores e na refrigeração de equipamentos também se enquadra nesta categoria. A água utilizada nos pasteurizadores de túnel também deve conter o mínimo de minerais possíveis e estar desinfetada de modo a reduzir o crescimento de algas e outros microrganismos. Além disso, a análise do pH da água representa uma parte vital neste processo já que é necessário para garantir um tratamento anticorrosão. Da mesma maneira, estes aspetos aplicam-se à água utilizada para refrigeração e para os compressores de ar, em que os tratamentos químicos e microbiológicos adequados são de extrema importância. Por fim, é imperativo que a água utilizada em torres de arrefecimento localizadas no exterior para sistemas de ar condicionado e outros propósitos apresentem procedimentos de esterilização rigorosos e uma monitorização microbiológica regular para o controlo da *Legionella sp.*

1.8.2.4. Água para fins gerais

Esta categoria abrange a água para lavagem geral, higiene do local e utilização em escritórios, sendo que, geralmente não necessita de tratamento adicional no local. Por outro lado, é necessário garantir que as normas convencionais de potabilidade são cumpridas já que esta água serve para uso “doméstico” (Barth, 2013; Stewart et al., 2020) (Stewart et al., 2020).

1.8.3. Iões presentes na água

Os iões presentes na água (Tabela 4) podem ter efeito direto no sabor da cerveja. Eles podem influenciar as reações que ocorrem durante as várias fases de fabrico da cerveja, ou podem interagir com outros componentes do sabor (Barth, 2013; Farber & Barth, 2019).

Tabela 4. Efeitos dos iões na cerveja (Barth, 2013).

Ião	Fórmula	Efeito
Bicarbonato	HCO_3^-	Aumenta o pH
Cálcio	Ca^{2+}	Diminui o pH
Cloreto	Cl^-	Doçura, plenitude, equilíbrio sulfato
Sódio	Na^+	Doce, azedo a altos níveis
Sulfato	SO_4^{2-}	Secura, adstringência, realça amargor
Magnésio	Mg^{2+}	Necessário para levedura
Hidroxónio	H_3O^+	Diminui pH, realça amargor
Ferro (II)	Fe^{2+}	Metálico, adstringente

Sendo que neste projeto só foi analisada a alcalinidade e a dureza na água, os próximos pontos serão focados nesses iões e na sua importância geral para a indústria cervejeira. A quantidade e a composição dos sais dissolvidos na água determinam a dureza e a alcalinidade, que são de interesse central para os fabricantes de cerveja porque influenciam a eficiência com que os processos de fabrico de cerveja funcionam e a forma como a água extrai as substâncias desejáveis e/ou indesejáveis (Lewis & Young, 2001).

1.8.4. Dureza

A dureza da água é uma propriedade relacionada com a concentração de iões de determinados minerais dissolvidos na água (Wolfgang, 2014). A água é classificada como dura ou mole. A água dura contém um elevado teor de iões com carga +2 ou +3 e apresenta uma elevada concentração de iões cálcio e/ou magnésio, por outro lado, a água macia contém pouco ou nenhum magnésio e cálcio (ou seja, o oposto da água dura), no entanto contém normalmente iões sódio e potássio (Charana, 2008).

A dureza total pode ser dividida em duas categorias: dureza temporária (devida a bicarbonatos de cálcio, magnésio e sódio) e dureza permanente (composta por sulfatos de cálcio e magnésio, cloretos de cálcio e magnésio e nitratos de cálcio e magnésio) (Barth, 2013). A dureza total representa o total de todos os sais de cálcio e magnésio presentes e é a soma de dureza carbonatada e não carbonatada.

No fabrico de cerveja, os iões relevantes são os iões de cálcio (Ca^{2+}) e iões de magnésio (Mg^{2+}) (Stewart et al., 2020). O carbonato de cálcio (CaCO_3) é insolúvel em água, por isso, se os iões de cálcio e de carbonato estiverem presentes em

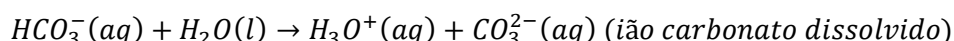
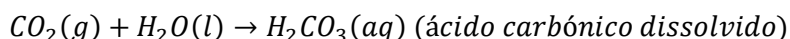
concentrações consideráveis, estes juntam-se e formam um sólido que irá precipitar na solução. O carbonato de magnésio (MgCO_3) é muito mais solúvel, pelo que tem menos tendência para precipitar (Briggs et al., 2004).

A água dura pode ser desejável para alguns estilos de cerveja, como as *Ales* britânicas contudo, a água macia é preferida para outros tipos de cerveja, como a *Pilsner Lager* (Wunderlich & Back, 2008). A dureza pode ser um incómodo no equipamento que aquece ou ferve a água. O aquecimento pode provocar a precipitação de carbonato de cálcio formando depósitos nas superfícies quentes, mais conhecidos como incrustações nas tubagens. As incrustações restringem o fluxo de calor no equipamento de aquecimento e arrefecimento e, eventualmente, provocam o bloqueio das tubagens (Briggs et al., 2004).

A forma clássica de medir a dureza é tratar uma amostra de água com um reagente quelante chamado ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA), que reage com os iões dissolvidos na água, neste caso os iões magnésio e cálcio (Charana, 2008). O número de moles de EDTA necessários para reagir com todos os iões é igual ao número de moles de iões. A concentração molar dos iões, que é o número de moles de iões dividido pelo volume de água em litros, é uma medida da dureza da água (Barth, 2013; Stewart et al., 2020).

1.8.5. Alcalinidade

Além dos iões H_3O^+ e OH^- , há muitos iões presentes na água. Destes iões, o mais comum é o ião carbonato CO_3^{2-} e o seu familiar ião bicarbonato HCO_3^- . Os iões da família dos carbonatos podem ser considerados como tendo origem no dióxido de carbono (CO_2).



Equação 2. Equações dos iões da família carbonato.

A fração destes compostos presentes como CO_3^{2-} , HCO_3^- ou H_2CO_3 depende do pH da água em questão. Quando o pH aumenta (mais básico) a fração CO_3^{2-} aumenta e as frações HCO_3^- e H_2CO_3 diminuem (Barth, 2013). Isto é baseado no Princípio de Le Chatelier, ou seja, quanto mais alto o pH menos quantidade de H_3O^+ existe em solução

e, por isso, a reação move-se no sentido direto para produzir mais H_3O^+ , o que resulta em mais quantidade de CO_3^{2-} em solução. O aumento de uma unidade no pH da água muda a razão entre as concentrações molares de carbonato e bicarbonato por um fator de 10 (Briggs et al., 2004).

Em todas as fases da produção de cerveja, a concentração de iões bicarbonatos é muito superior à concentração de iões carbonatos devido ao pH. A alcalinidade deve ser controlada ao longo do processo cervejeiro, pois terá impacto nas propriedades da cerveja final. Por exemplo, a cerveja *Pale Lager* deve parte do seu carácter à água com um baixo teor de bicarbonato. Concentrações mais elevadas de bicarbonato no licor de cerveja são consideradas adequadas para cervejas mais escuras ou com sabor mais intenso (Barth, 2013; Stewart et al., 2020).

A quantidade de ácido que pode ser neutralizada pelo carbonato, bicarbonato e outros iões presentes na água é chamada de alcalinidade da água. Uma água que apresenta uma alcalinidade alta leva a um pH elevado na brassagem e na fermentação, o que pode afetar a qualidade da cerveja (Briggs et al., 2004).

Os iões bicarbonato (juntamente com os iões carbonato e hidroxilo, se presentes na amostra) representam a alcalinidade total na água. Assim, a alcalinidade total pode ser medida titulando a água com um ácido diluído de concentração conhecida até ao ponto final equivalente do indicador alaranjado de metilo (cerca de $\text{pH} = 4,3$, a alcalinidade x). Se uma água mudar para a cor rosa com a adição do indicador fenolftaleína, a amostra contém alcalinidade y causada por carbonatos e iões OH^- , e é pouco provável que seja uma boa água de fabrico de cerveja (embora possa ser uma boa água para usar noutras aplicações, como limpeza de equipamentos). A alcalinidade y é medida por titulação com ácido (normalmente ácido clorídrico) até ao ponto final do indicador fenolftaleína (que muda da cor rosa para incolor, a cerca de $\text{pH} 8,4$). Embora as águas raramente contenham alcalinidade y , $x - 2y = \text{alcalinidade devida ao bicarbonato}$. É comum achar que a alcalinidade é inteiramente devida à presença de CaCO_3 na água, quando a maior parte é devida ao ião bicarbonato (Barth, 2013; Briggs et al., 2004; Stewart et al., 2020).

1.8.6. Tratamento de águas

Nas secções anteriores, foi estabelecido que a qualidade da água pode influenciar a qualidade da cerveja. E, sendo assim, há uma necessidade de processos de tratamento da água, de modo a obter controlo sobre todos os aspetos da composição

e produção da cerveja, para que todos os requisitos sejam cumpridos. De modo a atingir o objetivo final de controlo de todos os aspetos qualitativos da utilização da água, pode ser necessário conceber tratamentos que envolvam vários elementos-chave, tais como a remoção de sólidos em suspensão, o ajustamento dos teores minerais, a remoção de compostos orgânicos, esterilização e remoção de gases (Barth, 2013).

A conceção global e o conteúdo do tratamento adequado dependerão de muitos fatores, incluindo a localização da fábrica de cerveja e os tipos de cerveja a produzir. No entanto, fundamentalmente, a qualidade e a consistência da água de entrada podem muito bem ditar os tratamentos necessários (Stewart et al., 2020). De seguida, serão analisados detalhadamente alguns tratamentos mais importantes para o projeto.

1.8.6.1. Osmose inversa

A osmose inversa é um meio moderno e eficaz de tratamento de água em que esta é pressionada sob alta pressão (cerca de 20-50 bar) contra uma membrana fina. Estas membranas com poros atuam como barreira a todos os sais dissolvidos, iões, moléculas grandes ou organismos microscópicos, no entanto permitem a passagem apenas de moléculas de água, que são muito pequenas e conseguem passar através dos poros (Stewart et al., 2020). A água fluirá espontaneamente do lado limpo para o lado sujo, o que não é o objetivo. A este fluxo espontâneo chama-se osmose. Para purificar a água, é necessário que a água limpa flua do lado sujo para o lado limpo, produzindo mais água limpa. A este fluxo não espontâneo chama-se osmose inversa. Para que a água sofra osmose inversa, é necessário a ação por pressão. Quanto maior for a concentração de materiais dissolvidos no lado sujo, maior será a pressão necessária para conduzir a água limpa através da membrana (Barth, 2013).

1.8.6.2. Filtração com carvão ativado

O tratamento com carvão ativado granular (CAG) é o sistema preferido para a remoção do cloro e a maioria dos contaminantes orgânicos, incluindo os compostos halogenados (Wolfgang, 2014). Para isso, é necessário que o carvão ou materiais derivados de partes de plantas ou animais, como cascas de coco ou caroços de azeitona, sejam aquecidos sem ar para dar origem a uma forma de carbono chamada coque, se for utilizado carvão ou carvão vegetal, se forem utilizadas partes de plantas ou animais. Estes são então aquecidos com uma substância que reage com o carbono para criar vários orifícios pequenos chamados poros, um processo chamado ativação. O vapor, o dióxido de carbono ou o oxigénio podem ser utilizados para ativação (Briggs

et al., 2004). A instalação é constituída por um recipiente sob pressão, que aloja o carvão ativado, apoiado num leito de cascalho graduado, e a água flui através do leito de carvão ativado. O carvão ativado é constituído por partículas porosas (1 a 3 mm) cujas paredes agarram moléculas não carregadas por forças de dispersão ou por reação química com o carbono. O cloro (Cl_2), a cloramina (NH_2Cl) e os materiais à base de carbono podem ser removidos por esta técnica. O carvão ativado é frequentemente utilizado para limpar a água de substâncias que podem dar um mau sabor à cerveja (Barth, 2013; Stewart et al., 2020).

1.8.6.3. Cloração

A utilização do cloro continua a ser, de longe, o sistema mais utilizado para a desinfecção da água potável. O tratamento com cloro é aceitável como meio de desinfecção da água durante a distribuição para a cervejeira e armazenamento antes de qualquer tratamento de água no local (Stewart et al., 2020). Correndo o risco de alteração do sabor e potenciais riscos para a saúde, a filtração por mecanismo ativado deve estar disponível para a descloração antes da utilização da água. O cloro é um esterilizante eficaz graças à sua grande capacidade oxidante. Ele oxida rapidamente os constituintes proteicos das bactérias (incluindo esporos), leveduras e vírus, atuando através do comprometimento da função das membranas, impedindo a absorção de nutrientes e perturbando a síntese de proteínas (Barth, 2013; Briggs et al., 2004; Wolfgang, 2014).

1.8.6.4. Remoção do oxigénio

Há uma grande quantidade de ar dissolvido na água. O oxigénio no ar prejudica a qualidade e a estabilidade organolética da cerveja. Sendo que ao longo do fabrico da cerveja, existem diversos pontos onde a água contacta com a cerveja. Se esta água ainda contiver oxigénio dissolvido, irá prejudicar a qualidade da cerveja (Stewart et al., 2020).

A solubilidade do ar na água diminui com o aumento da temperatura. Assim, águas muito quentes, por exemplo águas de lavagens, dificilmente contêm oxigénio, por outro lado, água a temperaturas baixas contêm muito oxigénio e podem inviabilizar a cerveja (Wolfgang, 2014).

Várias tecnologias podem ser utilizadas para remover o ar ou, especificamente, o oxigénio da água, e existe uma variedade de equipamentos comerciais de

desoxigenação disponíveis. Os sistemas de desgaseificação a vácuo incluem normalmente a injeção de CO₂, seguida de desgaseificação num recipiente de vácuo, e podem também incluir a remoção de gases. O oxigénio dissolvido pode ser reduzido para menos de 20 µg/L.

Os sistemas mais comuns envolvem a extração de gás, em que o gás de contracorrente pode ser azoto ou dióxido de carbono, normalmente em colunas cheias com enchimento ou esferas de polipropileno. O princípio de funcionamento consiste em reduzir a pressão parcial de oxigénio através de uma lavagem contínua com o gás alternativo. Estes processos podem reduzir rapidamente os níveis de oxigénio dissolvido na água para menos de 50 µg /L (Barth, 2013; Briggs et al., 2004; Stewart et al., 2020).

Existem várias aplicações para água desoxigenada na fabricação de cerveja, sendo a mais óbvia a água de diluição (água usada para álcool ou ajuste do extrato). Outras utilizações incluem pré e pós-corridas durante a filtração, água de reposição do auxiliar de filtração, filtração com contrapressão, e recuperação de cerveja de leveduras e fundos de tanques. De facto, muitos fabricantes de cerveja defendem atualmente a utilização de água desoxigenada na sala de brassagem para a produção de mosto como forma de alcançar condições "anaeróbicas" concebidas para reduzir a oxidação do mosto e da cerveja (para melhorar a estabilidade do sabor) (Stewart et al., 2020; Wolfgang, 2014).

O objetivo deste projeto é a passagem de métodos tradicionais, atualmente realizados manualmente, para um equipamento novo no mercado totalmente automático (SmartChem 450), de modo a facilitar as análises, diminuir o tempo gasto e os reagentes utilizados. Além disso, é possível realizar diversos testes em simultâneo com matrizes distintas.

1.8.6.5. Mapa gráfico simplificado das águas da fábrica

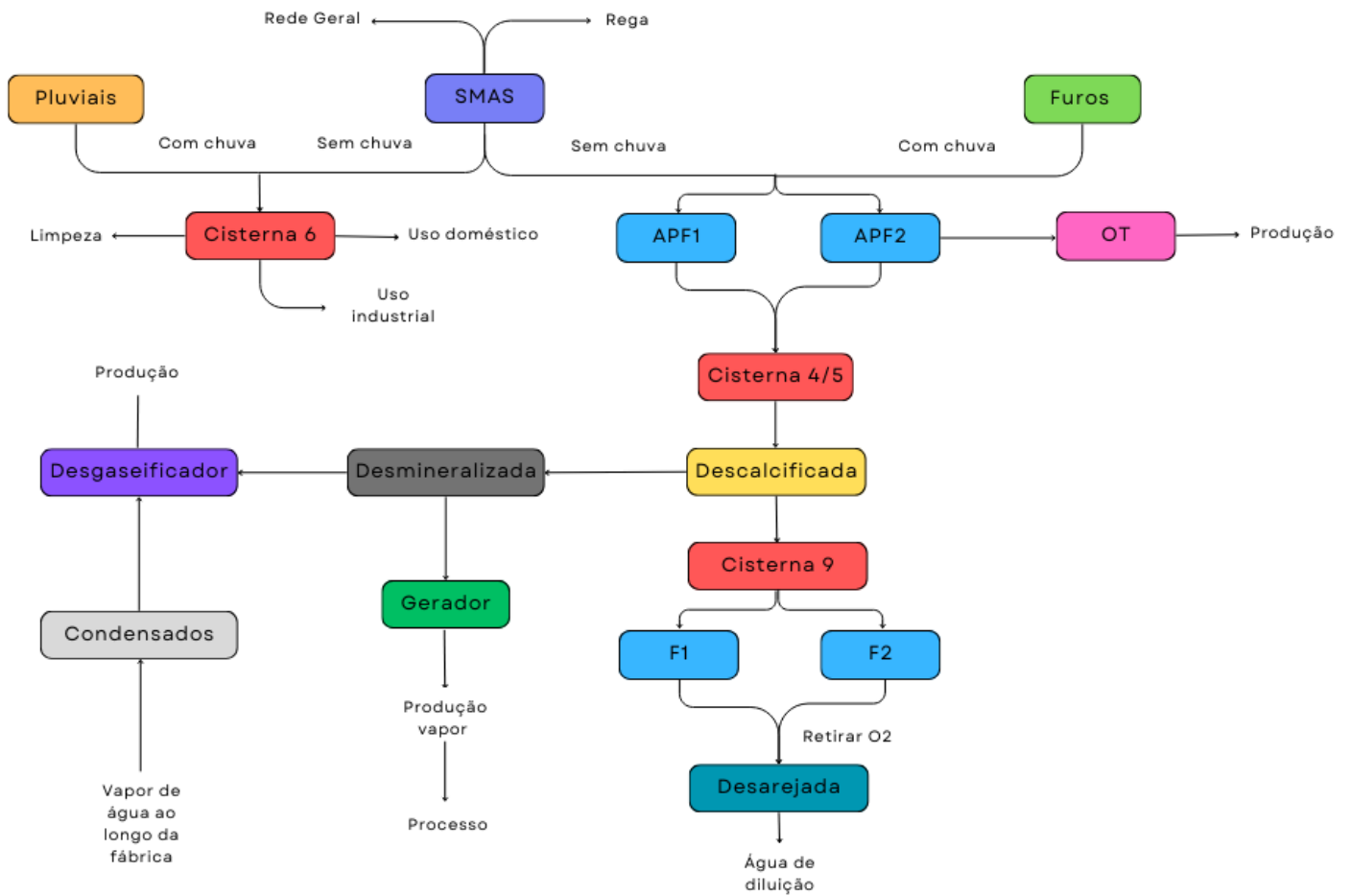


Figura 9. Esquema representativo dos diferentes tipos de águas presentes na fábrica.

