



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Andreia Sofia Gonçalves Vaz

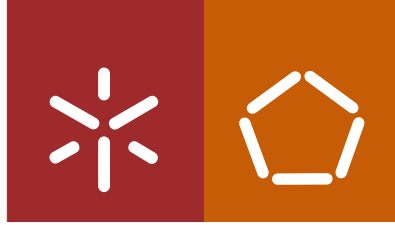
**Estudo de Segurança Alimentar do Melaço
- Provar que o Melaço produzido na
RAR Açúcar é próprio para consumo humano**

Estudo de Segurança Alimentar do Melaço - Provar que o Melaço
produzido na RAR Açúcar é próprio para consumo humano

Andreia Sofia Gonçalves Vaz

UMinho | 2016

setembro de 2016



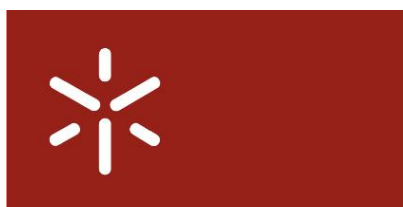
Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Andreia Sofia Gonçalves Vaz

Estudo de Segurança Alimentar do Melaço
- Provar que o Melaço produzido na
RAR Açúcar é próprio para consumo humano

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Tecnologia e Ciência Alimentar

Trabalho efetuado sob a orientação do
Prof. Armando Venâncio
e do
Sr. Carlos Diniz



Universidade do Minho



RAR AÇÚCAR

Estudo de Segurança Alimentar do Melaço

**Provar que o melaço produzido na RAR Açúcar é próprio
para consumo humano**

Mestrado em Tecnologia e Ciência Alimentar

Dissertação

Orientador na Universidade do Minho: Armando Venâncio

Orientador na Empresa: Carlos Diniz

Andreia Sofia Gonçalves Vaz (PG28778)

Porto, julho de 2016

DECLARAÇÃO

Nome: Andreia Sofia Gonçalves Vaz

Endereço Eletrónico: andreia.sgvaz@gmail.com

Número do Bilhete de Identidade: 14261366

Título da dissertação: Estudo de Segurança Alimentar do Melaço – Provar que o Melaço produzido na RAR Açúcar é próprio para consumo humano

Orientadores: Prof. Armando Venâncio e Sr. Carlos Diniz

Ano de conclusão: 2016

Designação do Mestrado: Mestrado em Tecnologia e Ciência Alimentar

DE ACORDO COM A LEGISLAÇÃO EM VIGOR, NÃO É PERMITIDA A REPRODUÇÃO DE QUALQUER PARTE DESTA DISSERTAÇÃO

Universidade do Minho: / /

Assinatura:

Estudo de Segurança Alimentar do Melaço

Provar que o melaço produzido na RAR Açúcar é próprio para consumo humano

Declaro que o presente trabalho foi realizado na íntegra por mim e que todo o material bibliográfico necessário se encontra devidamente referenciado.

Aluna:

(Andreia Sofia Gonçalves Vaz)

Trabalho apresentado à Universidade do Minho
como parte integrante dos requisitos para obtenção do grau
de Mestre em Tecnologia e Ciência Alimentar,
sob a orientação do Doutor Armando Albino Dias Venâncio e do Sr. Carlos Diniz

Agradecimentos

A concretização desta dissertação teve o contributo de várias pessoas e, como tal, gostaria de dedicar algumas palavras de agradecimento às mesmas:

Antes de mais, gostaria de agradecer imenso à empresa RAR Açúcar pela oportunidade que me deu em estagiar nas suas instalações bem como, a todos os colaboradores, pelo ótimo acolhimento e integração.

Em particular gostaria de agradecer:

- Ao meu orientador na empresa Sr. Carlos Diniz por toda a ajuda prestada, pela paciência e disponibilidade demonstrada ao longo do estágio.
- Ao meu orientador da faculdade Professor Armando Albino Dias Venâncio, pela disponibilidade, apoio, orientação e ensinamentos.
- Ao Sr. Delfim Lopes por todos os conhecimentos transmitidos, por toda a paciência, ajuda e apoio prestado.
- À Sandra Gomes que esteve sempre disposta ajudar-me em tudo e pela sinceridade e amizade demonstrada.
- Ao Sr. Joaquim por todo o auxílio dado ao longo do estágio.
- Aos restantes colegas do Laboratório Joana Ferreira, José Caldas e Diogo Leal, por estarem sempre do meu lado dispostos a ajudar, pela partilha de experiências e por toda a amizade e carinho.
- Ao Engenheiro Chorão por todos os ensinamentos e por se mostrar sempre disponível para me ajudar.
- Agradeço a todos os chefes de turno e a todos os operários da Refinaria a disponibilidade que sempre tiveram quando necessitei de colaboração.
- Agradeço do fundo meu coração às minhas melhores amigas, Inês Ferreira e Mafalda Meireles, pelo apoio incondicional.
- Ao meu namorado Ricardo Oliveira que esteve sempre do meu lado e sempre me deu força e incentivo para nunca desistir.
- O meu maior e sincero obrigado aos meus Pais, Álvaro e Cristina, e ao meu Irmão, David, por todo o companheirismo, apoio, compreensão ao longo de todo o meu percurso académico e por acreditarem sempre nas minhas capacidades.

A TODOS UM MUITO OBRIGADA.

Sumário

A preocupação crescente das empresas face à qualidade e segurança alimentar dos seus produtos está inteiramente relacionada com as mudanças na sociedade. Os consumidores são cada vez mais exigentes com os produtos e, como tal, a indústria tende a ir ao encontro dessas exigências, inovando ou melhorando os seus produtos, garantindo sempre a segurança dos mesmos.

A presente dissertação visa a validação do estudo de segurança alimentar inerente à produção do melaço. É importante salientar que atualmente o melaço não é comercializado como produto alimentar e o trabalho realizado tem como objetivo verificar se o produto é ou não próprio para consumo humano. Para alcançar esse objetivo, definiu-se um plano com quatro fases, as duas primeiras fases foram direcionadas para o processo geral de produção de açúcar e, as duas últimas para o processo de produção de melaço.

O Melaço é um xarope castanho-escuro denso e viscoso, resultante de cristalizações repetidas. É produzido no setor da recuperação, onde o principal objetivo é recuperar o máximo teor de sacarose. Ao longo deste processo, obtém-se açúcares e xaropes com teores de pureza cada vez mais baixos (menor teor em sacarose). Assim, o melaço é o xarope da recuperação cuja extração de açúcar já não é economicamente rentável, sendo rotulado como um subproduto da refinaria.

Após o estudo do processo de produção reformulou-se os fluxogramas inerentes à produção e, seguidamente, começou-se a elaborar o Estudo de Segurança Alimentar. Verificando-se que existiam alguns problemas, durante este estudo, que impediam a sua elaboração, decidiu-se analisar os resultados obtidos ao longo de vários anos de amostras do melaço final. Após esta análise, verificou-se que alguns dos diversos parâmetros analisados estavam fora dos limites da legislação, em termos de consumo humano. Foram investigados os eventuais focos da contaminação e as melhorias necessárias para os combater. Constatou-se, deste modo, ser necessário fazer alterações pontuais ao processo. A RAR está disponível para implementar estas alterações a curto prazo, o que permitirá demonstrar inequivocamente que o melaço produzido é próprio para consumo humano.

Palavras-chave: Recuperação de Açúcar, Melaço, Segurança Alimentar

Abstract

The increasing concern of food companies in relation to the quality of their products is entirely related to changes in society. As consumers become more demanding with the quality of the products so do industries become keener to provide that standards, by innovating and improving its products to always ensure their safety.

This thesis aims to validate the food security study of the molasses production. It is important to note that currently molasses is a food product market wise. This work tries to verify whether the product is or is not fit for human consumption. To reach this goal, we defined a plan with four stages in witch the first two are directed to the general process of sugar production, and the last two are related to the molasses production.

Molasses is a dark and viscous syrup resultant from repeated crystallizations. This product is obtained in the recovery sector, where the main objective is to recover as much sucrose as possible. As such, throughout this process, sugar and syrups with decreasingly purity (lower sucrose content) are extracted. So, molasses is the syrup obtained from the recovery whose extraction of sugar is no longer economically viable, being labelled as a refinery by-product.

After the study of the production process, we preceded with the reformulation of the molasses production related flowcharts and began to develop the Food Safety Study. During this study we found some blocking problems so we decided to analyse the sample results obtained for the final molasses over several years. In this analysis, we found that some of the various parameters analysed were outside the law permitted values, regarding human consumption. We tried to understand what could be made to correct the problems detected and found that it only took some minor changes to the process. The company is willing to implement these changes in a short term, allowing them to be able to demonstrate unequivocally that the molasses produced is suitable for human consumption.

Keywords: Sugar recovery, molasses, Food Security

Índice Geral

Capítulo 1 – introdução	1
1.1 Objetivo do Trabalho.....	1
1.2 História do Açúcar.....	1
1.3 História da RAR Açúcar.....	2
1.4 Refinação de Açúcar.....	3
1.4.1 O Açúcar	3
1.4.2 Matéria-Prima – Rama de cana-de-açúcar	4
1.4.3 Produção de Açúcar Branco	6
1.4.4 Produção de Açúcar Areado Amarelo	12
1.4.5 Recuperação de Açúcar	13
1.4.5.1 Melaço.....	14
1.4.6 Qualidade e Segurança Alimentar	14
Capítulo 2 – Metodologia	19
Capítulo 3 – Desenvolvimento Experimental	25
3.1 Descrição do Produto e a sua Aplicação	25
3.2 Produção de Melaço	26
3.2.1 Pré-Primeira Recuperação	29
3.2.2 Primeira Recuperação.....	31
3.3.3 Segunda Recuperação.....	33
3.3.4 Terceira Recuperação	35
3.3.5 Armazenagem.....	37
3.3 Estudo de Segurança Alimentar.....	38
3.3 Plano Geral de Controlo	43
Capítulo 4 – Resultados Obtidos e Discussão	49
Capítulo 5 – Conclusão	90
Bibliografia	93
Anexos	100

Lista de Figuras

Figura 1 - Ilustração da molécula de sacarose.	3
Figura 2 - Ilustração da rama de cana-de-açúcar.....	4
Figura 3 - Fluxograma geral de produção de açúcar [7].....	7
Figura 4 - Fluxograma de produção de Açúcar Areado Amarelo [22].....	12
Figura 5 - Metodologia utilizada para a realização do Estudo de Segurança Alimentar [39].	21
Figura 6 - Ilustração do melaço de cana-de-açúcar.	25
Figura 7 - Fluxograma geral de produção de melaço de cana – de - açúcar [42].	28
Figura 8 - Fluxograma da Pré – Primeira Recuperação [43].	30
Figura 9 - Fluxograma da Primeira Recuperação [44].	32
Figura 10 - Fluxograma da Segunda Recuperação [45].	34
Figura 11 - Fluxograma da Terceira Recuperação [46].....	36
Figura 12 - Fluxograma da Armazenagem [47].	37
Figura 13 - Gráfico representativo da variação do parâmetro Brix desde 2012 até 2016.	58
Figura 14 - Gráfico representativo da variação do parâmetro pH desde 2012 até 2016.	59
Figura 15 - Gráfico representativo da variação do parâmetro Sacarose desde 2012 até 2016.	60
Figura 16 - Gráfico representativo da variação do parâmetro Açúcares Totais desde 2012 até 2016.	61
Figura 17 - Gráfico representativo da variação do parâmetro Açúcares Redutores desde 2012 até 2016.	62
Figura 18 - Gráfico representativo da variação do parâmetro Cinzas Sulfatadas desde 2012 até 2016.	63
Figura 19 - Comportamento do metal Arsénio entre 2012 e 2016.....	64
Figura 20 - Comportamento do metal chumbo entre 2012 e 2016.....	65
Figura 21 - Comportamento do metal cádmio entre 2012 e 2016.....	66
Figura 22 - Comportamento do composto nitrato entre 2012 e 2016.	67
Figura 23 - Comportamento dos PAH entre 2012 e 2016.	68
Figura 24 - Representação gráfica referente ao comportamento dos microrganismos a 30°C ao longo do tempo.	69
Figura 25 - Representação gráfica referente ao comportamento das leveduras ao longo do tempo.	70
Figura 26 - Representação gráfica referente ao comportamento dos Bolores ao longo do tempo.....	71
Figura 27 - Fluxograma geral de produção com os eventuais focos de contaminação assinalados.....	72
Figura 28 - Ilustração do acondicionamento das amostras nos frascos.	73
Figura 29 - Fluxograma geral de produção de melaço de cana-de-açúcar com as amostras selecionadas para a análise dos diversos parâmetros.	77
Figura 30 - Ilustração do transporte da rama para o processo de produção.....	84
Figura 31 - Ilustração do armazém da Rama de cana-de-açúcar.	85
Figura 32 - Ilustração do acondicionamento das amostras, Rama e Pó preto, nos respetivos sacos.	85

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Resumo das características da rama de cana-de-açúcar [6].	5
Tabela 2 - Caracterização do perigo.	22
Tabela 3 - Critérios de avaliação para a frequência.	22
Tabela 4 - Critérios de avaliação para a gravidade.	23
Tabela 5 - Matriz de Risco.	23
Tabela 6 - Resumo das características do melaço de cana-de-açúcar [24].	26
Tabela 7 - Valores de temperatura e tempo para as diferentes cozeduras no setor da Recuperação de Açúcar.	27
Tabela 8 - Ilustração do Estudo de Segurança Alimentar da Pré-Primeira Recuperação.	39
Tabela 9 - Ilustração do Estudo de Segurança Alimentar da Pré-Primeira Recuperação.	41
Tabela 10 - Análises realizadas às diferentes amostras do setor da Refinaria relativo à Recuperação do Açúcar e respetivos valores de operação.	44
Tabela 11 - Restantes parâmetros analisados, internamente e externamente à amostra de Melaço Final.	46
Tabela 12 - Compilação dos resultados obtidos relativos ao Brix.	50
Tabela 13 - Compilação dos resultados obtidos relativos ao pH.	50
Tabela 14 - Compilação dos resultados obtidos relativos à Sacarose.	51
Tabela 15 - Compilação dos resultados obtidos relativos aos Açúcares Totais.	51
Tabela 16 - Compilação dos resultados obtidos relativos aos Açúcares Redutores.	52
Tabela 17 - Compilação dos resultados obtidos relativos às Cinzas Sulfatadas.	52
Tabela 18 - Compilação dos resultados obtidos entre 2012 e 2016.	53
Tabela 19 - Resultados obtidos relativos aos dados microbiológicos de 2012 a 2013.	55
Tabela 20 - Resultados obtidos relativos aos dados microbiológicos de 2014.	56
Tabela 21 - Resultados obtidos relativos aos dados microbiológicos de 2015 a 2016.	56
Tabela 22 - Compilação dos resultados obtidos para as várias amostras retiradas ao longo do processo de produção de melaço.	74
Tabela 23 - Compilação dos resultados obtidos nos três ensaios relativos aos parâmetros microbiológicos para as várias amostras retiradas ao longo do processo de produção de melaço.	79
Tabela 24 - Compilação dos resultados obtidos relativos aos parâmetros químicos para as várias amostras retiradas ao longo do processo de produção de melaço.	82

Lista de Abreviaturas

- AM** – Abertura Média do grão
- BPH** – Boas Práticas de Higiene
- BPP** – Boas Práticas de Produção
- BPPH** – Boas Práticas de Produção e Higiene
- CE** – Comunidade Europeia
- CV** – Curva de Variação do grão
- DDAC** – Cloreto de didecildimetilamónio
- DEP.** – Depósito
- ESA** – Estudo de Segurança Alimentar
- HACCP** – *Hazard Analysis and Critical Control Points*
- HSA** – Higiene e Segurança Alimentar
- IFS** – *International Food Standard*
- Imp.** – Impresso
- INSA** – Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge
- IR** – Índice de Risco
- ISO** – *International Organization of Standardization*
- LQ** – Limite de Quantificação
- MC** – Medida de controlo
- NP** – Norma Portuguesa
- OGM's** - Organismos Geneticamente Modificados
- PAHs** – Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
- PCBs** – Bifenis Policlorados
- PCC** – Ponto Crítico de Controlo
- PNS** – Perigo Não Significativo
- PPR** – Programa de Pré-Requisito
- PPRO** – Programa de Pré-Requisito Operacional
- PS** – Perigo Significativo
- QAC** – Compostos do Amónio Quaternário
- RAR** – Refinarias de Açúcar Reunidas
- Recup.** – Recuperação
- Reg.** – Regulamento
- SA** – Segurança Alimentar
- SGSA** – Sistema de Gestão da Segurança Alimentar
- UE** – União Europeia

Capítulo 1 – Introdução

1.1 OBJETIVO DO TRABALHO

O presente trabalho realizado na RAR Açúcar tem como principal objetivo a validação do estudo de segurança alimentar inerente à produção do melaço e, conseqüentemente, provar que o melaço produzido pela RAR Açúcar é próprio para consumo humano.

1.2 HISTÓRIA DO AÇÚCAR

A cana-de-açúcar é cultivada desde a antiguidade. Acredita-se que por volta do ano 20.000 a.C. os povos das ilhas do Sul do Pacífico descobriram as propriedades desta planta, que crescia espontaneamente nas suas terras. Foi na Nova Guiné que a cana foi cultivada pela primeira vez e, a partir desta zona, a cultura estendeu-se a outras ilhas vizinhas, como as Fiji ou a Nova Caledónia. Mais tarde, a cana-de-açúcar terá prosseguido a sua viagem e chegou a outros países, como as Filipinas, a Indonésia, a Malásia e a Índia. Porém, o açúcar na forma como o conhecemos nos dias de hoje apenas surgiu por volta do ano 500 a.C. Até essa data existia somente duas fontes de sabor doce no mundo: o mel e a cana [1].

O primeiro povo a produzir açúcar “em bruto”, a partir da extração do suco da cana, foi o Indiano batizando-o com o nome *gur*. Os segredos da produção de açúcar espalharam-se aos poucos por toda a região do Médio Oriente. Nesta altura, eram os mercadores venezianos os principais intermediários deste comércio [1].

Durante centenas e centenas de anos o açúcar foi considerado uma especiaria extremamente rara e valiosa. Era vendido apenas nos boticários (as farmácias dos dias de hoje) atingindo preços exorbitantes e, como tal, apenas nos palácios reais e nas casas nobres era possível o seu consumo [1].

No início do século XV, o infante D. Henrique introduziu a cultura da cana na Madeira. O projeto correu bem e Portugal passou a vender açúcar ao resto da Europa. Nesta época, o açúcar era um produto bastante cobiçado sendo apelidado, na Europa, de “ouro branco”, tal era a riqueza que gerava [1].

Atualmente, entre 131 países produtores de açúcar, 79 produzem açúcar de cana-de-açúcar e fornecem 3/4 da produção mundial de açúcar. O maior produtor é o Brasil, seguido pela Índia. O açúcar tornou-se um alimento comum à dieta de todos os países, constituindo uma fonte de energia de fácil e rápida assimilação. Consumido com moderação contribui para uma dieta equilibrada, proporcionando um sabor agradável aos alimentos. Para além disso, o sabor doce é um dos mais apreciados pelo ser humano, o que torna o açúcar um dos alimentos capazes de oferecer momentos de bem-estar e de prazer [1].

1.3 HISTÓRIA DA RAR AÇÚCAR

O sector industrial de refinação de açúcar, na região norte de Portugal até à década de 60, era composto por nove pequenas refinarias, as quais não tinham equipamento nem eram capazes de produzir açúcar de qualidade, ou seja, não conseguiam ir ao encontro das expectativas do mercado face ao produto em questão [1,2].

Perante tal facto houve a necessidade da transformação deste sector industrial de modo a produzir-se mais açúcar e com melhor qualidade surgindo assim, em 1962, a RAR Açúcar. A sigla RAR (Refinarias de Açúcar Reunidas) é o resultado da concentração das 9 pequenas unidades de refinação de açúcar existentes no Norte do País [1,2].

A preparação das novas instalações, com equipamentos apetrechados e de maiores dimensões, demorou cinco anos. Desse modo só em 1967 é que a RAR Açúcar entra em laboração com capacidade de 25.000 t/ano [1,2].

Em 1973, a RAR adquire a Refinaria Angola, situada em Matosinhos, e o seu volume de vendas passa a representar cerca de 45% do mercado nacional [1,2].

Atualmente, a RAR Açúcar apresenta, uma capacidade de produção de 272.000 t/ano e é uma empresa que se tem adequado às novas realidades do mercado, modernizando os seus processos de fabrico, logístico e de gestão, apostando assim num aumento contínuo de eficiência [1,2].

1.4 REFINAÇÃO DE AÇÚCAR

1.4.1 O açúcar

O açúcar é um hidrato de carbono, comumente conhecido como sacarose ou açúcar de mesa. Este é utilizado universalmente em diversos gêneros alimentícios como gelados, bebidas, produtos de confeitaria, entre outros [3].

A sacarose, de fórmula empírica $C_{12}H_{22}O_{11}$, é constituída por duas moléculas, a glucose e a frutose, sendo a glucose a molécula com maior importância uma vez que constitui a principal fonte de energia do nosso organismo [3].

A sacarose é considerada um açúcar não redutor pois os monómeros que a constituem, a glucose e a frutose, grupos químicos de natureza redutora, participam na ligação glicosídica, ou seja, ambos os carbonos anoméricos (rodeados a laranja – Figura 1) não se encontram livres para substituições.

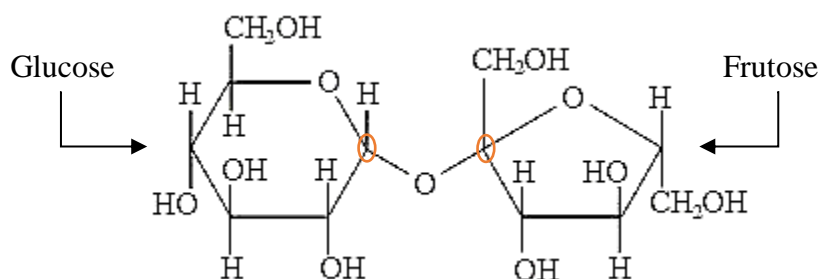


Figura 1 - Ilustração da molécula de sacarose.

No que diz respeito às suas propriedades físico – químicas, a sacarose é um glicídio muito solúvel em água com um ponto de fusão que oscila entre os 170-180°C. Relativamente à ligação glicosídica, esta pode ser hidrolisada através de enzimas, as invertases, ou através de soluções ácidas. Contudo é considerada uma ligação muito estável. Os monómeros resultantes da hidrólise, enzimática ou ácida, são a glucose e a frutose, também conhecidos como açúcares invertidos [3,4].

A sacarose é gerada nas plantas verdes através da fotossíntese, no entanto as duas principais fontes deste hidrato de carbono são a cana-de-açúcar e a beterraba, as duas plantas que conseguem armazenar este açúcar em maior quantidade. Porém, a produção de açúcar a partir de cana-de-açúcar é mais frequente do que a produção a partir de beterraba porque o rendimento do processo industrial é mais elevado [1,2].

O processo de extração do açúcar destas duas plantas açucareiras não altera este produto natural, apenas lhes retira o suco transformando-o, posteriormente, através do processo de refinação, em cristais [1]. Deste modo, a refinação da rama de cana-de-açúcar tem como objetivo único remover as impurezas a fim de se obter um produto alimentar de elevada qualidade e segurança para o consumidor [5].

1.4.2 Matéria-Prima – Rama de cana-de-açúcar

O açúcar produzido na RAR Açúcar é obtido através da refinação da rama de cana-de-açúcar, a única matéria-prima. Esta é transportada a granel, em barcos até ao porto de Leixões de onde é levada em camiões até à Refinaria [6].

A rama de cana-de-açúcar utilizada na RAR Açúcar é originária de países tropicais e subtropicais. As origens mais habituais da rama são: Ásia, África, América Central e América do Sul, sendo proveniente de variedades de cana cultivadas por processos tradicionais e não geneticamente modificadas [6].

A rama de cana é um produto natural de origem vegetal constituída por cristais de sacarose de cor amarelo acastanhada (corantes naturais) e impurezas [6], tal como é possível observar na Figura 2.



Figura 2 - Ilustração da rama de cana-de-açúcar.

A matéria-prima utilizada na Refinaria resulta da cristalização dos xaropes das fábricas de cana, onde se processa a extração e purificação do açúcar contido na mesma, sendo

assim constituída por cristais de sacarose envolvidos por uma película rica em sacarose. Durante este processo não existe nenhuma etapa de filtração e, como tal, a pureza da rama de cana varia entre 96-99%, sendo geralmente 98% [6].

Na Tabela 1 é possível observar as características químicas, físicas e microbiológicas da rama de cana-de-açúcar.

Tabela 1 - Resumo das características da rama de cana-de-açúcar [6].

Características da rama de cana-de-açúcar	
Químicas e Físicas	<ul style="list-style-type: none"> - Polarização: 98,5 – 99,5 °Z - Cor: 1000 – 4000 IU - Cinzas: 0,1 – 0,5% - Açúcares invertidos: 0,2 – 0,7% - Granulometria (AM¹): 0,5 – 1,5 mm - Granulometria (CV²): 30 – 40 - Amido: 100 – 300 ppm - Dextrano: 200 – 1000 ppm - Sulfitos: ≤10mg/kgSO₂ - OGM³: Negativo - Alergêneos: Negativo - QAC⁴: De acordo com a legislação em vigor - Pesticidas: De acordo com a legislação em vigor - Microconstituintes: <ul style="list-style-type: none"> - Alumínio: ≤1,23mg/kg Al - Antimónio: ≤0,010mg/kg Sb - Selénio: ≤0,010mg/kg Se - Arsénio: ≤0,02mg/kg As - Cádmio: ≤0,010mg/kg Cd - Crómio: ≤0,030mg/kg Cr - Ferro: ≤4,63mg/kg Fe - Manganês: ≤0,93mg/kg Mn - Mercúrio: ≤0,10mg/kg Hg - Níquel: ≤0,031mg/kg Ni - Chumbo: ≤0,020mg/kg Pb - Cobre: ≤0,18mg/kg Cu - Zinco: ≤0,38mg/kg Zn

¹ Abertura Média

² Curva de Variação

³ Organismos Geneticamente Modificados

⁴ Compostos do Amónio Quaternário

Para se obter o açúcar refinado ou açúcar de mesa de elevada pureza, aproximadamente 99,98%, que cumpra com as normas em vigor, a rama terá de sofrer um processo de refinação que tem como objetivo remover impurezas e corantes naturais, quando necessário [2,6]. Contudo, é importante salientar que no processo tecnológico é necessário ter em consideração as diferentes origens da matéria-prima a fim de se conseguir uma mistura de normal ou boa qualidade que originará, conseqüentemente, um bom rendimento industrial. Para esse efeito, são efetuadas diferentes análises físico-químicas em laboratório aquando da chegada da rama à unidade industrial.

1.4.3 Produção de Açúcar Branco

O processo de refinação de açúcar na RAR é constituído por diversas etapas sendo as principais a Afinação, a Carbonatação, a Descoloração, a Evaporação, a Cristalização, a Centrifugação, a Secagem e a Classificação. Após estas etapas o açúcar é empacotado, armazenado e expedido. Faz também parte deste processo a **Produção de Açúcar Areado Amarelo** e a **Recuperação de Açúcar**, que serão abordados posteriormente, em tópicos distintos. Neste subcapítulo apenas se irá abordar, de forma sucinta, as etapas referentes à produção dos vários tipos de açúcar Branco: Açúcar Branco Extra, Açúcar Fino, Açúcar Branco, Açúcar Semi-Branco, Açúcar Grosso e Açúcar Extra Grosso.

Na Figura 3 é possível observar o fluxograma geral de fabrico, embalagem, armazenagem e expedição.