Legenda:

SMAS: Serviços Municipalizados de Água e Saneamento

OT: Água do processo

APF1: Água processo após filtro 1 de carvão

APF2: Água processo após filtro 2 de carvão

F1: Água de diluição – Correção extrato antes do filtro de carvão 1

F2: Água de diluição – Correção extrato antes do filtro de carvão 2

2. Resultados e Discussão

2.1. Determinação de polifenóis na cerveja

2.1.1. Método oficial de análise: Determinação de polifenóis totais na cerveja pelo método EBC 9.11

Princípio:

A amostra é tratada com carboximetil celulose e EDTA. De seguida, os polifenóis reagem com os iões férricos em solução alcalina, como descrito no método 9.11 da Analytica-EBC ("European Brewery Convention," 1987). A absorvância da solução avermelhada é analisada espectrofotometricamente a 600 nm, relativamente a um ensaio em branco.

Reagentes (Tabela 5):

- A. Água desionizada (mínimo de grau 3 - ISO 3696:1987).
- B. Solução de Carboximetil celulose/ácido etilenodiamino tetra-acético (CMC/EDTA)
Adicionar, lentamente, 10 g de CMC sódio (BDH Ref^a 27649) e 2 g de EDTA dissódico a 500 mL de água, com agitação. Quando todo o material sólido estiver dissolvido, transferir para balão volumétrico de 1000 mL e levar ao volume com água. Se for necessário, clarificar a solução por centrifugação.
Preparar esta solução mensalmente.
- C. Reagente férrico a 5,6 g/L de Fe³⁺
Dissolver 3,5 g de citrato de ferro (III) de amónio (17 % em ferro) (BDH Ref^a 27882) em 100 mL de água. A solução tem de ser completamente límpida.
A solução tem de ser preparada diariamente.
- D. Solução de amónia
Diluir 100 mL de amónia concentrada (NH₄OH), d=0,91, a 300 mL com água.

Tabela 5. Especificações dos reagentes utilizados no método dos polifenóis totais.

Reagente	Marca/Fabricante	Propriedades
Carboximetil celulose sal sódico	Sigma Aldrich	
Ácido etilenodiamino tetra- acético	VWR	0,01 mol/L (0,02N)
Citrato de ferro (III) de amónio	Merck	17% Fe

Procedimento:

A análise de polifenóis foi realizada pelo método de *Analytica EBC* (section 9, method 9.11 – *Total polyphenols in beer by spectrophotometry*), com a amostra previamente descarbonatada, sendo que para cada amostra é feito um branco e duas réplicas. Para um balão volumétrico de 25 mL mediu-se 10 mL de amostra de cerveja desgaseificada e 8 mL de reagente CMC/EDTA (carboximetilcelulose/ácido etilenodiamino tetra-acético). Se o teor de polifenóis for maior que 400 mg/L, é necessário diluir a amostra. Ou seja, pipeta-se 10,0 mL de cerveja para um balão volumétrico de 50 mL e adiciona-se 8 mL da solução CMC/EDTA.

De seguida, foi adicionado 0,5 mL de reagente férrico (3,5% de citrato de ferro amónio) às amostras apenas. Aos balões de 50 mL (diluição da amostra) adicionar 25 mL de água e misturar cuidadosamente. No próximo passo adicionou-se 0,5 mL de reagente amónia (amónia:água, 1:3) a todos os balões e misturou-se bem. Por fim, o volume foi completado com água desionizada e homogeneizou-se as soluções. A determinação de polifenóis totais em cerveja é realizada por espectrofotometria, e sendo assim, a absorvância foi medida a 600 nm após 10 min de repouso, para que a reação ocorresse e estabilizasse. Foram utilizados valores médios de duas determinações para análise dos dados.

Cálculos:

Para obter o teor de polifenóis, foi utilizada a seguinte fórmula, como descrita no método 9.11 da *Analytica-EBC*:

$$P = A \times 820 \times D$$

Onde:

P – teor de polifenóis (mg/L)

A – absorvância a 600 nm

D – Fator de diluição (igual a 2 se usar o balão de 50 mL)

2.1.2. Método SmartChem

Princípio:

O método de análise para a determinação dos polifenóis totais na cerveja é realizado através do analisador automático SmartChem 450, cujo princípio de funcionamento é o método espectrofotométrico, sendo este igual ao procedimento convencional, com exceção do reagente de amónia que apresenta uma concentração diferente.

Reagentes:

A. Solução de Carboximetil celulose/ácido etilenodiamino tetra-acético (CMC/EDTA) → identificação no SmartChem PLR1

B. Solução de amónia → identificação no SmartChem PLR2

Diluir 1,5 mL de amónia concentrada (NH_4OH), $d = 0,91$, a 90 mL com água destilada. Armazenar a solução no frio.

C. Reagente férrico a 5,6 g/L de Fe^{3+} → identificação no SmartChem PLR3

D. Solução de etanol a 5 %

Padrões: Usar como padrão a cerveja de referência.

Procedimento:

Para iniciar a análise, é necessário garantir que os reagentes estão nas posições corretas e que os recipientes contêm reagente suficiente. O aparelho realiza a medição da absorvância da solução por espectrofotometria e, posteriormente, multiplica esse resultado por um fator de conversão de 820, tendo em consideração a diluição da amostra se for o caso. A gama de trabalho é normalmente de 60 a 300 mg/L de polifenóis totais, podendo variar conforme o tipo de cerveja.

ARRANQUE DO SISTEMA SMARTCHEM 450:

1. Preparação de reagentes e padrões necessários para a gama de trabalho pretendida (de acordo com o descrito acima).
2. Descarbonatar a cerveja a analisar com agitação e deixar repousar até assentar.
3. Criação de um plano de trabalho com os devidos nomes e escolher o método para polifenóis EBC 9.11.
4. Realização da análise e apontamento dos resultados para a inserção destes no sistema operativo SAP.
5. É necessário realizar uma diluição de 2 vezes nas cervejas que ultrapassam o valor total de 140 mg/L de polifenóis (realizado automaticamente pelo equipamento quando se selecciona ½).

2.1.3. Resultados e Discussão

Para a implementação do método no equipamento SmartChem, foram realizadas análises diárias a vários tipos de cerveja utilizando ambos os métodos para se obter uma comparação analítica entre estes. Segue abaixo uma representação da Tabela 6 e em Anexo encontram-se os resultados completos.

O cabeçalho está dividido em vários componentes, como os dois métodos e alguns cálculos facultativos. O cabeçalho apresenta algumas siglas como SC e MR que representam o método SmartChem e o método referência, respetivamente. A identificação das cervejas teve de ser ocultada por propósitos de confidencialidade, sendo estas distribuídas em Tipos de A a D conforme a marca de cerveja. Quanto à categoria de cervejas, as siglas SA, s/G, AL, IPA, BD e JRL significam, respetivamente, sem álcool, sem glúten, *Amber Lager*, *Indian Pale Ale*, *Belgian Dubbel* e *Japanese Rice Lager*.

Tabela 6. Representação dos resultados dos polifenóis totais na cerveja no método de referência e no método SmartChem.

Data	Tipo de Cerveja	Método Referência (mg/L)			Método SmartChem (mg/L)			SC/MR	SC-MR	MR/SC (Offset)	Desvio Relativo (%)	Diluição (S/N)
		Valor 1	Valor 2	Média	Valor 1	Valor 2	Média					
31/out	Tipo A Padrão	87,14	85,41	86,28	85,91	87,14	86,53	1,00	0,25	1,00	0,29%	N
	Tipo A	99,66	99,08	99,37	98,90	98,71	98,71	0,99	-0,66	1,01	0,66%	N
	Tipo A	96,50	96,66	96,58	97,98	98,77	98,38	1,02	1,80	0,98	1,86%	N
	Tipo A	94,86	95,16	95,01	95,43	95,95	95,69	1,01	0,68	0,99	0,72%	N
	Tipo A	101,01	101,28	101,15	99,94	100,77	100,36	0,99	-0,79	1,01	0,78%	N
31/out	Tipo A Padrão	86,46	85,82	86,14	85,14	84,86	85,00	0,99	-1,14	1,01	1,32%	N
	Tipo A	117,42	124,20	120,81	121,97	122,41	122,19	1,01	1,38	0,99	1,14%	N
	Tipo A	101,65	103,56	102,61	94,78	96,84	95,81	0,93	-6,80	1,07	6,62%	N
	Tipo A	99,95	102,76	101,36	103,09	103,00	103,05	1,02	1,69	0,98	1,67%	N
	Tipo A	139,43	137,82	138,63	139,96	138,87	139,42	1,01	0,79	0,99	0,57%	N
	Tipo A	87,20	87,12	87,16	81,72	83,41	82,57	0,95	-4,60	1,06	5,27%	N
	Tipo A	111,30	108,71	110,01	116,82	117,46	117,14	1,06	7,13	0,94	6,49%	N

Para comparar os métodos foram realizados alguns testes tais como repetibilidade e reprodutibilidade, limite de detecção e quantificação e a apresentação dos resultados em gráfico para uma melhor análise.

O Gráfico 1 apresenta a dispersão de todos os resultados do método SmartChem (pontos a azul) com a linha de tendência dos resultados do método referência (linha laranja). Analisando o gráfico é possível observar que os resultados medidos por ambos os métodos são bastante semelhantes, apresentando melhores resultados para valores abaixo de 170 mg/L de polifenóis totais. Acima deste valor, os resultados obtidos pelo método SC são ligeiramente superiores à linha de tendência do método referência.

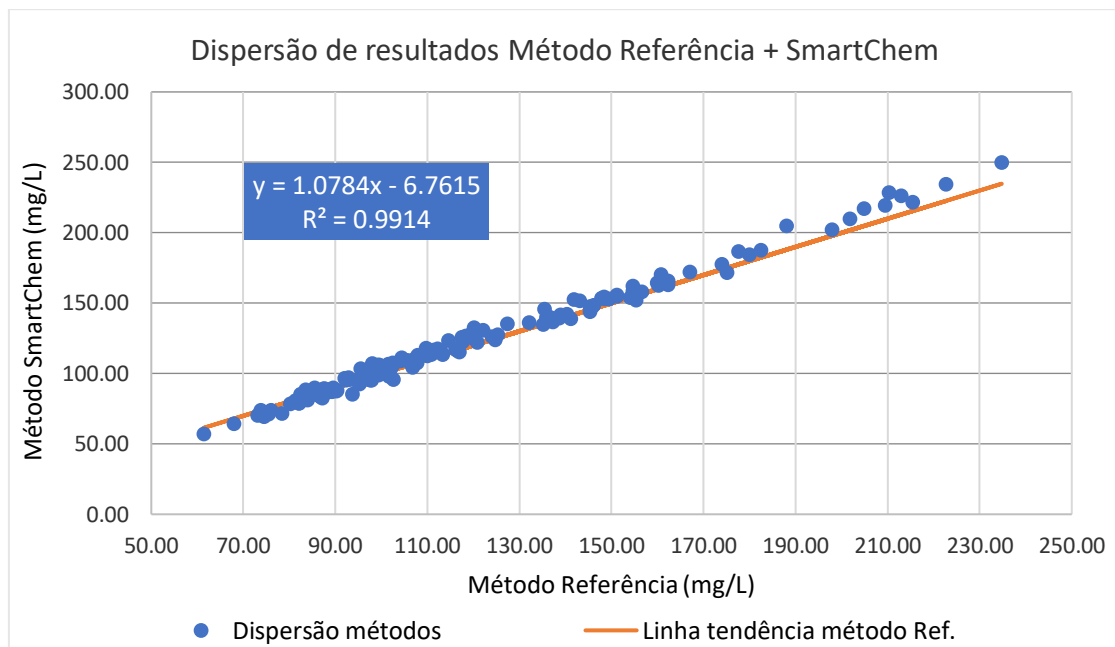


Gráfico 1. Comparação da dispersão de resultados do método SmartChem com a linha de tendência dos resultados do método referência.

De seguida, foram realizados ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade com cerveja padrão (Tabela 7 e Tabela 8) para o método SmartChem de maneira a garantir que o método é válido. Além disso, foi calculado o coeficiente de variação de repetibilidade (CV_r) e o coeficiente de variação de reprodutibilidade (CV_R) através da Equação 3 e Equação 4, respetivamente.

Tabela 7. Valores obtidos nos ensaios para o cálculo de repetibilidade com cerveja padrão.

Repetibilidade	Método SmartChem (mg/L)
p1	92,05
p2	89,14
p3	88,35
p4	88,06
p5	86,93
p6	85,08
p7	86,69
p8	88,93
p9	90,83
p10	87,48
p11	86,80
p12	87,47
p13	86,42
p14	90,05
p15	89,66
p16	90,50
p17	89,90
p18	89,26
p19	89,12
p20	91,20
Média ($\bar{x}$)	88,70
Desvio padrão (S_{ri})	1,82
CV_r	0,02
CV_r (%)	2,05
Nota:	25/11

Tabela 8. Valores obtidos nos ensaios para o cálculo de reprodutibilidade com cerveja padrão.

Data	Reprodutibilidade	Método Referência (mg/L)	Método SmartChem (mg/L)
31/out	p1	86,28	86,53
31/out	p2	86,14	85,00
02/nov	p3	86,76	83,44
02/nov	p4	82,17	79,11
03/nov	p5	86,04	86,61
03/nov	p6	83,56	88,60
04/nov	p7	86,87	87,80
07/nov	p8	90,27	87,82
08/nov	p9	88,70	87,02
08/nov	p10	89,17	86,97
09/nov	p11	87,90	87,45
10/nov	p12	85,48	89,67
11/nov	p13	88,91	88,50
11/nov	p14	89,42	89,86
11/nov	p15	86,33	87,76
11/nov	p16	87,48	89,31
14/nov	p17	88,60	88,46
15/nov	p18	89,31	88,97
16/nov	p19	87,19	86,95
16/nov	p20	87,26	86,94
17/nov	p21	88,80	87,56
17/nov	p22	87,79	86,93
17/nov	p23	86,71	86,49
18/nov	p24	85,44	88,81
18/nov	p25	88,59	87,15
Média ($\bar{x}$)		87,24	87,19
Desvio Padrão (S_{Ri})		1,88	2,20
CV_R		0,02	0,03
CV_R (%)		2,15	2,52

$$CV_r = \frac{S_{ri}}{\bar{x}} \times 100$$

Equação 3. Cálculo do coeficiente de repetibilidade expresso em percentagem.

$$CV_R = \frac{S_{Ri}}{\bar{x}} \times 100$$

Equação 4. Cálculo do coeficiente de reprodutibilidade expresso em percentagem.

Pode surgir uma questão relacionada com o valor do desvio padrão calculado (elevado ou reduzido) e esta questão é relevante na avaliação da precisão de métodos. Um desvio padrão pode ser considerado grande ou pequeno dependendo da ordem de grandeza da variável. Uma maneira de se expressar a variabilidade dos dados excluindo a influência da ordem de grandeza da variável é através do coeficiente de variação, definido como a razão do desvio padrão pela média dos valores calculados.

O CV é interpretado como a variabilidade dos dados em relação à média. Isto é, quanto menor o CV mais homogêneo é o conjunto de dados. Definimos a reprodutibilidade dos parâmetros como excelente quando o $CV \leq 10\%$, bom quando o CV está entre 10-20%, aceitável quando o CV está entre 20-30% e mau quando o CV é $>30\%$ (Aronhime et al., 2014). Entretanto, este padrão varia de acordo com a aplicação.

Considerando que os valores obtidos de CV para a repetibilidade e reprodutibilidade foram 0,02; 0,02 e 0,03, é possível afirmar que o conjunto de dados é homogêneo, sendo que estes são valores muito baixos. É possível também concluir que no ensaio de repetibilidade existe uma variabilidade de 2% dos dados em relação à média (88,70). No ensaio de reprodutibilidade, para o método de referência existe uma variabilidade de 2% dos dados em relação à média (87,24) e para o método SC existe uma variabilidade de 3% dos dados em relação à média (87,19), concluindo-se assim que não ocorreram erros fortuitos significativos. Entretanto, os dois valores de CV para os dois métodos no ensaio de reprodutibilidade são muito próximos (0,02 e 0,03), o que indica que a consistência dos resultados é elevada e ambos os métodos apresentam homogeneidade nos resultados.

Na Tabela 9 são apresentados os limites de detecção e quantificação calculados a partir de uma série de ensaios em branco (neste caso, água desionizada) preparados de forma independente e lidos ao longo de vários dias de trabalho, isto é, reproduzindo o mais possível a situação de rotina.

O limite de detecção é o teor mínimo medido, a partir do qual é possível detetar a presença do analito com uma certeza estatística razoável. Este limiar analítico corresponde à quantidade mínima de substância a analisar que pode ser detetada numa amostra, contudo não necessariamente quantificada como valor exato. Uma leitura inferior ao limite de detecção não significa, obviamente, a ausência do analito a medir. Apenas se pode afirmar que, com uma probabilidade definida, a concentração do componente em causa será inferior a um certo valor.

Por outro lado, o limite de quantificação corresponde à menor concentração medida a partir da qual é possível a quantificar o analito, com uma determinada exatidão e precisão. Na prática, corresponde normalmente ao padrão de calibração de menor concentração (excluindo o branco). Neste caso, foram usadas amostras de água desionizada para realizar os cálculos.

Tabela 9. Valores obtidos para o cálculo do limite de deteção e quantificação para os polifenóis totais na cerveja.