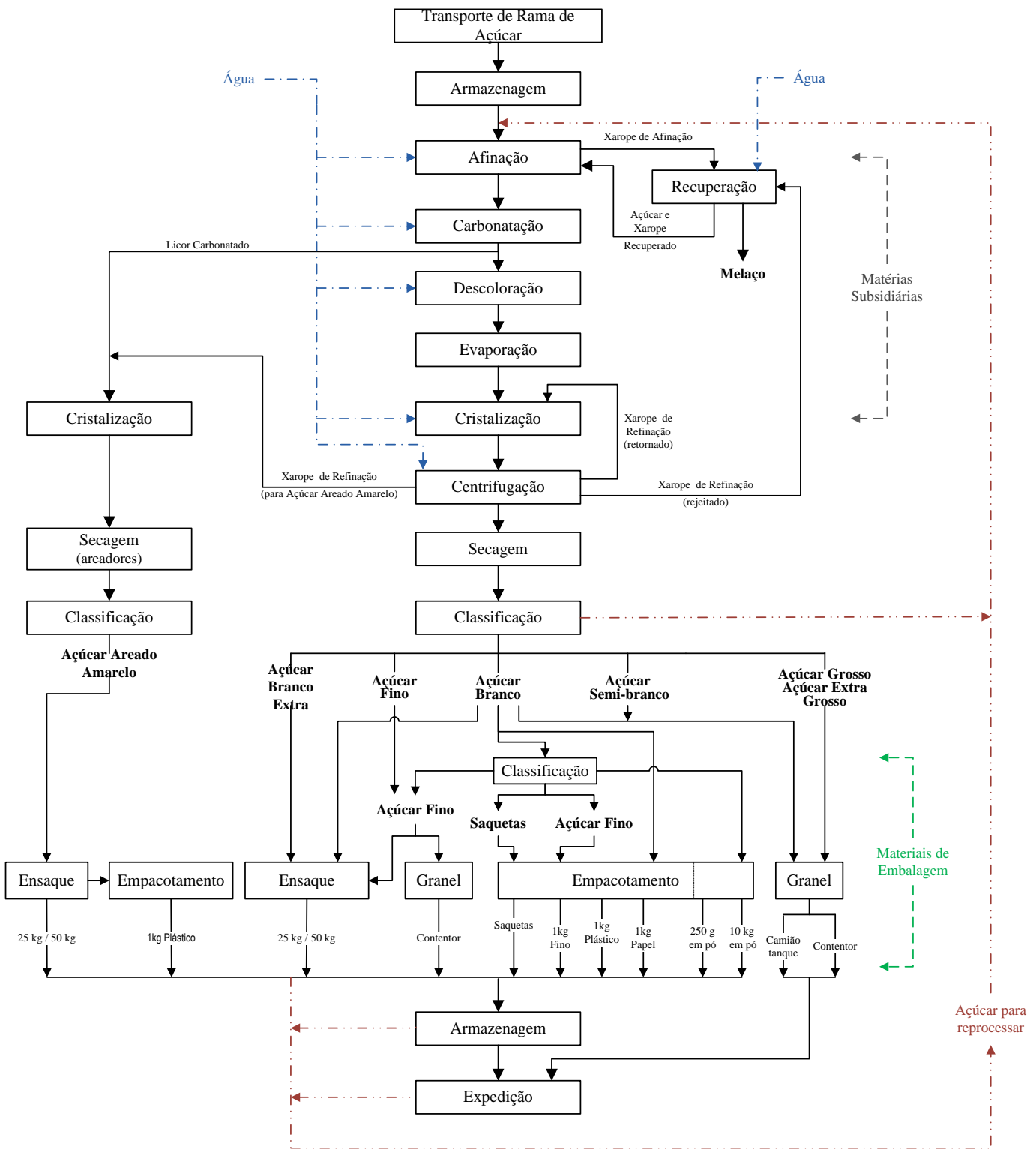


Figura 3 - Fluxograma geral de produção de açúcar [7].

1.4.3.1 Afinação

A afinação tem como objetivo remover a película que envolve o cristal da rama de cana-de-açúcar uma vez que, é nesta película que se acumulam a maior parte das impurezas. Para tal, é adicionado à rama, Xarope de Afinação recirculado, na amassadora de magma, de modo a amolecer a película, obtendo-se, assim, Magma de Afinação. O Xarope de Afinação adicionado é previamente aquecido. Este magma será posteriormente centrifugado separando-se o Açúcar Afinado do Xarope de Afinação [5,8].

O Açúcar Afinado é depois dissolvido, num tanque dissolvedor, com Águas doces, provenientes de vários pontos da refinaria, formando-se um licor ao qual se adiciona Licor da Recuperação e açúcar não conforme (retornos de clientes, peneiros de açúcar areado amarelo e embalamento) obtendo-se o Licor de Afinação [5,8].

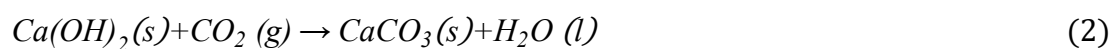
1.4.3.2 Carbonatação

Esta etapa tem como objetivo desinfetar o Licor de Afinação proveniente da etapa anterior, ou seja, a sua função é coprecipitar impurezas, nomeadamente microrganismos, obtendo-se um licor designado de Licor Carbonatado. Este licor é considerado próprio para consumo humano [2,9].

Inicialmente é adicionado ao Licor de Afinação Leite de Cal, uma mistura de hidróxido de cálcio em água (equação 1) [2,9].



Numa fase posterior, este licor é carbonatado nas Torres de Saturação, onde ocorre a injeção de dióxido de carbono, conhecido como gás de carbonatação. O dióxido de carbono injetado vai reagir com a Cal formando-se um precipitado de carbonato de cálcio sob a forma de lamas [2,9], como é possível observar na seguinte equação:



Estas lamas formadas arrastam por adsorção as impurezas contidas no licor e, após filtração, obtém-se o Licor Carbonatado. Porém, este licor antes de passar para a etapa seguinte é novamente filtrado na Filtração de Segurança de modo a garantir que todas as

impurezas são removidas do licor. Os filtros utilizados nas filtrações são lavados com água, resultando dessa lavagem águas doces e lamas de carbonatação lavadas. Estas lamas são encaminhadas para agricultores com a finalidade de fertilizar os solos e corrigir o pH dos mesmos. Quanto às águas doces, estas são encaminhadas para o dissolvedor da afinção ou para o dissolvedor da recuperação. [9,10].

1.4.3.3 Descoloração

A fase da descoloração consiste, como o próprio nome indica, em descolorar o Licor Carbonatado, ou seja, remover a grande parte dos compostos que dão cor ao licor por passagem deste por colunas com resinas de permuta iônica. Na RAR Açúcar apenas se utilizam resinas de permuta aniônica. Desta forma, através da permuta aniônica (ânion cloreto, Cl⁻) os compostos corados existentes no licor ficam retidos nas resinas, originando um licor mais claro designado por Licor Final. É importante salientar que a passagem por estas resinas faz-se por ciclos de tratamento e, como tal, no fim destes, as mesmas têm de ser lavadas com águas e regeneradas com sal (NaCl) [2,11,12].

1.4.3.4 Evaporação

Após a descoloração, o Licor Final é concentrado por evaporação do solvente, a água, obtendo-se o Licor Concentrado [13]. A concentração do licor permite a redução dos gastos energéticos nas próximas etapas [14].

A evaporação é realizada em evaporadores de duplo efeito. Cada evaporador é composto por um corpo cilíndrico e uma calândria de aquecimento. Apenas no primeiro corpo é que o licor é aquecido através do vapor gerado pela calândria. O segundo corpo é com vapor proveniente do primeiro corpo, uma vez que se encontra sob o efeito de vácuo. O vácuo é produzido num condensador barométrico [2,13,14].

1.4.3.5 Cristalização

Na cristalização ocorre a formação dos cristais de açúcar dissolvidos no Licor Concentrado e no Xarope de Refinação por adição de uma suspensão de pó de açúcar em álcool, a Sementeira. A Sementeira só é adicionada quando o licor está no ponto de

sobressaturação. Após a formação dos cristais adiciona-se licor, no caso de se pretender produzir açúcares especiais como o Açúcar Branco Extra ou Açúcar Grosso e, licor mais xarope, no caso de a produção ser de Açúcar Branco. A adição do licor ou do licor mais o xarope é feita até ao enchimento normal do equipamento obtendo-se uma Massa Cozida, que é armazenada para uso posterior. Esta operação processa-se nos tachos de vácuo conhecidos também como cristalizadores descontínuos [5,15].

1.4.3.6 Centrifugação

A centrifugação da Massa Cozida decorre nas Centrífugas de Refinação e tem como objetivo separar o Açúcar Húmido do Xarope de Refinação. Depois da separação, o Açúcar Húmido é transportado para o equipamento da etapa seguinte, o Secador, através do transportador-gafanhoto, elevador e tapete de banda. No que diz respeito ao Xarope, este é armazenado num depósito apropriado para posterior utilização, em novas cozeduras (etapa da cristalização) [5,16].

1.4.3.7 Secagem

A secagem do Açúcar Húmido obtido na centrifugação permite a remoção do excesso de água do açúcar de modo a garantir a sua conservação nas melhores condições [17]. Para esse efeito, o Açúcar Húmido é transportado por intermédio de transportadores vibratórios para os secadores [18].

A secagem do açúcar é feita em dois secadores rotativos, através de um fluxo de ar. O ar é aspirado através de ventiladores e antes de entrar no secador passa por filtros que garantem que as impurezas contidas no ar não sejam arrastadas, evitando assim a contaminação do açúcar. A aspiração é feita a meio (no interior do secador) o que obriga o açúcar a contactar em contracorrente com o ar à temperatura ambiente [18].

O ar saído do secador passa por um ciclone onde se faz a separação do açúcar contido no ar. Este açúcar que é separado no ciclone dá origem às águas doces do despoeiramento. Além disso, o secador possui na zona de saída uma rede para que haja a separação do açúcar seco, para a classificação, dos cristais aglomerados (troças). Estas troças são encaminhadas para o início do processo, mais concretamente para o dissolvedor da

afinação. No final, o açúcar é arrefecido num permutador de calor, através de água que circula em circuito fechado [18].

1.4.3.8 Classificação

Após a secagem do açúcar, este é classificado para posterior acondicionamento, embalagem, ou armazenamento em silo. A classificação do açúcar ocorre em peneiros vibratórios com 3 andares de rede que permitem a separação dos cristais de açúcar em diferentes granulometrias. Na rede superior ficam somente retidos os grossos e os restantes passam. Os açúcares retidos na rede intermédia e inferior são misturados e originam o Açúcar Branco, o açúcar tradicionalmente utilizado no dia-a-dia. Os açúcares retidos na rede superior são utilizados para a produção de Açúcar Grosso. Para a produção do Açúcar Fino utilizam-se os açúcares que ficam na rede inferior [19].

1.4.3.9 Empacotamento

Esta etapa consiste na distribuição do Açúcar Branco pelas várias linhas de embalagem: linha do granel, linha do ensaque, linha do plástico, linha do papel, linha das saquetas e linha do açúcar em pó, como esquematiza o fluxograma da Figura 3 [20].

1.4.3.10 Armazenamento e Expedição

O açúcar depois de ser embalado é armazenado em armazéns à temperatura ambiente. O produto acabado pode ser armazenado em armazéns internos, durante um tempo variável que depende do volume de vendas e da sua produção, ou em armazéns externos, sempre que necessário. No caso dos armazéns externos, estes terão de ser submetidos previamente a uma avaliação, para garantir as condições de Higiene e Segurança Alimentar (HSA) [21].

No que diz respeito à expedição, o açúcar embalado ou a granel é transportado em veículos contratados pela RAR Açúcar. É ainda importante referir, que é do conhecimento dos transportadores contratados, a existência de um Caderno de Encargos onde estão definidos todos os requisitos associados ao transporte [21].

1.4.4 Produção de Açúcar Areado Amarelo

Na Figura 4 é possível observar, em maior detalhe, as etapas inerentes à produção de Açúcar Areado Amarelo.

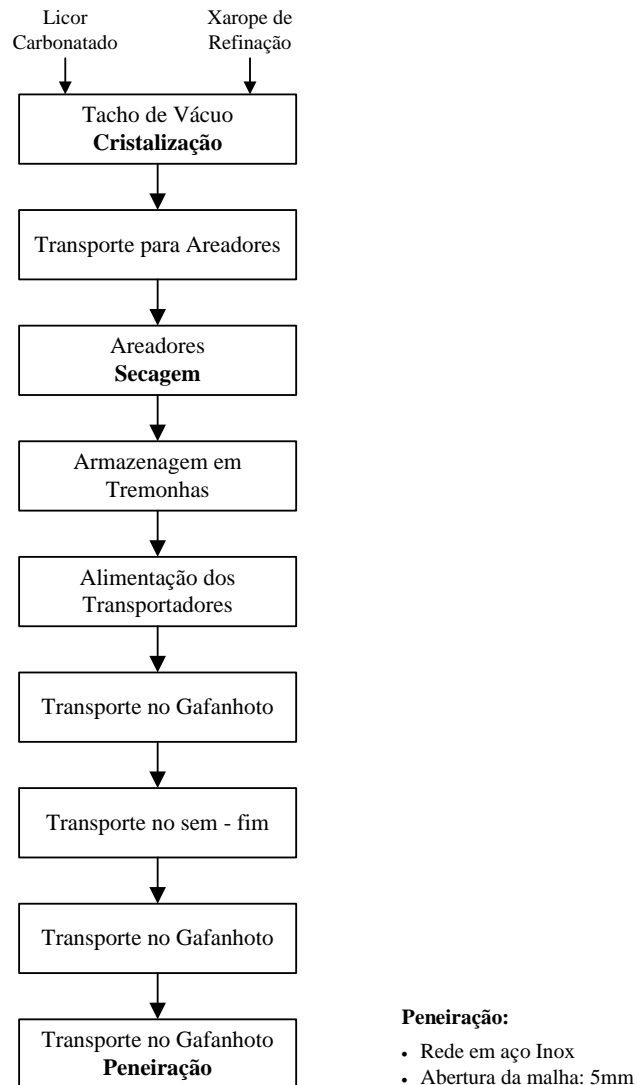


Figura 4 - Fluxograma de produção de Açúcar Areado Amarelo [22].

O Açúcar Areado Amarelo é produzido a partir de Licor Carbonatado e Xarope de Refinação, proveniente da centrifugação do Açúcar Branco, como é possível observar na Figura 4. Esta mistura é concentrada e cristalizada num tacho de vácuo, até a um determinado nível de saturação, momento em que se adiciona a Sementeira (suspensão de pó de açúcar em álcool) e se formam espontaneamente os cristais de açúcar. A massa

obtida é composta por cristais de pequenas dimensões que não crescem por dois motivos: devido ao seu elevado número no tacho e pelo facto de não se alimentar o tacho com mais licor e xarope, como acontece na cristalização do Açúcar Branco. Após a formação da massa de cristais, o tacho aquece até aos 110°C, provocando o aumento da pressão no seu interior. Quando é atingida essa temperatura, a massa é descarregada nos areadores, onde se dá uma posterior cristalização e secagem da mesma, obtendo-se Açúcar Amarelo Húmido. Este açúcar é depois descarregado para um sistema de transporte que, por um lado, promove a sua secagem e o seu arrefecimento e, por outro, promove a separação das troças de açúcar do Açúcar Húmido, por peneiração. O açúcar resultante da peneiração é transportado até ao local de ensaque e as troças de açúcar são retornadas para o dissolvedor da recuperação [22,23].

Relativamente ao embalamento deste tipo de açúcar, de uma forma bastante sucinta, é embalado em sacos de 25/50 kg e em pacotes de 1 kg, agrupados em embalagens de 10 x 1 kg [22].

As duas grandes diferenças no processo de produção do Açúcar Areado Amarelo e no processo de produção do Açúcar Branco são que, no caso da obtenção de Açúcar Branco ocorre a descoloração do licor carbonatado antes da cristalização e, além disso, a massa que se obtém na cristalização é centrifugada para se separar o Açúcar Húmido do Xarope de Refinação. Relativamente à obtenção de Açúcar Areado Amarelo, o licor é usado sem passar pelas resinas de descoloração e a centrifugação não acontece. Por isso, o açúcar obtido é composto por vitaminas e sais minerais e apresenta uma tonalidade amarela devido à conservação dos corantes naturais da rama de cana-de-açúcar que lhe confere um aroma e textura característicos/particulares.

1.4.5 Recuperação de Açúcar

A recuperação do açúcar é um sector da Refinaria que tem como objetivo recuperar o máximo possível de sacarose dos Xaropes excedentes, como ilustra o fluxograma da Figura 3, e das Águas Doces provenientes de vários pontos da refinaria [2,5].

Na recuperação procede-se a uma série de cristalizações obtendo-se açúcares e xaropes, com teores de pureza cada vez mais baixa. O xarope de recuperação com o menor teor de pureza (menor teor em sacarose) denomina-se **Melaço** [5].

1.4.5.1 Melaço

O Melaço é um xarope castanho-escuro denso e viscoso, resultante de cristalizações repetidas. No que diz respeito à sua constituição, este produto é uma mistura complexa que contém sacarose, açúcares invertidos, compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos em água [24]. A sua composição é muito heterogênea e varia consoante os seguintes fatores: a variedade da cana-de-açúcar, as características do solo, o clima, período de cultivo, processamento na indústria, entre outros [25,26].

O Melaço apesar de ser um subproduto da refinaria é um produto rico em açúcares fermentescíveis e minerais tais como o manganês, o magnésio, o fósforo, o potássio, o zinco, o sódio e o cálcio. Além disso, é considerado um resíduo de fácil manipulação, baixo custo e com grande potencial sendo, por isso mesmo, utilizado em diversas indústrias de transformação [27].

Das diversas utilizações deste produto destacam-se a alimentação humana, rações de animais, processos fermentativos e aglomerados de madeira [26,28]. No que diz respeito aos processos fermentativos, o melaço é considerado um bom substrato para o desenvolvimento microbiano uma vez que, além de constituir uma boa fonte de carbono para o metabolismo microbiano contém também nutrientes importantes para o metabolismo celular, sendo por isso utilizado, por exemplo, para a produção de álcool etílico [29]. O melaço é também empregue nas rações de animais porque, por um lado, é um produto económico e, por outro, é composto por energia de fácil assimilação por parte dos animais, promovendo o desenvolvimento dos mesmos [26,28]. Relativamente ao consumo humano, este é considerado uma fonte de energia natural rica em minerais e vitaminas podendo ser empregue em várias alimentos, como bebidas, pratos salgados ou em bolos na forma de cobertura/topping ou como ingrediente.

1.4.6 Qualidade e Segurança Alimentar

A Segurança Alimentar (SA) é uma questão extremamente importante para a sociedade nos dias de hoje verificando-se uma crescente preocupação dos consumidores face aos produtos que lhes são fornecidos. A exigência de produtos seguros e com qualidade está cada vez mais inerente no ato da compra/ consumo dos mesmos e, desse modo, a segurança alimentar é uma das principais preocupações da Indústria Alimentar. [30,31,32].

É importante referir que geralmente se confundem os conceitos **segurança alimentar** e **alimento com qualidade** que na verdade são conceitos distintos e não similares ou equivalentes. A qualidade de um alimento está relacionada com um conjunto de atributos do alimento que o tornam preferido no momento da escolha por parte do consumidor. Entende-se por alimento seguro, um alimento que no ato do seu consumo não constitui perigo para a saúde do consumidor. Assim, um alimento para ter qualidade tem, obrigatoriamente, que ser seguro para a saúde humana. Porém, um alimento seguro não tem de ser forçosamente um alimento com qualidade [30,31].

A Segurança Alimentar mobiliza todos os intervenientes da cadeia alimentar, desde o produtor até ao consumidor, uma vez que a introdução de perigos pode ocorrer em qualquer etapa da cadeia. Consequentemente, a SA é considerada um requisito fundamental/prioritário nas indústrias de géneros alimentícios [30,31,32]. Garantir a segurança dos alimentos implica minimizar os riscos até a um nível aceitável pois não existe nenhuma situação de “risco zero”.

O direito de exigir um produto de elevada qualidade e sem riscos para a saúde é uma responsabilidade e um dever de toda a cadeia alimentar. Do produtor à casa do consumidor, todos os intervenientes devem estar conscientes dos perigos existentes e aplicar ações que reduzam a existência desses perigos. Desta forma, de modo a garantir a eficiência da comunicação entre os setores e o consumidor é necessária a utilização de uma metodologia que possa ser aplicada por ambas as partes [33].

Para ir ao encontro destas preocupações, tem sido publicado ao longo de vários anos um conjunto de legislação europeia relativa à segurança alimentar, destacando-se o Regulamento (CE) n° 178/2002, que determina os princípios e normas gerais da legislação alimentar, e os Regulamentos (CE) n° 852/2004 e 853/2004, relativos à higiene dos géneros alimentícios e higiene dos géneros alimentícios de origem animal, respetivamente [32].

O método internacionalmente reconhecido como sendo o mais eficaz na identificação, análise e controlo dos perigos é o sistema HACCP – *Hazard Analysis and Critical Control Points* (Análise dos Perigos e Controlo dos Pontos Críticos). Este método é recomendado pela Comissão do *Codex Alimentarius*, cuja metodologia é obrigatória aplicar, desde 1 de Janeiro de 2006 através do Regulamento (CE) n.º 852/2004. A aplicação deste abrange todas as fases desde a produção primária, produção, manipulação, transformação até à distribuição de géneros alimentícios. Porém, a produção primária está isenta da aplicação do HACCP [34].

Contudo, o HACCP não funciona por si só e, como tal, é necessário assegurar que existem Boas Práticas de Higiene (BPH) e Boas Práticas de Produção (BPP) por parte dos trabalhadores de forma a garantir a segurança do produto.

Os sistemas de Segurança Alimentar mais eficazes são estabelecidos, operados e atualizados dentro do quadro de um sistema de gestão estruturado e integrado nas atividades globais de gestão da organização. Isto proporciona o máximo benefício para a organização e para as partes interessadas [35]. Nesta base, a certificação das empresas, segundo referenciais normativos, mesmo não sendo uma exigência legal, acaba por ser um requisito de entrada no mercado pois garante que o produto produzido vai ao encontro das exigências do cliente/mercado, fornecendo maior confiança aos consumidores.

De uma forma genérica, a certificação nas diversas empresas, segundo referenciais normativos, deve-se a dois aspetos: **Obrigatoriedade por parte do cliente/mercado** (razão de origem externa), ou seja, a compra do produto em questão depende da certificação da empresa que se vê obrigada a tal por questões económicas; **Garantir a qualidade da empresa** (razão de origem interna), isto é, melhorar a imagem da empresa, aumentar a cota do mercado, melhorar a organização da empresa em termos administrativos e aumentar o preço do produto.

Com a globalização e a internacionalização das empresas, a seleção do referencial para implementação de sistemas que visam a segurança alimentar, baseados na metodologia de HACCP contendo ferramentas/requisitos de gestão, tornou-se numa questão complexa, fazendo por vezes com que a mesma organização tenha vários sistemas implementados e até vários sistemas certificados com a mesma finalidade - a segurança alimentar [34].

No que diz respeito à **RAR Açúcar**, esta é uma empresa empenhada em garantir a qualidade e segurança alimentar dos seus produtos, assumindo o compromisso de prevenção da poluição e melhoria contínua do seu Sistema de Gestão. Como resultado desse empenho, apresenta os seus Sistemas de Gestão da Qualidade, Segurança Alimentar e Ambiental certificados de acordo com os referenciais normativos NP EN ISO 9001, NP EN ISO 22000, IFS – *International Food Standard* e NP EN ISO 14001 [1,5].

Perante a temática desenvolvida neste tópico não será explicada a norma referente ao meio ambiente (NP EN ISO 14001), apenas serão abordados em maior detalhe os restantes referenciais.

O foco da NP EN ISO 9001:2000 é a satisfação do cliente, demonstrando a sua aptidão para proporcionar produtos que vão de encontro aos seus requisitos e aos regulamentares

aplicáveis, visando aumentar a sua satisfação num processo de melhoria contínua. O seu carácter é mais abrangente que o da NP EN ISO 22000:2005 que tem como foco principal a segurança alimentar no momento do consumo humano [36].

A NP EN ISO 9001:2000 gere todos os requisitos dos clientes, incluindo a segurança alimentar, enquanto requisito de cliente e requisito legal. Contudo, sendo de aplicação geral a todos os setores, não propõe uma abordagem específica para a segurança alimentar. Consequentemente, a certificação pela NP EN ISO 9001:2000 não demonstra de forma clara a adoção de um sistema HACCP de acordo com requisitos específicos. Por outro lado, a NP EN ISO 22000:2005 integra os princípios do HACCP e as etapas de aplicação desenvolvidas pela Comissão do *Codex Alimentarius*. Por via de requisitos auditáveis, associa o HACCP com os programas de pré-requisitos (PPR). No fundo, o objetivo desta norma é harmonizar a nível global os requisitos para gestão de segurança alimentar pelos operadores da cadeia alimentar, permitindo desse modo um Sistema de Gestão de Segurança Alimentar (SGSA) mais focalizado, coerente e integrado do que geralmente é requerido pela legislação [35,36].

Simplificando, a NP EN ISO 9001:2000 permite uma abordagem de gestão abrangendo todos os requisitos do cliente visando a sua satisfação e a melhoria contínua, permitindo a adequação da organização num contexto de mudança permanente das necessidades dos clientes. Complementarmente, a certificação segundo NP EN ISO 22000:2005 demonstra a conformidade com a abordagem HACCP, a legislação e requisitos do cliente em matéria de segurança alimentar, promovendo a melhoria contínua [36].

Tendo em conta a importância destes dois referenciais e de modo a garantir um sistema de segurança alimentar mais eficaz, a NP EN ISO 22000:2005 foi alinhada com a NP EN ISO 9001:2000 para melhorar a compatibilidade entre as duas. Elas alinham-se e complementam-se mas não se substituem. Uma organização com um sistema de gestão da qualidade de acordo com a NP EN ISO 9001:2000 poderá complementar o seu sistema com a NP EN ISO 22000:2005, integrando-os [36]. Estas Normas encontram-se alinhadas de modo a facilitar a sua compatibilidade seguindo uma estrutura idêntica [36].

No que diz respeito à IFS *Food*, esta é uma norma internacional que define requisitos para as organizações que pretendem diferenciar-se pela excelência na qualidade, segurança alimentar e satisfação dos seus clientes. Este referencial está direcionado para a indústria agroalimentar, especialmente fornecedores de marcas próprias uma vez que inclui vários requisitos sobre o cumprimento de especificações do cliente [37].

Em termos estruturais, o referencial segue a estrutura presente nas normas ISO. No entanto, o referencial IFS estabelece requisitos detalhados em termos de Boas Práticas de Produção e de Higiene (BPPH), sendo nesta área mais completo e exigente que o referencial normativo NP EN ISO 22000 que, apesar de ter na sua estrutura como requisito a implementação de boas práticas, as linhas orientadoras dessas boas práticas devem ser definidos pela empresa em função da sua atividade [30,32].

Os objetivos fundamentais deste referencial são estabelecer um padrão comum com sistemas de avaliação uniformes, trabalhar com organismos de certificação acreditados, assegurar a comparabilidade e transparência em toda a cadeia de abastecimento e reduzir custos e tempo para fornecedores e distribuidores [38].

Entre os benefícios da certificação de acordo com a norma IFS *Food* destacam-se: certificação de acordo com um esquema reconhecido pela *Global Food Safety Initiative*; promoção da melhoria contínua e cumprimento de um requisito para entrada nos mercados Alemão, Francês e Italiano, sendo emergente no mercado Espanhol [37].

Tendo em conta a semelhança estrutural das normas ISO e da IFS *Food*, é mais fácil para empresas certificadas pelas normas ISO, adquirirem um certificado IFS [30].

Posto isto, um Sistema de Gestão de Segurança Alimentar (SGSA) representa uma mais-valia para as empresas do setor alimentar, sendo os seus principais benefícios [36]:

- Maior confiança de clientes e consumidores, pela adoção de padrões elevados de conformidade alimentar;
- Evidência do empenho da organização na obtenção de produtos de qualidade e seguros para o consumidor final;
- Otimização dos recursos e melhoria da eficiência do controlo;
- Redução dos riscos inerentes à qualidade e segurança do produto;
- Garantia do cumprimento dos requisitos regulamentares aplicáveis à qualidade e segurança alimentar.

Capítulo 2 – Metodologia

Na RAR Açúcar a metodologia adotada para a realização do Estudo de Segurança Alimentar está de acordo com as exigências do referencial normativo da ISO 22000 e segue os seguintes passos [39]:

1º Estabelecimento da equipa de segurança alimentar

O gestor da Equipa de Segurança Alimentar é o responsável pelo desenvolvimento, implementação, verificação e validação do Sistema de Gestão de Segurança Alimentar (SGSA) e, além disso, é responsável pela formação dos restantes elementos da equipa de Segurança Alimentar. Sendo o Administrador o Responsável Máximo desta equipa.

2º Definição das Boas Práticas de Produção e Higiene (BPPH)

As Boas Práticas de Produção e Higiene aplicam-se como medida de prevenção para evitar a ocorrência de contaminação do açúcar e do melaço e, por outro lado, para assegurar que só é comercializado o produto que está conforme sob o ponto de vista de segurança alimentar. Assim, a RAR Açúcar contém um documento onde descreve as boas práticas de higiene e fabrico a adotar no que diz respeito às instalações, equipamento, água, controlo de operação, armazenagem de açúcar e melaço, higienização das instalações e equipamentos, controlo de pragas, higiene e comportamento pessoal, transporte, rastreabilidade, formação e procedimento de recolha. O cumprimento destas práticas permite a minimização/eliminação dos perigos potenciais em todas as fases de processamento do produto.

3º Características do produto

Todos os produtos produzidos ou não na empresa, nomeadamente a matéria-prima, os materiais de embalagem, as matérias subsidiárias, os ingredientes, os vários tipos de açúcar produzidos e o melaço, apresentam um documento designado de especificação técnica, onde estão definidos os requisitos aplicáveis, a descrição do produto em questão

e as suas características. No caso dos vários tipos de açúcar e do melaço, existe outro documento relativo à sua descrição e aplicação.

4º Estudo de Segurança Alimentar

O estudo de Segurança Alimentar abrange todas as fases do processo, desde o transporte da matéria-prima (rama de cana-de-açúcar) até à expedição dos vários tipos de produtos produzidos na empresa. Faz parte do estudo da SA o fluxograma geral de fabrico, embalagem, armazenagem e expedição e os fluxogramas individuais, referentes a cada etapa do processo. As etapas que constituem os diferentes fluxogramas são descritas de forma sucinta e numa fase posterior, é feita a identificação de perigos, análise de riscos, categorização das medidas de controlo e os PCC inerentes à atividade em estudo.

Na Figura 5 é possível observar a metodologia adotada.

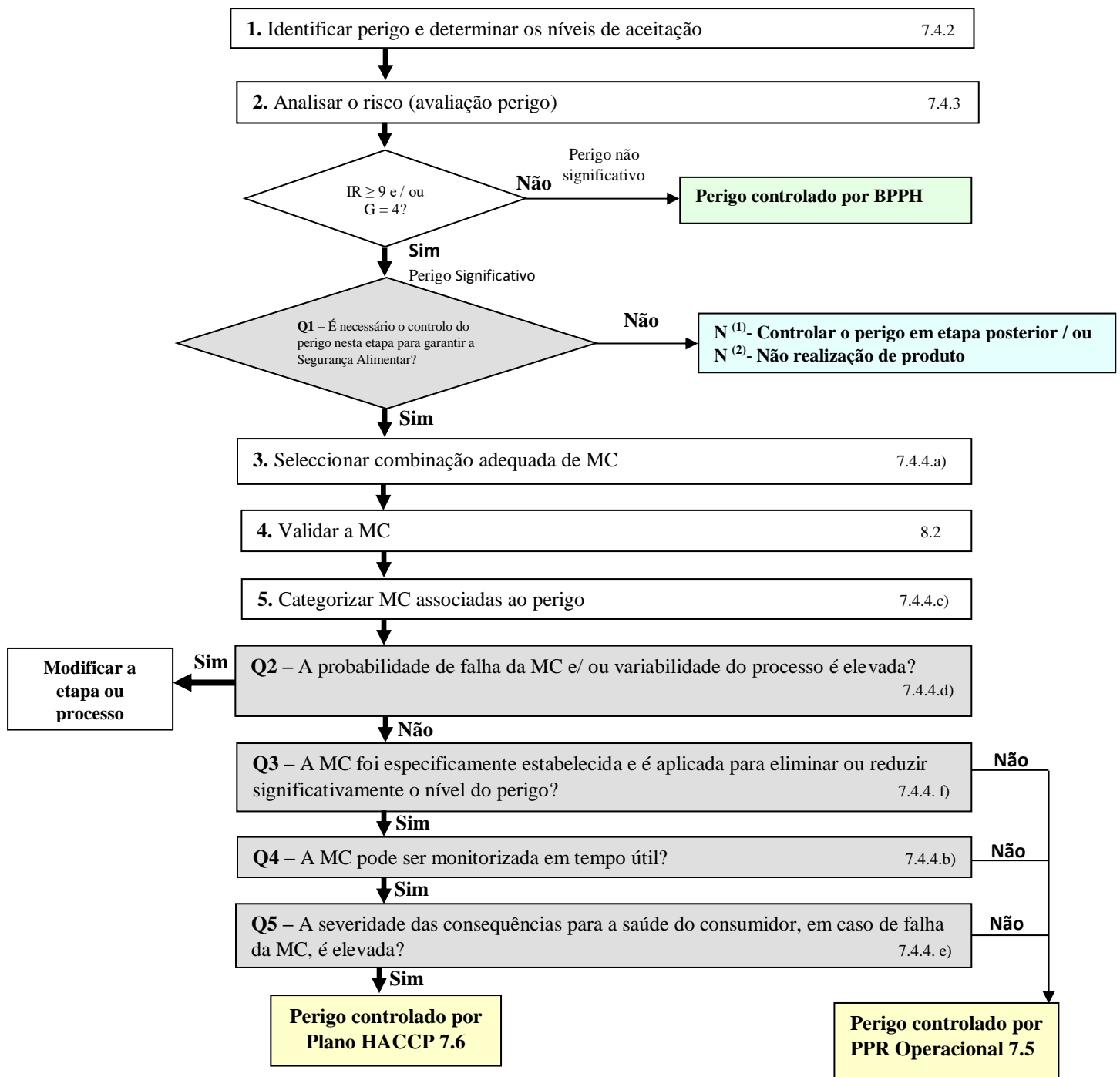


Figura 5 - Metodologia utilizada para a realização do Estudo de Segurança Alimentar [39].

5º Identificação dos perigos e determinação dos níveis de aceitação

Todos os perigos razoavelmente expectáveis em relação ao tipo de produto, de processo e de instalações utilizadas em cada etapa do processo, são identificados. Além

disso, é determinado, sempre que possível, o nível de aceitação no produto final. Na Tabela 2 é possível observar a caracterização do perigo adotada pela empresa.

Tabela 2 - Caracterização do perigo.

		Caracterizar o perigo
P	Presença	Se vem de etapas anteriores
I	Introdução	Se é introduzido na própria etapa
C	Crescimento	Se aumenta / desenvolve na própria etapa
S	Sobrevivência	Se não for eliminado na etapa onde deveria ocorrer a sua eliminação

6º Avaliação do Perigo

Concluída a fase de identificação de perigos, segue-se para a avaliação da gravidade e a frequência de ocorrência de cada perigo de modo a quantificar o Índice de Risco (IR). O cálculo deste índice é com base na seguinte expressão:

$$IR = F \times G \quad (3)$$

Onde:

F: Frequência – Probabilidade de ocorrência do perigo

G: Gravidade - Severidade dos efeitos adversos do perigo para a saúde do consumidor

Frequência:

O risco é uma função da probabilidade de um perigo ocorrer num processo e afetar a segurança do alimento. A avaliação da probabilidade/frequência pressupõe uma análise estatística porém, a sua determinação numérica nem sempre está disponível [40]. Deste modo, foram estabelecidos 4 níveis para a frequência, desde nula a elevada como se observa na Tabela 3.

Tabela 3 - Critérios de avaliação para a frequência.

Frequência (F)		Frequência com que ocorre o perigo
Nula	1	Nunca ocorreu
Baixa	2	Semestral
Moderado	3	Mensal
Elevada	4	Semanal / Diária

Gravidade:

A gravidade está relacionada com a severidade dos efeitos adversos para a saúde do consumidor causados pelo perigo. No caso dos microrganismos, cada um tem um potencial para causar doenças de origem alimentar diferentes e, como tal, devem ser classificados de forma distinta. O mesmo acontece, para os restantes perigos, químicos e físicos [40]. Assim, a gravidade destes varia entre nenhum efeito (nula – 1) a um efeito muito grave (elevada – 4) na saúde do consumidor.

Na análise de perigos efetuada, os perigos foram classificados em quatro grupos de acordo com a sua gravidade para a saúde do ser humano, como é possível observar na Tabela 4.

Tabela 4 - Critérios de avaliação para a gravidade.

Gravidade (G)		Descrição
Nula	1	Partículas de dimensões quase impercetíveis à vista humana sendo os danos para a saúde do consumidor negligenciáveis. Exemplos: Biológicos / Microbiológicos – Leveduras
Baixa	2	Pequenos danos na saúde do consumidor como indisposição e mal-estar.
Moderada	3	Médias lesões na saúde do consumidor, podendo ser necessário o atendimento médico. Exemplos: Biológicos / Microbiológicos – Bactérias Totais; <i>Estafilococos coagulase + (S.aureus)</i> , Coliformes Totais (<i>E.coli</i> enteropatogénica), <i>Salmonella spp</i>
Elevada	4	Efeitos graves para a saúde, obrigando a internamento ou podendo inclusive provocar a morte. Exemplos: Físicos – Partículas metálicas Químicos – Chumbo, Mercúrio

Na Tabela 5 é possível observar a matriz de risco que permite avaliar quais os riscos significativos, destacados a laranja. Assume-se que o risco é elevado para valores de índice de risco superiores ou iguais a 9 e/ou para valores de gravidade de 4.

Tabela 5 - Matriz de Risco.

Frequência	Elevada (4)	4	8	12	16
	Moderada (3)	3	6	9	12
	Baixa (2)	2	4	6	8
	Nula (1)	1	2	3	4
	Nula (1)	Baixa (2)	Moderada (3)	Elevada (4)	
	Gravidade				

7º Selecção da combinação adequada de Medidas de Controlo (MC)

Para todos os perigos avaliados como significativos é seleccionado uma combinação adequada de MC de modo a eliminar ou reduzir os perigos para os níveis de aceitação definidos.

8º Validação das Medida de Controlo (MC)

Obter evidências de que as MC associadas aos perigos significativos permitem atingir o nível de controlo pretendido.

9º Categorização das Medidas de Controlo associadas aos perigos significativos

Categorizar as MC associadas aos perigos identificados como significativos, quanto à necessidade de serem geridas através do plano HACCP ou do PPR operacional, respondendo às questões Q2 a Q5 do fluxograma apresentado na Figura 5.

10º Estabelecimento de Programas de pré-requisitos operacionais e Plano HACCP

PPRop - Estabelecer PPRoperacionais para assegurar a gestão e implementação das medidas de controlo seleccionadas. Para cada pré-requisito, estabelecer um sistema de monitorização que permita o desencadeamento de ações corretivas, sempre que se verificar que os PPR operacionais não estão sob controlo, pondo em risco a segurança alimentar.

Plano HACCP - O plano HACCP inclui para cada Ponto Crítico de Controlo Identificado a seguinte informação:

- Os perigos para a segurança alimentar a serem controlados no PCC;
- As medidas de controlo;
- Os limites críticos;
- Os procedimentos de monitorização;
- As correções e ações corretivas a empreender se houver desvios aos limites críticos;
- Os registos da monitorização.

Capítulo 3 – Desenvolvimento Experimental

Neste capítulo será abordado o estudo de Segurança Alimentar do Melaço de acordo com a metodologia descrita no capítulo anterior. Desse modo, este vai estar dividido em três tópicos: Descrição do Produto e sua Aplicação; Processo de Produção de Melaço e Estudo de Segurança Alimentar. Além disso, faz também parte deste capítulo o tópico relativo ao plano geral de controle, onde se irá descrever o controle realizado ao longo do processo de recuperação de açúcar e o controle feito à amostra obtida no final do mesmo (Melaço Final), para posterior venda.

3.1 Descrição do Produto e a sua Aplicação

A denominação melaço aplica-se ao resíduo final obtido na produção de açúcar mediante cristalizações repetidas [25].

O melaço é um xarope denso, viscoso e de aparência castanha escura [24] como é possível observar na Figura 6.



Figura 6 - Ilustração do melaço de cana-de-açúcar.

Este é constituído por uma mistura complexa que contém sacarose, açúcares invertidos, compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos em água [24]. Na Tabela 6 é possível observar as características químicas, físicas e microbiológicas do melaço.

Tabela 6 - Resumo das características do melaço de cana-de-açúcar [24].

Características do melaço de cana-de-açúcar	
Químicas e Físicas	<ul style="list-style-type: none"> - Brix: 73-77° - Sacarose: $\geq 38\%$ - Açúcares Redutores: $\leq 9\%$ - Açúcares Totais (como redutores): $\geq 47\%$ - Cinzas Sulfatadas: $\leq 13\%$ - pH: 7,0-8,5 - Sulfitos: $\leq 10\text{mg/kg (SO}_2\text{)}$
Microbiológicas	<ul style="list-style-type: none"> - Bactérias mesófilas totais: $\leq 1,0 \times 10^6 \text{ufc/25g}$ - Leveduras: $\leq 1,0 \times 10^5 \text{ufc/25g}$ - Bolores: $\leq 1,0 \times 10^4 \text{ufc/25g}$ - Estafilococos Coagulase Positiva: Ausentes em 25g - Coliformes: Ausentes em 25g - Salmonelas: Ausentes em 25g
Metais Pesados	<ul style="list-style-type: none"> - Cobre: $\leq 10\text{mg/kg}$ - Chumbo: $\leq 5\text{mg/kg}$ - Arsénio: $\leq 2\text{mg/kg}$

O melaço após o seu processamento é armazenado em locais frescos e secos como, depósitos cisterna com arejamento e em contentores. Em termos de utilização este é vendido para a indústria transformadora com o intuito, após a devida transformação, de ser comercializado para alimentação humana. Além disso, é vendido para ração animal.

Quanto ao prazo de validade deste produto ainda se encontra em estudo [41].

3.2 Produção de Melaço

O Melaço é obtido no setor da Recuperação de Açúcar. De uma maneira geral, neste setor procede-se a uma série de cristalizações nos tachos de vácuo, de modo a cristalizar o máximo de açúcar presente nos Xaropes excedentes e Águas Doces pobres, resultantes das lavagens do chão da fábrica. Estas águas contêm algum açúcar e, como tal, são utilizadas com o objetivo de recuperar esse açúcar, chama-se a este processo “queimar as

águas doces”. No entanto, no caso de não haver estas águas doces recorre-se às águas doces limpas provenientes das lavagens dos filtros, dos despoeiramentos e de outros pontos da refinaria.

A cristalização pode ser classificada em quatro tipos: Pré-Primeira Recuperação, Primeira Recuperação, Segunda Recuperação e Terceira Recuperação, como é possível observar na Figura 7. O que difere em cada cozedura (cristalização) é o binómio Temperatura/tempo e teor de sacarose da massa obtida [2,5]. Na Tabela 7 é possível observar o tempo e a temperatura a que decorrem as diferentes cozeduras.

Tabela 7 - Valores de temperatura e tempo para as diferentes cozeduras no setor da Recuperação de Açúcar.

Cozedura	Temperatura (°C)	Tempo (horas)
Pré-Primeira Recuperação	≈75°C	2
Primeira Recuperação		3
Segunda Recuperação		6
Terceira Recuperação		4

No que diz respeito ao teor de sacarose, as massas obtidas na Pré-Primeira e Primeira Recuperação apresentam um maior teor de sacarose em relação às massas obtidas na Segunda e Terceira Recuperação. Deste modo, os açúcares resultantes da centrifugação das diferentes massas têm diferentes destinos, já que a pureza (teor em sacarose) destas é também diferente. No caso dos açúcares obtidos da centrifugação da Pré-Primeira e Primeira Recuperação, estes são encaminhados para o início do processo de refinação (tanque dissolvedor da recuperação). Relativamente aos açúcares obtidos da Segunda e Terceira Recuperação, estes servirão como pé de cozedura (alternativa à Sementeira) na cristalização da Primeira Recuperação [2,5].

Da centrifugação das diferentes massas obtêm-se também xaropes com teores de pureza (teor de sacarose) cada vez mais baixos e o xarope de recuperação com o menor teor de pureza, cuja extração de açúcar já não é economicamente rentável, é considerado um subproduto da refinaria denominado de **melaço** [2,5].

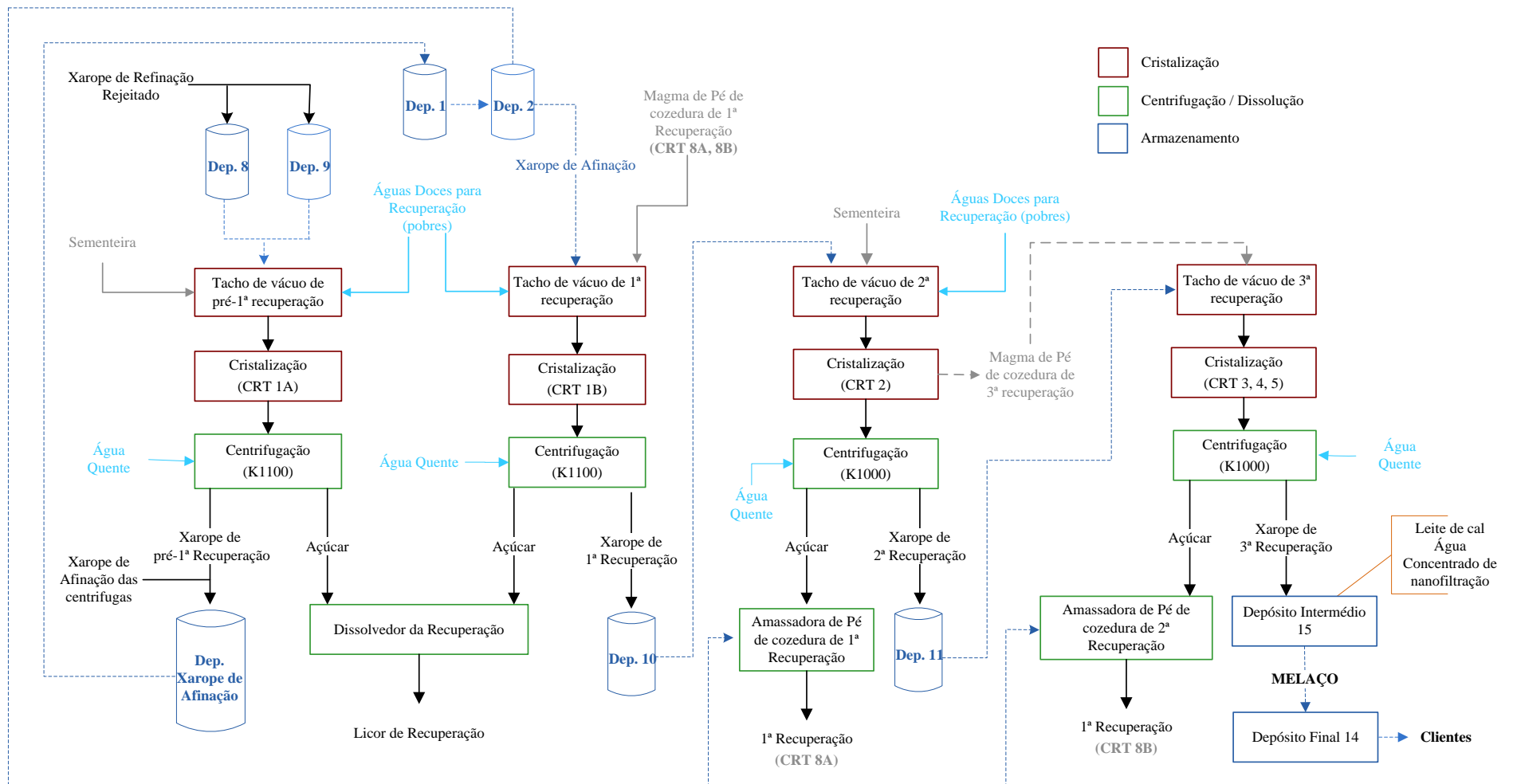


Figura 7 - Fluxograma geral de produção de melação de cana – de - açúcar [42].

3.2.1 Pré-Primeira Recuperação

Na Pré – Primeira Recuperação, fluxograma da Figura 8, faz-se a cristalização de açúcar do Xarope de Refinação Rejeitado e Águas Doces pobres. O xarope é rejeitado e entra no processo de recuperação por dois motivos: **cor excessiva**, uma vez que, no caso de ser usado obriga a um maior consumo de água no processo de refinação do açúcar para, numa fase posterior, retirar a cor e devido à **quantidade excessiva armazenada**, que está inerente à quantidade de água utilizada na centrifugação para a lavagem do açúcar, isto é, para uma maior quantidade de água utilizada na lavagem maior será a quantidade de xarope obtida [43].

A formação do cristal é feita por adição de Sementeira (suspensão de pó de açúcar em álcool). No final de cada cozedura a massa cozida é descarregada para um cristalizador e, seguidamente, é enviada para centrífugas contínuas. Da centrifugação resulta Xarope de Pré-1ª Recuperação e Açúcar. O xarope obtido é misturado com o Xarope de Afinação das centrífugas, no depósito de receção de Xarope de Afinação, na cota 0. Posteriormente, este xarope é enviado, através de uma bomba, para o depósito 1 e 2 da cota 14, para ser utilizado na 1ª Recuperação. Relativamente ao açúcar, este é enviado para o Dissolvedor da Recuperação. No Tanque do Peneiro são, depois, misturados o Licor de Recuperação, vindo do Dissolvedor da Recuperação, e a Rama Dissolvida, proveniente do Dissolvedor de Afinação, obtendo-se o Licor de Afinação, que será enviado para o início do processo da Refinação [43].

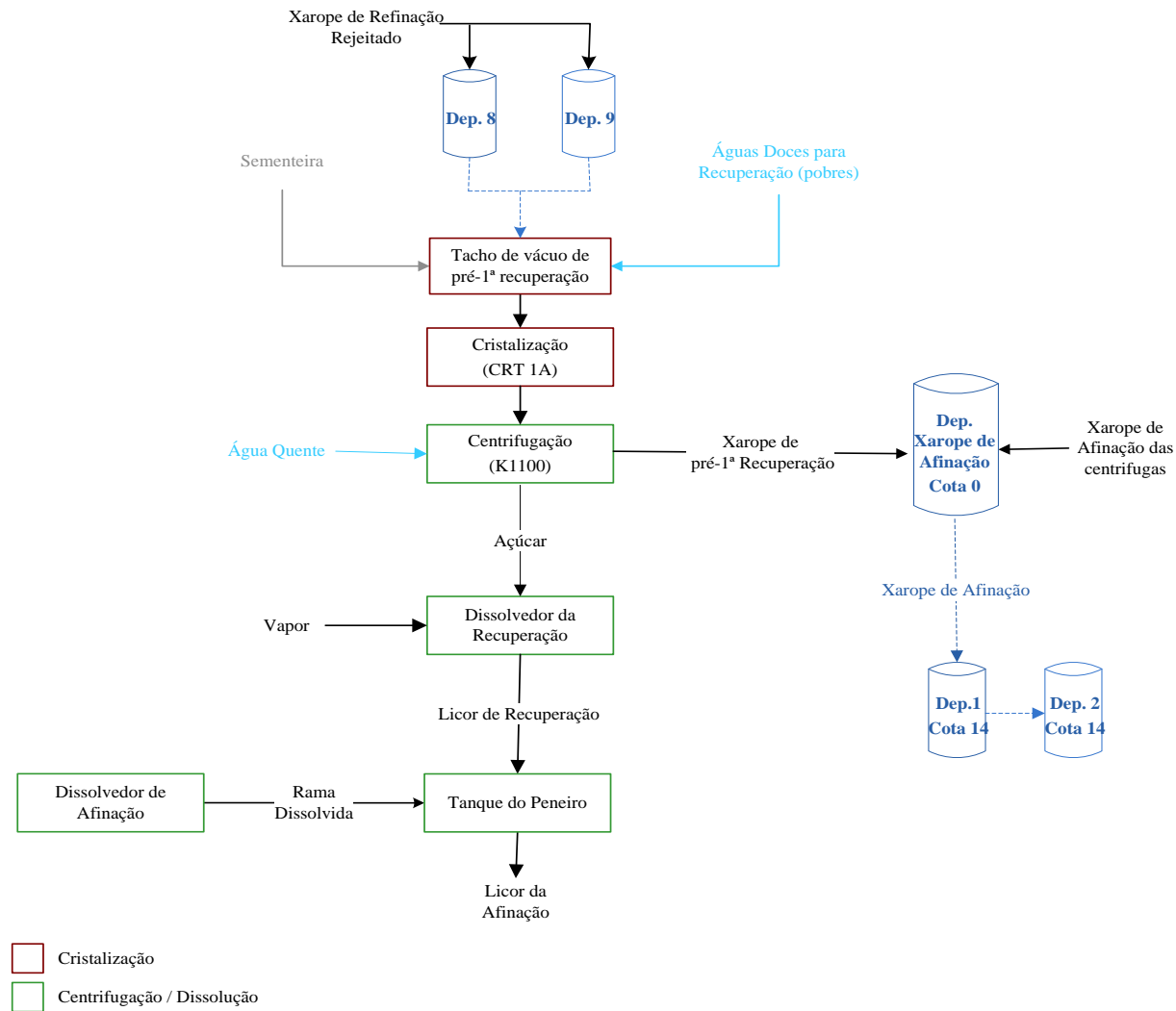


Figura 8 - Fluxograma da Pré – Primeira Recuperação [43].

3.2.2 Primeira Recuperação

Na Primeira Recuperação, fluxograma da Figura 9, faz-se a cristalização do açúcar contido no Xarope de Afinação. A cozedura é iniciada por adição do Magma de Pé de cozedura de 1ª Recuperação, armazenado no CRT 8A e CRT 8B, e continua com adição de Xarope de Afinação. É de salientar que se adiciona ou o magma de pé de cozedura de 1ª Recuperação armazenado no CRT 8A ou o magma de pé de cozedura de 1ª Recuperação armazenado no CRT 8B e não ambos [44]. No Tacho são também adicionados auxiliares tecnológicos com compatibilidade alimentar, para reduzir a viscosidade da massa e inibir a formação de espuma.

A massa cozida é descarregada para um cristalizador e centrifugada numa centrífuga contínua. Da centrifugação resulta Xarope de 1ª Recuperação e Açúcar. O xarope obtido é enviado para depósitos diferentes consoante o teor em sacarose. No caso do xarope rico, este é enviado para o depósito de Xarope de Afinação na cota 0 e o xarope pobre é enviado para o depósito de 1ª Recuperação na cota 0, que será posteriormente, utilizado para fazer a cozedura de Segunda Recuperação. O xarope rico não avança, ou seja, não é utilizado para fazer a Segunda Recuperação, porque se o objetivo da recuperação é recuperar o máximo possível de açúcar não convém colocar xarope com alto teor em sacarose para fazer as próximas cristalizações visto que, os xaropes resultantes teriam uma pureza elevada. Relativamente ao açúcar obtido na centrifugação, é enviado para o Dissolvedor da Recuperação. No Tanque do Peneiro são depois misturados o Licor de Recuperação, vindo do Dissolvedor da Recuperação, e a Rama Dissolvida, vinda do Dissolvedor de Afinação, obtendo-se o Licor de Afinação, tal como acontece na Pré - Primeira Recuperação [44].

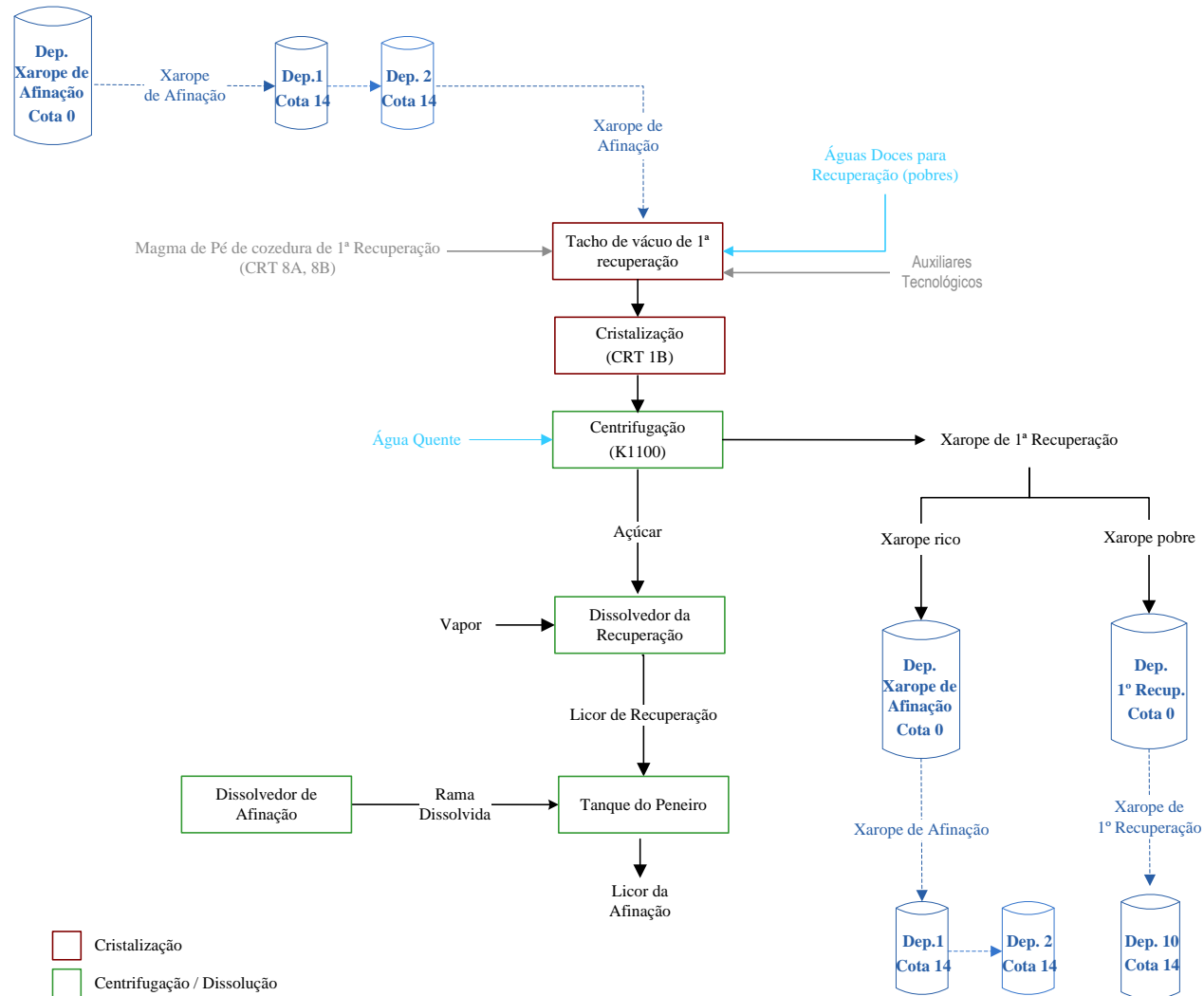


Figura 9 - Fluxograma da Primeira Recuperação [44].