Amostras	Método SmartChem (mg/L)	Limite de Deteção		Limite de Quantificação	
b1	0,12	LoD	8,46 mg/L	LoQ	25,77 mg/L
b2	0,10				
b3	-0,17				
b4	2,68				
b5	-0,27				
b6	-4,28				
b7	4,04				
b8	-3,00				
b9	-3,83				
b10	0,51				
b11	-0,87				
b12	2,35				
b13	3,07				
b14	-3,23				
b15	-2,81				
b16	1,46				
b17	-0,93				
b18	0,03				
b19	2,67				
b20	-4,37				
Média	-0,07				
Desvio Padrão	2,58	LoD	8,46 mg/L	LoQ	25,77 mg/L

Os limites de deteção e quantificação foram calculados a partir da Equação 5 e Equação 6, onde χ_0 é a média aritmética do teor medido de 20 amostras de ensaios em branco preparadas de forma independente e lidos ao longo de vários dias de trabalho. E σ_0 representa o desvio padrão associado a χ_0 . Se a lei de probabilidade de χ_0 é suficientemente conhecida e partindo do princípio que é gaussiana (distribuição normal de erros) então toma-se o valor de $K \approx 3,3$ para o limite de deteção e de $K \approx 10$ para o limite de quantificação para um nível de confiança de cerca de 99,7%.

Equação 5. Equação para determinar o limite de deteção.

$$LoD = \chi_0 + 3,3\sigma_0$$

Equação 6. Equação para determinar o limite de quantificação.

$$LoQ = \chi_0 + 10\sigma_0$$

Sendo assim, o limite de deteção para este método é 8,46 mg/L, ou seja, é a partir deste valor que o método consegue detetar analito na amostra. Por outro lado, o limite de quantificação é 25,77 mg/L, o que indica que é a partir desta concentração que o método consegue quantificar a presença de analito na amostra com determinada precisão e exatidão.

De seguida, foram realizados o Teste F e o Teste t de forma a confirmar se os dois métodos utilizados são semelhantes ou distintos.

O Teste F é utilizado para determinar se as variâncias de duas populações são iguais. Além disso, é utilizado para examinar a hipótese de que os valores médios de uma população são normalmente distribuídos. Também é utilizado para determinar se um modelo de regressão sugerido prevê os dados com exatidão.

O Teste t pode ser utilizado para avaliar se um único grupo difere de um valor conhecido (um Teste t de uma amostra), se dois grupos diferem um do outro (um Teste t independente de duas amostras) ou se existe uma diferença significativa em medições emparelhadas (um Teste t de amostras emparelhadas ou dependentes).

Para realizar o Teste t no Excel é necessário saber se as duas populações têm variâncias iguais, desiguais ou se as duas amostras são emparelhadas para médias. Para tal, é necessário realizar primeiro o Teste F. Para isto utilizou-se a função (=TESTE.F), pois nesta análise só nos interessa calcular o P bilateral para verificar se há diferenças entre as variâncias dos métodos e como realizar o Teste t.

=TESTE.F(matriz1; matriz2)	
P bilateral	0,2960

Considerando as duas hipóteses para uma análise do valor de P bilateral:

Hipótese nula: Não há diferença na variância dos resultados obtidos entre os dois métodos, quando $P > 0,05$.

Hipótese alternativa: Existe uma diferença na variância dos resultados obtidos entre os dois métodos, quando $P < 0,05$.

Sendo que $0,2960 > 0,05$, elimina-se a hipótese alternativa e admite-se que não há diferença estatisticamente significativa na variância dos resultados obtidos entre os dois métodos, com um grau de confiança de 95%. Além disso, como $P > 0,05$, procede-se a realizar o Teste t e assumir que as duas populações não têm variâncias diferentes.

Para o Teste t, é necessário inserir uma função no Excel e escolher TEST.T, de seguida irá aparecer a seguinte caixa:

Argumentos de Função

TESTE.T

Matriz1 = matriz

Matriz2 = matriz

Caudas = número

Tipo = número

=

Devolve a probabilidade associada ao teste t de Student.

Caudas especifica o número de caudas da distribuição a devolver: distribuição unicaudal = 1; distribuição bicaudal = 2.

Resultado da fórmula =

[Ajuda sobre esta função](#) OK Cancelar

Tipo é o tipo de teste t: emparelhada = 1, duas amostras de variância igual (homocedásticas) = 2, duas amostras de variância desigual = 3.

Na matriz 1 e 2 são inseridos os resultados, considerando uma distribuição bilateral. No tipo, é o tipo de Teste t e, neste caso, será duas amostras de variância igual (homocedásticas), porque $P > 0,05$ como explicado acima.

=TESTE.T(matriz1; matriz2; 2; 2)	
P bilateral	0,5519

As hipóteses a serem testadas no teste t, são:

$$\begin{cases} H_0 : \mu_I = \mu_{II} \\ H_a : \mu_I \neq \mu_{II} \end{cases}$$

Pela tabela t-student para $n-1$ (∞), sendo que $n=173$

$t_{\text{tabelado}} = 1,960$ (95%)

$t_{\text{calculado}} = 0,5519$

Como $t_{\text{tabelado}} > t_{\text{calculado}}$ então: Rejeita-se a hipótese H_a , ou seja, os resultados dos dois métodos não são considerados estatisticamente diferentes pelo Teste t, com 95% de confiança.

2.2. Determinação da dureza da água

2.2.1. Método oficial de análise (Greenberg, 1985)

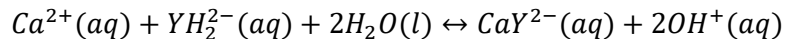
Princípio:

A dureza total de uma água é a soma das concentrações de iões cálcio e magnésio.

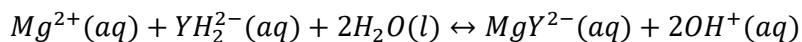
Os iões Ca^{2+} e Mg^{2+} presentes na solução formam um complexo acastanhado com o indicador buffer em pastilhas, a pH 10. Quando se adiciona EDTA à solução corada ocorre a formação de um complexo estável e não dissociado com o EDTA, separando-se assim o indicador. Quando a quantidade de EDTA adicionada for suficiente para complexar todo o cálcio e magnésio, a solução castanha torna-se verde, indicando o final da reação. Método oficial de análise retirado de *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

Representando o $\text{Na}^2\text{-EDTA}$ por $\text{YH}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, as reações de formação dos quelatos com os iões Ca^{2+} e Mg^{2+} são as seguintes:

Equação 7. Equações das reações de formação dos quelatos com os iões Ca^{2+} e Mg^{2+} .



ou



Reagentes (Tabela 10):

- A. Água desionizada (mínimo de grau 3 - ISO 3696:1987).
- B. Solução tampão pH = 10,0
Dissolver 6,75 g de cloreto de amónio (NH_4Cl) em 57 mL de hidróxido de amónio (NH_4OH), $d = 0,91$ e diluir a 100 mL com água.
- C. Solução de EDTA, $c(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,01 \text{ mol/L}$.
- D. Indicador
Usar indicador para dureza total, em pastilhas, de laboratório reconhecido.

Tabela 10. Especificações dos reagentes utilizados no método para a medição da dureza na água.

Reagente	Marca/Fabricante	Propriedades
Cloreto de amónio	Sigma Aldrich	Solução 25%
Hidróxido de amónio	Merck	
Ácido etilenodiamino tetra-acético	VWR	0,01 mol/L (0,02N)
Indicador buffer em pastilhas	Sigma Aldrich	Contêm cloreto de amónio e hexametilenotetramina

Procedimento:

A. Águas com durezas altas (OT, SMAS, C4 e C6)

Pipetar 50 mL de amostra para um matraz de 250 mL. De seguida, adicionar 2 mL de solução tampão a pH 10 e uma pastilha de indicador a cada matraz com agitação para ajudar à dissolução. Por fim, procede-se à titulação com solução EDTA 0,01 mol/L até se observar a mudança de cor na solução (dependente das pastilhas usadas).

B. Águas com durezas baixas (C9, descalcificador, condensados, DM, CR e G4)

Pipetar 100 mL de amostra para um matraz de 250 mL. De seguida, adicionar 2 mL de solução tampão a pH 10 e uma pastilha de indicador a cada matraz com agitação para ajudar à dissolução. Por fim, procede-se à titulação com solução EDTA 0,01 mol/L até se observar a mudança de cor na solução (dependente das pastilhas usadas).

Nota: O tempo gasto entre a adição da solução padrão e o fim da titulação não deve ser superior a 5 minutos.

Cálculos:

Calcular a dureza total pela seguinte fórmula:

$$D = \frac{V \times 1000}{T}$$

onde:

D = Dureza total, em mg/L CaCO₃

V = Volume de solução de EDTA gasto, em mL

T = Volume de amostra, em mL

Na situação A:

$$A. D = \frac{V \times 1000}{50} = V \times 20$$

Na situação B:

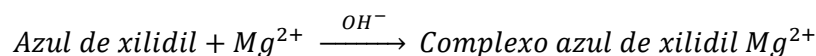
$$B. D = \frac{V \times 1000}{100} = V \times 10$$

2.2.2. Método SmartChem

Princípio:

O **magnésio** presente na amostra reage com o corante azul de xilidil para formar um complexo púrpura em condições alcalinas. A presença do reagente ácido ciclo-hexanodiamino tetra-acético) (CDTA) liga os iões de cálcio, permitindo que esta reação seja específica.

Equação 8. Reação do magnésio com o corante azul de xilidil.



A intensidade da cor púrpura medida a 520 nm é proporcional à concentração de magnésio na amostra.

A um pH ácido, o **cálcio** presente na amostra complexa-se com o Arsenazo III formando um composto de coloração azul, mensurável a 650 nm, cuja intensidade é diretamente proporcional à concentração de cálcio na amostra.

Equação 9. Reação do cálcio com o Arsenazo III.



Reagentes:

1. Kit químico da *AMS-Alliance* para determinação do arseniato de cálcio (Ref. GA432300) → Reagente A (*Calcium Arsenazo*): Frasco de reagente pronto a usar para a determinação de cálcio.
2. Kit químico da *AMS-Alliance* para determinação do magnésio (Ref. GA464500) → Reagente A (*Magnesium XB*): Frasco de reagente pronto a usar para a determinação de magnésio.
3. Padrão 1000 mg/L de cálcio
4. Padrão de 1000 mg/L de magnésio

Preparação das amostras:

Para eliminar possíveis interferências devidas ao gás contido nas amostras (por exemplo, bebidas gaseificadas ou carbonatadas, etc.), submeter a desgaseificação por filtração em papel de filtro.

No caso de amostras com sólidos em suspensão de diâmetro superior a 0,05 mm, submeter a filtração em papel de filtro ou deixar decantar e recolher o sobrenadante.

As amostras devem estar preferencialmente à temperatura ambiente a 20°C.

Padrões:

Ambos os métodos são calibrados com um padrão de 100 mg/L preparado a partir da solução inicial de 1000 mg/L.

Os padrões são preparados de maneira semelhante, através da transferência de 2,5 mL da solução padrão para um balão de 25 mL, e, por fim, preencher o volume com água desionizada. Manter a solução à temperatura ambiente.

Procedimento:ARRANQUE DO SISTEMA SMARTCHEM-450:

1. Preparar os padrões necessários para a gama de trabalho pretendida (de acordo com o descrito acima).
2. Criar o plano de trabalho com as amostras e o método pretendido – MG-LOW e CA-LOW.
3. Realizar a calibração e o RBL (permite ao utilizador solicitar a execução do branco do reagente) se necessário.
4. Colocar as amostras nos tubos e realizar a análise.

Cálculos:

Calcular a dureza na amostra pela fórmula:

$$\text{Dureza} = (\text{Ca(mEq)} + \text{Mg(mEq)}) \times 50$$

Onde:

$$\text{Ca(mEq)} = \text{Ca(mg/L)} / (40,078/2)$$

$$\text{Mg(mEq)} = \text{Mg(mg/L)} / (24,305/2)$$

Apresentação dos resultados:

Foi aplicado um fator de correção seguindo a equação: $y = 1,0211x + 0,7014$

Sendo y o resultado obtido no SmartChem e x o resultado final com a correção.

Apresentar os resultados às unidades.

2.2.3. Resultados e Discussão

Para a implementação do método da dureza no equipamento SmartChem, foram realizadas análises diárias a vários tipos de água industrial e para a produção de cerveja utilizando o método de referência descrito acima e o método no equipamento SmartChem para se obter uma comparação analítica entre estes. Segue abaixo uma representação da Tabela 11 e em Anexo encontram-se os resultados completos.

A tabela apresenta várias siglas que representam os diferentes tipos de água. A legenda é a seguinte:

SMAS: Serviços Municipalizados de Água e Saneamento

OT: Água do processo

APF1: Água processo após filtro 1 de carvão

APF2: Água processo após filtro 2 de carvão

F1: Água de diluição – Correção extrato antes do filtro de carvão 1

F2: Água de diluição – Correção extrato antes do filtro de carvão 2

DC: Desgaseificador Condensados

LC: Linhas Condensados

CA: Condensados Adegas

FC: Fabrico Condensados

G4: Gerador 4

CR: Caldeira recuperativa

DM: Desmineralizada

C6: Cisterna 6 – industrial

C4/5: Cisterna 4 e 5 – industrial

C9: Cisterna 9 – industrial

DESAR.: Água desarejada

DESCAL.: Água do descalcificador

Tabela 11. Resultados obtidos para os ensaios de determinação da dureza da água.

Data	Produto	Método Referência	Método SmartChem					SC-MR	Erro Relativo (%)	Correção geral	SC-MR c/correção	Erro Relativo (%)
			Cálcio		Magnésio		Total (mg/L)					
			mg/L	meq	mg/L	meq						
21/abr	OT	82,32	23,34	1,16	6,66	0,55	85,64	3,32	4,03	83,18	0,86	1,05
	C6	1,80	0,73	0,04	0,00	0,00	1,82	0,02	1,19	1,10	-0,70	-39,06
	LC	2,64	1,23	0,06	0,33	0,03	4,43	1,79	67,68	3,65	1,01	38,20
	DC	0,38	0,00	0,00	0,12	0,01	0,49	0,11	29,93	-0,20	-0,58	-153,52
	CA	0,34	0,06	0,00	0,14	0,01	0,73	0,39	113,45	0,02	-0,32	-92,99
	FC	0,38	0,00	0,00	0,14	0,01	0,58	0,20	51,58	-0,12	-0,50	-132,31
	CC	1,26	0,04	0,00	0,21	0,02	0,96	-0,30	-23,51	0,26	-1,00	-79,60
	DM	0,68	0,37	0,02	0,17	0,01	1,62	0,94	138,62	0,90	0,22	32,68
DESCAL.	0,74	0,08	0,00	0,17	0,01	0,90	0,16	21,49	0,19	-0,55	-73,84	
24/abr	C6	1,36	0,63	0,03	0,64	0,05	4,21	2,85	209,20	3,43	2,07	152,30
	SMAS	71,72	22,25	1,11	4,17	0,34	72,67	0,95	1,33	70,49	-1,23	-1,72
	LC	0,36	0,51	0,03	0,32	0,03	2,59	2,23	619,20	1,85	1,49	413,53
	DC	0,36	0,09	0,00	0,68	0,06	3,02	2,66	739,54	2,27	1,91	531,38
	CA	0,32	0,00	0,00	0,63	0,05	2,59	2,27	710,02	1,85	1,53	478,62
	FC	0,42	0,00	0,00	0,70	0,06	2,88	2,46	585,73	2,13	1,71	408,01
	DM	0,66	0,22	0,01	0,62	0,05	3,10	2,44	369,67	2,35	1,69	255,89
	DESCAL.	0,46	0,00	0,00	0,67	0,06	2,76	2,30	499,27	2,01	1,55	337,56

Para a análise da dureza da água foram utilizados dois métodos no SmartChem, o método para medir a quantidade de cálcio (Gráfico 2) e o método para medir a quantidade de magnésio (Gráfico 3), como descrito anteriormente.

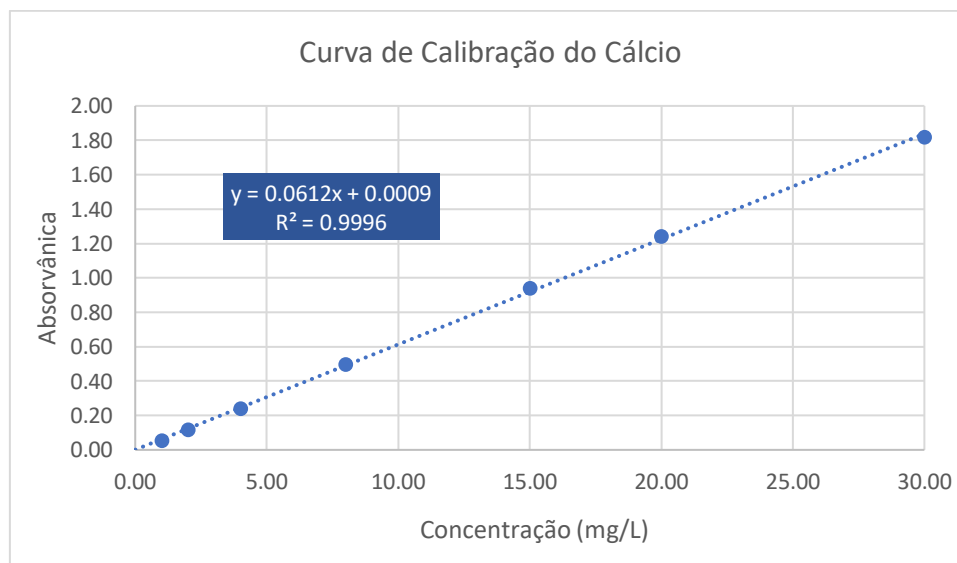


Gráfico 2. Curva de calibração para determinação do íon cálcio.

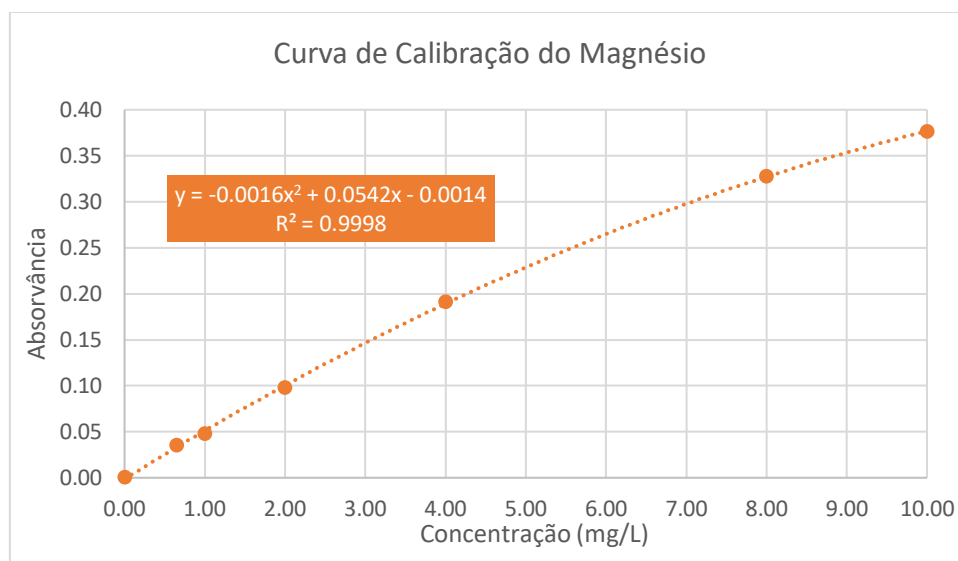


Gráfico 3. Curva de calibração para determinação do íon magnésio.

A dureza total foi calculada conforme explicado anteriormente e, posteriormente, todos os resultados foram reunidos num gráfico para comparação com a linha de tendência do método de referência.

É possível observar no Gráfico 4 que os valores apresentados se concentram ou perto de zero ou à volta da concentração de 80 mg/L, já que a maioria das amostras analisadas apresenta uma dureza baixa. Por outro lado, os resultados acima de 60 mg/L referem-se às águas com maior dureza, sendo estas o SMAS, OT e C4, que também apresentam uma maior variação em relação à linha de tendência para o método de referência, situando-se normalmente acima desta, ou seja, o SC mede uma maior dureza na amostra em comparação com o MR. Situados no meio da reta de 10 mg/L a 60 mg/L situam-se as águas C6, CR e G4.

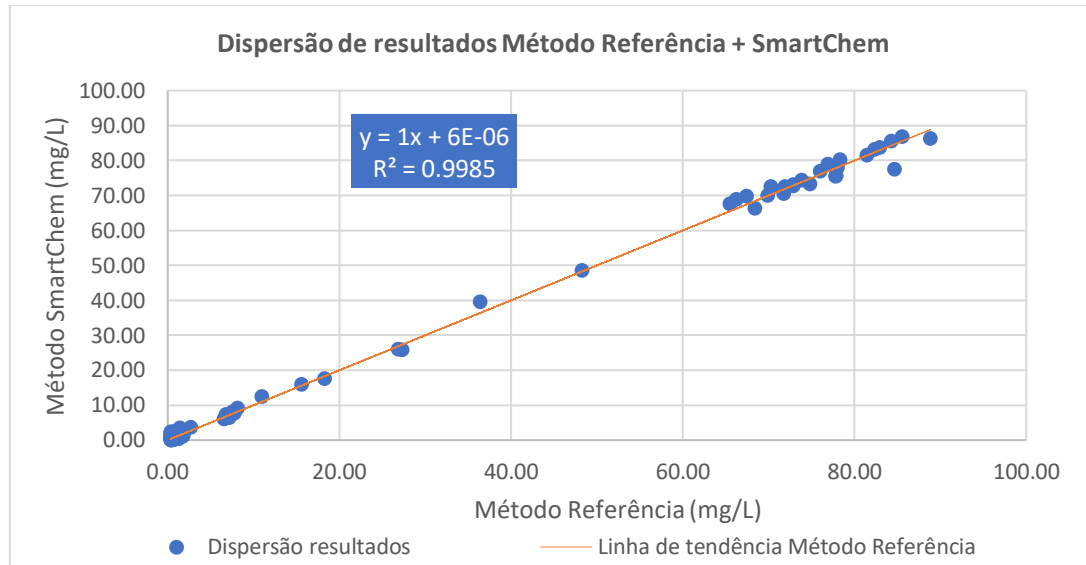


Gráfico 4. Comparação da dispersão de resultados do método SmartChem com a linha de tendência dos resultados do método de referência para a dureza.

De seguida, foram realizados ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade com uma série de amostras de água Vitalis, já que esta contém um valor de dureza que o equipamento consegue quantificar. Os resultados encontram-se na Tabela 12 e Tabela 13.

Tabela 12. Resultados obtidos no ensaio de repetibilidade para a dureza no método SmartChem.

Repetibilidade		
Amostra Vitalis	Cálcio (mg/L)	Magnésio (mg/L)
1	0,82	0,52
2	0,83	0,55
3	0,84	0,55
4	0,85	0,55
5	0,84	0,56
6	0,85	0,55
7	0,84	0,55
8	0,84	0,55
9	0,84	0,55
10	0,85	0,56
11	0,84	0,55
12	0,84	0,49
13	0,84	0,54
14	0,84	0,54

Tabela 13. Resultados obtidos no ensaio de reprodutibilidade para a dureza no método SmartChem.

Reprodutibilidade			
Data	Amostra Vitalis	Cálcio (mg/L)	Magnésio (mg/L)
25/mai	1	0,97	0,62
26/mai	2	0,98	0,60
29/mai	3	0,87	0,62
31/mai	4	0,86	0,60
01/jun	5	0,84	0,55
02/jun	6	0,84	0,54
05/jun	7	0,96	0,55
06/jun	8	0,95	0,57
07/jun	9	0,95	0,58
09/jun	10	0,96	0,59
12/jun	11	0,97	0,61
13/jun	12	0,99	0,61
14/jun	13	1,00	0,61
15/jun	14	1,01	0,63

15	0,84	0,55
16	0,83	0,55
17	0,83	0,60
18	0,83	0,62
19	0,84	0,63
20	0,84	0,62
Média	0,84	0,56
Desvio padrão	0,01	0,03
CV _r	0,01	0,06
CV _r (%)	0,89	6,08
Nota:	12/jun	12/jun

16/jun	15	0,85	0,63
19/jun	16	0,86	0,61
20/jun	17	0,87	0,62
21/jun	18	0,87	0,62
22/jun	19	0,85	0,62
23/jun	20	0,86	0,60
Média		0,91	0,61
Desvio padrão		0,06	0,03
CV _R		0,07	0,04
CV _R (%)		6,83	4,48

Os coeficientes de variância de repetibilidade e reprodutibilidade foram calculados pelas Equação 3 e Equação 4, respetivamente.

Os coeficientes de variância obtidos para a repetibilidade foram de 0,01 e 0,06 e para a reprodutibilidade de 0,07 e 0,04, ou seja, é possível afirmar que os dados são homogêneos, pois estes valores são baixos. Também é possível reconhecer que no ensaio de repetibilidade existe uma variabilidade menor que 1% (0,89%) dos dados em relação à média (0,84) para o cálcio e uma variabilidade de 6,08% dos dados em relação à média (0,56) para o magnésio. E que no ensaio de reprodutibilidade, existe uma variabilidade de aproximadamente 7% (6,83%) dos dados em relação à média (0,91) para o cálcio e uma variabilidade de aproximadamente 5% (4,48%) dos dados em relação à média (0,61) para o magnésio. Sendo assim, conclui-se que ambos os ensaios apresentam resultados bastante próximos das suas médias, o que permite afirmar que os métodos são consistentes.

De seguida, na Tabela 14 são apresentados os limites de deteção e quantificação calculados a partir de uma série de ensaios de branco (neste caso, água desionizada) preparados de forma independente e lidos ao longo de vários dias de trabalho, isto é, reproduzindo o mais possível a situação de rotina.

Tabela 14. Limite de deteção e quantificação para a dureza na água.

Cálcio		Magnésio	
Data	Valor (mg/L)	Data	Valor (mg/L)
25/mai	-0,05	25/mai	-0,11
26/mai	0,03	26/mai	-0,04
29/mai	-0,02	29/mai	0,10
31/mai	0,04	31/mai	0,20
01/jun	-0,08	01/jun	0,06
02/jun	-0,06	02/jun	0,01
05/jun	-0,22	05/jun	0,03
06/jun	-0,23	06/jun	0,00
07/jun	-0,22	07/jun	0,08
09/jun	-0,21	09/jun	0,07
12/jun	-0,18	12/jun	0,00
13/jun	-0,18	13/jun	-0,02
14/jun	-0,18	14/jun	0,04
15/jun	-0,17	15/jun	0,04
16/jun	-0,16	16/jun	0,04
19/jun	-0,15	19/jun	0,04
20/jun	-0,22	20/jun	0,02
21/jun	-0,21	21/jun	0,03
22/jun	-0,20	22/jun	0,03
23/jun	-0,20	23/jun	0,02
Média	-0,14	Média	0,03
Desvio padrão	0,09	Desvio padrão	0,06

Limite de Deteção		Limite de Deteção	
LoD	0,14 mg/L	LoD	0,23 mg/L

Limite de Quantificação		Limite de Quantificação	
LoQ	0,73 mg/L	LoQ	0,63 mg/L

Os limites de deteção e quantificação foram calculados a partir da Equação 5 e Equação 6.

O limite de deteção para o método do cálcio é de 0,14 mg/L e para o magnésio de 0,23 mg/L, ou seja, é a partir deste valor que o método consegue detetar analito na amostra. Por outro lado, o limite de quantificação é de 0,73 mg/L para o cálcio e de 0,63 mg/L para o magnésio, o que indica que é a partir desta concentração que o método consegue quantificar a presença de analito na amostra com determinada precisão e exatidão.

De seguida, foram também realizados o Teste F e o Teste t para confirmar se o método de referência quando comparado com o método SmartChem é semelhante.

Tal como explicado acima, é necessário realizar primeiro o Teste F. Para isso utilizou-se a função (=TESTE.F), pois nesta análise só nos interessa calcular o P bilateral para verificar se há diferenças entre as variâncias dos métodos e como realizar o Teste t.

=TESTE.F(matriz1; matriz2)	
P bilateral	0,9933

Considerando as duas hipóteses para uma análise do valor de P bilateral:

$$\begin{cases} H_0 : \mu_I = \mu_{II} \rightarrow P > 0,05 \\ H_a : \mu_I \neq \mu_{II} \rightarrow P < 0,05 \end{cases}$$

Sendo que $0,9933 > 0,05$, elimina-se a hipótese alternativa e admite-se que não há diferença estatisticamente significativa entre as variâncias obtidas para os dois métodos. Além disso, como $P > 0,05$, procede-se a realizar o Teste t e assume-se que as duas populações não têm variâncias diferentes.

Para o Teste t, foi usada a mesma função que no método dos polifenóis (função TEST.T), mudando apenas as matrizes escolhidas.

=TESTE.T(matriz1; matriz2; 2; 2)	
P bilateral	0,9999

As hipóteses a serem testadas no Teste t, são:

$$\begin{cases} H_0 : \mu_I = \mu_{II} \\ H_a : \mu_I \neq \mu_{II} \end{cases}$$

Pela tabela t-student para n-1 (120), sendo que n=121

$t_{\text{tabelado}} = 1,980$ (95%)

$t_{\text{calculado}} = 0,9999$

Como $t_{\text{tabelado}} > t_{\text{calculado}}$ então: Rejeita-se a hipótese H_a , ou seja, os resultados dos dois métodos não são considerados estatisticamente diferentes, pelo Teste t.

2.3. Determinação da alcalinidade na água

2.3.1. Método oficial de análise (Greenberg, 1985)

Princípio:

A alcalinidade das águas é determinada através da titulação de neutralização ácido/base, utilizando ácido clorídrico 0,1 mol/L. O que acontece na solução é a reação dos iões hidroxilo, presentes na amostra, resultantes de dissociação ou hidrólise, com um ácido de concentração conhecida. O ponto final das reações é determinado usando um indicador ácido-base ou potenciómetro.

A alcalinidade está intimamente ligada ao pH, quanto maior este for, mais elevada será a alcalinidade, e quanto mais elevada esta for, menor é a tendência agressiva e maior é a tendência incrustante de uma água.

Até pH = 8,3 temos a alcalinidade tradicionalmente dita à fenolftaleína (hidróxido e metade do carbonato). Até pH = 4,5 temos alcalinidade total (hidróxido, carbonato e bicarbonato). Método oficial de análise retirado de *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

Reagentes (Tabela 15):

- A. Água desionizada (mínimo de grau 3 - ISO 3696:1987).
- B. Solução ácido clorídrico, $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$
- C. Solução de fenolftaleína (indicador)
Dissolver 5 g de fenolftaleína em 500 mL de álcool etílico e diluir com 500 mL de água. Filtrar se for necessário.
- D. Solução de alaranjado de metilo (indicador)
Dissolver 500 mg de alaranjado de metilo, em pó, em 1000 mL de água.

Tabela 15. Especificações dos reagentes utilizados no método da determinação da alcalinidade na água.

Reagente	Marca/Fabricante	Propriedades
Ácido clorídrico	Sigma Aldrich	1 mol/L (1N)
Fenolftaleína	Sigma Aldrich	
Alaranjado de metilo	Merck	

Procedimento:

1. Águas com alcalinidade alta (CR e G4)

A. Alcalinidade pela fenolftaleína

Pipetar 50 mL de amostra para um matraz de 250 mL. De seguida, adicionar 3 gotas de solução de fenolftaleína e titular com solução de ácido clorídrico, $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$, até à descoloração (ou $\text{pH} = 8,3$).

B. Alcalinidade pelo alaranjado de metilo ou alcalinidade total

Continuar a análise anterior e adicionar 3 gotas de solução de alaranjado de metilo. Seguidamente titular com solução de ácido clorídrico, $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$, até à mudança da cor amarela para laranja (ou $\text{pH} = 4,5$).

2. Águas com alcalinidade baixa (outras águas)

Pipetar 100 mL de amostra para um matraz de 250 mL. De seguida, adicionar 3 gotas de solução de alaranjado de metilo. Seguidamente titular com solução de ácido clorídrico, $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$, até à mudança da cor amarela para laranja (ou $\text{pH} = 4,5$).

Cálculos:

Calcular a alcalinidades (à fenolftaleína e total) pela fórmula:

$$A = \frac{V \times C \times 50000}{T}$$

onde:

A = Alcalinidade, em mg/L CaCO_3

V = Volume de ácido clorídrico gasto, em mL

C = Concentração do ácido, em mol/L

T = Volume de amostra, em mL

Na situação 1:

$$1. A = \frac{V \times 0,1 \times 50000}{50} = V \times 100$$

Na situação 2:

$$2. A = \frac{V \times 0,1 \times 50000}{100} = V \times 50$$

2.3.2. Método SmartChem

Princípio:

O método SmartChem é realizado através de espectrofotometria. Para isso, é utilizado o indicador azul de bromofenol, que é usado neste método porque o seu pH situa-se no mesmo intervalo que o ponto de equivalência da alcalinidade total. Além disso, apresenta uma mudança de cor nítida e facilmente mensurável. Esta mudança ocorre a pH = 3,0, quando a solução está amarela para púrpura a pH = 4,6; esta reação é reversível.

A determinação colorimétrica é efetuada a 590 nm.

Reagentes:

- A. Água desionizada (mínimo de grau 3 – ISSO 3696:1987).
- B. Padrão certificado de 1000 mg/L de CaCO_3
- C. Kit químico da AMS-Alliance para determinação da alcalinidade (Ref. A-11-A450/600) → Reagente ALK-TA-A: Frasco de reagente pronto a usar.
- D. Kit químico da AMS-Alliance para determinação da alcalinidade (Ref. A-12-A450/600) → Reagente ALK-TA-B: Frasco de reagente pronto a usar.

Preparação das amostras:

Para eliminar possíveis interferências devido ao gás contido na amostra (por exemplo, bebidas gaseificadas ou carbonatadas, etc.), submeter a amostra a desgaseificação por filtração em papel de filtro.

No caso de amostras com sólidos em suspensão de diâmetro superior a 0,05 mm, submeter a amostra a filtração em papel de filtro ou deixar decantar e recolher o sobrenadante.

As amostras devem estar preferencialmente à temperatura ambiente a 20°C.

Padrões:

Para alcalinidades baixas (ALC-LOW), o método é calibrado com um padrão de 100 mg/L de CaCO_3 que é preparado a partir de uma solução de 1000 mg/L pela transferência de 2,5 mL de padrão para um balão de 25 mL. De seguida, perfazer o volume com água desionizada. Manter a solução no frio.

Para alcalinidades altas (ALC), o método é calibrado diretamente a partir de um padrão de 1000 mg/L de CaCO_3 .

Procedimento:ARRANQUE DO SISTEMA SMARTCHEM-450:

1. Preparar os padrões necessários para a gama de trabalho pretendida (de acordo com o descrito acima).
2. Criar o plano de trabalho com as amostras e o método pretendido – ALC-LOW para concentrações baixas e ALC para concentrações altas.
3. Realizar a calibração e o RBL, se necessário
4. Colocar as amostras nos tubos e realizar a análise.

Cálculos:

O valor obtido é o valor final.

2.3.3. Resultados e Discussão

Para a implementação do método no equipamento SmartChem, foram realizadas análises diárias a vários tipos de água industrial e para a produção de cerveja utilizando o método de referência descrito acima e o método no equipamento SmartChem para se obter uma comparação analítica entre estes. Segue abaixo uma representação da Tabela 16 e em Anexo encontram-se os resultados completos.

A tabela apresenta várias siglas que representam os diferentes tipos de água. A legenda é a seguinte:

SMAS: Serviços Municipalizados de Água e Saneamento

OT: Água do processo

APF1: Água processo após filtro 1 de carvão

APF2: Água processo após filtro 2 de carvão

F1: Água de diluição – Correção extrato antes do filtro de carvão 1

F2: Água de diluição – Correção extrato antes do filtro de carvão 2

DC: Desgaseificador Condensados

LC: Linhas Condensados

CA: Condensados Adeegas

FC: Fabrico Condensados

G4: Gerador 4

CR: Caldeira recuperativa

DM: Desmineralizada

C6: Cisterna 6 – industrial

C4/5: Cisterna 4 e 5 – industrial

C9: Cisterna 9 – industrial

DESAR.: Água desarejada

DESCAL.: Água do descalcificador

Tabela 16. Resultados obtidos na determinação da alcalinidade para amostras de água no método SmartChem.