3.3.3 Segunda Recuperação

Na Segunda Recuperação faz-se a Cristalização do Xarope de 1ª Recuperação, fluxograma da Figura 10. A cozedura é iniciada com a adição de Xarope de 1ª Recuperação e a formação do cristal é feita por adição de Sementeira (suspensão de pó de açúcar em álcool). No Tacho são também adicionados auxiliares tecnológicos com compatibilidade alimentar, para reduzir a viscosidade da massa e inibir a formação de espuma. A massa cozida é descarregada para um Cristalizador. Cerca de 60% da massa cristalizada é descarregada para uma Centrífuga Contínua e os restantes 40% formam o Magma de Pé de cozedura de 3ª Recuperação. Da centrifugação resulta Xarope de 2ª Recuperação e Açúcar. O xarope obtido é enviado para o depósito de 2ª Recuperação na cota 0 e, posteriormente, é enviado, através de uma bomba para o depósito 11 na cota 14 a fim de ser utilizado para fazer a cozedura de 3ª Recuperação. No entanto, é importante referir que no caso da pureza do xarope obtido ser baixa (baixo teor em sacarose) não se procede a uma terceira cristalização e o mesmo é designado de Melaço [45].

No que diz respeito ao açúcar, é enviado para a Amassadora de Pé de Cozedura de 1ª Recuperação, onde se mistura com Xarope de Afinação. Futuramente esta mistura é utilizada para fazer novas cozeduras de 1º Recuperação [45].

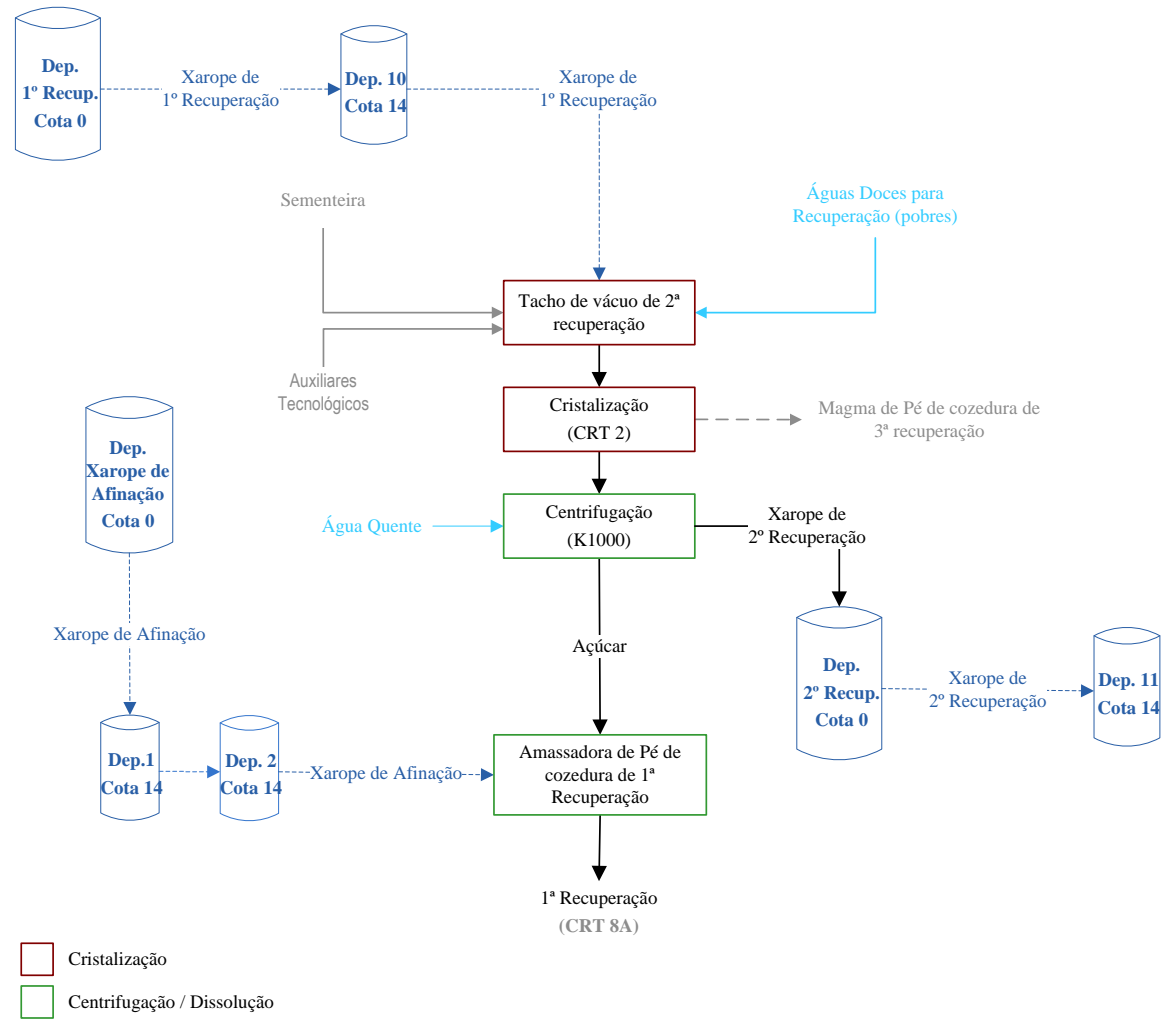


Figura 10 - Fluxograma da Segunda Recuperação [45].

3.3.4 Terceira Recuperação

Na Terceira Recuperação faz-se a Cristalização do açúcar contido no Xarope de 2ª Recuperação, fluxograma da Figura 11. A cozedura no Tacho de Vácuo é iniciada por adição do Magma de Pé de cozedura de 3ª recuperação e continua com adição de Xarope de 2ª Recuperação. No Tacho são também adicionados auxiliares tecnológicos com compatibilidade alimentar, para reduzir a viscosidade da massa e inibir a formação de espuma. O açúcar resultante desta centrifugação é enviado para a Amassadora de Pé de cozedura de 2ª Recuperação, onde é misturado com Xarope de AFINAÇÃO. Futuramente esta mistura é utilizada para fazer novas cozeduras de 1ª Recuperação, tal como a mistura obtida na 2ª Recuperação. Relativamente ao xarope resultante pode, por uma lado, ser armazenado no depósito 12 e ser novamente usado no processo, para fazer nova cozedura ou, caso a pureza seja baixa (baixo teor em sacarose, <60ºBrix), constituir o Melaço. É ainda importante salientar que a 3ª Recuperação faz-se no mesmo Tacho de Vácuo da 2ª Recuperação e, por isso, é que a seta de entrada de Magma de Pé de cozedura de 3ª Recuperação se encontra a tracejado [46].

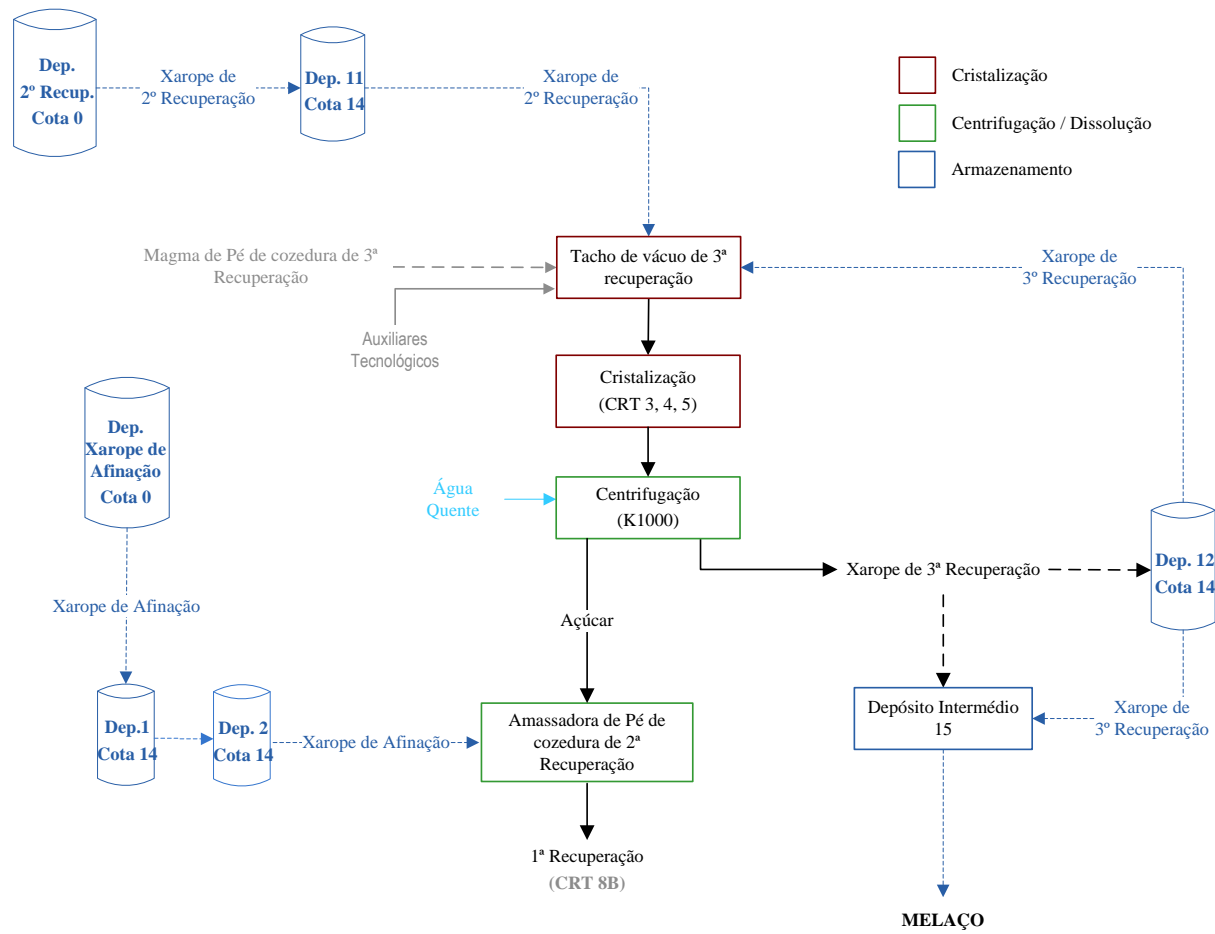


Figura 11 - Fluxograma da Terceira Recuperação [46].

3.3.5 Armazenagem

O melaço depois de analisado (verificação da pureza em laboratório) é enviado ou para o depósito 12 ou para o depósito 15 (depósito intermédio), como é possível observar no fluxograma da Figura 12. No depósito 15 é efetuada a uniformização de pH e Brix do melaço, através da adição de Leite de Cal, Água e Concentrado de nanofiltração. Este concentrado provém da regeneração das resinas utilizadas na etapa da descoloração do açúcar. Após a uniformização, o melaço é armazenado no depósito 14 (depósito final). O tempo no qual o melaço final fica armazenado neste último depósito depende quer do produtor, quer da solicitação de clientes [47].

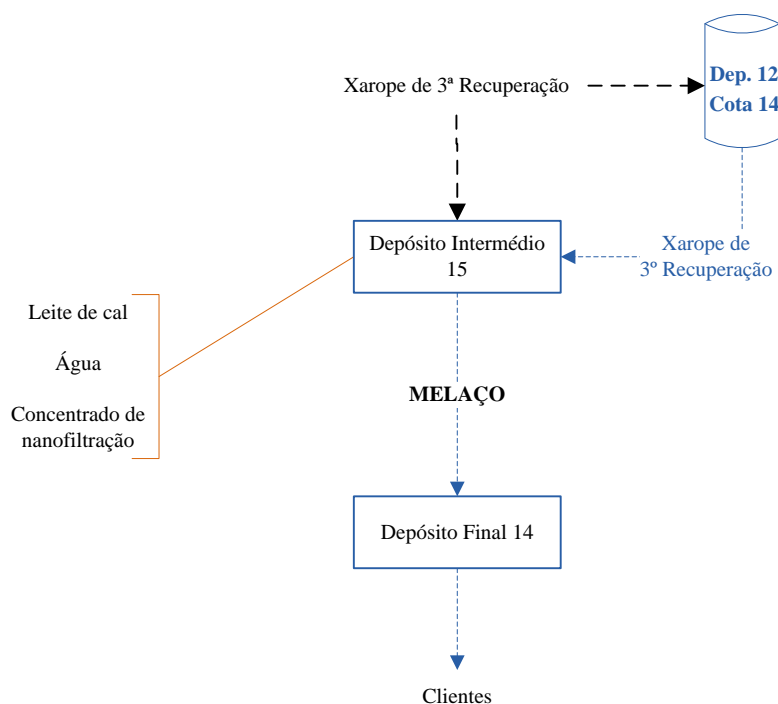


Figura 12 - Fluxograma da Armazenagem [47].

3.3 Estudo de Segurança Alimentar

Sucintamente, para a elaboração do Estudo de Segurança Alimentar (ESA) é necessário em primeiro lugar identificar os perigos em cada etapa. Dada a identificação, procede-se à análise de riscos, isto é, avalia-se a frequência e a gravidade de cada perigo identificado, de modo a apurar se o perigo em estudo é ou não significativo. Caso o perigo seja significativo (Índice de Risco (IR) ≥ 9 e/ou a gravidade é 4), seleciona-se uma combinação de medidas de controlo, para eliminar ou reduzir os perigos para níveis aceitáveis. Além disso, estas medidas de controlo podem ser geridas através do plano HACCP ou através do PPR operacional, dependendo do resultado das questões, Q2 à Q5, do fluxograma representado na Figura 5.

Deste modo, o estudo de segurança alimentar deverá ser feito individualmente para cada recuperação e para as etapas referentes à armazenagem.

Posto isto, adotando a metodologia, abordada no capítulo anterior, constatou-se que não seria possível a elaboração do ESA para o processo de produção de melaço visto que, a única medida de controlo encontrada para os perigos identificados nas águas doces pobres é a sua rejeição.

Nas próximas tabelas, Tabela 8 a 9, é possível verificar um exemplar da tentativa deste estudo.

Cristalização

Tabela 8 - Ilustração do Estudo de Segurança Alimentar da Pré-Primeira Recuperação.

Identificação do Perigo				Análise de Risco				BPHF / Medidas de Controle (MC)	Q1	Categorização da MC					MC gerida por:	PPROP / PCC nº
Tipo	Descrição	Causa	Nível Aceitável no produto final	F	G	IR	Classificação			Q2	Q3	Q4	Q5			
Biológicos / Microbiológicos I	Bactérias Totais	Xarope de Refinação rejeitado	Limite definido no Guia INSA - Grupo 3	4*	3	12	PS	BPHF: - Limpeza de equipamento na fábrica: Imp_930	S	S	-	-	-	-	-	
	Bolores	Resíduos de Xarope nos depósitos		4*	3	12	PS		S	S	-	-	-	-	-	
	Leveduras	Águas Doces Pobres		4*	1	4	PNS		-	-	-	-	-	-	-	
	Coliformes Totais (<i>E.coli</i> enteropatogénica)	Águas Doces Pobres		4*	3	12	PS		S	S	-	-	-	-	-	
	Enterococos		Limite definido no Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto	4*	3	12	PS		S	S	-	-	-	-		
	Identificados no Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto relativo à qualidade da água destinada ao consumo humano	Água em circulação pelo circuito de vazio	Limite definido no Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto	2	4	8	PS	Vigilância permanente do nível de licor nos evaporadores IT.DI.DPF.REC.009	N ⁽²⁾	-	-	-	-	-	-	

Identificação do Perigo				Análise de Risco				BPHF / Medidas de Controlo (MC)	Categorização da MC					MC gerida por:	PPROP / PCC nº	
Tipo	Descrição	Causa	Nível Aceitável no produto final	F	G	IR	Classificação		Q1	Q2	Q3	Q4	Q5			
Químicos	I	Identificados no Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto relativo à qualidade da água destinada ao consumo humano	Água em circulação pelo circuito de vazio	Limite definido no Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto	2	4	8	PS	Vigilância permanente do nível de licor nos evaporadores IT.DI.DPF.REC.009	N ⁽²⁾	-	-	-	-	-	-
		Águas Doces Pobres			4*	4	16	PS	-	Não existem medidas de controlo implementadas			-	-	-	
Físicos	I	Partículas metálicas	Equipamento	Ausência	3	4	12	PS	Armazenagem: Separador Magnético IT.DI.DPF.GRL.004	N ⁽¹⁾	-	-	-	-	-	-

(1) – Perigo controlado em etapa posterior

(2) – Não realização de produto

(*) – Devido à ausência de dados relativamente à frequência a equipa de Segurança Alimentar considera a frequência máxima (4), de forma a salvaguardar a segurança alimentar

PS – Perigo Significativo

PNS – Perigo Não Significativo

Centrifugação

Tabela 9 - Ilustração do Estudo de Segurança Alimentar da Pré-Primeira Recuperação.

Identificação do Perigo				Análise de Risco				BPHF / Medidas de Controlo (MC)	Q1	Categorização da MC					MC gerida por:	PPRop / PCC n°	
Tipo	Descrição	Causa	Nível Aceitável no produto final	F	G	IR	Classificação			Q2	Q3	Q4	Q5				
Biológicos / Microbiológicos	I/ P	Bactérias Totais	Ar (abertura das centrifugas)	Limite definido no Guia INSA - Grupo 3	4*	3	12	PS	BPHF: - Minimizar o tempo de abertura das centrifugas - Limpeza de equipamento na fábrica: Imp_930	S	S	-	Modificar etapa ou processo	-			
		Bolores			4*	3	12	PS		S	S	-		-			
		Leveduras	Massa retida na boca de descarga das centrifugas Massa cozida proveniente da cristalização		4*	1	4	PNS		-	-	-		-	-		
	P	Enterococos	Massa cozida proveniente da cristalização		Limite definido no Decreto-Lei n° 306/2007 de 27 de Agosto	4*	3	12		PS	-	-	-	-	-	-	-
		Coliformes Totais (<i>E.coli</i> enteropatogénica)			Limite definido no Guia INSA - Grupo 3	4*	3	12		PS							
	Químicos	P	Vários químicos		Massa cozida proveniente da cristalização	Limite definido no Regulamento (CE) n° 1881/2006 de 19 de Dezembro **	4*	4		16	PS	-	-	-	-	-	-

Identificação do Perigo				Análise de Risco				BPHF / Medidas de Controlo (MC)	Q1	Categorização da MC					MC gerida por:	PPRep / PCC n°
Tipo	Descrição	Causa	Nível Aceitável no produto final	F	G	IR	Classificação			Q2	Q3	Q4	Q5			
Físicos	I	Partículas metálicas	Equipamento	Ausência	3	4	12	PS	Armazenagem: Separador Magnético IT.DI.DPF.GRL.004	N ⁽¹⁾	-	-	-	-	-	-

(1) – Perigo controlado em etapa posterior

(2) – Não realização de produto

(*) – Devido à ausência de dados relativamente à frequência a equipa de Segurança Alimentar considera a frequência máxima (4), de forma a salvaguardar a segurança alimentar

(**) – Este Regulamento é alterado pelos seguintes Regulamentos: Reg. (CE) n° 629/2008 para o parâmetro Mercúrio; Reg. (CE) n° 488/2014 para o parâmetro Cádmiu; Reg. (EU) n° 2015/1005 para o parâmetro Chumbo; Reg. (UE) n° 835/2011 para o parâmetro Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

PS – Perigo Significativo

PNS – Perigo Não Significativo

Contudo, é importante referir que após a avaliação de todo o processo e eventualmente, a implementação de algumas melhorias, o estudo de segurança alimentar pode e deverá ser feito.

3.3 Plano Geral de Controle

O controle do processo é de extrema importância em todas as unidades industriais pois permite avaliar se o processo decorre como o desejado e se, conseqüentemente, os vários parâmetros das amostras se encontram dentro dos limites estipulados pela empresa e/ou por entidades externas.

Deste modo, o controle do processo consiste na análise das diversas amostras retiradas ao longo do processo, com a finalidade de apurar se devem ou não prosseguir para as etapas seguintes e, na análise da amostra final, a fim de concluir se está de acordo com o expectável/estabelecido.

A análise dos diversos parâmetros das várias amostras poderá ser realizada na empresa ou em entidades externas. Assim, existem dois tipos de controle, o controle interno e o controle externo.

O controle interno diz respeito ao controle feito no laboratório da empresa. Na RAR Açúcar os parâmetros analisados com maior frequência ao longo do processo de produção de Melaço são o pH (segundo o método descrito em Anexo) a Cor (segundo o método descrito em Anexo), o Brix (segundo o método descrito em Anexo) e a Pureza (segundo o método descrito em Anexo). Além destes, são ainda realizadas internamente as seguintes análises ao Melaço Final: Sacarose, Açúcares Totais, Açúcares Redutores e Cinzas Sulfúricas.

O controle externo é realizado apenas à amostra obtida no final do processo de Recuperação de Açúcar, Melaço Final. Esta tem de cumprir com vários requisitos, além dos que já foram referidos anteriormente, sendo necessário efetuar análises microbiológicas e outras análises químicas.

Na Tabela 10 encontram-se os parâmetros analisados para cada amostra, ao longo do processo de Recuperação de Açúcar, e os respectivos valores de operação [48].

Tabela 10 - Análises realizadas às diferentes amostras do setor da Refinaria relativo à Recuperação do Açúcar e respetivos valores de operação.

Amostra	Parâmetro	Valores de Operação		
		Indicativos	Recomendáveis	Admissíveis
Xarope de Refinação Rejeitado	Cor (UI)	-	> 4000	-
Xarope de Afinação das Centrífugas	Brix (°Brix)	-	70,0-75,0	-
	pH	-	7,0-8,0	-
	Pureza (%)	85-90		-
Licor da Recuperação	Brix (°Brix)	-	63,0-68,0	-
Açúcar de Pré – 1ª Recuperação	Cor (UI)	-	<3000	-
Açúcar de 1ª – Recuperação				
Xarope de 1ª Recuperação	Pureza (%)	70,0-74,0	-	-
Xarope de 2ª Recuperação		55,0-65,0		
Xarope de 3ª Recuperação		≤ 55,0		
Melaço⁵	Brix (°Brix)	-	73,0-77,0	-
	pH	-	7,0-8,5	-
Melaço Final⁶	Brix (°Brix)	73,0-77,0	-	-
	pH	7,0-8,5		-
	Partículas Metálicas	-		Não

No caso do Xarope de 2ª Recuperação a sua pureza dita se este constitui o Melaço (pureza baixa, ou seja, baixo teor em sacarose) ou se é usado para fazer a cozedura da 3ª Recuperação. No caso do Xarope de 3ª Recuperação, a sua pureza indica se este volta a entrar no processo para fazer uma nova cozedura de 3ª Recuperação (pureza relativamente alta, ou seja, alto teor em sacarose) ou, se constitui o Melaço.

O Melaço é analisado, em termos de controlo do processo, através da medição do seu pH e Brix, como se observa na Tabela 10, com o objetivo de verificar se este pode ser encaminhado para o depósito final (depósito 14) para, posteriormente, ser vendido.

O melaço para ser vendido tem de cumprir certos requisitos, como referido anteriormente. Na Tabela 11 é possível observar o plano geral de controlo onde se encontram os restantes parâmetros analisados, internamente e externamente na amostra de Melaço Final. É importante salientar que o plano geral de controlo vai sofrendo

⁵ Melaço para fins industriais e para rações animais, depósito 15.

⁶ Melaço Final após a uniformização de pH e Brix, depósito 14.

alterações consoante as necessidades da empresa e é apenas um documento guia, podendo haver oscilações em termos de análises.

Por outro lado, é também possível verificar os valores estabelecidos pela RAR Açúcar, pela empresa externa e os valores recomendáveis pela legislação em vigor. É de notar que não existe legislação aplicável ao melão e, desse modo, o critério adotado para a escolha dos valores de referência, foi a escolha dos valores legislados do género alimentício mais exigente, fórmulas para lactentes. No que diz respeito, aos valores referentes à empresa externa, Finn Sugar, estes correspondem somente ao ano de 2015, a partir do mês de setembro, período em que a RAR Açúcar assinou contrato com a mesma.

Tabela 11 - Restantes parâmetros analisados, internamente e externamente à amostra de Melação Final.

Parâmetros		RAR Açúcar ^[24]	Finn Sugar ^[49]	Legislação	Diploma Aplicável	
Análises Internas	Brix (°)	73,0-77,0	≥74			
	pH	7,0-8,5	≤ 8			
	Sacarose (%)	≥38	-	-	-	
	Açúcares Totais (%)	≥47	44-61	-	-	
	Açúcares Redutores (%)	≤9	≤19	-	-	
	Cinzas Sulfatadas (%)	≤13	≤11	-	-	
Análises Externas	Metais	Arsénio (mg/kg As)	≤ 2	≤ 1	-	-
		Cádmio (mg/kg Cd)	-	≤ 0,1	≤ 0,050 ⁷	Reg. 629/2008 ^[50]
		Mercúrio (mg/kg Hg)	-	≤ 0,02	≤ 0,10	Reg. 629/2008 ^[51]
		Chumbo (mg/kg Pb)	≤ 5	≤ 0,5	≤0,020 ⁸	Reg. 1881/2006 ^[52]
	Aditivo	Sulfitos (mg/kg SO ₂)	≤ 10	-	≤ 10	Decreto-Lei 126/2005 ^[53]
	Tóxico	Nitratos (mg/kg NO ₃)	-	-	≤ 200	Reg. 1881/2006 ^[52]
	Compostos do Amónio Quaternário (QAC)	Cloreto de benzalcónico (mg/kg)	-	-	≤ 0,10	Reg. 1119/2014 ^[54]
Cloreto de didecildimetilamónio (DDAC) (mg/kg)		-	-	≤ 0,10		

⁷ O Regulamento (UE) n° 488/2014 altera o valor de cádmio para ≤0,040mg/kg Cd a partir de janeiro de 2015.

⁸ O Regulamento (EU) n° 2015/1005 altera o valor de chumbo para ≤0,010mg/kg Pb a partir de junho de 2015.

Análises Externas	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs)	Benzo(a)antraceno (µg/kg)	-	-	-	-
		Benzo(a)pireno (µg/kg)	-	-	≤ 1,0	Reg. 835/2011 ^[55]
		Benzo(b) Fluoranteno (µg/kg)	-	-	-	-
		Criseno (µg/kg)	-	-	-	-
		Σ (Benzo(a)pireno, Benzo(a)antraceno, Benzo(b)fluoranteno, Criseno)	-	-	≤ 1,0	Reg. 835/2011 ^[55]
	Toxinas	Aflatoxina B1 (µg/kg)	-	-	≤ 0,10	Reg. 165/2010 ^[56]
		Aflatoxina B2 (µg/kg)	-	-	-	-
		Aflatoxina G1 (µg/kg)	-	-	-	-
		Aflatoxina G2 (µg/kg)	-	-	-	-
		Σ Aflatoxina (B1, B2, G1, G2)	-	-	≤ 4,0	Reg. 165/2010 ^[56]
		Ocratoxina A (µg/kg)	-	-	≤ 0,50	Reg. 1881 /2006 ^[52]
		Desoxinivalenol (DON) (µg/kg)	-	-	≤ 200	Reg. 1126/2007 ^[57]
		Fumonisina B1 (µg/kg)	-	-	-	-
		Fumonisina B2 (µg/kg)	-	-	-	-
		Σ Fumonisinas (B1,B2)	-	-	≤ 200	Reg. 1126/2007 ^[57]
		Zearalenona (µg/kg)	-	-	≤ 20	Reg. 1126/2007 ^[57]
		Patulina (µg/kg)	-	-	≤ 10,0	Reg. 1881/2006 ^[52]
	Dioxinas e Bifenis Policlorados (PCBs)	Somatório de dioxinas (PCDD/F-TEQ-OMS) (pg/g de gordura)	-	-	≤ 3,0	Reg. 1881/2006 ^[52]
Somatório dioxinas e PCB sob a forma de dioxina (PCB/F-TEQ-OMS) (pg/g de gordura)		-	-	≤ 6,0	Reg. 1881/2006 ^[52]	

Análises Externas	Microorganismos	<i>Microrganismos 30°C (UFC/g)</i>	$\leq 1,0 \times 10^6$	$1,0 \times 10^4$	Satisfatório: $\leq 10^4$	Guia INSA – Grupo 3 ^[58]
		<i>Leveduras (UFC/g)</i>	$\leq 1,0 \times 10^5$	$1,0 \times 10^3$	Satisfatório: $\leq 10^2$	Guia INSA – Grupo 3 ^[58]
		<i>Bolores (UFC/g)</i>	$\leq 1,0 \times 10^4$	$1,0 \times 10^2$	Satisfatório: $\leq 10^2$	Guia INSA – Grupo 3 ^[58]
		<i>Bacillus cereus (UFC/g)</i>	-	-	≤ 50	Reg. 1441/2007 ^[59]
		<i>Enterobacteriaceae (UFC/g)</i>	-	-	Ausência em 10g	Reg. 1441/2007 ^[59]
		<i>E.coli (UFC/g)</i>	-	Ausência	≤ 100	Reg. 1441/2007 ^[59]
		<i>Salmonella (UFC/25g)</i>	Ausência em 25g	Ausência em 25g	Ausência em 25g	Reg. 1441/2007 ^[59]
		<i>Estafilococos coagulase positivos (UFC/g)</i>	Ausência em 25g	Ausência	≤ 10	Reg. 1441/2007 ^[59]
		<i>Clostridium perfringens (UFC/g)</i>	-	-	<10	Guia INSA – Grupo 3 ^[58]
		<i>Coliformes (UFC/g)</i>	Ausência em 25g	Ausência	Satisfatório: $\leq 10^2$	Guia INSA – Grupo 3 ^[58]

Tendo em conta que o plano geral de controlo sofre alterações mediante as necessidades da empresa, não se definiu na tabela acima a periodicidade dos diferentes parâmetros analisados ao Melaço Final.