Data	Produto	Método Referência (mg/L)	Método SmartChem (mg/L)	SC/MR	MR/SC (Offset)	SC-MR	Erro Relativo (%)
12/jan	FC	5,9	5,1	0,86	1,16	-0,80	-13,56
	LC	3,9	5,0	1,28	0,78	1,10	28,21
	CA	4,7	4,3	0,91	1,09	-0,40	-8,51
	DC	5,4	5,6	1,04	0,96	0,20	3,70
	F1	13,7	12,6	0,92	1,09	-1,10	-8,03
	F2	14,0	14,0	1,00	1,00	0,00	0,00
	G4	262,6	280,9	1,07	0,93	18,30	6,97
13/jan	OT	38,8	38,3	0,99	1,01	-0,50	-1,29
	C9	12,8	13,1	1,02	0,98	0,30	2,34
	APF1	38,3	40,7	1,06	0,94	2,40	6,27
	APF2	37,9	43,0	1,13	0,88	5,10	13,46
	F1	13,7	13,4	0,98	1,02	-0,30	-2,19
	F2	13,5	13,9	1,03	0,97	0,40	2,96
	FC	4,3	5,3	1,23	0,81	1,00	23,26
	LC	4,1	4,7	1,15	0,87	0,60	14,63
	DC	4,7	4,9	1,04	0,96	0,20	4,26
	CA	4,4	4,5	1,02	0,98	0,10	2,27
	CC	4,4	5,5	1,25	0,80	1,10	25,00

Para este método foram utilizadas duas curvas de calibração. Uma para valores mais altos de alcalinidade (Gráfico 5) presente na água e outra para valores inferiores (Gráfico 6).

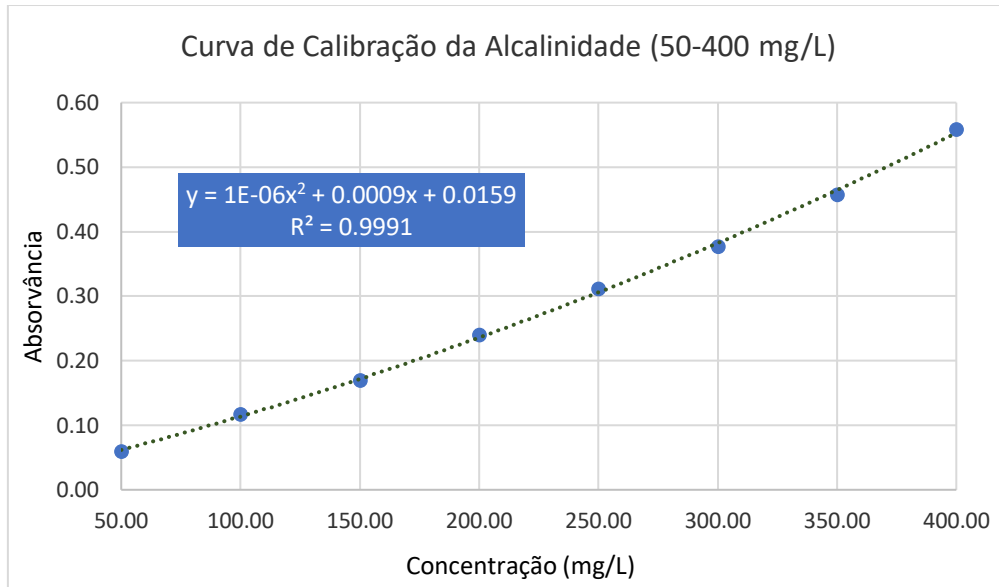


Gráfico 5. Curva de calibração obtida para valores altos de alcalinidade (50-400 mg/L).

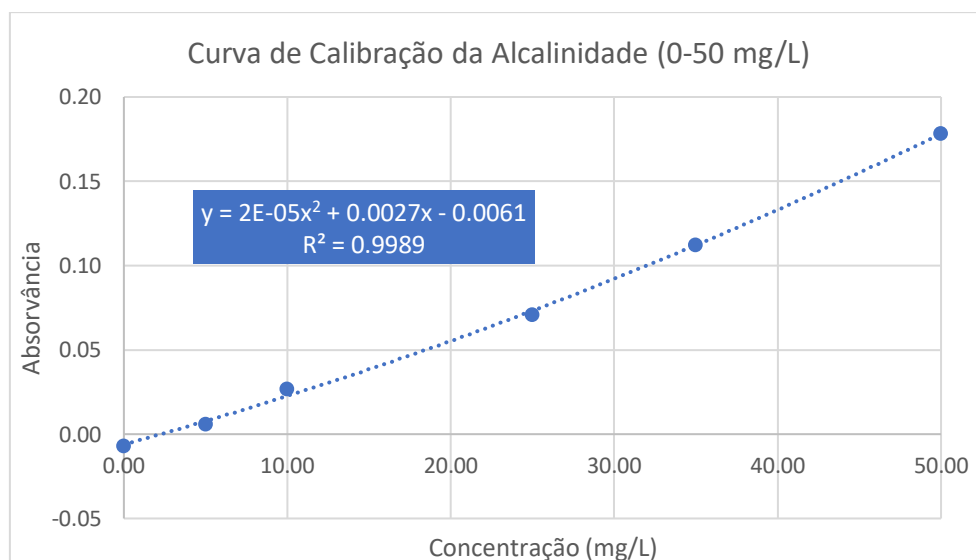


Gráfico 6. Curva de calibração obtida para valores baixos de alcalinidade (0-50 mg/L).

De seguida, tal como para os métodos anteriores, foi efetuado um gráfico para sintetizar todos os resultados em relação a uma linha de tendência do método de referência. É possível observar no Gráfico 7 que os valores apresentados se concentram perto do zero e à volta de 50 mg/L, já que a maioria das amostras apresenta uma alcalinidade baixa. Por outro lado, os resultados acima de 200 mg/L referem-se às águas com maior quantidade de alcalinidade, sendo estas o Gerador 4 e a Caldeira Recuperativa, que também apresentam uma maior variação em relação à linha de tendência para o método de referência, situando-se normalmente acima desta, ou seja, o SC origina valores superiores de alcalinidade na amostra em comparação com o MR.

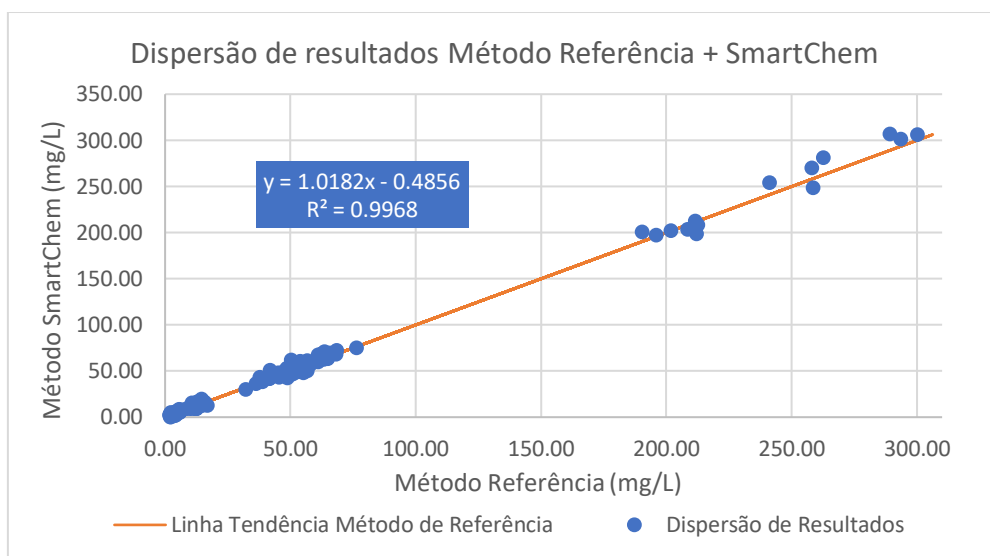


Gráfico 7. Comparação da dispersão de resultados do método SmartChem com a linha de tendência dos resultados do método referência.

Para este método não foi possível medir a repetibilidade e reprodutibilidade com água, pois o método não detetava o analito, e por esse motivo foi usado um padrão com concentração 20 mg/L e realizada a análise ao longo de vários dias. Os resultados encontram-se na Tabela 17 e Tabela 18.

Tabela 17. Resultados obtidos no ensaio de repetibilidade.

Repetibilidade	
Amostra	Padrão 20 mg/L
1	20,65
2	19,32
3	20,08
4	21,38
5	20,05
6	20,17
7	19,82
8	19,35
9	20,60
10	21,19
11	19,35
12	20,28
13	19,39
14	19,29
15	20,64
16	19,62

Tabela 18. Resultados obtidos no ensaio de reprodutibilidade.

Reprodutibilidade	
Data	Padrão 20 mg/L
25/mai	19,90
26/mai	19,35
29/mai	19,18
31/mai	18,76
01/jun	20,60
02/jun	21,86
05/jun	21,19
06/jun	19,39
07/jun	20,13
09/jun	18,50
12/jun	19,35
13/jun	20,28
14/jun	19,97
15/jun	21,38
16/jun	19,60
19/jun	20,08

17	20,21
18	19,60
19	19,97
20	20,77
Média	20,09
Desvio padrão	0,63
CV _r	0,03
CV _r (%)	3,16
Nota:	30/jun

20/jun	20,17
21/jun	20,65
22/jun	20,64
23/jun	20,08
Média	20,08
Desvio Padrão	0,86
CV _R	0,04
CV _R (%)	4,26

Os coeficientes de variância de repetibilidade e reprodutibilidade foram calculados pelas Equação 3 e Equação 4, respetivamente.

Os coeficientes de variância obtidos para a repetibilidade e reprodutibilidade foram de 0,03 e 0,04, ou seja, é possível afirmar que os dados são homogéneos, pois estes valores são baixos. Também é possível reconhecer que no ensaio de repetibilidade existe uma variabilidade de aproximadamente 3% (3,16%) dos dados em relação à média (20,09). E que no ensaio de reprodutibilidade, para o método SmartChem existe uma variabilidade de aproximadamente 4% (4,26%) dos dados em relação à média (20,08), concluindo-se assim que ambos os ensaios apresentam resultados bastante próximos das suas médias, o que permite afirmar que o método é consistente.

De seguida, na Tabela 19 são apresentados os limites de deteção e quantificação calculados a partir de uma série de brancos (neste caso, água desionizada) preparados de forma independente e lidos ao longo de vários dias de trabalho, isto é, reproduzindo o mais possível a situação de rotina.

Tabela 19. Determinação do limite de deteção e quantificação para a alcalinidade na água.

ALC - LOW	
Data	Valor (mg/L)
25/mai	-0,90
26/mai	0,00
29/mai	0,00
31/mai	0,50
01/jun	-0,02
02/jun	-1,00
05/jun	1,80
06/jun	1,90
07/jun	-1,84
09/jun	-1,54
12/jun	0,29

13/jun	0,25
14/jun	1,43
15/jun	1,20
16/jun	0,00
19/jun	0,42
20/jun	0,66
21/jun	0,28
22/jun	-0,24
23/jun	0,94
Média	0,21
Desvio padrão	1,00

Limite de Detecção	
LoD	3,51 mg/L

Limite de Quantificação	
LoQ	10,23 mg/L

Os limites de deteção e quantificação foram calculados a partir da Equação 5 e Equação 6.

O limite de deteção para este método é 3,51 mg/L, ou seja, é a partir deste valor que o método consegue detetar analito na amostra. Por outro lado, o limite de quantificação é 10,23 mg/L, o que indica que é a partir desta concentração que o método consegue quantificar a presença de analito na amostra com determinada precisão e exatidão.

De seguida, foram também realizados os Teste F e Teste t para se confirmar se os dois métodos utilizados não apresentam diferenças estatisticamente significativas.

Tal como explicado acima, é necessário realizar primeiro o Teste F. Para isso utilizou-se a função (=TESTE.F), pois nesta análise só nos interessa calcular o P bilateral para verificar se há diferenças entre as variâncias dos métodos e como realizar o Teste t.

=TESTE.F(matriz1; matriz2)	
P bilateral	0,7902

Considerando as duas hipóteses para uma análise do valor de P bilateral:

$$\begin{cases} H_0 : \mu_I = \mu_{II} \rightarrow P > 0,05 \\ H_a : \mu_I \neq \mu_{II} \rightarrow P < 0,05 \end{cases}$$

Sendo que $0,7902 > 0,05$, elimina-se a hipótese alternativa e admite-se que não há diferença estatisticamente significativa entre as variâncias obtidas para os dois

métodos. Além disso, como $P > 0,05$, procede-se a realizar o Teste t, assumindo que as duas populações não têm variâncias estatisticamente diferentes.

Para o Teste t, foi usada a mesma função que no método dos polifenóis (função TEST.T), mudando apenas as matrizes escolhidas.

=TESTE.T(matriz1; matriz2; 2; 2)	
P bilateral	0,9590

As hipóteses a serem testadas no teste t, são:

$$\begin{cases} H_0 : \mu_I = \mu_{II} \\ H_a : \mu_I \neq \mu_{II} \end{cases}$$

Pela tabela t-student para $n-1$ (∞), sendo que $n=186$

$t_{\text{tabelado}} = 1,960$ (95%)

$t_{\text{calculado}} = 0,9590$

Como $t_{\text{tabelado}} > t_{\text{calculado}}$ então: Rejeita-se a hipótese H_a , ou seja, os resultados dos dois métodos não são estatisticamente diferentes, com 95% de significância, pelo Teste t.

3. Conclusão e Perspetivas Futuras

Neste trabalho foi usado um equipamento novo no mercado, o SmartChem 450, que é um analisador automatizado de bancada que apresenta uma autonomia ocasional através de controlos avançados de processos para desempenho específico, o que poupa tempo, dinheiro e espaço em relação aos métodos convencionais. No entanto, este equipamento necessita da intervenção permanente do analista na preparação, implementação e manutenção. O objetivo geral seria transitar das análises convencionais realizadas por um analista para o equipamento automatizado com os métodos analíticos já implementados. Para tal, durante o tempo de estágio foram implementados e testados três métodos distintos, nos quais dois são para a análise de águas (dureza e alcalinidade) e um para a análise de cerveja (polifenóis).

De modo a comparar e poder admitir a semelhança entre estes dois métodos foram realizadas análises diárias duplicadas, através dos dois métodos (tradicional e SmartChem) e posteriormente registados os resultados. Para validar os métodos foram efetuados gráficos de comparação e realizados ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade e posteriormente aplicados testes estatísticos, como o Teste t-student e o Teste F. Com todos os testes e ensaios, foi possível concluir que os três novos métodos estudados não diferem significativamente dos métodos de referência, e que estão prontos a ser usados com confiança no futuro.

Paralelamente, foi realizada durante alguns meses uma tentativa sem sucesso de implementar o método SmartChem para determinação de ferro presente na água, uma vez que os resultados não coincidiam com o método convencional.

Futuramente seria interessante o desenvolvimento de outros projetos destinados a implementar e validar novos métodos no equipamento SmartChem 450, como a determinação de ferro e nitratos na água, com o objetivo final de otimizar todas as análises no laboratório e poder realizá-las de uma só vez, economizando tempo e reagentes. Por outro lado, seria inovador a utilização deste equipamento em estudos adicionais com o objetivo de aplicar estes métodos a novas matrizes, como cidra, mosto ou aumentar o leque de aplicação em diferentes tipos de cerveja.

4. Referências Bibliográficas

Alliance, A. (2020). *SmartChem 450 - User manual*.

Aron, P. M., & Shellhammer, T. H. (2010). A discussion of polyphenols in beer physical and flavour stability. *Journal of the Institute of Brewing*, 116(4), 369–380. <https://doi.org/10.1002/j.2050-0416.2010.tb00788.x>

Aronhime, S., Calcagno, C., Jajamovich, G. H., Dyvorne, H. A., Robson, P., Dieterich, D., Isabel Fiel, M., Martel-Laferriere, V., Chatterji, M., Rusinek, H., & Taouli, B. (2014). DCE-MRI of the liver: Effect of linear and nonlinear conversions on hepatic perfusion quantification and reproducibility. *Journal of Magnetic Resonance Imaging*, 40(1), 90–98. <https://doi.org/10.1002/jmri.24341>

Barth, R. (2013). The chemistry of beer. In *ACS Symposium Series* (Vol. 1130). <https://doi.org/10.1021/bk-2013-1130.ch004>

Beconcini, D., Felice, F., Fabiano, A., Sarmiento, B., Zambito, Y., & Stefano, R. Di. (2020). Antioxidant and Anti-Inflammatory Properties of Cherry Extract: Nanosystems-Based Strategies to Improve Endothelial Function and Intestinal Absorption. *Foods*, 9(207). <https://doi.org/10.3390/foods9020207>

Briggs, D. E., Boulton, C. A., Brookes, P. A., & Stevens, R. (2004). Brewing: Science and Practice. In *Brewing: Science and Practice*. <https://doi.org/10.1533/9781855739062>

Buiatti, S. (2008). Beer composition: An overview. In *Beer in Health and Disease Prevention* (Issue iii, pp. 213–225). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-373891-2.00020-1>

Charana, A. P. M. (2008). *Análise de metais em águas de consumo humano: comparação de métodos*. Universidade de Aveiro.

Di Domenico, M., Feola, A., Ambrosio, P., Pinto, F., Galasso, G., Zarrelli, A., Di Fabio, G., Porcelli, M., Scacco, S., Inchingolo, F., Quagliuolo, L., Ballini, A., & Boccellino, M. (2020). Antioxidant Effect of Beer Polyphenols and Their Bioavailability in Dental-Derived Stem Cells (D-dSCs) and Human Intestinal Epithelial Lines (Caco-2) Cells. *Stem Cells International*, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/8835813>

- Dvořáková, M., Hulín, P., Karabín, M., & Dostálek, P. (2007). Determination of polyphenols in beer by an effective method based on solid-phase extraction and high performance liquid chromatography with diode-array detection. *Czech Journal of Food Sciences*, 25(4), 182–188. <https://doi.org/10.17221/690-cjfs>
- European Brewery Convention. (1987). *Analytica-EBC, fourth edition*.
- Farber, M., & Barth, R. (2019). *Mastering Brewing Science*. <https://www.ptonline.com/articles/how-to-get-better-mfi-results>
- Freitas, G. L. (2006). *Potencial Antioxidante e Compostos Fenólicos na Cerveja, Chopp, Cevada (Hordeum vulgares L.) e no Bagaço de Brassagem*. Universidade Federal de Santa Catarina.
- Gonçalves, M. C. J. P. (2019). *Otimização do Indicador de Processo Right First Time em Contexto Cervejeiro*. Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa.
- Greenberg, A. (1985). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Amer Public Health Assn.
- Habschied, K., Košir, I. J., Krstanovi, V., & Kumri, G. (2021). Beer Polyphenols—Bitterness, Astringency, and Off-Flavors. *Beverages*, 7(38), 1–14. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/beverages7020038>
- Habschied, K., Lončarić, A., & Mastanjević, K. (2020). Screening of polyphenols and antioxidative activity in industrial beers. *Foods*, 9(2), 1–8. <https://doi.org/10.3390/foods9020238>
- Hughes, P. ., & Baxter, E. . (2001). *Beer quality, safety and nutritional aspects*. <https://www.ptonline.com/articles/how-to-get-better-mfi-results>
- Irwin, A. J., Barker, R. L., Pipasts, P., & St, S. (1991). The Role of Copper, Oxygen, and Polyphenols in Beer Flavor Instability. *Journal of the American Society of Brewing Chemists*, 49. <https://doi.org/10.1094/asbj-49-0140>
- Kenechukwu, A. (2018). Review: Beer Production. *SSRN Eletronic Journal*. <https://doi.org/10.2139/ssrn.3458983>
- Lewis, M. J., & Young, T. W. (2001). Brewing. In *Brewing*. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0729-1>

- Mark, J. J. (2011). Beer in the ancient world. *World History Encyclopedia*.
- Mikyska, A., Hrabak, M., Haskova, D., & Srogl, J. (2002). The Role of Malt and Hop Polyphenols in Beer Quality, Flavour and Haze Stability. *Inst.Brew*, 108(1), 78–85.
- Preedy, V. (2020). *Beer in Health and Disease Prevention* (Vol. 5, Issue 3).
- Queiros, T. (2021). *Portuguese Beer*. <https://www.portugal.com/food-drink/portuguese-beer/>
- Rodrigues, V. C. G. (2021). *Otimização do Processo de Fabrico de Mosto de Cerveja*. Universidade Católica Portuguesa.
- Siebert, K. J., & Lynn, P. Y. (2006). Comparison of methods for measuring polyphenols in beer. *Journal of the American Society of Brewing Chemists*, 64(3), 127–134. <https://doi.org/10.1094/ASBCJ-64-0127>
- Singla, R. K., Dubey, A. K., Garg, A., Sharma, R. K., Fiorino, M., Ameen, S. M., Haddad, M. A., & Al-Hiary, M. (2019). Natural Polyphenols: Chemical Classification, Definition of Classes, Subcategories, and Structures. *Journal of AOAC International*, 102, 1397–1400.
- Siqueira, P. B., Bolini, H. M. A., & Macedo, G. A. (2008). O Processo de Fabricação da Cerveja e Seus Polifenóis. *Alim. Nutr*, 19(January), 491–498.
- Stewart, G. G., Russel, I., & Anstruther, A. (2020). *Handbook of Brewing* (Vol. 5, Issue 3).
- Super Bock Casa da Cerveja. (n.d.). Retrieved May 10, 2023, from <https://www.superbockcasadacerveja.pt/>
- Wolfgang, K. (2014). *Technology brewing and malting* (3rd comple). VLB Berlin.
- Wunderlich, S., & Back, W. (2008). General Aspects of Beer and Constituents - Beer Making, Hops and Yeast. In *Beer in Health and Disease Prevention* (Issue i, pp. 3–16).

5. Anexos

Anexo I - Tabela 6

Data	Tipo de Cerveja	Método Referência (mg/L)			Método SmartChem (mg/L)			SC/MR	SC-MR	MR/SC (Offset)	Desvio Relativo (%)	Diluição (S/N)
		Valor 1	Valor 2	Média	Valor 1	Valor 2	Média					
31/out	Tipo A Padrão	87,14	85,41	86,28	85,91	87,14	86,53	1,00	0,25	1,00	0,29%	N
	Tipo A	99,66	99,08	99,37	98,90	98,71	98,71	0,99	-0,66	1,01	0,66%	N
	Tipo A	96,50	96,66	96,58	97,98	98,77	98,38	1,02	1,80	0,98	1,86%	N
	Tipo A	94,86	95,16	95,01	95,43	95,95	95,69	1,01	0,68	0,99	0,72%	N
	Tipo A	101,01	101,28	101,15	99,94	100,77	100,36	0,99	-0,79	1,01	0,78%	N
31/out	Tipo A Padrão	86,46	85,82	86,14	85,14	84,86	85,00	0,99	-1,14	1,01	1,32%	N
	Tipo A	117,42	124,20	120,81	121,97	122,41	122,19	1,01	1,38	0,99	1,14%	N
	Tipo A	101,65	103,56	102,61	94,78	96,84	95,81	0,93	-6,80	1,07	6,62%	N
	Tipo A	99,95	102,76	101,36	103,09	103,00	103,05	1,02	1,69	0,98	1,67%	N
	Tipo A	139,43	137,82	138,63	139,96	138,87	139,42	1,01	0,79	0,99	0,57%	N
	Tipo A	87,20	87,12	87,16	81,72	83,41	82,57	0,95	-4,60	1,06	5,27%	N
	Tipo A	111,30	108,71	110,01	116,82	117,46	117,14	1,06	7,13	0,94	6,49%	N
02/nov	Tipo A Padrão	87,00	86,51	86,76	83,80	83,08	83,44	0,96	-3,32	1,04	3,82%	N
	Tipo E SA	75,97	74,97	75,47	71,51	71,06	71,29	0,94	-4,19	1,06	5,55%	N
	Tipo A SA	147,30	154,99	151,15	153,95	157,83	155,89	1,03	4,74	0,97	3,14%	S
	Tipo A SA	148,10	148,52	148,31	154,49	154,74	154,62	1,04	6,31	0,96	4,25%	S
	Tipo A SA	148,68	150,14	149,41	155,08	150,62	152,85	1,02	3,44	0,98	2,30%	S
	Tipo A SA Lata	156,48	151,51	154,00	151,61	156,71	154,16	1,00	0,17	1,00	0,11%	S
	Tipo A SA Lata	143,38	142,67	143,03	147,85	155,08	151,47	1,06	8,44	0,94	5,90%	S
02/nov	Tipo A Padrão	82,83	81,51	82,17	78,90	79,31	79,11	0,96	-3,07	1,04	3,73%	N
	Tipo C	90,21	95,35	92,78	96,68	97,52	97,10	1,05	4,32	0,96	4,66%	N
	Tipo C	102,42	101,79	102,11	103,83	104,61	104,22	1,02	2,11	0,98	2,07%	N
	Tipo B	123,51	120,56	122,04	130,30	131,01	130,66	1,07	8,62	0,93	7,06%	N
	Tipo C	96,44	96,73	96,59	98,87	96,43	97,65	1,01	1,07	0,99	1,10%	N
	Tipo A	100,11	102,59	101,35	102,98	103,30	103,14	1,02	1,79	0,98	1,77%	N
03/nov	Tipo A Padrão	86,95	85,12	86,04	86,38	86,84	86,61	1,01	0,58	0,99	0,67%	N
	Tipo A SA	153,35	155,94	154,65	163,77	160,47	162,12	1,05	7,48	0,95	4,83%	S
	Tipo D IPA	177,93	181,80	179,87	183,10	186,22	184,66	1,03	4,79	0,97	2,67%	S
	Tipo A s/G	83,72	80,98	82,35	85,75	85,13	85,44	1,04	3,09	0,96	3,75%	N
	Tipo A	110,13	112,21	111,17	118,53	116,24	116,54	1,05	5,37	0,95	4,83%	S
	Tipo A IPA	232,87	236,71	234,79	249,62	249,88	249,75	1,06	14,96	0,94	6,37%	S
	Tipo A IPA	213,54	212,34	212,94	225,44	227,10	226,27	1,06	13,33	0,94	6,26%	S
	Tipo A IPA	204,36	205,20	204,78	214,94	219,37	217,16	1,06	12,38	0,94	6,04%	S
03/nov	Tipo A JRL	98,76	96,30	97,53	95,04	95,70	95,37	0,98	-2,16	1,02	2,21%	N
	Tipo A Padrão	84,10	83,02	83,56	88,31	88,88	88,60	1,06	5,04	0,94	6,03%	N
	Tipo A Padrão C1	99,71	99,12	99,42	106,56	106,29	106,43	1,07	7,01	0,93	7,05%	N
	Tipo C	101,93	102,78	102,36	107,29	107,42	107,36	1,05	5,00	0,95	4,88%	N
	Tipo A SA	147,56	149,49	148,53	151,18	155,22	153,20	1,03	4,67	0,97	3,15%	S
	Tipo D IPA	174,58	173,33	173,96	176,98	178,42	177,70	1,02	3,74	0,98	2,15%	S
	Tipo C Wheat	77,89	78,91	78,40	71,37	71,49	71,43	0,91	-6,97	1,10	8,89%	N
	Tipo C Wheat	87,10	87,34	87,22	86,95	86,25	86,60	0,99	-0,62	1,01	0,71%	N
04/nov	Tipo A Padrão	87,42	86,32	86,87	88,05	87,54	87,80	1,01	0,92	0,99	1,06%	S
	Tipo A Padrão C2	106,62	106,82	106,72	104,50	104,01	104,26	0,98	-2,47	1,02	2,31%	N
	Tipo A JRL	135,33	139,10	137,22	136,58	136,91	136,75	1,00	-0,47	1,00	0,34%	N
	Tipo A Gold	133,13	136,99	135,06	135,15	134,84	135,00	1,00	-0,06	1,00	0,05%	N
	Tipo A	119,74	118,82	119,28	127,07	127,65	127,36	1,07	8,08	0,94	6,77%	S/N
	Tipo A	123,03	126,32	124,68	122,97	124,72	123,85	0,99	-0,83	1,01	0,67%	N
	Tipo A	140,91	141,31	141,11	139,18	139,18	139,18	0,99	-1,93	1,01	1,37%	N
	Tipo A	89,95	90,54	90,25	87,03	87,93	87,48	0,97	-2,77	1,03	3,06%	N
07/nov	Tipo A Padrão	90,36	90,18	90,27	87,21	88,43	87,82	0,97	-2,45	1,03	2,71%	N
	Tipo A Padrão C3	101,03	102,92	101,98	103,54	104,76	104,15	1,02	2,18	0,98	2,13%	N
	Tipo A	95,31	94,88	95,10	93,26	92,96	93,11	0,98	-1,99	1,02	2,09%	N
	Tipo A	107,58	106,81	107,20	109,82	111,01	110,42	1,03	3,22	0,97	3,00%	N
	Tipo A	94,99	95,77	95,38	94,82	93,01	93,92	0,98	-1,47	1,02	1,54%	N
	Tipo A	108,58	106,86	107,72	108,62	106,37	107,50	1,00	-0,22	1,00	0,21%	N
	Tipo A	97,33	98,44	97,89	95,93	94,97	95,45	0,98	-2,43	1,03	2,49%	N
	Tipo A BD	211,16	219,74	215,45	221,45	221,66	221,56	1,03	6,11	0,97	2,83%	S

08/nov	Tipo A Padrão	88,33	89,07	88,70	86,92	87,12	87,02	0,98	-1,68	1,02	1,89%	N
	Tipo A Padrão C4	95,83	97,28	96,56	97,16	98,00	97,58	1,01	1,02	0,99	1,06%	S
	Tipo E SA	85,22	85,83	85,53	85,34	85,90	85,62	1,00	0,09	1,00	0,11%	N
	Tipo B SA	143,71	146,70	145,21	148,05	147,36	147,71	1,02	2,50	0,98	1,72%	N
	Tipo B	154,17	155,11	154,64	157,80	159,39	158,60	1,03	3,96	0,98	2,56%	S
	Tipo B	115,33	116,84	116,09	121,46	113,18	117,32	1,01	1,23	0,99	1,06%	S/N
08/nov	Tipo A Padrão	89,00	89,34	89,17	87,21	86,72	86,97	0,98	-2,21	1,03	2,47%	N
	Tipo A Padrão C5	97,89	98,00	97,95	94,39	102,70	98,55	1,01	0,60	0,99	0,61%	S/N
	Tipo C	106,17	107,59	106,88	106,62	106,97	106,80	1,00	-0,08	1,00	0,08%	N
	Tipo C	87,41	87,11	87,26	88,46	89,47	88,97	1,02	1,71	0,98	1,95%	N
	Tipo D IPA	220,42	224,76	222,59	233,52	235,59	234,56	1,05	11,97	0,95	5,38%	S
	Tipo A	112,02	113,79	112,91	116,18	116,37	116,28	1,03	3,37	0,97	2,98%	N
09/nov	Tipo A	106,57	104,38	105,48	109,63	109,24	109,44	1,04	3,96	0,96	3,75%	N
	Tipo A Padrão	87,01	88,79	87,90	87,60	87,30	87,45	0,99	-0,45	1,01	0,51%	N
	Tipo A Padrão C6	102,49	98,93	100,71	102,42	102,70	102,56	1,02	1,85	0,98	1,84%	N
	Tipo A	97,35	105,17	101,26	99,47	100,61	100,04	0,99	-1,22	1,01	1,20%	N
	Tipo A	96,88	95,88	96,38	94,36	98,40	96,38	1,00	0,00	1,00	0,00%	S
	Tipo A	80,42	79,87	80,15	78,66	77,85	78,26	0,98	-1,89	1,02	2,36%	N
10/nov	Tipo A	71,48	75,96	73,72	73,45	74,18	73,82	1,00	0,09	1,00	0,13%	N
	Tipo A	123,79	124,21	124,00	128,01	124,65	126,33	1,02	2,33	0,98	1,88%	S
	Tipo A	101,67	101,83	101,75	100,39	100,61	100,50	0,99	-1,25	1,01	1,23%	N
	Tipo A Padrão	86,69	84,27	85,48	89,06	90,27	89,67	1,05	4,19	0,95	4,90%	N
	Tipo A Padrão C7	96,96	98,97	97,97	107,62	106,61	107,12	1,09	9,15	0,91	9,34%	N
	Tipo A	104,87	103,74	104,31	110,99	111,17	111,08	1,06	6,77	0,94	6,50%	N
11/nov	Tipo A	112,54	114,12	113,33	113,65	113,10	113,38	1,00	0,04	1,00	0,04%	N
	Tipo A SA	188,64	187,45	188,05	205,39	204,81	205,10	1,09	17,06	0,92	9,07%	S
	Tipo A BD	176,24	178,86	177,55	185,82	187,71	186,77	1,05	9,21	0,95	5,19%	S
	Tipo A Padrão	88,78	89,04	88,91	88,22	88,77	88,50	1,00	-0,41	1,00	0,47%	N
	Tipo A Padrão	91,38	87,45	89,42	89,79	89,93	89,86	1,00	0,45	1,00	0,50%	N
	Tipo A Padrão	86,26	86,39	86,33	88,28	87,24	87,76	1,02	1,43	0,98	1,66%	N
11/nov	Tipo A Padrão C8	100,36	102,92	101,64	98,48	97,64	98,06	0,96	-3,58	1,04	3,52%	S
	Tipo A	96,66	97,56	97,11	96,70	99,42	98,06	1,01	0,95	0,99	0,98%	N
	Tipo A	84,01	86,13	85,07	86,29	87,29	86,79	1,02	1,72	0,98	2,02%	N
	Tipo A	92,21	92,21	92,21	95,81	95,19	95,50	1,04	3,29	0,97	3,57%	N
	Tipo A	106,80	107,99	107,40	106,96	111,42	109,19	1,02	1,80	0,98	1,67%	S
	Tipo A	92,93	93,33	93,13	96,08	95,23	95,66	1,03	2,53	0,97	2,71%	N
11/nov	Tipo A	94,80	96,22	95,51	101,33	105,55	103,44	1,08	7,93	0,92	8,30%	S
	Tipo A Padrão	85,83	89,12	87,48	89,40	89,22	89,31	1,02	1,84	0,98	2,10%	N
	Tipo A Padrão C9	106,96	104,43	105,70	108,38	109,45	108,92	1,03	3,22	0,97	3,05%	N
	Tipo A	104,84	108,83	106,84	104,91	105,71	105,31	0,99	-1,53	1,01	1,43%	N
	Tipo A	85,58	82,16	83,87	80,09	82,28	81,19	0,97	-2,69	1,03	3,20%	N
	Tipo A	82,85	83,04	82,95	83,66	84,23	83,95	1,01	1,00	0,99	1,21%	N
14/nov	Tipo A	110,05	111,54	110,80	111,81	115,30	113,56	1,02	2,76	0,98	2,49%	N
	Tipo A	102,52	102,65	102,59	106,52	107,21	106,87	1,04	4,28	0,96	4,17%	N
	Tipo A	91,47	92,62	92,05	95,97	97,01	96,49	1,05	4,45	0,95	4,83%	N
	Tipo A Padrão	88,75	88,45	88,60	88,59	88,32	88,46	1,00	-0,14	1,00	0,16%	N
	Tipo A Padrão C10	101,35	97,85	99,60	106,25	105,32	105,79	1,06	6,19	0,94	6,21%	N
	Tipo B	139,56	140,96	140,26	141,63	142,65	142,14	1,01	1,88	0,99	1,34%	S
15/nov	Tipo B	119,62	120,45	120,04	132,75	132,48	132,62	1,10	12,58	0,91	10,48%	N
	Tipo B	142,52	140,97	141,75	151,81	153,28	152,55	1,08	10,80	0,93	7,62%	N
	Tipo B	119,60	117,08	118,34	127,48	125,68	126,58	1,07	8,24	0,93	6,96%	N
	Tipo B Lata	123,22	105,80	114,51	123,07	123,81	123,44	1,08	8,93	0,93	7,80%	N
	Tipo B Lata	137,62	140,06	138,84	141,53	141,69	141,61	1,02	2,77	0,98	2,00%	N
	Tipo A Padrão	88,87	89,74	89,31	89,06	88,87	88,97	1,00	-0,34	1,00	0,38%	N
15/nov	Tipo A Padrão C11	100,56	102,31	101,44	106,85	106,09	106,47	1,05	5,04	0,95	4,96%	N
	Tipo A	118,27	121,01	119,64	123,69	126,97	125,33	1,05	5,69	0,95	4,76%	S
	Tipo A	102,23	105,97	104,10	109,06	109,14	109,10	1,05	5,00	0,95	4,80%	N
	Tipo A SA	161,37	160,17	160,77	169,52	171,44	170,48	1,06	9,71	0,94	6,04%	N
	Tipo A SA	125,95	128,72	127,34	135,54	135,01	135,28	1,06	7,94	0,94	6,24%	S
	Tipo A	86,61	86,12	86,37	87,42	87,12	87,27	1,01	0,91	0,99	1,05%	N
16/nov	Tipo A	108,31	108,89	108,60	111,93	113,84	112,89	1,04	4,29	0,96	3,95%	N
	Tipo A Padrão	87,08	87,29	87,19	87,03	86,86	86,95	1,00	-0,24	1,00	0,28%	N
	Tipo A Padrão C12	112,07	102,49	107,28	107,68	107,91	107,80	1,00	0,52	1,00	0,48%	N
	Tipo A SA	175,15	174,86	175,01	171,26	172,47	171,87	0,98	-3,14	1,02	1,79%	N
	Tipo A SA	147,88	147,81	147,85	153,73	153,66	153,70	1,04	5,85	0,96	3,96%	S
	Tipo A SA	147,11	143,40	145,26	142,37	145,23	143,80	0,99	-1,45	1,01	1,00%	N
16/nov	Tipo A SA	148,88	143,40	146,14	149,87	147,43	148,65	1,02	2,51	0,98	1,72%	S
	Tipo A SA	163,16	161,21	162,19	163,00	163,18	163,09	1,01	0,91	0,99	0,56%	S
	Tipo A s/G	97,87	101,91	99,89	102,17	100,79	101,48	1,02	1,59	0,98	1,59%	S