No caso das análises internas, em 2012 estas eram realizadas semanalmente e a partir de 2013 passaram a ser realizadas mensalmente. Contudo, em 2015 devido à empresa Finn Sugar exigir um boletim de análises por cada carga recebida, estas passaram a ser efetuadas por carregamento.

Relativamente às análises externas, a sua periodicidade também varia, ou seja, de 2012 a 2014 a amostra de Melaço Final era analisada quatro vezes por ano (abril, maio, julho e novembro), a partir do ano 2014 esta amostra passou a ser analisada apenas uma vez por ano, mais concretamente no mês de abril, à exceção dos parâmetros microbiológicos [60,61].

Capítulo 4 – Resultados Obtidos e Discussão

Os resultados e discussão estão divididos em duas partes de análise. Inicialmente serão apresentadas tabelas com os resultados obtidos e, posteriormente, serão representados esses mesmos resultados sob a forma de gráficos, quando se justificar, para simplificar a sua análise e discussão. Para o presente estudo apenas se tiveram em consideração os resultados obtidos entre 2012 e 2016 visto que, a partir de 2012, todos os parâmetros passaram a ser analisados em laboratórios externos permitindo assim uma análise comparável ao longo do tempo.

Os resultados obtidos ao longo dos cinco anos de análise são referentes à amostra média de melão obtida através dos vários carregamentos efetuados ao longo do mês.

Nas próximas tabelas, Tabela 12 à Tabela 17, é possível observar os resultados obtidos internamente para os seguintes parâmetros: Brix, pH, Sacarose, Açúcares Totais, Açúcares Redutores e Cinzas Sulfatadas.

Tabela 12 - Compilação dos resultados obtidos relativos ao Brix.

Ano	Brix (°Brix)											
	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maiο	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro
2012	75	75	75	75	75	76	75	76	75	75	75	74
2013	71	73	73	75	76	75	75	75	75	74	75	76
2014	74	72	75	75	74	74	75	75	75	74	74	74
2015	73	74	74	75	74	74	74	74	75	75	75	74
2016	74	74	74	75	74	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 13 - Compilação dos resultados obtidos relativos ao pH.

Ano	pH											
	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maiο	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro
2012	7,7	7,7	7,7	7,7	7,7	7,8	7,6	7,3	7,8	7,8	7,4	7,6
2013	7,5	8,0	8,0	7,6	7,0	7,6	7,4	7,6	7,8	7,4	7,7	7,5
2014	7,4	7,6	7,5	7,4	7,0	7,1	7,2	7,2	7,3	7,7	7,6	7,5
2015	7,9	7,8	7,7	7,4	7,5	7,4	7,9	7,5	7,9	7,4	7,6	7,7
2016	7,4	7,4	7,5	7,7	7,4	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 14 - Compilação dos resultados obtidos relativos à Sacarose.

Ano	Sacarose (%)											
	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maió	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro
2012	46,17	49,38	49,16	49,86	48,99	51,40	50,77	49,30	47,94	52,10	48,85	47,20
2013	52,76	49,84	67,49	49,39	48,20	51,10	49,66	48,13	49,52	50,27	50,27	50,68
2014	52,44	51,52	49,76	46,56	51,00	48,07	49,21	49,31	47,10	45,75	44,77	47,67
2015	50,57	49,53	48,52	48,95	50,87	45,60	51,00	52,18	53,69	47,84	45,79	46,34
2016	46,28	48,58	36,5	45,06	46,90	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 15 - Compilação dos resultados obtidos relativos aos Açúcares Totais.

Ano	Açúcares Totais (%)											
	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maió	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro
2012	54,27	58,04	57,68	58,77	59,19	60,82	60,74	58,16	57,12	61,41	58,94	57,82
2013	63,65	60,58	60,50	60,70	57,86	59,55	58,43	56,58	57,03	59,19	59,70	59,65
2014	61,74	59,17	58,42	56,17	60,43	58,16	57,50	58,92	57,35	56,44	54,54	57,64
2015	60,71	58,62	58,38	59,42	60,90	55,70	59,99	62,95	64,59	58,68	57,58	58,77
2016	59,36	60,89	60,18	57,39	58,29	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 16 - Compilação dos resultados obtidos relativos aos Açúcares Redutores.

Ano	Açúcares Redutores (%)											
	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maió	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro
2012	5,67	6,07	5,93	6,29	6,49	6,72	7,40	6,26	6,66	6,57	7,52	8,14
2013	8,12	8,64	8,71	7,12	5,76	6,16	5,92	5,24	6,27	6,35	6,60	6,54
2014	6,54	4,94	6,04	7,16	6,75	7,56	5,70	7,01	7,77	8,28	7,41	7,46
2015	7,48	6,78	7,31	7,89	7,35	7,70	6,31	8,01	8,32	9,74	10,86	10,61
2016	10,64	9,75	9,73	9,96	8,92	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 17 - Compilação dos resultados obtidos relativos às Cinzas Sulfatadas.

Ano	Cinzas Sulfatadas (%)											
	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maió	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro
2012	9,66	7,74	9,55	8,30	7,57	7,21	8,73	9,22	8,92	8,22	7,93	8,43
2013	6,61	6,26	6,71	7,26	9,16	7,92	7,79	7,69	8,81	8,69	6,93	7,47
2014	6,17	7,58	9,59	9,28	8,67	8,91	8,10	7,95	8,10	8,32	6,04	6,72
2015	6,31	8,82	8,69	8,30	6,64	7,80	7,34	8,40	7,70	7,17	7,21	6,77
2016	6,53	7,25	7,13	7,45	6,47	-	-	-	-	-	-	-

Na Tabela 18 é possível observar a compilação dos resultados obtidos para os parâmetros analisados externamente à exceção dos microbiológicos, que serão apresentados numa tabela à parte. Esta separação deve-se ao facto de haver mais resultados ao longo dos anos para os parâmetros microbiológicos.

Tabela 18 - Compilação dos resultados obtidos entre 2012 e 2016.

Parâmetros		2012			2013			2014	2015	2016
		Abril	Julho	Novembro	Abril	Julho	Novembro	Abril	Abril	Abril
Metais	Arsénio (mg/kg As)	0,061	0,068	0,060	0,047	0,069	0,076	0,057	0,064	0,063
	Cádmio (mg/kg Cd)	0,014	0,010	0,014	0,008	0,014	<LQ (0,040)	<LQ (0,005)	<LQ (0,005)	<LQ (0,005)
	Mercúrio (mg/kg Hg)	<LQ (0,005)	<LQ (0,005)	<LQ (0,005)	<LQ (0,005)	<LQ (0,005)	<LQ (0,040)	<LQ (0,005)	<LQ (0,005)	<LQ (0,005)
	Chumbo (mg/kg Pb)	0,193	0,218	0,139	0,085	0,192	0,290	0,307	0,130	0,195
Aditivo	Sulfitos (mg/kg SO ₂)	-	-	<LQ (1)	<LQ (1)	<LQ (1)	-	<LQ (1)	<LQ (1)	<LQ (1)
Tóxico	Nitratos (mg/kg NO ₃)	-	12,9	<LQ (10,0)	15,3	18,6	-	<LQ (10,0)	11,6	10,8
QAC ⁹	Cloreto de benzalcónico (mg/kg)	-	-	-	-	0,099	-	0,021	0,063	-
	Cloreto de didecildimetilamónio (DDAC) (mg/kg)	-	-	-	-	<LQ (0,010)	-	<LQ (0,010)	<LQ (0,010)	-
PAHs ¹⁰	Benzo(a)antraceno (µg/kg)	1,2	0,91	0,95	<LQ (0,50)	1,3	-	0,53	0,56	1,0
	Benzo(a)pireno (µg/kg)	1,1	1,7	1,0	0,52	1,7	-	1,4	1,4	0,99
	Benzo(b) Fluoranteno (µg/kg)	1,2	1,3	1,1	<LQ (0,50)	1,4	-	0,85	0,88	0,71
	Criseno (µg/kg)	2,5	1,4	1,0	0,54	1,9	-	0,75	1,2	1,2
	Σ(Benzo(a)pireno, Benzo(a)antraceno, Benzo(b)fluoranteno, Criseno) (µg/kg)	6,0	5,3	4,05	1,06	6,3	-	3,53	4,04	3,90

⁹ Compostos do Amónio Quaternário

¹⁰ Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

Parâmetros		2012			2013			2014	2015	2016
		Abril	Julho	Novembro	Abril	Julho	Novembro	Abril	Abril	Abril
Toxinas	Aflatoxina B1 (µg/kg)	-	<LQ (0,25)	<LQ (0,25)	<LQ (0,25)	<LQ (0,25)	-	<LQ (0,25)	-	<LQ (0,25)
	Aflatoxina B2 (µg/kg)	-	<LQ (0,25)	<LQ (0,25)	<LQ (0,25)	<LQ (0,25)	<LQ (0,25)	<LQ (0,25)	-	<LQ (0,25)
	Aflatoxina G1 (µg/kg)	-	<LQ (0,25)	<LQ (0,25)	<LQ (0,25)	<LQ (0,25)	<LQ (0,25)	<LQ (0,25)	-	<LQ (0,25)
	Aflatoxina G2 (µg/kg)	-	<LQ (0,25)	<LQ (0,25)	<LQ (0,25)	<LQ (0,25)	<LQ (0,25)	<LQ (0,25)	-	<LQ (0,25)
	∑ Aflatoxinas (B1, B2, G1, G2) (µg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ocratoxina A (µg/kg)	<LQ (0,20)	<LQ (0,20)	-	<LQ (0,20)	<LQ (0,20)	<LQ (0,20)	<LQ (0,20)	-	<LQ (0,20)
	Desoxinivalenol (DON) (µg/kg)	<LQ (250)	<LQ (50)	-	<LQ (50)	<LQ (250)	<LQ (50)	<LQ (250)	-	<LQ (250)
	Fumonisina B1 (µg/kg)	-	-	-	-	-	-	<LQ (50)	-	<LQ (50)
	Fumonisina B2 (µg/kg)	-	-	-	-	-	-	<LQ (50)	-	<LQ (50)
	∑ Fumonisinas (B1,B2) (µg/kg)	-	-	-	-	-	-	<LQ (50)	-	<LQ (50)
	Zearalenona (µg/kg)	-	-	-	-	-	-	<LQ (25)	-	<LQ (25)
Patulina (µg/kg)	-	-	-	-	-	-	<LQ (10)	-	<LQ (10)	
Dioxinas e PCBs ¹¹	Somatório de dioxinas (PCDD/F-TEQ-OMS) (pg/g de gordura)	0,098	-	-	0,041	-	-	-	-	-
	Somatório dioxinas e PCB sob a forma de dioxina (PCB/F-TEQ-OMS) (pg/g de gordura)	0,125	-	-	0,052	-	-	-	-	-

Após a análise da tabela, é possível aferir que em 2012 e 2013 apenas se analisou a amostra três vezes por ano em vez de quatro como estaria estipulado no plano geral de controle. Isto porque, as análises referentes ao mês de maio (Dioxinas e PCBs) foram analisadas com as restantes no mês de abril. Constata-se ainda, pela análise da tabela, que alguns parâmetros, nomeadamente, o metal pesado mercúrio, os sulfitos e as toxinas, apresentam valores sempre abaixo do limite quantificável (LQ) não sendo, por isso, necessária a sua representação em gráfico. No entanto, no caso

¹¹ Bifenis Policlorados

das toxinas Desoxinivalenol e Zearalenona, apesar de os valores estarem abaixo do limite quantificável, <LQ (250 µg/kg) e <LQ (25 µg/kg), respetivamente, ambos são superiores aos valores legislados no Regulamento (CE) N.º 1126/2007 da Comissão de 28 de Setembro de 2007 (Desoxinivalenol - ≤200 µg/kg e Zearalenona - ≤20 µg/kg), não sendo possível comprovar a sua presença ou ausência no alimento. Contudo, há que ter em consideração o facto de estas toxinas serem comuns em cereais e não no alimento em estudo. Mesmo assim, no caso de se pretender ter a certeza absoluta que estas não se encontram no melão, poderá ser feita a mesma análise num laboratório com limites de quantificação inferiores aos estabelecidos na legislação. Além disso, os compostos do amónio quaternário (QAC), o Cloreto de benzalcónico e o Cloreto de didecilmetilamónio, só se começaram a analisar a partir de 2013 por exigência de um cliente. Por outro lado, é possível verificar que algumas análises só se fizeram a partir de 2014, como é o caso de algumas toxinas, e outras deixaram de ser realizadas como, as Dioxinas e os PCBs devido à mudança do plano geral de controlo.

Nas seguintes Tabelas, Tabela 19 a Tabela 21, é possível observar a compilação dos resultados obtidos relativamente aos parâmetros microbiológicos analisados no período de 2012 a 2016. É de notar que os valores tabelados como $1,0 \times 10^1$ UFC/g indicam que o número de colónias detetadas foi igual a 0 (zero) e, os valores compreendidos entre 6 e 9 colónias são valores estimados.

Tabela 19 - Resultados obtidos relativos aos dados microbiológicos de 2012 a 2013.

Microorganismo	2012			2013		
	Abril	Julho	Novembro	Abril	Julho	Novembro
<i>Microrganismos 30°C (UFC/g)</i>	3,09x10 ³	3,80x10 ³	1,5x10 ⁴	-	3,2x10 ³	-
<i>Leveduras (UFC/g)</i>	6	4,00x10 ¹	4,1x10 ²	-	2,9x10 ²	-
<i>Bolores (UFC/g)</i>	1,00x10 ¹	1,90x10 ²	9	-	4,0x10 ¹	-
<i>Bacillus cereus (UFC/g)</i>	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	-	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹
<i>Enterobacteriaceae (UFC/g)</i>	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	-	-	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹
<i>E.coli (UFC/g)</i>	-	-	-	-	-	-
<i>Salmonella (UFC/25g)</i>	Não detetada	-	-	-	Não detetada	-
<i>Estafilococos coagulase positivos (UFC/g)</i>	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	-	-	<1,0x10 ¹	-
<i>Clostridium perfringens (UFC/g)</i>	-	-	-	-	<1,0x10 ¹	-
<i>Coliformes (UFC/g)</i>	-	-	-	-	<1,0x10 ¹	-

Tabela 20 - Resultados obtidos relativos aos dados microbiológicos de 2014.

Microrganismo	2014										
	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maior	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro
<i>Microrganismos 30°C (UFC/g)</i>	2,45x10 ⁴	6,36 x 10 ¹	9,23x10 ³	9,73x10 ³	9,09x10 ²	1,08x10 ⁴	1,47x10 ⁴	1,08x10 ⁴	3,52 x 10 ³	4,24x10 ³	1,26x10 ³
<i>Leveduras (UFC/g)</i>	1,79x10 ³	8,86 x 10 ¹	1,86x10 ²	1,40x10 ³	4,09x10 ¹	5,45x10 ¹	4,09x10 ¹	5,45x10 ¹	2,23 x 10 ²	1,14x10 ²	1,34x10 ²
<i>Bolores (UFC/g)</i>	2,09x10 ³	2,82x 10 ²	1,19x10 ³	1,3x10 ²	2,69x10 ³	1,68x10 ³	6,91x10 ²	1,68x10 ³	9,0	7,0	1,22x10 ¹
<i>Bacillus cereus (UFC/g)</i>	-	-	-	<1,0x10 ¹	-	-	-	-	-	-	-
<i>Enterobacteriaceae (UFC/g)</i>	-	-	-	<1,0x10 ¹	-	-	-	-	-	-	-
<i>E.coli (UFC/g)</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Salmonella (UFC/25g)</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Não detetada
<i>Estafilococos coagulase positivos (UFC/g)</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<1,0x10 ¹
<i>Clostridium perfringens (UFC/g)</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<1,0x10 ¹
<i>Coliformes (UFC/g)</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<1,0x10 ¹

Tabela 21 - Resultados obtidos relativos aos dados microbiológicos de 2015 a 2016.

Microrganismo	2015								2016
	Janeiro	Março	Abril	Maior	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro	Janeiro
<i>Microrganismos 30°C (UFC/g)</i>	1,80x10 ⁵	4,50x10 ⁵	-	2,08x10 ⁵	6,00x10 ³	2,27x10 ⁵	1,34x10 ⁴	1,35x10 ⁴	1,90x10 ³
<i>Leveduras (UFC/g)</i>	3,30x10 ⁴	3,40x10 ⁴	-	1,57x10 ³	5,25x10 ²	2,25x10 ⁴	1,0x10 ³	1,21x10 ³	3,80x10 ²
<i>Bolores (UFC/g)</i>	-	-	-	4,50x10 ²	6,65x10 ¹	8,85x10 ¹	2,56x10 ²	3,77x10 ¹	<1,0x10 ¹
<i>Bacillus cereus (UFC/g)</i>	-	-	<1,0x10 ¹	-	-	-	-	-	-
<i>Enterobacteriaceae (UFC/g)</i>	-	-	<1,0x10 ¹	-	-	-	-	-	-
<i>E.coli (UFC/g)</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Salmonella (UFC/25g)</i>	-	-	Não detetada	Não detetada	Não detetada	Não detetada	Não detetada	Não detetada	-
<i>Estafilococos coagulase positivos (UFC/g)</i>	-	-	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	5,0	<1,0x10 ¹	-
<i>Clostridium perfringens (UFC/g)</i>	-	-	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	-
<i>Coliformes (UFC/g)</i>	-	-	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	-

Pela análise das tabelas (Tabela 19,20 e 21) verifica-se que ao longo dos vários anos de análise a bactéria *E.coli* nunca foi analisada isto porque, a requisição deste parâmetro só é efetuada no caso de haver colónias da bactéria Enterobacteriaceae e, como é possível constatar pela análise das tabelas, esta bactéria nunca esteve presente na amostra de melaço.

De seguida, serão apresentados os diversos gráficos relativos aos parâmetros analisados externamente e internamente. É importante salientar que, só serão tidos em conta como valores de referências os limites impostos pela empresa Finn Sugar e os limites legislados uma vez que, o presente estudo pretende avaliar em que medida o melaço produzido na empresa é próprio para consumo humano.

De maneira a facilitar a compreensão dos diversos gráficos, estes vão ser divididos pelos seguintes grupos: Análises Internas; Metais; Compostos do Amónio Quaternário (QAC); Tóxico; Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs); Dioxinas e Bifenis Policlorados (PCBs) e Microrganismos. Além disso, apenas serão representados graficamente, dentro de cada grupo, os parâmetros cujos valores deram acima dos limites quantificáveis (LQ) e caso se justifique.

Análises Internas

Nas seguintes Figuras estarão representados graficamente os seguintes parâmetros analisados internamente: Brix, pH, Sacarose, Açúcares Totais, Açúcares Redutores e Cinzas Sulfatadas. É importante salientar que, os limites impostos pela empresa Finn Sugar apenas servirão de referência de setembro a dezembro de 2015, período contratual.

Na Figura 13, é possível observar a variação do Brix ao longo dos anos. Pela análise do gráfico é possível verificar que, de uma maneira geral, os valores estão dentro da especificação técnica da empresa e, além disso, vão ao encontro do exigido pela empresa Finn Sugar.

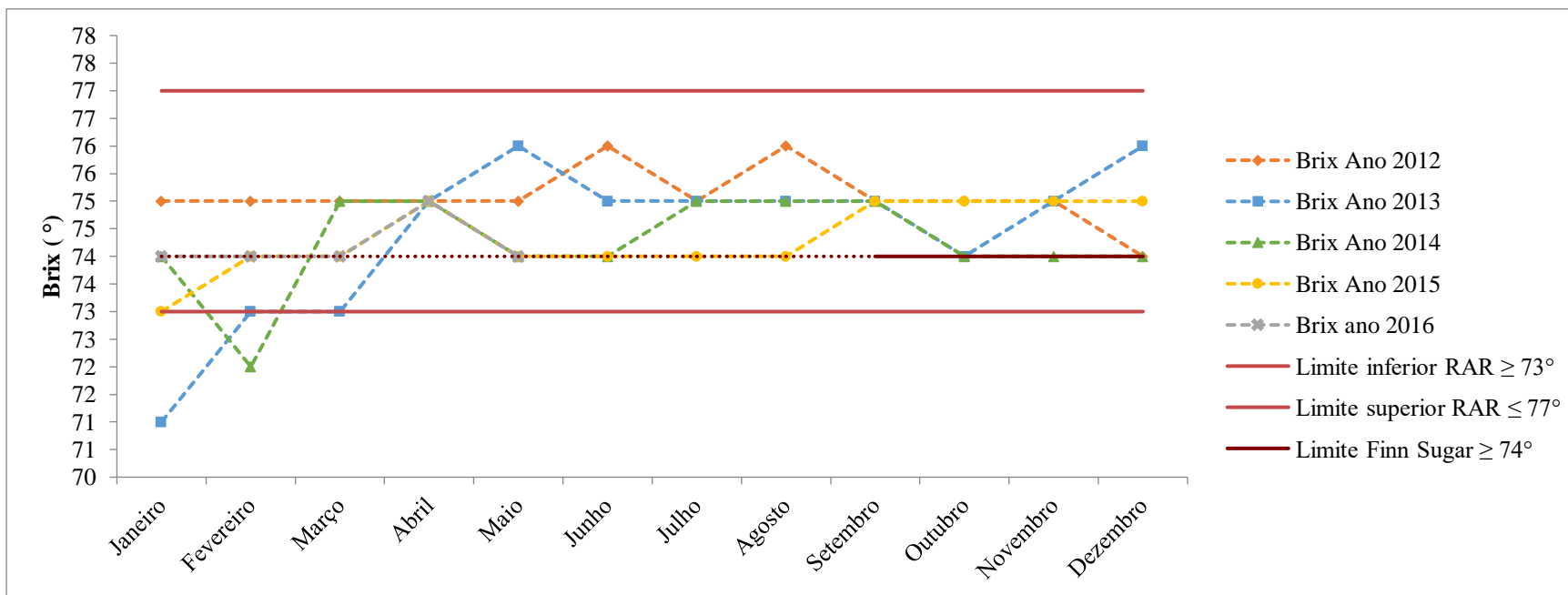


Figura 13 - Gráfico representativo da variação do parâmetro Brix desde 2012 até 2016.

Na Figura 14, é possível observar a variação do pH ao longo dos anos. Após a análise do gráfico verificou-se que, praticamente, todos valores obtidos estão dentro da especificação técnica da empresa. Por outro lado, analisando o período de setembro a dezembro de 2015 verifica-se que estes se encontram dentro do limite imposto pela Finn Sugar.

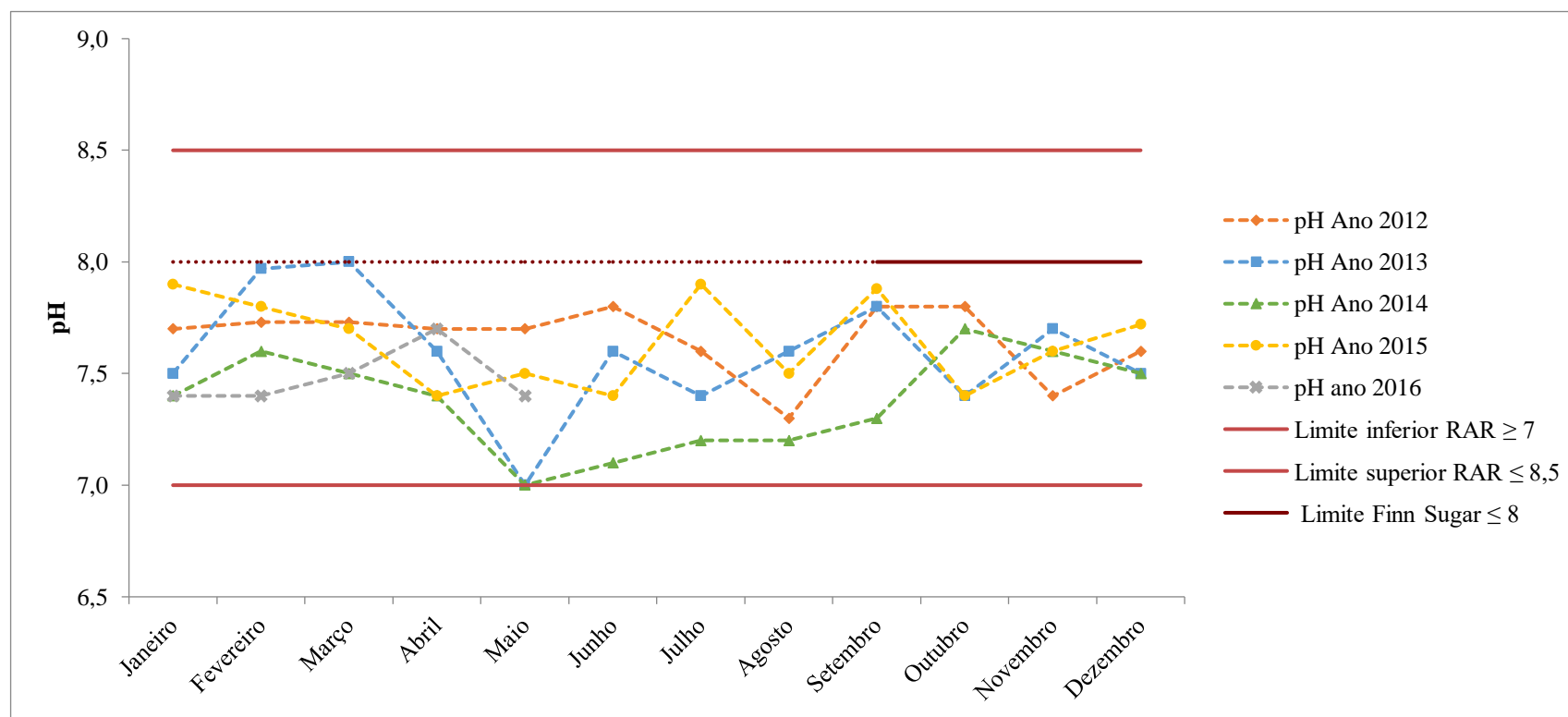


Figura 14 - Gráfico representativo da variação do parâmetro pH desde 2012 até 2016.

Na Figura 15, é possível observar a variação da sacarose ao longo dos anos, comprovando-se que, à exceção do mês de março deste ano, os valores estão sempre de acordo com os requisitos internos.

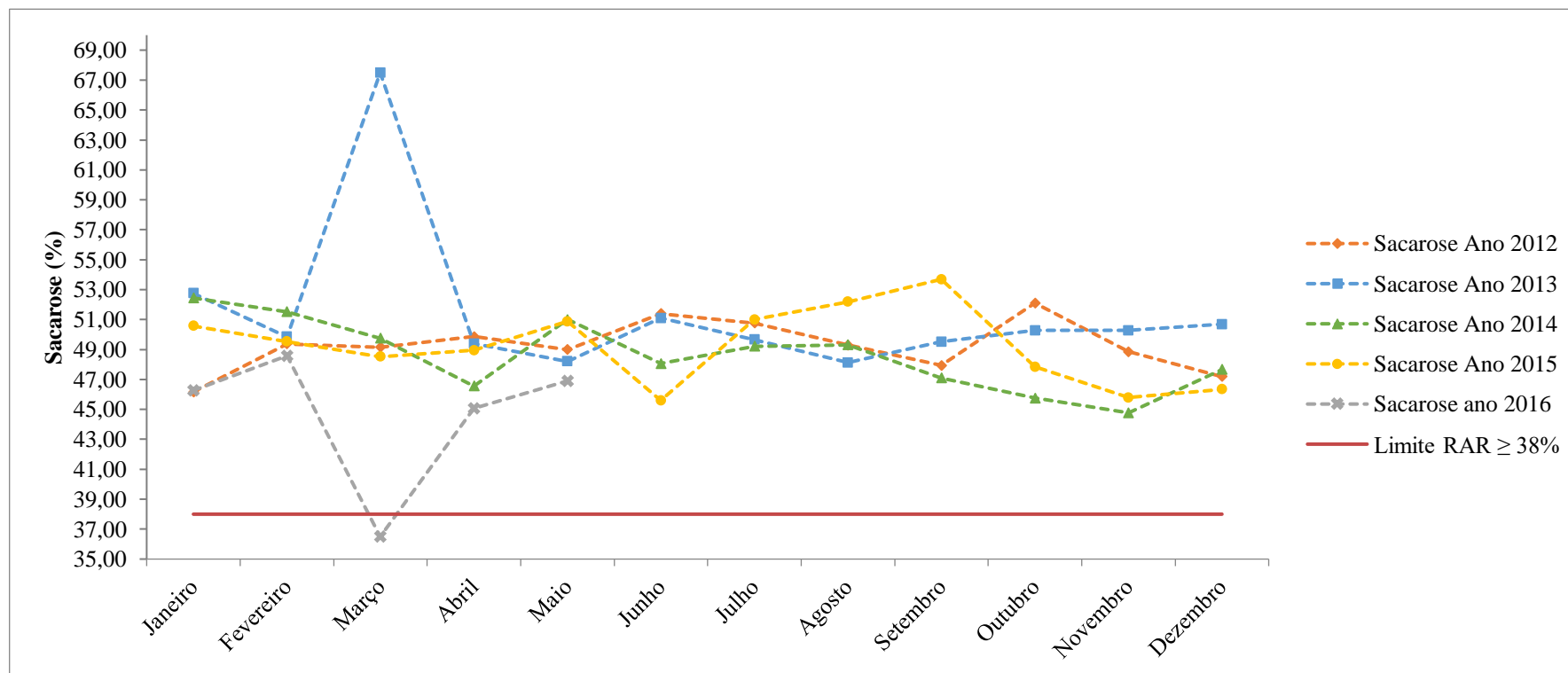


Figura 15 - Gráfico representativo da variação do parâmetro Sacarose desde 2012 até 2016.

Na Figura 16, é possível observar a variação dos açúcares totais ao longo dos anos.

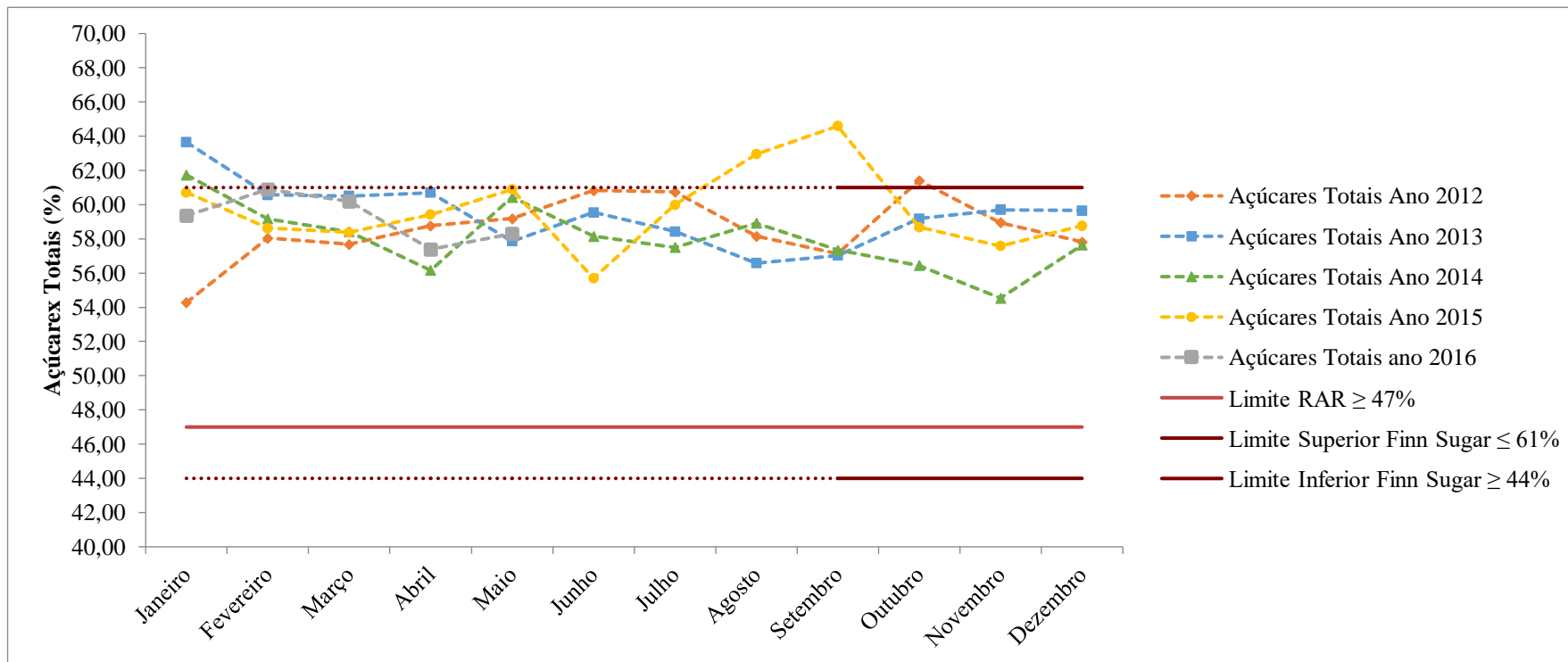


Figura 16 - Gráfico representativo da variação do parâmetro Açúcares Totais desde 2012 até 2016.

Observando o gráfico da Figura 16, verifica-se que os todos os valores estão de acordo com o que a empresa definiu, ou seja, todos acima do valor 47%. Além disso, de setembro de 2015 a dezembro do mesmo ano, estes também se encontram dentro da especificação do cliente (Finn Sugar), à exceção do mês de setembro.

Na Figura 17, é possível observar a variação dos açúcares redutores ao longo dos anos.

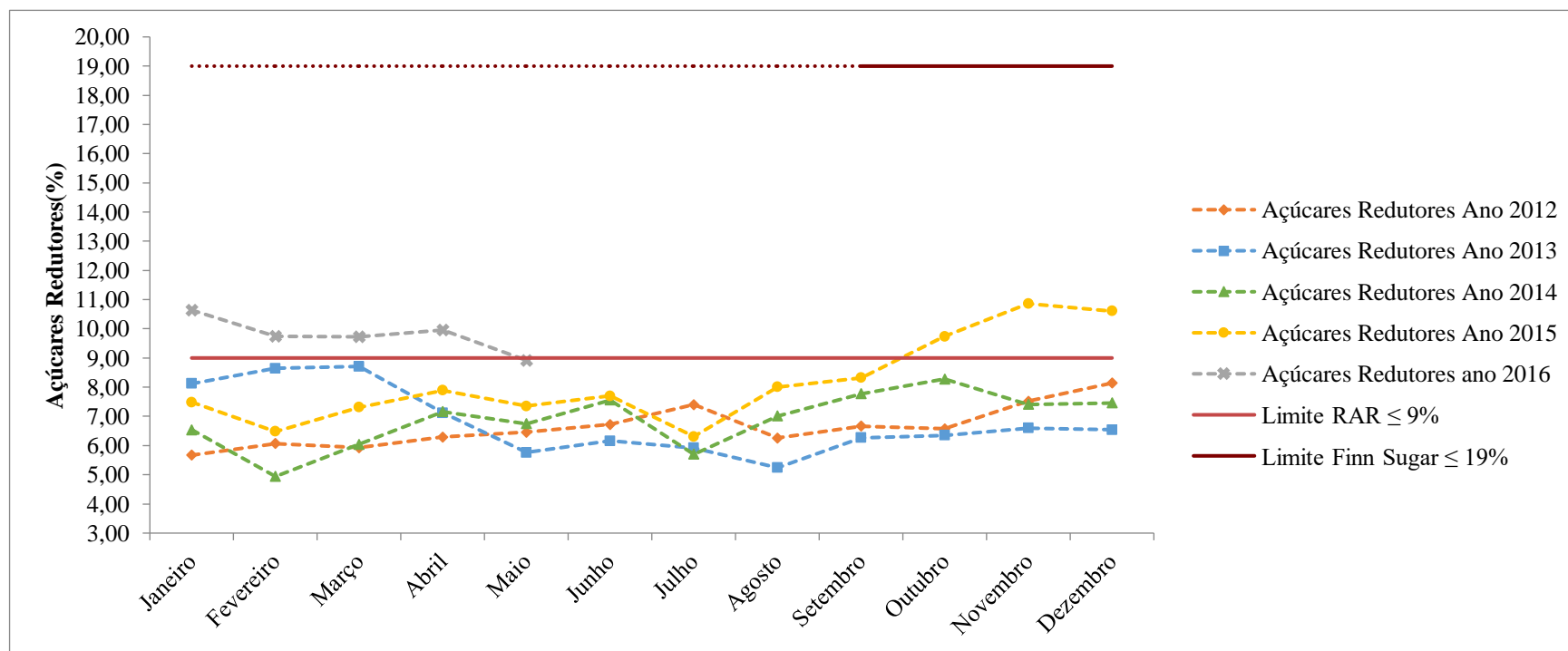


Figura 17 - Gráfico representativo da variação do parâmetro Açúcares Redutores desde 2012 até 2016.

Pela análise do gráfico, observa-se que os valores, de um modo geral, estão dentro do limite estipulado pela RAR ($\leq 9\%$) e, por outro lado, estão de acordo com os limites impostos pelo cliente. Contudo é possível verificar que a partir de outubro de 2015, os açúcares redutores passaram a estar acima do valor de referência por dois motivos: **origem das ramas utilizadas** - a empresa começou a usar ramas mais económicas e mais disponíveis no mercado mas que apresentam uma maior percentagem destes açúcares; **realização de menos recuperações** - devido ao elevado custo energético destas, originando, conseqüentemente, um melaço mais rico em açúcares redutores.

Na Figura 18, é possível observar a variação das cinzas sulfatadas ao longo dos anos.

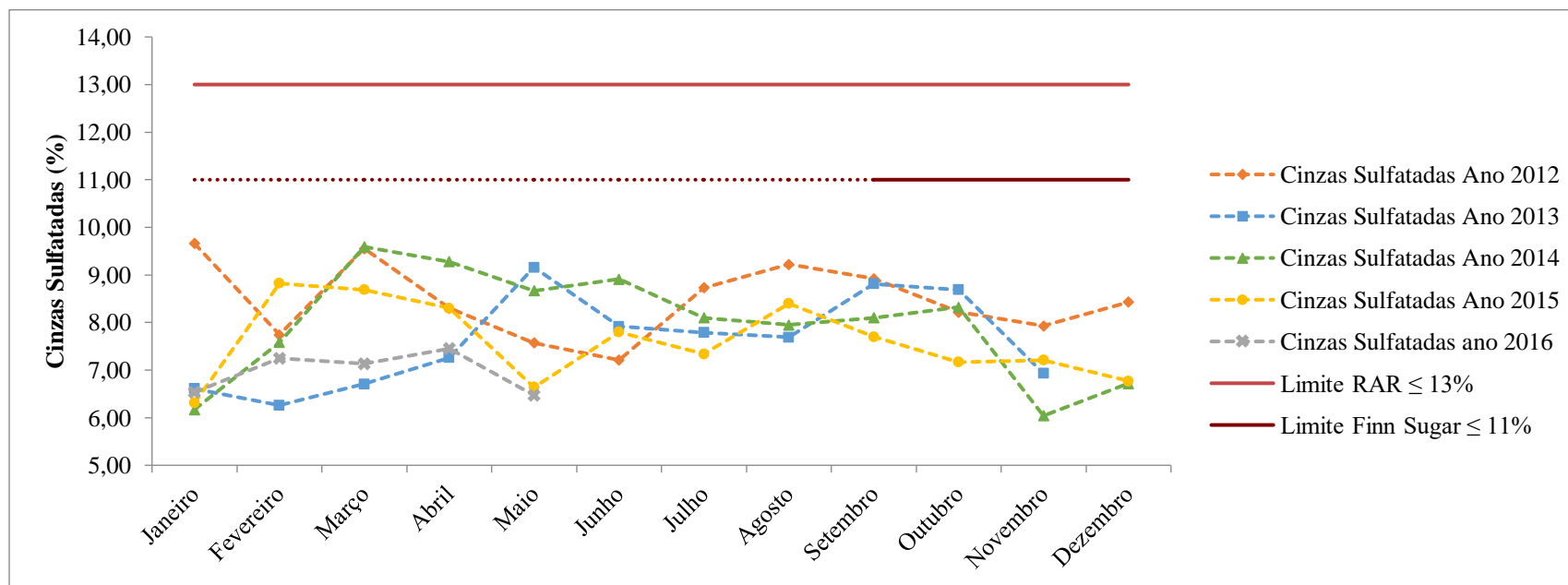


Figura 18 - Gráfico representativo da variação do parâmetro Cinzas Sulfatadas desde 2012 até 2016.

Após a análise do gráfico, averiguou-se que os valores obtidos, quer da empresa quer do cliente, vão ao encontro do esperado.

Metais

Nas seguintes figuras, Figura 19 à Figura 21, é possível observar os gráficos relativos aos metais arsénio, chumbo e cádmio.

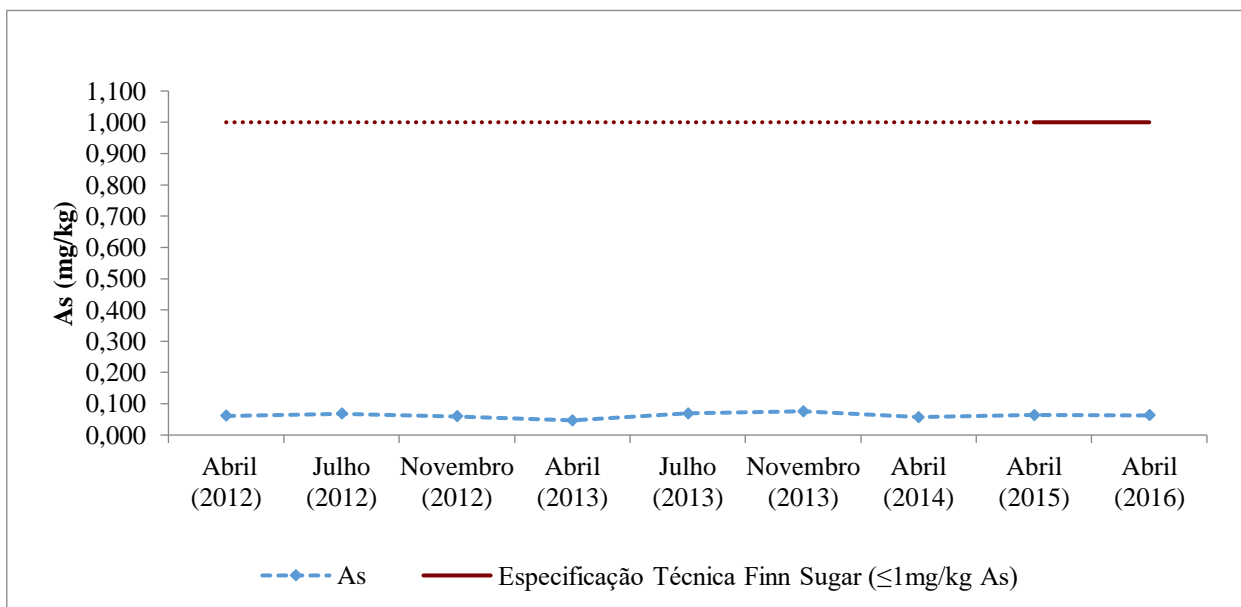


Figura 19 - Comportamento do metal Arsénio entre 2012 e 2016.

Após a análise do gráfico, é possível aferir que o metal arsénio apresenta um comportamento praticamente constante ao longo do período de análise. Além disso, o valor obtido em 2015 está muito abaixo do limite estipulado pela empresa Finn Sugar.

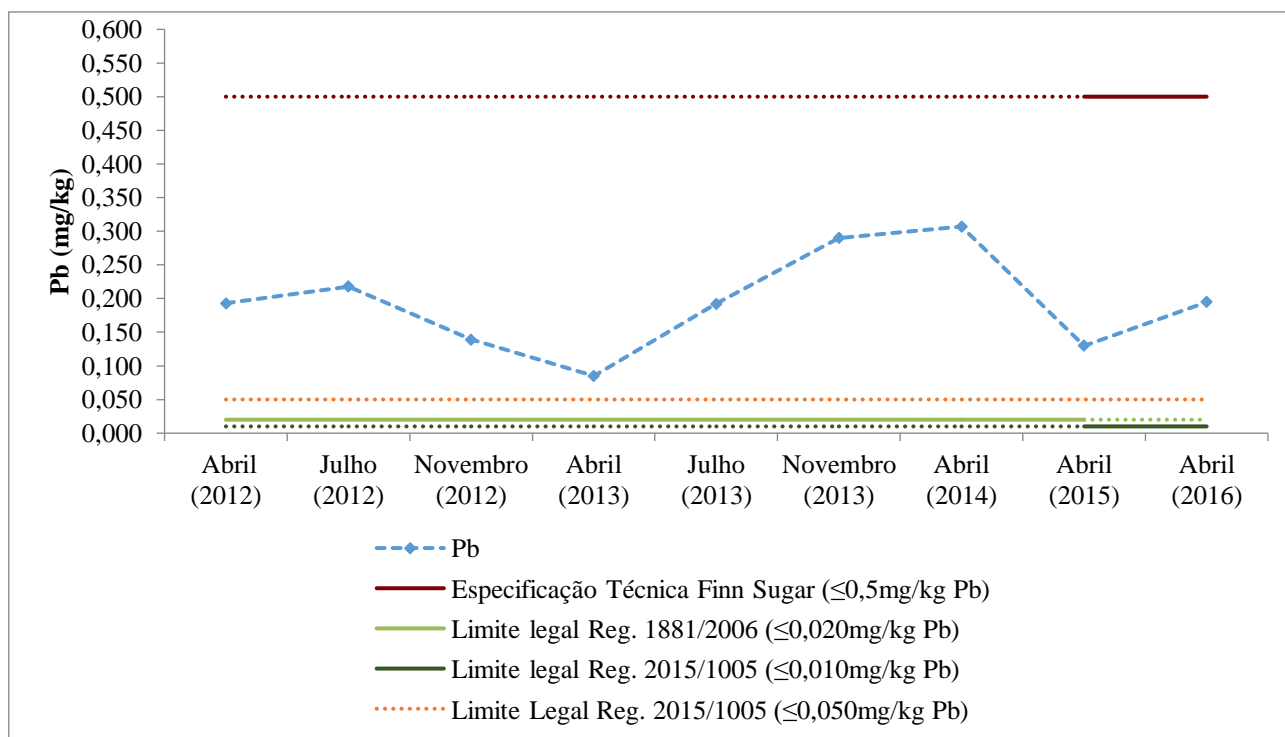


Figura 20 - Comportamento do metal chumbo entre 2012 e 2016.

Pela análise do gráfico, verifica-se que o metal chumbo, além de apresentar um comportamento variável entre 2012 e 2016 apresenta também valores sempre acima do valor legislado (linhas a verde). É de salientar que a partir de junho de 2015, o limite passou a ser 0,010mg/kg (linha verde escuro). Quanto ao limite imposto pela Finn Sugar é possível constatar no gráfico que o metal chumbo está abaixo desse limite.

Porém, o valor de referência adotado é relativo a fórmulas para lactentes. Como tal, deve-se ter em consideração que o alimento em questão não será consumido com a mesma frequência ao longo do dia, como o caso das fórmulas para lactentes, visto que os bebês nos primeiros meses de vida apenas ingerem leite ou fórmulas lácteas. Assim, tendo em conta que o Melão será consumido pela faixa etária dos adultos/jovens, analisou-se a legislação em vigor e definiu-se outro limite que abrangesse essa faixa. Após a análise do Regulamento (UE) nº 2015/1005, apurou-se que o gênero alimentício “Alimentos transformados à base de cereais” era o mais indicado, uma vez que faz parte do nosso dia-a-dia a ingestão desse tipo de alimentos, o qual tem um limite de 0,050mg/kg de Pb. É importante referir que este limite já se encontra representado no gráfico anterior e, por isso, não se justifica a elaboração de um novo gráfico. Perante a análise do gráfico (considerar a linha cor de laranja representada a tracejado) denota-se que adotando um limite legislativo menos exigente e que se adequa à faixa etária que irá ser o consumidor

do produto, o metal pesado chumbo continua a ter valores sempre acima do valor legislado (0,050mg/kg).

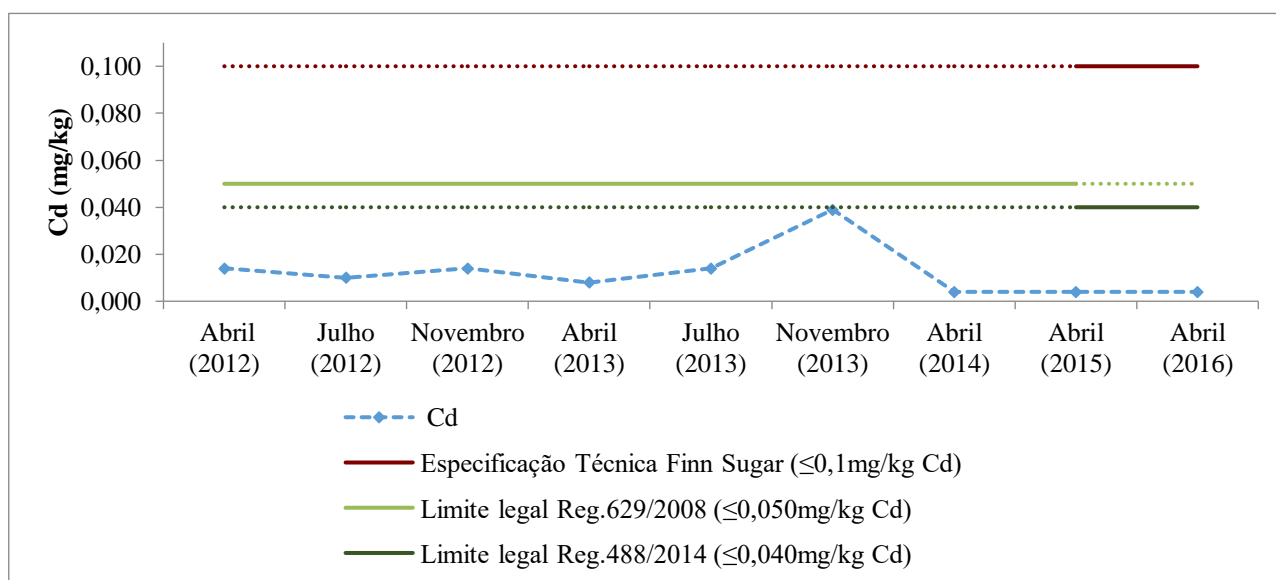


Figura 21 - Comportamento do metal cádmio entre 2012 e 2016.

Após a análise do gráfico, é possível observar que o metal cádmio apresenta valores sempre abaixo do limite legislado e que no ano 2015 o valor obtido está dentro do limite imposto pela empresa Finn Sugar. É de notar que a partir de janeiro de 2015 o limite legal adotado passou a ser de 0,040mg/kg (linha verde escura).

Compostos do Amónio Quaternário (QAC)

Relativamente a estes compostos, como já foi referido anteriormente, apenas se começaram a analisar em particular o Cloreto de benzalcónico e o Cloreto de didecilmetilamónio, a partir de 2013 por exigência de um cliente. Tendo em conta que apenas existem três resultados para o Cloreto de benzalcónico, relativos ao ano de 2013, 2014 e 2015 e, que os valores para o composto Cloreto de didecilmetilamónio (DDAC) deram sempre abaixo do limite quantificável (LQ), não se justifica a representação em gráfico deste parâmetro.

Assim, os valores obtidos para o composto Cloreto de benzalcónico no ano 2013, 2014 e 2015 foram 0,099mg/kg, 0,021mg/kg e 0,063mg/kg respetivamente. Perante tais resultados e, comparando com o valor de referência no Regulamento nº 1119/2014 para a cana-de-açúcar (≤0,10mg/kg), verificou-se que estes estão abaixo do limite.

Tóxicos

Na Figura 22 observa-se o gráfico relativo ao composto nitrato. Como é possível observar, o nitrato ao longo dos anos de análise manteve-se praticamente constante, encontrando-se sempre muito abaixo do valor legislado.

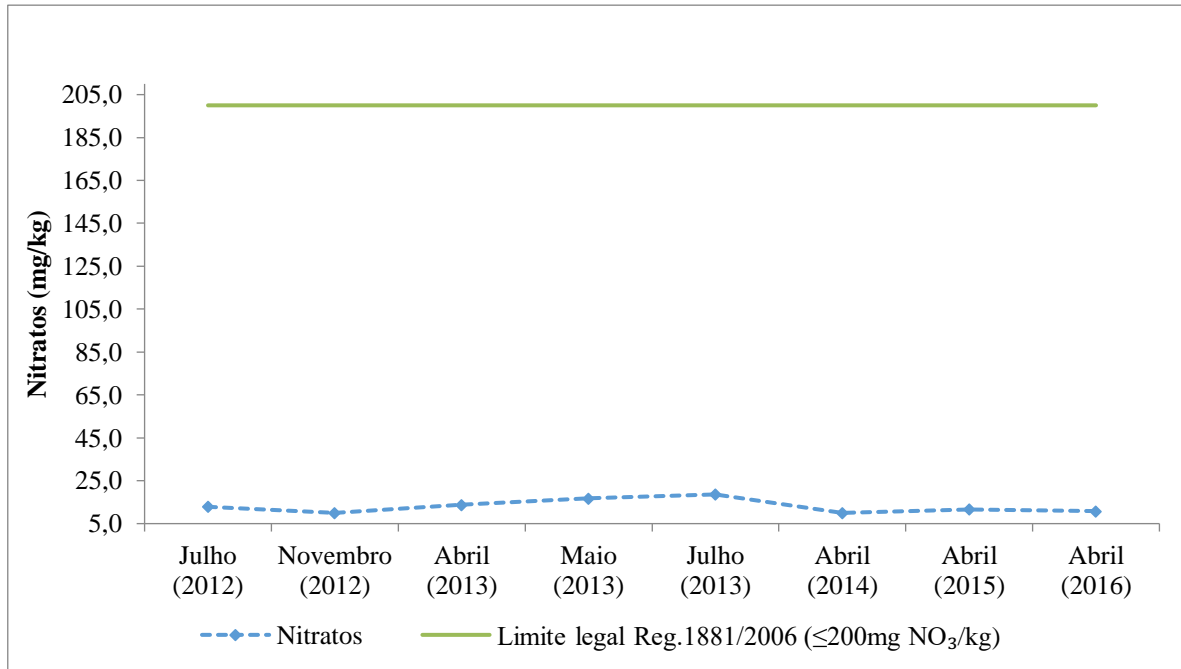


Figura 22 - Comportamento do composto nitrato entre 2012 e 2016.

Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs)

Na Figura 23, observa-se o gráfico relativo aos Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos e o respetivo valor legislativo.

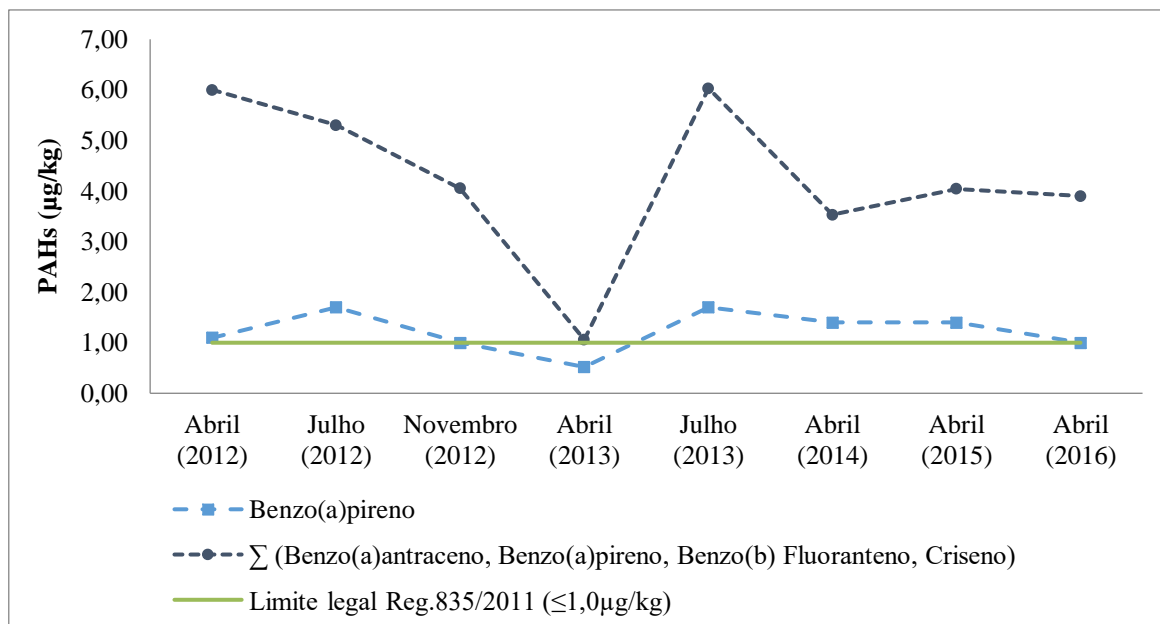


Figura 23 - Comportamento dos PAH entre 2012 e 2016.

Pela análise do gráfico, verifica-se que, quer o composto isolado Benzo(a)pireno quer o somatório do Benzo(a)pireno com o Benzo(a)antraceno, com o Benzo(b)Fluoranteno e com o Criseno, apresentam, na maioria das vezes, valores acima de 1,0µg/kg, ou seja, valores superiores ao limite máximo indicado no Regulamento nº 835 / 2011. Este limite está definido para o género alimentício “Fórmulas para lactentes” e para o género “Alimentos transformados à base de cereais”, ou seja, abrange, de um modo geral, todas as faixas etárias desde os lactentes, jovens até aos adultos e idosos.