16/nov	Tipo A Padrão	86,87	87,64	87,26	87,02	86,86	86,94	1,00	-0,31	1,00	0,36%	N
	Tipo A	107,85	111,47	109,66	118,14	117,61	117,88	1,07	8,22	0,93	7,49%	N
	Tipo A	109,19	106,52	107,86	112,78	113,00	112,89	1,05	5,04	0,96	4,67%	N
	Tipo A	112,74	111,70	112,22	118,25	116,62	117,44	1,05	5,22	0,96	4,65%	N
	Tipo A	74,02	77,99	76,01	74,57	73,12	73,85	0,97	-2,16	1,03	2,84%	N
	Tipo A Gold	136,27	137,02	136,65	140,22	139,34	139,78	1,02	3,13	0,98	2,29%	S
	Tipo A BD	210,46	208,34	209,40	220,44	218,07	219,26	1,05	9,85	0,96	4,71%	S
	Tipo A BD	196,03	199,64	197,84	201,44	202,79	202,12	1,02	4,28	0,98	2,16%	S
17/nov	Tipo A Padrão	89,36	88,24	88,80	88,04	87,08	87,56	0,99	-1,24	1,01	1,40%	N
	Tipo C	115,46	119,79	117,63	123,27	121,63	122,45	1,04	4,82	0,96	4,10%	N
	Tipo C	96,36	98,11	97,24	95,63	95,45	95,54	0,98	-1,70	1,02	1,74%	N
	Tipo C	98,09	97,16	97,63	99,88	99,74	99,81	1,02	2,19	0,98	2,24%	N
	Tipo C	89,35	88,21	88,78	87,95	89,28	88,62	1,00	-0,16	1,00	0,19%	N
	Tipo C	91,49	98,87	95,18	92,25	92,79	92,52	0,97	-2,66	1,03	2,79%	N
	Tipo C	107,23	112,53	109,88	113,34	112,06	112,70	1,03	2,82	0,97	2,57%	N
	Tipo C	81,30	81,24	81,27	81,19	80,45	80,82	0,99	-0,45	1,01	0,55%	N
17/nov	Tipo A Padrão	88,34	87,23	87,79	87,61	86,24	86,93	0,99	-0,86	1,01	0,98%	N
	Tipo E SA	69,21	66,67	67,94	64,77	63,54	64,16	0,94	-3,79	1,06	5,57%	N
	Tipo E SA	81,46	82,38	81,92	79,21	78,60	78,91	0,96	-3,01	1,04	3,68%	N
	Tipo E SA	71,91	74,29	73,10	69,99	70,59	70,29	0,96	-2,81	1,04	3,84%	N
	Tipo E SA	72,02	77,02	74,52	69,52	69,38	69,45	0,93	-5,07	1,07	6,80%	N
	Tipo E SA	59,73	62,89	61,31	57,80	56,05	56,93	0,93	-4,39	1,08	7,15%	N
	Tipo A s/G	94,15	93,28	93,72	84,80	85,81	85,31	0,91	-8,41	1,10	8,97%	N
17/nov	Tipo A Padrão	86,74	86,68	86,71	86,31	86,67	86,49	1,00	-0,22	1,00	0,25%	N
	Tipo A Free	161,56	162,99	162,28	162,74	168,83	165,79	1,02	3,51	0,98	2,16%	S
	Tipo A Free	158,51	161,76	160,14	158,29	166,89	162,59	1,02	2,45	0,98	1,53%	S
	Tipo A Free	160,67	159,06	159,87	164,56	164,24	164,40	1,03	4,54	0,97	2,84%	S
	Tipo A SA	146,02	145,32	145,67	148,45	146,09	147,27	1,01	1,60	0,99	1,10%	S
	Tipo A Free	129,18	134,95	132,07	137,20	135,06	136,13	1,03	4,07	0,97	3,08%	N
	Tipo A SA	155,19	155,46	155,33	148,70	156,00	152,35	0,98	-2,97	1,02	1,92%	S
	Tipo A SA	124,15	126,26	125,21	127,83	127,23	127,53	1,02	2,32	0,98	1,86%	N
	Tipo A SA	134,82	135,92	135,37	145,14	146,44	145,79	1,08	10,42	0,93	7,70%	S
18/nov	Tipo A Padrão	84,53	86,34	85,44	88,73	88,89	88,81	1,04	3,38	0,96	3,95%	N
	Tipo D IPA	152,88	149,39	151,14	154,55	155,10	154,83	1,02	3,69	0,98	2,44%	S
	Tipo D IPA	183,95	180,97	182,46	186,43	188,81	187,62	1,03	5,16	0,97	2,83%	S
	Tipo D IPA	154,24	158,79	156,52	158,04	157,96	158,00	1,01	1,49	0,99	0,95%	S
	Tipo D AL	212,62	207,96	210,29	230,84	226,71	228,78	1,09	18,49	0,92	8,79%	S
	Tipo D AL	165,41	168,55	166,98	172,67	171,74	172,21	1,03	5,22	0,97	3,13%	S
	Tipo A Weiss	118,80	114,19	116,50	114,65	118,16	116,41	1,00	-0,09	1,00	0,08%	N
18/nov	Tipo A Padrão	87,40	89,78	88,59	87,73	86,57	87,15	0,98	-1,44	1,02	1,63%	N
	Tipo A	117,07	117,71	117,39	125,44	125,70	125,57	1,07	8,18	0,93	6,97%	N
	Tipo A Especial Natal	134,38	137,24	135,81	141,50	137,87	139,69	1,03	3,88	0,97	2,85%	N
	Tipo A	95,96	97,36	96,66	98,18	98,38	98,28	1,02	1,62	0,98	1,68%	N
	Tipo A	96,80	97,34	97,07	97,17	99,14	98,16	1,01	1,09	0,99	1,12%	N
	Tipo A Lata	110,31	114,14	112,23	114,89	115,31	115,10	1,03	2,88	0,98	2,56%	N
	Tipo A Weiss	115,09	118,68	116,89	114,08	116,19	115,14	0,99	-1,75	1,02	1,50%	N
	Tipo A BD	201,02	202,36	201,69	210,57	209,10	209,84	1,04	8,14	0,96	4,04%	S

Anexo II - Tabela 11

Data	Produto	Método Referência	Método SmartChem					SC-MR	Erro Relativo (%)	Correção geral	SC-MR c/correção	Erro Relativo (%)
			Cálcio		Magnésio		Total (mg/L)					
			mg/L	meq	mg/L	meq						
21/abr	OT	82,32	23,34	1,16	6,66	0,55	85,64	3,32	4,03	83,18	0,86	1,05
	C6	1,80	0,73	0,04	0,00	0,00	1,82	0,02	1,19	1,10	-0,70	-39,06
	LC	2,64	1,23	0,06	0,33	0,03	4,43	1,79	67,68	3,65	1,01	38,20
	DC	0,38	0,00	0,00	0,12	0,01	0,49	0,11	29,93	-0,20	-0,58	-153,52
	CA	0,34	0,06	0,00	0,14	0,01	0,73	0,39	113,45	0,02	-0,32	-92,99
	FC	0,38	0,00	0,00	0,14	0,01	0,58	0,20	51,58	-0,12	-0,50	-132,31
	CC	1,26	0,04	0,00	0,21	0,02	0,96	-0,30	-23,51	0,26	-1,00	-79,60
	DM	0,68	0,37	0,02	0,17	0,01	1,62	0,94	138,62	0,90	0,22	32,68
DESCAL.	0,74	0,08	0,00	0,17	0,01	0,90	0,16	21,49	0,19	-0,55	-73,84	
24/abr	C6	1,36	0,63	0,03	0,64	0,05	4,21	2,85	209,20	3,43	2,07	152,30
	SMAS	71,72	22,25	1,11	4,17	0,34	72,67	0,95	1,33	70,49	-1,23	-1,72
	LC	0,36	0,51	0,03	0,32	0,03	2,59	2,23	619,20	1,85	1,49	413,53
	DC	0,36	0,09	0,00	0,68	0,06	3,02	2,66	739,54	2,27	1,91	531,38
	CA	0,32	0,00	0,00	0,63	0,05	2,59	2,27	710,02	1,85	1,53	478,62
	FC	0,42	0,00	0,00	0,70	0,06	2,88	2,46	585,73	2,13	1,71	408,01
	DM	0,66	0,22	0,01	0,62	0,05	3,10	2,44	369,67	2,35	1,69	255,89
DESCAL.	0,46	0,00	0,00	0,67	0,06	2,76	2,30	499,27	2,01	1,55	337,56	
26/abr	OT	82,92	22,76	1,14	7,15	0,59	86,21	3,29	3,96	83,74	0,82	0,99
	C6	0,84	0,58	0,03	0,29	0,02	2,64	1,80	214,33	1,90	1,06	126,06
	SMAS	67,40	21,16	1,06	4,63	0,38	71,85	4,45	6,60	69,68	2,28	3,38
	LC	0,38	0,50	0,02	0,38	0,03	2,81	2,43	639,75	2,07	1,69	443,69
	FC	0,38	0,02	0,00	0,33	0,03	1,41	1,03	270,43	0,69	0,31	82,01
	CA	0,36	0,02	0,00	0,25	0,02	1,08	0,72	199,58	0,37	0,01	2,58
	DC	0,32	0,00	0,00	0,24	0,02	0,99	0,67	208,58	0,28	-0,04	-12,46
	CC	0,36	0,08	0,00	0,32	0,03	1,52	1,16	321,17	0,80	0,44	121,66
	DM	0,42	0,06	0,00	0,33	0,03	1,51	1,09	258,92	0,79	0,37	87,95
	DESCAL.	0,38	0,35	0,02	0,30	0,02	2,11	1,73	454,63	1,38	1,00	262,41
CR	8,14	3,21	0,16	0,50	0,04	10,07	1,93	23,67	9,17	1,03	12,67	
27/abr	OT	78,32	21,73	1,08	6,89	0,57	82,57	4,25	5,42	80,17	1,85	2,37
	SMAS	66,24	21,20	1,06	4,39	0,36	70,96	4,72	7,12	68,81	2,57	3,87
	DM	0,74	0,66	0,03	0,00	0,00	1,65	0,91	122,54	0,93	0,19	25,12
	FC	0,44	0,51	0,03	0,31	0,03	2,55	2,11	479,09	1,81	1,37	311,00
	LC	0,48	0,07	0,00	0,00	0,00	0,17	-0,31	-63,61	-0,52	-1,00	-207,47
	CA	0,42	0,00	0,00	0,17	0,01	0,70	0,28	66,53	0,00	-0,42	-100,46
	DC	0,44	0,04	0,00	0,00	0,00	0,10	-0,34	-77,32	-0,59	-1,03	-233,90
	CC	0,38	0,08	0,00	0,07	0,01	0,49	0,11	28,32	-0,21	-0,59	-155,10
DESCAL.	0,30	0,09	0,00	0,03	0,00	0,35	0,05	16,00	-0,35	-0,65	-215,37	
28/abr	OT	81,44	20,37	1,02	8,04	0,66	83,91	2,47	3,03	81,48	0,04	0,05
	SMAS	65,48	20,14	1,01	4,71	0,39	69,63	4,15	6,34	67,50	2,02	3,09
	C6	1,40	0,60	0,03	0,19	0,02	2,28	0,88	62,77	1,54	0,14	10,34
	LC	0,42	0,00	0,00	0,11	0,01	0,45	0,03	7,76	-0,24	-0,66	-158,02
	FC	0,42	0,00	0,00	0,15	0,01	0,62	0,20	46,94	-0,08	-0,50	-119,64
	CA	0,46	0,00	0,00	0,16	0,01	0,66	0,20	43,11	-0,04	-0,50	-109,18
	DC	0,48	0,00	0,00	0,16	0,01	0,66	0,18	37,15	-0,04	-0,52	-108,79
	DM	0,40	0,04	0,00	0,15	0,01	0,72	0,32	79,24	0,02	-0,38	-96,19
	DESCAL.	0,40	0,05	0,00	0,15	0,01	0,74	0,34	85,48	0,04	-0,36	-90,08
CR	7,50	2,99	0,15	0,33	0,03	8,82	1,32	17,58	7,95	0,45	5,99	
02/mai	OT	72,84	20,34	1,02	5,85	0,48	74,82	1,98	2,72	72,59	-0,25	-0,35
	SMAS	68,40	20,25	1,01	4,35	0,36	68,42	0,02	0,04	66,32	-2,08	-3,04
	C6	1,84	0,65	0,03	0,27	0,02	2,73	0,89	48,52	1,99	0,15	8,12
	C4	69,90	21,19	1,06	4,69	0,39	72,17	2,27	3,25	69,99	0,09	0,13
	DESCAL.	0,42	0,56	0,03	0,18	0,01	2,14	1,72	409,02	1,41	0,99	234,95
	DM	0,84	0,29	0,01	0,14	0,01	1,30	0,46	54,71	0,59	-0,25	-30,26
	LC	0,38	0,08	0,00	0,13	0,01	0,73	0,35	93,28	0,03	-0,35	-91,47
	FC	0,42	0,24	0,01	0,16	0,01	1,26	0,84	199,32	0,54	0,12	29,58
	CA	0,44	0,12	0,01	0,14	0,01	0,88	0,44	98,96	0,17	-0,27	-61,27
	DC	0,46	0,28	0,01	0,17	0,01	1,40	0,94	203,93	0,68	0,22	48,32
CR	7,34	2,73	0,14	0,29	0,02	8,00	0,66	9,06	7,15	-0,19	-2,55	
G4	26,80	9,46	0,47	0,86	0,07	27,14	0,34	1,28	25,89	-0,91	-3,38	
03/mai	OT	73,80	21,56	1,08	5,52	0,45	76,51	2,71	3,67	74,24	0,44	0,59
	SMAS	70,20	22,90	1,14	4,29	0,35	74,79	4,59	6,54	72,56	2,36	3,36
	C6	10,96	4,00	0,20	0,81	0,07	13,31	2,35	21,47	12,35	1,39	12,69
	C4	78,00	22,18	1,11	6,06	0,50	80,28	2,28	2,92	77,93	-0,07	-0,09
	DM	0,84	0,60	0,03	0,20	0,02	2,32	1,48	176,19	1,59	0,75	88,70
	DESCAL.	0,46	0,06	0,00	0,15	0,01	0,77	0,31	66,71	0,06	-0,40	-86,06
	LC	0,40	0,00	0,00	0,14	0,01	0,58	0,18	44,00	-0,12	-0,52	-130,70
	FC	0,38	0,00	0,00	0,12	0,01	0,49	0,11	29,93	-0,20	-0,58	-153,52
	CA	0,36	0,23	0,01	0,18	0,01	1,31	0,95	265,13	0,60	0,24	66,78
	DC	0,42	0,08	0,00	0,17	0,01	0,90	0,48	114,06	0,19	-0,23	-53,91
CR	7,12	2,67	0,13	0,15	0,01	7,28	0,16	2,24	6,44	-0,68	-9,52	
G4	27,28	9,46	0,47	0,83	0,07	27,02	-0,26	-0,96	25,77	-1,51	-5,52	