Dioxinas e Bifenis Policlorados (PCBs)

No que diz respeito a estes compostos, a sua representação em gráfico não se justifica pelo facto de só existirem dois resultados relativos ao ano 2012 e 2013 uma vez que esta análise deixou de fazer parte do plano geral de controlo, como mencionado anteriormente. Posto isto, os valores obtidos para o somatório de dioxinas em 2012 e 2013 foram 0,098pg/g e 0,041pg/g, respetivamente e, confrontando com o valor legislado no Regulamento nº 1881/2006 ($\leq 3,0\text{pg/g}$ de gordura), constatou-se que os valores obtidos estão abaixo do limite. O mesmo acontece para os valores obtidos para o somatório de dioxinas e PCBs em 2012 e 2013, 0,125pg/g e 0,052pg/g, respetivamente. Porém, neste caso o limite máximo legislado no Regulamento nº 1881/2006 é 6,0pg/g de gordura.

Microorganismos

Relativamente aos microrganismos, apenas se vão representar em gráfico os microrganismos totais a 30°C, as leveduras e os bolores visto que, para os restantes microrganismos, o valor deu $<1,0 \times 10^1$ UFC/g, ou seja, zero colónias detetadas. Porém, é importante salientar que a escala representada nos gráficos é uma escala logarítmica, uma vez que a ordem de grandeza dos valores variava muito, isto é, oscilavam entre 10^1 e 10^6 , não possibilitando o estudo destes parâmetros usando uma escala com os valores reais.

Na Figura 24, é possível observar o gráfico referente aos microrganismos totais a 30°C.

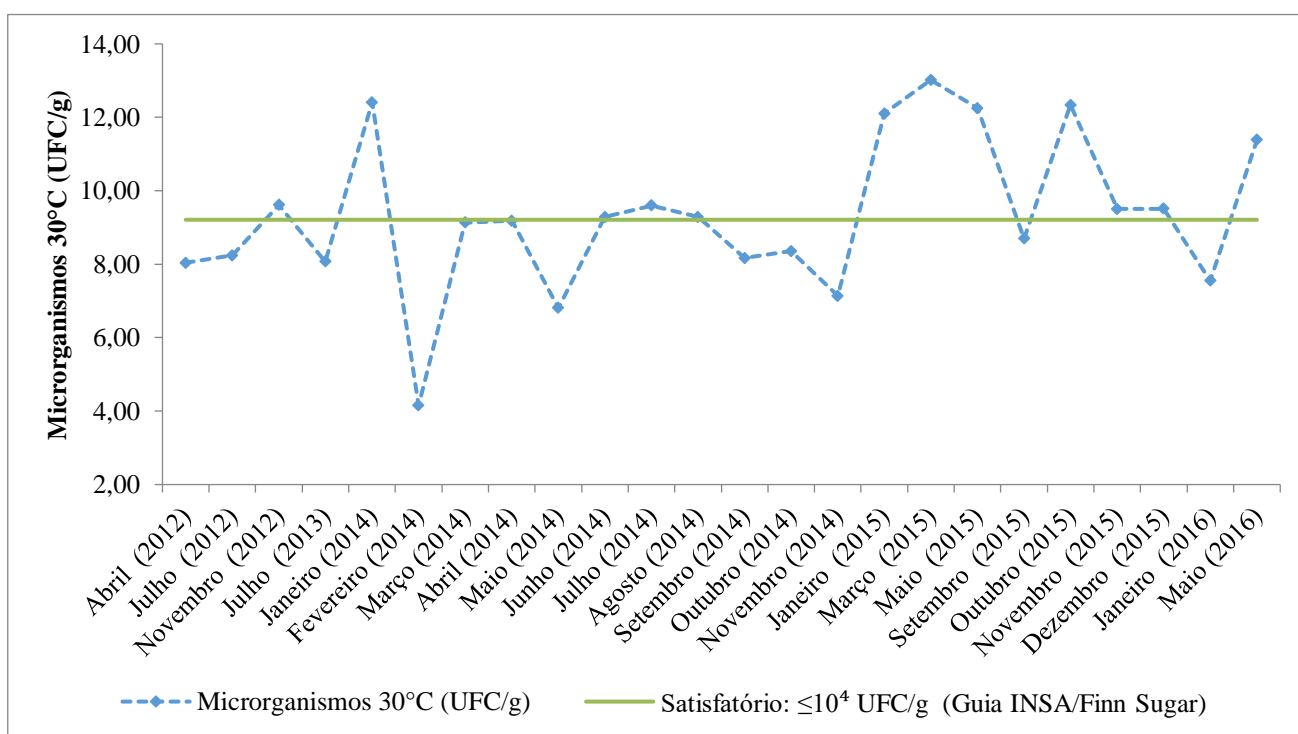


Figura 24 - Representação gráfica referente ao comportamento dos microrganismos a 30°C ao longo do tempo.

Pela análise do gráfico, verifica-se uma enorme variabilidade, tal como espectável, tendo em conta a origem das águas doces adicionadas no processo. No entanto, apesar de haver bastante variação ao longo do tempo, cerca de metade dos resultados estão dentro do valor de referência sugerido pelo Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge. Além disso, de setembro de 2015 a dezembro de 2015, à exceção do mês de setembro, todos os valores estão fora do limite imposto pela empresa Finn Sugar.

Na Figura 25, é possível observar o gráfico referente às leveduras.

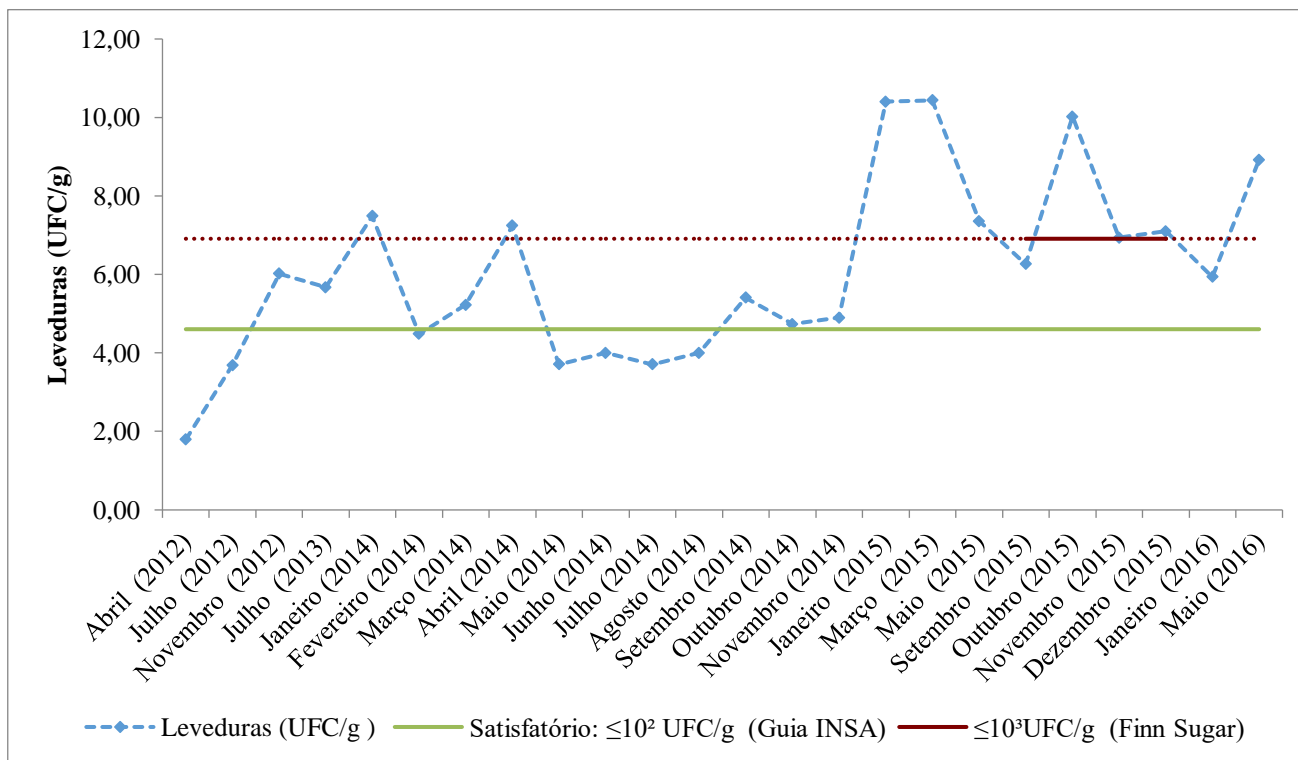


Figura 25 - Representação gráfica referente ao comportamento das leveduras ao longo do tempo.

Após a análise do gráfico, verifica-se uma tendência similar à observada para os microrganismos totais a 30°C no que toca à inconstância de resultados. Esta deve-se possivelmente ao que já foi referido anteriormente, origem das águas doces. Além disso, é possível verificar que a maioria dos resultados obtidos está acima do valor referência indicado pelo Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge. No que toca ao limite imposto pela empresa Finn Sugar, observa-se que apenas no mês de setembro de 2015 é que o valor obtido esteve de acordo com o estabelecido, tal como para o parâmetro analisado anteriormente, microrganismos totais a 30°C.

Na Figura 26, é possível observar o gráfico referente aos bolores.

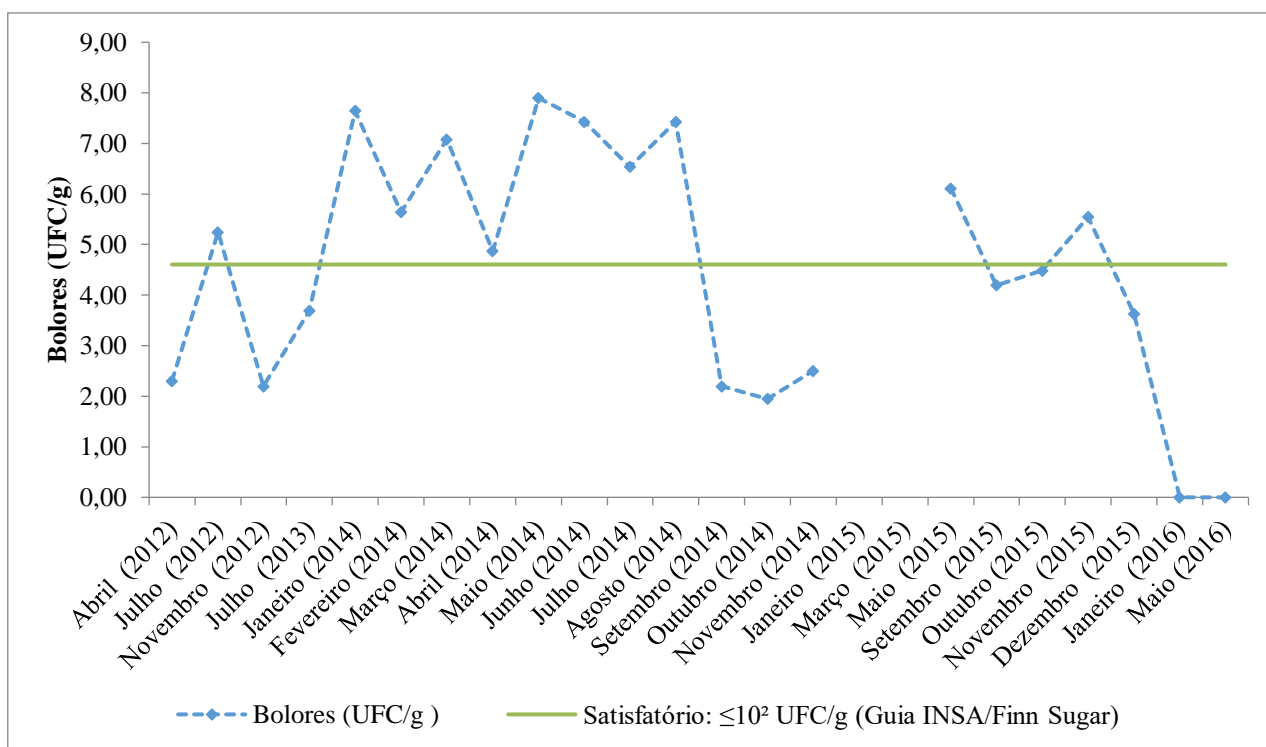


Figura 26 - Representação gráfica referente ao comportamento dos Bolores ao longo do tempo.

Perante a análise do gráfico, averiguou-se que o comportamento dos bolores ao longo dos anos é também muito variável, provavelmente, pela mesma razão apontada anteriormente e, por outro lado, a maioria destes também se encontra acima do valor recomendado pelo Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge. Ainda é possível observar que de setembro a dezembro de 2015, somente em novembro é que este parâmetro esteve fora do limite imposto pela empresa Finn Sugar.

Após o estudo de todos estes parâmetros, detetou-se que alguns, nomeadamente, o metal chumbo, os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs), os microrganismos totais a 30°C, as leveduras e os bolores apresentavam valores inconstantes e, na maioria das vezes, acima dos valores de referência. Perante tais factos, percebeu-se que seria importante fazer uma análise global ao processo, de modo a averiguar qual ou quais poderiam ser os eventuais focos da contaminação. Para tal, foi necessário numa primeira abordagem seleccionar todas as amostras que constituíssem entradas no processo e, posteriormente, proceder à sua recolha e análise. Na Figura 27, é possível observar o fluxograma geral de produção de melaço, onde se evidencia as amostras seleccionadas para análise (rodeadas a vermelho tracejado).

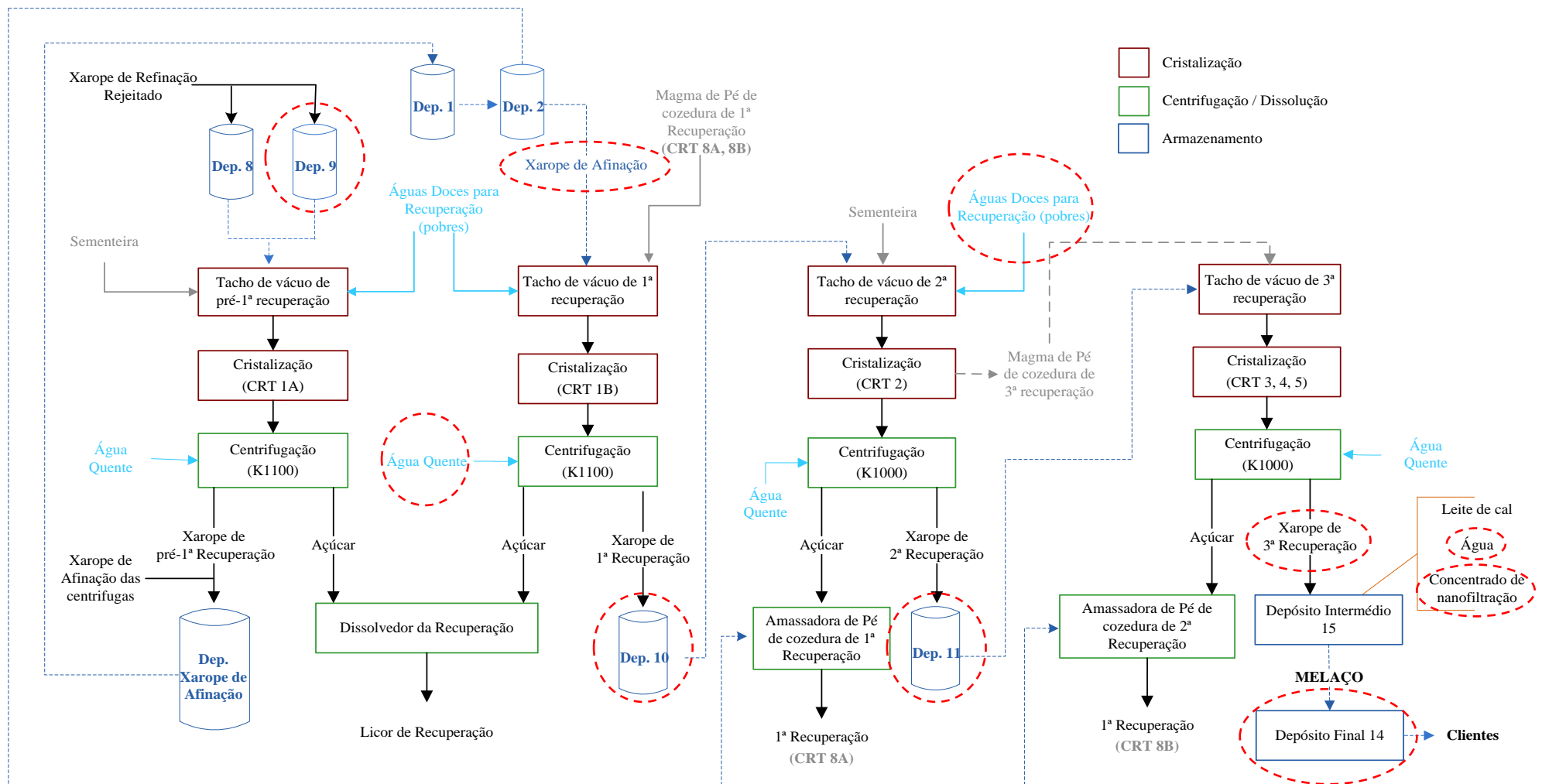


Figura 27 - Fluxograma geral de produção com os eventuais focos de contaminação assinalados.

Para a recolha das amostras, utilizaram-se frascos estéreis de plástico, como se ilustra na Figura 28. No caso da recolha das diferentes águas, procedeu-se à esterilização do ponto de amostragem, ou seja, flamejou-se as torneiras usando álcool etílico e chama. Este procedimento não foi efetuado na recolha dos vários xaropes nem na recolha de águas doces pobres, uma vez que estas amostras se encontravam em depósitos e, como tal, a recolha das mesmas foi feita recorrendo a um material auxiliar em aço inox ou em plástico. É de notar que, em alguns pontos de amostragem considerados relevantes não se procedeu à recolha de amostras, como o caso do Depósito 8, onde se armazena Xarope de Refinação Rejeitado e os Depósitos 1 e 2, onde se armazena Xarope de Aфинаção, devido à falta de xarope nos mesmos ou por terem acesso restrito. Por outro lado, recolheu-se também uma amostra relativa às Águas Doces limpas. Estas águas não se encontram representadas no fluxograma geral da Figura 27, visto que só são adicionadas ao processo ocasionalmente, caso não haja as outras águas doces.



Figura 28 - Ilustração do acondicionamento das amostras nos frascos.

No que diz respeito aos parâmetros analisados, em cada amostra, numa primeira fase o foco principal foram os parâmetros microbiológicos nomeadamente os microrganismos totais a 30°C, as leveduras, os bolores e as bactérias coliformes. Assim, para cada amostra destacada na Figura 27, realizaram-se dois ensaios em diferentes momentos (1º Ensaio-04/03/2016; 2º Ensaio-18/03/2016) com o intuito de, posteriormente, se poder fazer uma análise crítica aos resultados.

Na Tabela 22, é possível observar os resultados obtidos para os dois ensaios realizados às diferentes amostras. É importante referir que os valores tabelados como $<1,0 \times 10^1$ UFC/g indicam que o número de colónias detetadas foi igual a 0 (zero) e, os valores compreendidos entre 6 e 9 colónias são valores estimados.

Tabela 22 - Compilação dos resultados obtidos para as várias amostras retiradas ao longo do processo de produção de melaço.

Amostras	Parâmetros							
	Microrganismos Totais a 30°C (UFC/g)		Bolores (UFC/g)		Leveduras (UFC/g)		Bactérias Coliformes (UFC/g)	
	1º Ensaio	2º Ensaio	1º Ensaio	2º Ensaio	1º Ensaio	2º Ensaio	1º Ensaio	2º Ensaio
Xarope de Refinação Rejeitado DEP¹². 9	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹
Xarope de Afinação	-	1,5x10 ³	-	<1,0x10 ¹	-	3,0x10 ²	-	<1,0x10 ¹
Xarope de 1º Recuperação DEP¹².10	7,1x10 ³	1,7x10 ⁴	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	3	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹
Xarope de 2º Recuperação DEP¹².11	1,8x10 ³	5,1x10 ²	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	3	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹
Xarope de 3º Recuperação (Depósito Intermédio 15¹³)	3,8x10 ³	>3,0x10 ⁷	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	7	1,1x10 ⁵	<1,0x10 ¹	2,0x10 ⁴
Melaço Final (Depósito Final 14)	5,4x10 ³	2,8x10 ⁵	3	<1,0x10 ¹	1,3x10 ³	1,8x10 ²	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹
Água Quente	<4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Águas Doces pobres	>3,0x10 ⁷	>3,0x10 ⁷	4	5,8x10 ²	>1,5x10 ⁴	>1,5x10 ⁵	>1,5x10 ⁵	>1,5x10 ⁵
Águas Doces limpas	1,0x10 ²	2,2x10 ²	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Água	3,7x10 ¹	8	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Concentrado de nanofiltração	2,9x10 ⁵	4,8x10 ⁵	<1	<1	<1	<1	<4	<4

¹² DEP. = Depósito

¹³ A recolha desta amostra foi feita antes de se proceder à uniformização do pH e Brix.

Após a análise da tabela, é possível constatar que as amostras destacadas a verde, nomeadamente o Xarope de Refinação Rejeitado, a água quente, as águas doces limpas e a água, adicionada no final do processo, não são responsáveis pela contaminação do melaço.

Perante os resultados obtidos, o potencial foco da contaminação são as águas doces pobres adicionadas ao longo do processo, destacadas a vermelho. Tal facto deve-se origem das mesmas, fossa da fábrica (água resultante das lavagens do chão da fábrica).

Por outro lado, é possível verificar que o concentrado de nanofiltração, apesar de ter uma menor carga microbiana, no que toca aos microrganismos totais a 30°C, em comparação com as águas doces pobres, poderá também ser responsável pela contaminação do melaço.

É de notar que a amostra “Xarope de 3ª Recuperação” teve valores completamente distintos nos dois ensaios realizados isto porque, ao longo do processo, podem ser adicionadas as águas doces pobres ou as limpas, caso não haja as águas doces pobres, alterando, conseqüentemente, os valores obtidos para os diferentes parâmetros microbiológicos. Além disso, é também possível observar na tabela que, focando somente os resultados do 2º Ensaio, o facto de a carga microbiana ser superior na amostra Xarope de 3ª Recuperação, poderá refletir-se na amostra de Melaço Final (DEP.14). Assim, o valor obtido para o parâmetro microrganismos totais a 30°C na amostra de Melaço Final foi de $2,8 \times 10^5$ UFC/g, muito inferior ao valor obtido para a amostra Xarope de 3ª Recuperação ($> 3,0 \times 10^7$ UFC/g), tal como o esperado, tendo em conta a adição de cal no depósito intermédio 15. Este valor encontra-se acima da recomendação do Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge (satisfatório $\leq 10^4$ UFC/g). Contudo, e uma vez que os resultados obtidos nos dois ensaios não são concordantes, recomenda-se a realização de mais um ensaio, a fim de comprovar o efeito da cal na diminuição da carga microbiana.

Quanto ao Xarope de Afinação, destacada a amarelo na tabela, será necessário realizar pelo menos mais um ensaio, de modo a avaliar se esta amostra poderá ou não estar na origem da contaminação do melaço.

Ainda é de notar que as restantes amostras (Xarope de 1ª Recuperação e Xarope de 2ª Recuperação) provêm do processo de produção e, conseqüentemente, estão contaminadas pelas águas doces pobres. Porém, observa-se, em ambos os ensaios realizados, uma descida da carga microbiana, para o parâmetro microrganismos totais a 30°C, possivelmente devido ao binómio de Tº/tempo utilizados nas cozeduras (1ª Recuperação

- 75°C/3h; 2ª Recuperação - 75°C/6h). Deste modo, será necessário pelo menos mais um ensaio para avaliar se a mesma tendência se mantém.

Posto isto, decidiu-se por um lado voltar a analisar os parâmetros microbiológicos para as amostras: Xarope de Afinação, Xarope de 1ª Recuperação, Xarope de 2ª Recuperação, Xarope de 3ª Recuperação e Melaço Final e, por outro, seguir um procedimento semelhante para detetar o/os eventuais focos da contaminação do melaço no que toca aos parâmetros químicos.

Assim, a fim de decidir quais as amostras mais pertinentes, analisou-se novamente todo o processo de produção de melaço e apurou-se que havia três pontos de amostragem, numa primeira fase, considerados pertinentes nomeadamente o Xarope de Afinação, as Águas Doces Pobres e o Concentrado de nanofiltração. Após a seleção procedeu-se à recolha das amostras, como descrito anteriormente, e procedeu-se à sua análise.

Na Figura 29, é possível observar o fluxograma geral de produção de melaço com as amostras seleccionadas para análise. As amostras em que os parâmetros analisados foram somente os microbiológicos estão destacadas a amarelo tracejado, a vermelho tracejado encontram-se as amostras em que se analisaram os parâmetros químicos e a laranja tracejado as amostras onde se analisaram ambos os parâmetros.

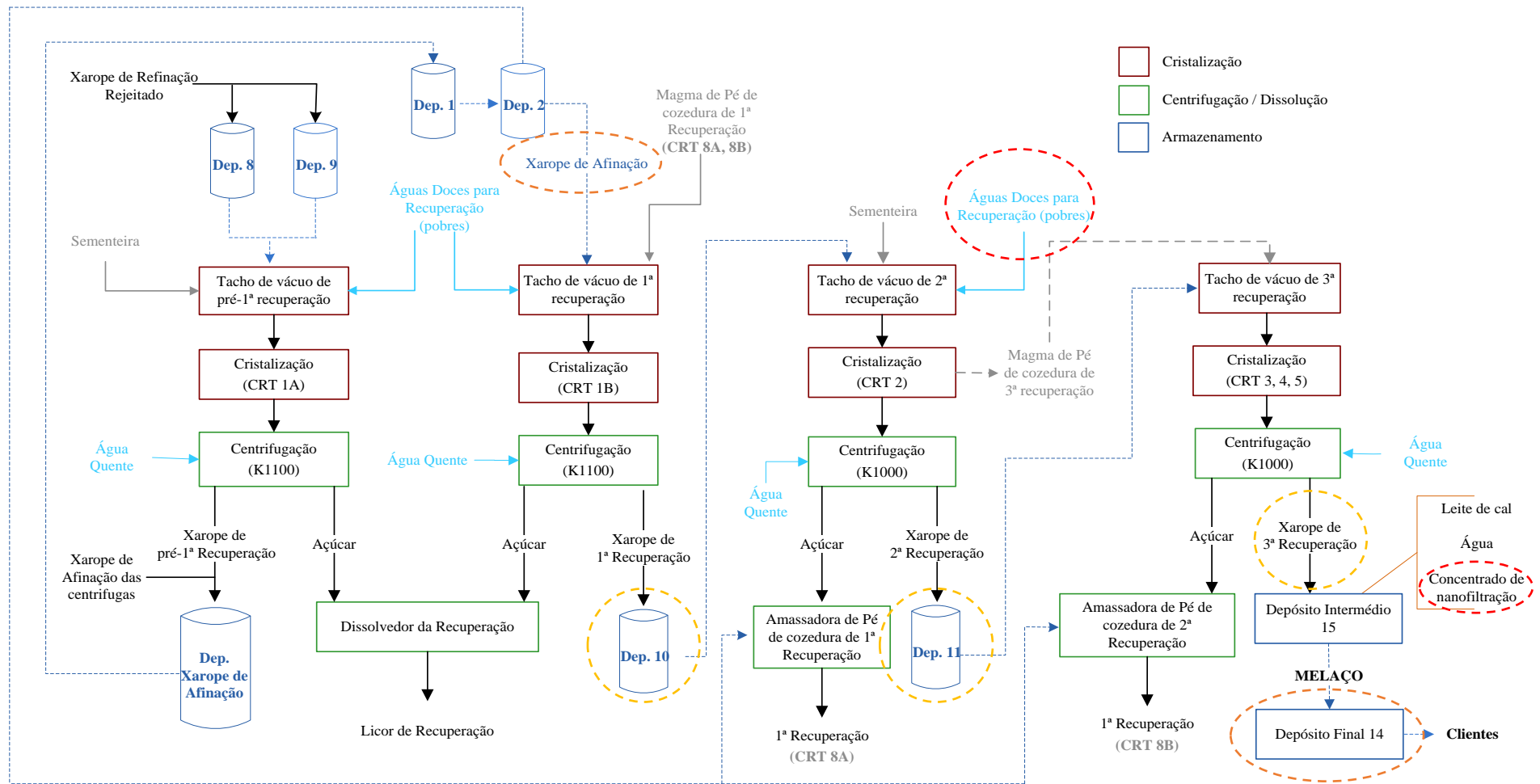


Figura 29 - Fluxograma geral de produção de melação de cana-de-açúcar com as amostras selecionadas para a análise dos diversos parâmetros.

A escolha do Xarope de Afinação teve como base o facto de este conter vários auxiliares tecnológicos, provenientes do processo de refinação de açúcar. Quanto ao Concentrado de nanofiltração e às Águas Doces Pobres, tendo em conta as suas origens, constatou-se que poderiam ser potenciais focos de contaminação química.