04/mai	OT	74,76	20,98	1,05	5,64	0,46	75,55	0,79	1,06	73,30	-1,46	-1,95
	SMAS	71,88	23,07	1,15	4,19	0,34	74,80	2,92	4,07	72,57	0,69	0,96
	C6	7,72	2,56	0,13	0,51	0,04	8,49	0,77	9,92	7,62	-0,10	-1,25
	C4	71,72	21,89	1,09	4,71	0,39	74,00	2,28	3,18	71,78	0,06	0,09
	DM	0,76	0,79	0,04	0,19	0,02	2,75	1,99	262,22	2,01	1,25	164,35
	DESCAL.	0,70	0,02	0,00	0,20	0,02	0,87	0,17	24,68	0,17	-0,53	-76,02
	LC	0,42	0,00	0,00	0,21	0,02	0,86	0,44	105,72	0,16	-0,26	-62,08
	FC	0,38	0,00	0,00	0,20	0,02	0,82	0,44	116,55	0,12	-0,26	-68,69
	CA	0,38	0,17	0,01	0,23	0,02	1,37	0,99	260,65	0,66	0,28	72,44
05/mai	DC	0,40	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	-0,40	-100,00	-0,69	-1,09	-271,73
	CR	6,74	2,62	0,13	0,39	0,03	8,14	1,40	20,80	7,29	0,55	8,11
	OT	88,84	25,16	1,26	6,32	0,52	88,78	-0,06	-0,07	86,26	-2,58	-2,91
	SMAS	72,84	23,34	1,16	4,15	0,34	75,31	2,47	3,39	73,07	0,23	0,31
	C6	6,56	2,00	0,10	0,44	0,04	6,80	0,24	3,67	5,97	-0,59	-8,95
	C4	77,80	22,03	1,10	5,51	0,45	77,64	-0,16	-0,21	75,35	-2,45	-3,15
	DM	0,84	0,59	0,03	0,16	0,01	2,13	1,29	153,62	1,40	0,56	66,61
	DESCAL.	0,40	0,21	0,01	0,22	0,02	1,43	1,03	257,29	0,71	0,31	78,18
	LC	0,38	0,02	0,00	0,18	0,01	0,79	0,41	108,02	0,09	-0,29	-77,04
15/mai	FC	0,46	0,04	0,00	0,17	0,01	0,80	0,34	73,75	0,10	-0,36	-79,17
	CA	0,36	0,02	0,00	0,15	0,01	0,67	0,31	85,29	-0,03	-0,39	-109,34
	DC	0,34	0,09	0,00	0,20	0,02	0,00	-0,34	-100,00	-0,69	-1,03	-302,03
	CC	0,38	0,12	0,01	0,14	0,01	0,88	0,50	130,38	0,17	-0,21	-55,15
	C6	36,36	10,67	0,53	3,52	0,29	41,11	4,75	13,05	39,57	3,21	8,83
	DM	0,78	0,52	0,03	0,15	0,01	1,91	1,13	145,46	1,19	0,41	52,33
	DESCAL.	0,42	0,06	0,00	0,11	0,01	0,60	0,18	43,40	-0,10	-0,52	-123,11
16/mai	FC	0,40	0,01	0,00	0,08	0,01	0,35	-0,05	-11,47	-0,34	-0,74	-185,03
	LC	0,40	0,00	0,00	0,09	0,01	0,37	-0,03	-7,43	-0,32	-0,72	-181,07
	CA	0,36	0,09	0,00	0,16	0,01	0,88	0,52	145,24	0,18	-0,18	-50,64
	DC	0,40	0,04	0,00	0,18	0,01	0,00	-0,40	-100,00	-0,69	-1,09	-271,73
	CC	0,40	0,04	0,00	0,11	0,01	0,55	0,15	38,10	-0,15	-0,55	-136,48
	OT	84,24	22,06	1,10	8,03	0,66	88,08	3,84	4,56	85,57	1,33	1,58
	SMAS	77,92	23,36	1,17	5,45	0,45	80,71	2,79	3,58	78,36	0,44	0,56
17/mai	C6	48,20	14,78	0,74	3,22	0,26	50,13	1,93	4,00	48,40	0,20	0,42
	DM	0,74	0,50	0,02	0,00	0,00	1,25	0,51	68,59	0,53	-0,21	-27,72
	DESCAL.	0,38	0,05	0,00	0,08	0,01	0,45	0,07	19,45	-0,24	-0,62	-163,78
	FC	0,40	0,04	0,00	0,09	0,01	0,47	0,07	17,52	-0,23	-0,63	-156,63
	LC	0,44	0,00	0,00	0,10	0,01	0,41	-0,03	-6,49	-0,28	-0,72	-164,54
	CA	0,40	0,10	0,00	0,10	0,01	0,66	0,26	65,24	-0,04	-0,44	-109,90
	DC	0,40	0,52	0,03	0,14	0,01	0,00	-0,40	-100,00	-0,69	-1,09	-271,73
	CC	0,40	0,05	0,00	0,14	0,01	0,70	0,30	75,19	0,00	-0,40	-100,15
	OT	84,60	21,76	1,09	6,21	0,51	79,84	-4,76	-5,62	77,51	-7,09	-8,38
19/mai	SMAS	76,00	23,12	1,15	5,21	0,43	79,12	3,12	4,11	76,80	0,80	1,05
	C6	18,24	5,31	0,26	1,29	0,11	18,56	0,32	1,74	17,49	-0,75	-4,13
	C4	85,52	21,88	1,09	8,44	0,69	89,32	3,80	4,44	86,79	1,27	1,48
	DM	0,80	0,54	0,03	0,03	0,00	1,47	0,67	83,85	0,75	-0,05	-5,81
	DESCAL.	0,40	0,12	0,01	0,00	0,00	0,30	-0,10	-25,15	-0,39	-0,79	-198,42
	FC	0,36	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,36	-100,00	-0,69	-1,05	-290,81
	LC	0,36	0,00	0,00	0,07	0,01	0,29	-0,07	-20,00	-0,40	-0,76	-212,46
	CA	0,40	0,00	0,00	0,14	0,01	0,58	0,18	44,00	-0,12	-0,52	-130,70
	DC	0,34	0,23	0,01	0,16	0,01	0,00	-0,34	-100,00	-0,69	-1,03	-302,03
19/mai	OT	77,88	21,74	1,08	5,73	0,47	77,82	-0,06	-0,08	75,52	-2,36	-3,02
	SMAS	76,84	23,92	1,19	5,24	0,43	81,24	4,40	5,73	78,88	2,04	2,65
	C6	15,60	4,91	0,25	1,12	0,09	16,86	1,26	8,07	15,82	0,22	1,44
	DM	0,90	0,22	0,01	0,21	0,02	1,41	0,51	56,99	0,70	-0,20	-22,57
	DESCAL.	0,32	0,17	0,01	0,30	0,02	1,66	1,34	418,28	0,94	0,62	192,91
	FC	0,38	0,15	0,01	0,28	0,02	1,53	1,15	301,66	0,81	0,43	112,59
	LC	0,42	0,06	0,00	0,26	0,02	1,22	0,80	190,34	0,51	0,09	20,80
	CA	0,40	0,24	0,01	0,26	0,02	1,67	1,27	317,14	0,95	0,55	136,80
19/mai	DC	0,50	0,00	0,00	0,28	0,02	1,15	0,65	130,41	0,44	-0,06	-11,74

Anexo III - Tabela 16

Data	Produto	Método Referência (mg/L)	Método SmartChem (mg/L)	SC/MR	MR/SC (Offset)	SC-MR	Erro Relativo (%)
12/jan	FC	5,9	5,1	0,86	1,16	-0,80	-13,56
	LC	3,9	5,0	1,28	0,78	1,10	28,21
	CA	4,7	4,3	0,91	1,09	-0,40	-8,51
	DC	5,4	5,6	1,04	0,96	0,20	3,70
	F1	13,7	12,6	0,92	1,09	-1,10	-8,03
	F2	14,0	14,0	1,00	1,00	0,00	0,00
	G4	262,6	280,9	1,07	0,93	18,30	6,97
13/jan	OT	38,8	38,3	0,99	1,01	-0,50	-1,29
	C9	12,8	13,1	1,02	0,98	0,30	2,34
	APF1	38,3	40,7	1,06	0,94	2,40	6,27
	APF2	37,9	43,0	1,13	0,88	5,10	13,46
	F1	13,7	13,4	0,98	1,02	-0,30	-2,19
	F2	13,5	13,9	1,03	0,97	0,40	2,96
	FC	4,3	5,3	1,23	0,81	1,00	23,26
	LC	4,1	4,7	1,15	0,87	0,60	14,63
	DC	4,7	4,9	1,04	0,96	0,20	4,26
	CA	4,4	4,5	1,02	0,98	0,10	2,27
	CC	4,4	5,5	1,25	0,80	1,10	25,00
16/jan	OT	47,1	48,1	1,02	0,98	1,00	2,12
	C9	15,7	15,6	0,99	1,01	-0,10	-0,64
	APF2	50,3	52,0	1,03	0,97	1,70	3,38
	F1	13,1	12,7	0,97	1,03	-0,40	-3,05
	F2	13,4	11,5	0,86	1,17	-1,90	-14,18
	FC	4,2	5,0	1,19	0,84	0,80	19,05
	LC	4,1	4,8	1,17	0,85	0,70	17,07
	DC	4,4	5,0	1,14	0,88	0,60	13,64
	CA	5,9	5,2	0,88	1,13	-0,70	-11,86
	CC	2,9	2,5	0,86	1,16	-0,40	-13,79
17/jan	DM	6,2	6,2	1,00	1,00	0,00	0,00
	G4	293,6	301,2	1,03	0,97	7,60	2,59
	FC	4,2	3,6	0,86	1,17	-0,60	-14,29
	DC	3,8	3,1	0,82	1,23	-0,70	-18,42
	CA	4,1	4,1	1,00	1,00	0,00	0,00
	LC	3,9	2,9	0,74	1,34	-1,00	-25,64
	APF1	40,8	41,7	1,02	0,98	0,90	2,21
	APF2	41,7	41,7	1,00	1,00	0,00	0,00
	F1	13,9	12,9	0,93	1,08	-1,00	-7,19
	F2	14,5	13,6	0,94	1,07	-0,90	-6,21
18/jan	OT	48,0	46,0	0,96	1,04	-2,00	-4,17
	C9	14,3	12,1	0,85	1,18	-2,20	-15,38
	DC	4,4	4,4	1,00	1,00	0,00	0,00
	CA	4,4	3,5	0,80	1,26	-0,90	-20,45
	LC	4,1	3,9	0,95	1,05	-0,20	-4,88
	FC	3,9	3,9	1,00	1,00	0,00	0,00
	OT	51,9	51,1	0,98	1,02	-0,80	-1,54
	C6	32,1	29,6	0,92	1,08	-2,50	-7,79
	C4	45,8	44,3	0,97	1,03	-1,50	-3,28
	SMAS	36,3	35,8	0,99	1,01	-0,50	-1,38
	DESC.	45,2	47,6	1,05	0,95	2,40	5,31
	APF1	47,1	48,0	1,02	0,98	0,90	1,91
	APF2	46,5	48,0	1,03	0,97	1,50	3,23
	F1	14,5	14,3	0,99	1,01	-0,20	-1,38
	F2	14,8	12,7	0,86	1,17	-2,10	-14,19
	DESAR.	12,2	12,0	0,98	1,02	-0,20	-1,64
	DM	4,6	6,0	1,30	0,77	1,40	30,43
	G4	300,2	305,9	1,02	0,98	5,70	1,90

19/jan	CA	6,5	7,5	1,15	0,87	1,00	15,38
	DC	6,1	6,4	1,05	0,95	0,30	4,92
	LC	6,1	7,0	1,15	0,87	0,90	14,75
	FC	5,7	6,5	1,14	0,88	0,80	14,04
	OT	50,3	61,8	1,23	0,81	11,50	22,86
	APF1	41,9	50,3	1,20	0,83	8,40	20,05
	APF2	41,5	41,9	1,01	0,99	0,40	0,96
	F1	14,4	14,5	1,01	0,99	0,10	0,69
	F2	15,2	16,7	1,10	0,91	1,50	9,87
	DM	5,6	8,0	1,43	0,70	2,40	42,86
	C9	14,6	15,8	1,08	0,92	1,20	8,22
	G4	289,2	306,3	1,06	0,94	17,10	5,91
14/mar	F1	11,5	10,6	0,92	1,08	-0,90	-7,83
	F2	12,2	12,1	0,99	1,01	-0,10	-0,82
	C9	10,8	12,7	1,18	0,85	1,90	17,59
	APF1	57,9	57,0	0,98	1,02	-0,90	-1,55
	SMAS	53,8	55,9	1,04	0,96	2,10	3,90
	OT	61,7	62,2	1,01	0,99	0,50	0,81
	Descal.	56,1	56,8	1,01	0,99	0,70	1,25
	C6	46,0	44,6	0,97	1,03	-1,40	-3,04
	C4	58,8	58,7	1,00	1,00	-0,10	-0,17
	CA	2,0	2,3	1,15	0,87	0,30	15,00
	FC	2,1	2,5	1,19	0,84	0,40	19,05
	DC	1,8	1,8	1,00	1,00	0,00	0,00
	LC	3,7	4,6	1,24	0,80	0,90	24,32
	G4	195,8	196,9	1,01	0,99	1,10	0,56
15/mar	F1	11,4	11,2	0,98	1,02	-0,20	-1,75
	F2	11,8	9,1	0,77	1,30	-2,70	-22,88
	C9	13,5	11,9	0,88	1,13	-1,60	-11,85
	APF1	58,4	58,9	1,01	0,99	0,50	0,86
	APF2	57,0	56,6	0,99	1,01	-0,40	-0,70
	OT	60,3	60,7	1,01	0,99	0,40	0,66
	DM	4,3	2,5	0,58	1,72	-1,80	-41,86
	CA	3,8	1,2	0,32	3,17	-2,60	-68,42
16/mar	FC	3,7	2,5	0,68	1,48	-1,20	-32,43
	F1	12,7	9,6	0,76	1,32	-3,10	-24,41
	F2	12,6	9,0	0,71	1,40	-3,60	-28,57
	APF1	56,7	50,2	0,89	1,13	-6,50	-11,46
	APF2	56,8	53,3	0,94	1,07	-3,50	-6,16
	OT	55,1	47,5	0,86	1,16	-7,60	-13,79
	C9	12,3	11,6	0,94	1,06	-0,70	-5,69
	DM	3,8	4,4	1,16	0,86	0,60	15,79
	LC	2,0	2,5	1,25	0,80	0,50	25,00
	CC	2,2	1,6	0,73	1,38	-0,60	-27,27
	CA	2,1	0,2	0,10	10,50	-1,90	-90,48
20/mar	DC	2,2	3,0	1,36	0,73	0,80	36,36
	FC	4,2	2,0	0,48	2,10	-2,20	-52,38
	F1	12,2	14,5	1,19	0,84	2,30	18,85
	F2	10,6	15,1	1,42	0,70	4,50	42,45
	DM	1,9	1,3	0,68	1,46	-0,60	-31,58
	APF1	68,5	72,2	1,05	0,95	3,70	5,40
	APF2	68,3	68,1	1,00	1,00	-0,20	-0,29
	OT	53,9	60,0	1,11	0,90	6,10	11,32
	C4	61,0	61,9	1,01	0,99	0,90	1,48
	C6	49,0	48,1	0,98	1,02	-0,90	-1,84
	SMAS	51,6	49,0	0,95	1,05	-2,60	-5,04
21/mar	DESCAL.	61,0	67,1	1,10	0,91	6,10	10,00
	CR	190,4	200,5	1,05	0,95	10,10	5,30
	G4	208,4	203,2	0,98	1,03	-5,20	-2,50
	F1	12,3	15,5	1,26	0,79	3,20	26,02
	F2	13,2	12,9	0,98	1,02	-0,30	-2,27
	C4	61,4	62,8	1,02	0,98	1,40	2,28
	C6	48,4	47,2	0,98	1,03	-1,20	-2,48
	C9	14,6	19,2	1,32	0,76	4,60	31,51
	APF1	50,0	48,0	0,96	1,04	-2,00	-4,00
	AFP2	51,0	46,9	0,92	1,09	-4,10	-8,04
	DESAR.	16,8	12,5	0,74	1,34	-4,30	-25,60
21/mar	DESCAL.	57,0	57,2	1,00	1,00	0,20	0,35
	SMAS	54,9	54,3	0,99	1,01	-0,60	-1,09
	OT	54,4	52,7	0,97	1,03	-1,70	-3,13
	DM	4,2	5,6	1,33	0,75	1,40	33,33
	G4	212,0	198,5	0,94	1,07	-13,50	-6,37

22/mar	F1	12,2	12,2	1,00	1,00	0,00	0,00
	F2	10,2	10,2	1,00	1,00	0,00	0,00
	APF1	56,6	61,0	1,08	0,93	4,40	7,77
	APF2	54,5	52,9	0,97	1,03	-1,60	-2,94
	OT	55,7	56,3	1,01	0,99	0,60	1,08
	C4	61,1	61,8	1,01	0,99	0,70	1,15
	C6	50,8	51,6	1,02	0,98	0,80	1,57
	C9	14,7	17,0	1,16	0,86	2,30	15,65
	SMAS	52,5	51,6	0,98	1,02	-0,90	-1,71
	DESCAL.	63,7	70,7	1,11	0,90	7,00	10,99
23/mar	CR	201,8	201,8	1,00	1,00	0,00	0,00
	G4	212,6	208,2	0,98	1,02	-4,40	-2,07
	F2	10,2	8,9	0,87	1,15	-1,30	-12,75
	APF2	64,8	63,4	0,98	1,02	-1,40	-2,16
	C4	65,5	66,7	1,02	0,98	1,20	1,83
	C6	48,4	48,4	1,00	1,00	0,00	0,00
	C9	11,5	10,2	0,89	1,13	-1,30	-11,30
	OT	56,0	55,2	0,99	1,01	-0,80	-1,43
	SMAS	51,3	52,9	1,03	0,97	1,60	3,12
	DESCAL.	62,5	68,4	1,09	0,91	5,90	9,44
24/mar	DM	2,0	2,0	1,00	1,00	0,00	0,00
	G4	211,4	212,1	1,00	1,00	0,70	0,33
	F1	13,1	12,9	0,98	1,02	-0,20	-1,53
	F2	13,2	13,0	0,98	1,02	-0,20	-1,52
	APF1	64,9	64,7	1,00	1,00	-0,20	-0,31
	APF2	64,7	64,0	0,99	1,01	-0,70	-1,08
	DM	2,2	5,1	2,32	0,43	2,90	131,82
	C4	60,9	59,9	0,98	1,02	-1,00	-1,64
	C6	45,4	43,1	0,95	1,05	-2,30	-5,07
	C9	11,0	10,9	0,99	1,01	-0,10	-0,91
27/mar	OT	53,8	56,8	1,06	0,95	3,00	5,58
	DESCAL.	62,5	63,8	1,02	0,98	1,30	2,08
	SMAS	50,4	49,5	0,98	1,02	-0,90	-1,79
	G4	241,2	254,0	1,05	0,95	12,80	5,31
	F1	12,6	14,9	1,18	0,85	2,30	18,25
	F2	12,5	13,9	1,11	0,90	1,40	11,20
	APF1	66,0	69,2	1,05	0,95	3,20	4,85
	APF2	76,3	74,8	0,98	1,02	-1,50	-1,97
	C4	63,3	62,4	0,99	1,01	-0,90	-1,42
	C6	48,6	52,6	1,08	0,92	4,00	8,23
28/mar	C9	12,9	16,7	1,29	0,77	3,80	29,46
	OT	54,6	50,4	0,92	1,08	-4,20	-7,69
	DESCAL.	62,8	65,2	1,04	0,96	2,40	3,82
	SMAS	56,5	57,1	1,01	0,99	0,60	1,06
	G4	258,0	269,6	1,04	0,96	11,60	4,50
	F1	14,7	14,1	0,96	1,04	-0,60	-4,08
	F2	13,4	13,5	1,01	0,99	0,10	0,75
	APF1	50,8	46,3	0,91	1,10	-4,50	-8,86
	APF2	50,2	47,8	0,95	1,05	-2,40	-4,78
	C4	54,2	52,3	0,96	1,04	-1,90	-3,51
28/mar	C6	48,8	42,4	0,87	1,15	-6,40	-13,11
	C9	12,6	9,3	0,74	1,35	-3,30	-26,19
	DM	2,2	0,3	0,14	7,33	-1,90	-86,36
	OT	55,4	52,5	0,95	1,06	-2,90	-5,23
	DESAREJ.	8,6	9,2	1,07	0,93	0,60	6,98
	SMAS	52,4	48,3	0,92	1,08	-4,10	-7,82
	DESCAL.	54,1	50,1	0,93	1,08	-4,00	-7,39
	G4	258,6	248,0	0,96	1,04	-10,60	-4,10