Relativamente aos parâmetros químicos analisados, selecionaram-se os parâmetros para qual os valores obtidos na amostra de melão final ao longo de vários anos de análise estiveram acima dos valores de referência tais como, o metal pesado Chumbo e os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs).

Na Tabela 23, é possível observar os resultados obtidos para as diferentes amostras no que toca aos parâmetros microbiológicos. É importante referir que os valores tabelados como $<1,0 \times 10^1$ UFC/g indicam que o número de colónias detetadas foi igual a 0 (zero) e, os valores compreendidos entre 6 e 9 colónias são valores estimados. Além disso, nesta tabela encontram-se também os valores obtidos nos ensaios anteriores para as amostras Xarope de Afinação, Xaropes de 1^a, 2^a e 3^a Recuperação e Melão Final, para facilitar a discussão dos resultados.

Tabela 23 - Compilação dos resultados obtidos nos três ensaios relativos aos parâmetros microbiológicos para as várias amostras retiradas ao longo do processo de produção de melaço.

Amostras	Parâmetros											
	Microrganismos Totais a 30°C (UFC/g)			Bolores (UFC/g)			Leveduras (UFC/g)			Bactérias Coliformes (UFC/g)		
	1º Ensaio	2º Ensaio	3º Ensaio	1º Ensaio	2º Ensaio	3º Ensaio	1º Ensaio	2º Ensaio	3º Ensaio	1º Ensaio	2º Ensaio	3º Ensaio
Xarope de Afinação	-	1,5×10 ³	3,8×10²	-	<1,0×10 ¹	<1,0×10¹	-	3,0×10 ²	<1,0×10¹	-	<1,0×10 ¹	<1,0×10¹
Xarope de 1º Recuperação DEP¹⁴.10	7,1×10 ³	1,7×10 ⁴	9,2×10³	<1,0×10 ¹	<1,0×10 ¹	<1,0×10¹	<1,0×10 ¹	3	5	<1,0×10 ¹	<1,0×10 ¹	<1,0×10¹
Xarope de 2º Recuperação DEP¹⁴.11	1,8×10 ³	5,1×10 ²	1,5×10⁴	<1,0×10 ¹	<1,0×10 ¹	8	3	<1,0×10 ¹	3	<1,0×10 ¹	<1,0×10 ¹	<1,0×10¹
Xarope de 3º Recuperação (Depósito Intermédio 15¹⁵)	3,8×10 ³	>3,0×10 ⁷	2,4×10⁴	<1,0×10 ¹	<1,0×10 ¹	<1,0×10¹	7	1,1×10 ⁵	2,3×10²	<1,0×10 ¹	2,0×10 ⁴	<1,0×10¹
Melaço Final (Depósito Final 14)	5,4×10 ³	2,8×10 ⁵	1,8×10⁴	3	<1,0×10 ¹	8	1,3×10 ³	1,8×10 ²	1,5×10³	<1,0×10 ¹	<1,0×10 ¹	<1,0×10¹

Após a análise da tabela é possível averiguar que o Xarope de Afinação, apesar de apresentar alguma carga microbiana no que toca ao parâmetro Microrganismos Totais a 30°C, não será uma amostra relevante em termos de contaminação do produto final.

Relativamente aos Xaropes de 1ª, 2ª e 3ª Recuperação constatou-se que poderá existir uma correlação entre o binómio Tº/tempo utilizado em cada cozedura e a diminuição da carga microbiana. Antes de proceder à análise de resultados é importante referir, novamente, que o binómio de Tº/tempo para a cozedura do Xarope de 1ª Recuperação é de 75°C/3h, para a do Xarope de 2ª Recuperação é de 75°C/6h e a do Xarope de 3ª Recuperação é de 75°C/4h.

¹⁴ DEP = Depósito

¹⁵ A recolha desta amostra foi feita antes de se proceder à uniformização do pH e Brix.

Começando por uma análise geral aos valores obtidos para os Xaropes de 1ª e 2ª Recuperação, verifica-se que o parâmetro Microrganismos Totais a 30°C é o que apresenta maior oscilação de valores e o único para o qual alguns ensaios apresentaram valores acima do valor de referência ($\leq 10^4$ UFC/g). Focando somente este parâmetro, para estas duas amostras, observa-se uma diminuição da carga microbiana no 1º e 2º Ensaio mas um aumento no 3º Ensaio. O aumento observado no 3º Ensaio poderá, eventualmente, ter sido provocado por uma contaminação cruzada. Porém, a fim de se poder correlacionar o fator binómio Tº/tempo com a diminuição da carga microbiana, será necessário realizar mais análises, durante um período de tempo, a fim de criar um gráfico que permita verificar se existe ou não tal tendência.

Analisando agora os resultados obtidos para os Xaropes de 2ª e 3ª Recuperação verifica-se que existe um aumento da carga microbiana, no que toca ao parâmetro Microrganismos Totais a 30°C, do Xarope de 2ª para o Xarope de 3ª Recuperação, nos três ensaios realizados. Tendo em conta que o xarope de 3ª Recuperação é feito com parte da massa do Xarope de 2ª Recuperação e no mesmo tacho de vácuo, o que varia nesta cozedura é o fator de binómio Tº/tempo (Xarope de 2ª Recuperação-75°C/6h; Xarope de 3ª recuperação-75°C/4h) e o ponto de amostragem. Os Xaropes de 1ª e 2ª Recuperação estão armazenados em depósitos fechados, já o Xarope de 3ª Recuperação está armazenado num depósito que se encontra aberto. Assim, o que eventualmente propicia o desenvolvimento microbiano é o facto de o depósito ser aberto, pois facilita a contaminação cruzada e, por outro lado, permite uma maior incorporação de oxigénio, possibilitando o desenvolvimento das bactérias aeróbias. Além disso, a falta de higienização do depósito bem como a adição de Águas Doces Pobres, poderá levar à contaminação do xarope Contudo, é importante salientar que após as cozeduras os xaropes em questão poderão apresentar uma carga inferior àquela que se observa nos resultados obtidos, isto porque a recolha das amostras é feita nos respetivos depósitos onde estes são armazenados e, no caso da limpeza destes depósitos não ser regular poderão, conseqüentemente, contaminar os vários xaropes.

Focando a análise no Xarope de 3ª Recuperação e na amostra de Melaço Final denota-se que existe uma diminuição da carga microbiana nos dois últimos ensaios para o parâmetro Microrganismos Totais a 30°C. O Xarope de 3ª Recuperação antes de ser encaminhado para o depósito final (DEP.14) é uniformizado em termos de pH e Brix através da adição de cal, água e concentrado de nanofiltração no depósito intermédio (DEP.15). Assim, tendo em conta a adição de cal e de concentrado de nanofiltração, (água

rica em sal) seria de esperar que a carga microbiana no Melaço Final fosse inferior comparativamente à observada para a amostra de Xarope de 3ª Recuperação. Tal facto é observado no 2º e 3º Ensaio mas não no 1º Ensaio. Porém, apesar de haver redução da carga microbiana na amostra de Melaço Final esta ainda apresenta valores, em ambos os ensaios, acima do valor recomendado pelo Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge (satisfatório $\leq 10^4$ UFC/g). Isto porque, como visto anteriormente, a amostra do concentrado de nanofiltração apresenta uma carga microbiana acima do valor de referência, impossibilitando dessa forma a diminuição da carga microbiana para níveis aceitáveis na amostra de Melaço Final. Além do mais, como já foi referido, o próprio depósito poderá contaminar a amostra.

Desta forma, será necessário realizar mais ensaios a fim de se poder comprovar a relação da adição de cal e concentrado de nanofiltração com a diminuição da carga microbiana. É também possível observar na tabela que as leveduras apresentam um comportamento irregular ao longo dos três ensaios realizados. No 1º Ensaio houve um aumento, no 2º Ensaio uma diminuição e no 3º Ensaio voltou haver um aumento do número de leveduras. É de notar que na amostra de Melaço Final, este parâmetro esteve sempre acima do valor recomendado pelo Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge (satisfatório $\leq 10^2$ UFC/g).

Quanto às bactérias coliformes apenas se detetou a sua presença no 2º Ensaio na amostra de Xarope de 3ª Recuperação, para qual o valor foi $2,0 \times 10^4$ UFC/g, superior ao valor de referência ($\leq 10^4$ UFC/g). A contaminação desta amostra com estas bactérias poderá ter ocorrido durante o processo de recolha da mesma. No que diz respeito à amostra de Melaço Final, não foi detetada a presença destas bactérias em nenhum dos ensaios realizados.

Posto isto, a oscilação de valores entre os diferentes ensaios para as diferentes amostras pode ter diferentes origens, como foi sendo referido ao longo da discussão, já que o processo apresenta uma enorme variabilidade. Esta variabilidade, de uma forma sucinta, deve-se à adição de amostras evidenciadas como potenciais focos de contaminação microbiológica, à baixa frequência de higienização do equipamento e devido a alguns dos depósitos de armazenamento serem arejados, possibilitando a contaminação das amostras.

Na Tabela 24, é possível observar a compilação dos resultados obtidos para as diferentes amostras relativamente aos parâmetros químicos.

Tabela 24 - Compilação dos resultados obtidos relativos aos parâmetros químicos para as várias amostras retiradas ao longo do processo de produção de melaço.

Amostras	Parâmetros					
	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (µg/kg)					Chumbo (mg/kg)
	Benzo(a)antraceno	Benzo(a)pireno	Benzo(b)Fluoranteno	Criseno	Σ(PAHs) ¹⁶	
	1º Ensaio	1º Ensaio	1º Ensaio	1º Ensaio	1º Ensaio	1º Ensaio
Xarope de Afinação	0,88	0,56	0,53	0,68	2,65	0,039
Águas Doces Pobres¹⁷	<LQ (1,0)	<LQ (1,0)	<LQ (1,0)	<LQ (1,0)	-	0,000024
Concentrado de nanofiltração¹⁷	<LQ (1,0)	<LQ (1,0)	<LQ (1,0)	<LQ (1,0)	-	0,000022
Melaço Final (Depósito Final 14)	1,5	1,1	1,0	1,4	5,0	0,045

Pela análise da tabela, é possível aferir que as Águas Doces Pobres e o Concentrado de Nanofiltração não são os potenciais focos de contaminação química.

Perante os valores obtidos, o Xarope de Afinação poderá ser um potencial foco de contaminação química, no entanto será necessário no mínimo realizar mais um ensaio para avaliar a situação.

¹⁶ Σ[Benzo(a)pireno, Benzo(a)antraceno, Benzo(b)fluoranteno, Criseno]

¹⁷ Considerou-se -a ρ_{Água Pura}= 1kg/L para converter os valores obtidos em µg/L para mg/Kg

Como é possível observar na Tabela 24, o benzo(a)pireno na amostra Xarope de Afinação apresentou um valor abaixo do valor legislativo ($\leq 1\mu\text{g}/\text{kg}$), já o somatório dos Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos deu um valor superior ao valor de referência ($\leq 1\mu\text{g}/\text{kg}$). Quanto ao parâmetro metal chumbo, este está fora do limite estabelecido ($\leq 0,010\text{mg}/\text{kg}$ – fórmulas para lactentes).

Relativamente à amostra de Melão Final, tanto o benzo(a)pireno como o somatório dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos estão fora do limite legislado ($\leq 1\mu\text{g}/\text{kg}$), assim como o metal chumbo.

É ainda possível observar na tabela que os valores obtidos para a amostra de Melão Final foram o dobro, para os PAHs, em comparação aos valores obtidos para a amostra de Xarope de Afinação. Deste modo, será necessário voltar a analisar todo o processo e tentar perceber se existirá mais algum foco de contaminação química, visto que os resultados indicam essa possibilidade.

Para atingir esse fim optou-se, inicialmente, por apurar as possíveis fontes de contaminação do Xarope de Afinação e outras fontes que pudessem levar a contaminação do Melão com os compostos químicos em questão.

Relativamente à contaminação química do Xarope de Afinação, apurou-se que as possíveis origens quanto ao parâmetro metal pesado chumbo são a matéria-prima, Rama de Cana-de-Açúcar, e a enzima Dextranase, adicionada no processo de refinação de açúcar. Além disso, a Cal hidratada também poderá contaminar o Melão com metal pesado chumbo.

No que diz respeito aos Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos estes podem advir da matéria-prima e dos gases da exaustão das caldeiras.

Posto isto, decidiu-se a analisar os Xaropes de 1ª e 2ª Recuperação, antes do seu armazenamento para avaliar estas amostras, em termos microbiológicos, logo após a cozedura. Com estes novos ensaios, pretendeu-se também averiguar se os valores obtidos para estas amostras nos ensaios realizados anteriormente são superiores devido à falta de higienização dos depósitos. É importante referir que não foi possível fazer a recolha da amostra de Xarope de 3ª Recuperação, uma vez que no período da recolha das amostras não estava a ser feita uma cozedura de 3ª Recuperação.

Em termos químicos, mandou-se analisar novamente o Xarope de Afinação e, por outro lado, a Cal Hidratada, a Rama de cana-de-açúcar quer a que se encontra armazenada bem como, a que chega à RAR Açúcar, antes do armazenamento e o pó preto que se

encontrava nas paredes do armazém da rama. Isto porque, a Rama quando chega à empresa é descarregada e armazenada num armazém destinado a esse fim e poderá ficar contaminada com os PAHs, devido aos diversos gases libertos pela pá mecânica. A função desta pá é transportar a rama para outro compartimento para o processo de produção de açúcar (Figura 30).



Figura 30 - Ilustração do transporte da rama para o processo de produção.

Desse modo, irá ser feita uma análise à matéria-prima antes e após o armazenamento, para ver em que medida a utilização da pá mecânica influencia. Ainda será analisado o Xarope de Refinação Rejeitado, visto que este é obtido após a etapa da carbonatação. Nesta etapa há incorporação de CO₂, proveniente da exaustão dos gases das caldeiras, o que poderá levar à contaminação de melaço com os PAHs e, por outro lado, esta amostra também poderá, eventualmente, estar contaminada com chumbo, já que se utiliza cal na carbonatação e parte deste pode não ficar retido nas lamas de carbonatação formadas nesta etapa.

Após a seleção procedeu-se à recolha das amostras, como descrito anteriormente, e à sua análise. No que diz respeito à Rama de cana-de-açúcar e ao pó preto, ambas foram recolhidas para um saco esterilizado. No caso da Rama utilizou-se um copo em inox para esse fim e no caso do pó preto recorreu-se a uma escova de aço para raspar as paredes. O pó foi previamente recolhido para um recipiente em plástico e, posteriormente, transferido para a devida embalagem. Na Figura 31 é possível observar o armazém onde

é armazenada a rama e na Figura 32 observa-se o acondicionamento das amostras referidas anteriormente nos devidos sacos.



Figura 31 - Ilustração do armazém da Rama de cana-de-açúcar.



Figura 32 - Ilustração do acondicionamento das amostras, Rama e Pó preto, nos respetivos sacos.

Nas seguintes tabelas, Tabela 25 e 26, é possível observar os resultados obtidos para os Xaropes de 1ª e 2ª Recuperação. Estas amostras foram recolhidas logo após a cozedura, antes do armazenamento nos respetivos depósitos 10 e 11. Em ambas as tabelas encontram-se também os resultados obtidos nos ensaios anteriores para facilitar a análise e discussão dos mesmos.

Tabela 25 - Compilação dos resultados obtidos relativos aos parâmetros microbiológicos, *Microrganismos Totais e Bolors*, para os Xaropes de 1ª e 2ª Recuperação.

Amostras	Parâmetros							
	Microrganismos Totais a 30°C (UFC/g)				Bolors (UFC/g)			
	Após armazenamento (Depósitos)			Após cozedura	Após armazenamento (Depósitos)			Após cozedura
	1º Ensaio	2º Ensaio	3º Ensaio	4º Ensaio	1º Ensaio	2º Ensaio	3º Ensaio	4º Ensaio
Xarope de 1º Recuperação	7,1×10 ³	1,7×10 ⁴	9,2×10 ³	1,6×10⁴	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	<1,0x10¹
Xarope de 2º Recuperação	1,8×10 ³	5,1×10 ²	1,5×10 ⁴	1,5×10⁴	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	8	<1,0x10¹

Tabela 26 - Compilação dos resultados obtidos relativos aos parâmetros microbiológicos, *Leveduras e Bactérias Coliformes*, para os Xaropes de 1ª e 2ª Recuperação.

Amostras	Parâmetros							
	Leveduras (UFC/g)				Bactérias Coliformes (UFC/g)			
	Após armazenamento (Depósitos)			Após cozedura	Após armazenamento (Depósitos)			Após cozedura
	1º Ensaio	2º Ensaio	3º Ensaio	4º Ensaio	1º Ensaio	2º Ensaio	3º Ensaio	4º Ensaio
Xarope de 1º Recuperação	<1,0x10 ¹	3	5	<1,0x10¹	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	<1,0x10¹
Xarope de 2º Recuperação	3	<1,0x10 ¹	3	3	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	<1,0x10¹

Pela análise da Tabela 25 verifica-se que, para o parâmetro Microrganismos Totais a 30°C, a carga microbiana encontra-se, sensivelmente, na mesma ordem de grandeza quer para a amostra recolhida logo após a cozedura quer nas amostras recolhidas após armazenamento. Como tal, perante o resultado obtido no 4º Ensaio não é possível correlacionar o aumento da carga microbiana com a má higienização dos depósitos de armazenamento. Contudo, é importante salientar que a recolha das amostras não é feita da forma mais adequada, devido aos acessos complicados, podendo originar a contaminação cruzada e, além disso, como já foi referido inúmeras vezes, a adição de águas doces pobres potencia a contaminação das amostras. Sendo assim, seria importante realizar novos ensaios logo após a cozedura e ver se os resultados apresentam a mesma tendência.

No que toca aos parâmetros químicos analisados para as várias amostras, é possível observar, na Tabela 27, os resultados obtidos. Nesta tabela é também possível observar os resultados obtidos no 1º ensaio para a amostra Xarope de Afinação de modo a facilitar, numa fase posterior, a discussão dos mesmos.

Tabela 27 - Compilação dos resultados obtidos relativos aos parâmetros químicos para as várias amostras retiradas ao longo do processo de produção de melaço.

Amostras		Parâmetros											
		Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (µg/kg)										Chumbo (mg/kg)	
		Benzo(a)antraceno		Benzo(a)pireno		Benzo(b)Fluoranteno		Criseno		Σ(PAHs) ¹⁸			
		1º Ensaio	2º Ensaio	1º Ensaio	2º Ensaio	1º Ensaio	2º Ensaio	1º Ensaio	2º Ensaio	1º Ensaio	2º Ensaio	1º Ensaio	2º Ensaio
Xarope de Afinação		0,88	0,31	0,56	0,38	0,53	0,27	0,68	0,36	2,65	1,32	0,039	0,025
Cal Hidratada		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,010
Xarope de Refinação Rejeitado		-	<LQ (0,10)	-	0,12	-	<LQ (0,10)	-	<LQ (0,10)	-	0,12	-	<LQ (0,005)
Rama de cana-de-açúcar	Antes do armazenamento	-	<LQ (0,10)	-	0,14	-	<LQ (0,10)	-	<LQ (0,10)	-	0,14	-	<LQ (0,005)
	Após o armazenamento	-	0,11	-	0,13	-	<LQ (0,10)	-	0,11	-	0,35	-	-
Pó preto (paredes do armazém da rama)		-	5,2	-	2,5	-	2,9	-	9,8	-	20,5	-	-

Pela análise da tabela é possível aferir que o Xarope de Afinação é um dos potenciais focos de contaminação química do melaço. Relativamente à Cal Hidratada, esta apresenta um teor de chumbo de 0,010mg/kg, ou seja, está no limite estipulado e, como tal, esta amostra poderá ser também uma das fontes de contaminação.

¹⁸ Σ[Benzo(a)pireno, Benzo(a)antraceno, Benzo(b)fluoranteno, Criseno]

Quanto ao Xarope de Refinação Rejeitado, perante os resultados obtidos, verifica-se que esta amostra possivelmente não constitui perigo para o processo de produção de melão. Isto porque, para o metal pesado chumbo o valor foi <LQ (0,005mg/kg Pb) e relativamente aos PAHs, tanto o benzo(a)pireno como o somatório dos Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos, apresentaram valores abaixo do limite legislativo ($\leq 1\mu\text{g}/\text{kg}$). É de notar que este xarope é obtido após a etapa da carbonatação, onde ocorre o processo de filtração. Assim, com este ensaio é possível verificar que apesar da adição de cal na etapa da carbonatação, o chumbo existente na mesma fica retido nas lamelas de carbonatação durante o processo de filtração. Além disso, é possível observar que os valores obtidos de PAHs foram ligeiramente inferiores aos valores obtidos para a rama. Deste modo, estes resultados evidenciam a eficiência do processo de filtração na redução dos mesmos. No entanto, será no mínimo necessário realizar mais um ensaio de modo a avaliar esta situação.

Focando os resultados obtidos para a Rama, denota-se um ligeiro aumento dos PAHs na amostra de Rama armazenada comparativamente à amostra de Rama antes do armazenamento. É de notar que o pó preto recolhido das paredes do armazém apresentou teores de PAHs muito superiores em relação aos valores obtidos para a rama que se encontrava armazenada. Esta divergência de valores poderá dever-se ao curto tempo de residência da rama no armazém. Contudo, apenas se fez uma análise para cada uma destas amostras e, desse modo, seria necessário realizar mais ensaios.

Posto isto, seria necessário, por um lado, realizar novos ensaios para as amostras citadas anteriormente e, por outro, avaliar novamente todo o processo de produção, de modo a averiguar se poderão existir mais alguns focos de contaminação com estes parâmetros químicos.

Capítulo 5 – Conclusão

A presente dissertação inseriu-se no âmbito de um projeto de final de curso realizado na empresa RAR Açúcar para conclusão do Mestrado em Tecnologia e Ciência Alimentar pela Faculdade de Ciências da Universidade do Porto em parceria com a Universidade do Minho. O projeto incidiu sobre a validação do Estudo de Segurança Alimentar inerente à produção do Melaço e, conseqüentemente, provar que este é próprio para consumo humano.

O trabalho desenvolvido ao longo do estágio, de uma maneira geral, baseou-se na divisão de duas grandes áreas, uma direcionada para a aquisição de conhecimentos relacionados com o processo geral de produção de açúcar e de melaço e a outra, por sua vez, relacionou-se com o Estudo de Segurança Alimentar do Melaço.

Relativamente ao processo de produção de açúcar, este visa a remoção das impurezas e, quando necessário, dos corantes naturais da matéria – prima, Rama de Cana-de-Açúcar, de maneira a garantir um produto alimentar de elevada qualidade e segurança para o consumidor. Durante a produção de açúcar resultam inúmeros xaropes que apresentam um teor considerável de açúcar. Por razões económicas, é necessário recuperar o máximo teor possível desse açúcar e, como tal, existe um setor na Refinaria destinado a esse fim conhecido como Setor da Recuperação de Açúcar.

Neste setor procede-se a uma série de cristalizações repetidas dos xaropes e Águas Doces excedentes de modo a recuperar o máximo teor de sacarose dos mesmos. Deste processo resultam açúcares, que são dissolvidos e enviados para o início do processo de refinação e xaropes, com teores de pureza cada vez mais baixos (baixo teor em sacarose). O Melaço é o xarope da recuperação cuja extração de açúcar já não é economicamente rentável. Este tem uma coloração castanho-escura, é viscoso e apresenta um baixo teor em sacarose.

O Melaço é um subproduto da refinaria que devido à sua constituição pode ser utilizado em diversas aplicações, nomeadamente, para consumo humano. É importante referir que actualmente o melaço produzido na RAR Açúcar é vendido para ração animal e para a indústria transformadora e, como tal, a sua utilização direta na alimentação humana seria uma mais valia para a empresa. Porém, para este ser próprio para consumo

humano tem de atender à legislação em vigor. Após a análise dos valores obtidos, ao longo de vários anos, para os diversos parâmetros na amostra de Melaço Final constatou-se que no caso dos parâmetros analisados internamente (Brix, pH, Sacarose, Açúcares Totais, Açúcares Redutores e Cinzas) estes, de um modo geral, estão dentro dos valores estipulados.

Quanto aos parâmetros analisados externamente, verificou-se que alguns se encontravam acima dos valores de referência tais como os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos, o metal pesado Chumbo, os microrganismos totais a 30°C, as leveduras e os bolores. Deste modo, concluiu-se que o Melaço produzido atualmente na RAR Açúcar não pode ser considerado próprio para consumo humano. Contudo, tendo em conta que a empresa pretende que tal produto possa ser comercializado para esse fim, decidiu-se apurar quais poderiam ser os eventuais focos da contaminação química e microbiológica. Para tal, foi necessário fazer este estudo por fases. Na primeira fase o foco principal foi detetar a origem da contaminação microbiológica e, após a seleção das amostras consideradas potenciais fontes de contaminação, concluiu-se que as águas doces pobres, adicionadas ao longo do processo da recuperação, bem como o concentrado de nanofiltração, eram os focos de contaminação. Numa fase posterior decidiu-se seguir o mesmo procedimento mas neste caso para detetar o/os focos de contaminação química. Após a análise dos resultados obtidos concluiu-se que os possíveis focos de contaminação são o Xarope de Afinação, a Cal Hidratada e a Rama de cana-de-açúcar, devido às condições de armazenamento.

Perante tais factos, constatou-se que será necessário fazer alterações pontuais ao processo, de modo a ir ao encontro do objetivo deste estudo. Para esse efeito, a empresa definiu medidas que permitam resolver os problemas identificados e que sejam economicamente rentáveis.

A fim de resolver os problemas detetados a nível microbiológico, averiguou-se que seria importante deixar de usar as Águas Doces pobres ao longo do processo de Recuperação e o Concentrado de Nanofiltração. Além disso, verificou-se que seria relevante efetuar a higienização dos equipamentos com maior frequência. No entanto, concluiu-se que não seria possível deixar de usar estas amostras porque a quantidade que se gera de ambas é elevada e, no caso de não se colocar no processo melaço, teriam de ser rejeitadas para a ETAR causando outros problemas.

Assim, a empresa decidiu que a melhor solução, para resolver o problema das Águas Doces pobres, será fazer um investimento em equipamentos que permitam o tratamento

das mesmas, com o objetivo de as introduzir no início do processo de refinação para a dissolução da rama. Quanto ao Concentrado de Nanofiltração, encontra-se em estudo a/as possíveis soluções. Posto isto, a estratégia delineada pela empresa é a seguinte: Higienização geral dos equipamentos, exclusão das Águas Doces pobres do processo de produção de Melaço e continuar com a adição do Concentrado de Nanofiltração, dado que este apresentou uma carga microbiana bastante inferior à das Águas Doces. Contudo, é importante salientar que só após a implementação deste plano e a realização de novos ensaios é que se poderá averiguar se o mesmo é viável.

No que diz respeito aos problemas encontrados a nível químico, a empresa está a analisar a situação devido às características do melaço (elevada viscosidade face aos restantes licores produzidos na refinação). Focando o caso do metal pesado chumbo, as soluções em estudo são o uso de agentes quelantes, para complexar o metal, ou uso de filtros com porosidade adequada. Quanto aos PAHs será necessário, por um lado, avaliar novamente todo o processo de produção, de modo a verificar se poderão existir mais alguns focos de contaminação com estes compostos e, por outro, realizar novos ensaios, visto que para algumas amostras apenas se efetuou um ensaio e no caso da amostra da Rama armazenada, o curto tempo de residência no armazém poderá ter influenciado os resultados obtidos.

Para finalizar, após a implementação de todas as alterações citadas anteriormente, será de todo importante a realização de novos ensaios para avaliar em que medida as soluções adotadas foram suficientes e se será necessário outras alterações pontuais ao processo.

Bibliografia

[1] Site consultado e acedido pela última vez a 29 de dezembro de 2015:

<http://www.docerar.pt/>

[2] Anónimo, *Levantamento e Integração Energética do Processo de Refinação de Açúcar*, Tese de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia do Porto, dep. Engenharia Química, Portugal. 134 pp.

[3] Madrid, A., Cenzano, I. e Vicente, J. M. 1994. *Nuevo Manual de Industrias Alimentarias*, Edicion Ampliada y Corregida, A. Madrid, Vicente Ediciones, 595 pp.

[4] Lindon, F.J.C. e Silvestre, M.M.A.S.F. 2007. *Indústrias Alimentares – Aditivos e Tecnologia*, Escolar Editora, 359 pp.

[5] RAR Açúcar (2015), *Manual do Sistema de Gestão Integrado – Capítulo 2- Apresentação da Empresa*, Documento Interno, 30 pp.

[6] RAR Açúcar (2015), *SGSA.005 – Estudo de Segurança Alimentar – Matéria-Prima*, Documento Interno, 12 pp.

[7] RAR Açúcar (2015), *SGSA.004 – Fluxograma Geral de Fabrico, Embalagem, Armazenagem e Expedição*, Documento Interno, 1 pp.

[8] RAR Açúcar (2014), *SGSA.006 – Estudo de Segurança Alimentar – Afinação*, Documento Interno, 6 pp.

[9] RAR Açúcar (2014), *SGSA.007 – Estudo de Segurança Alimentar – Carbonatação*, Documento Interno, 7 pp.

[10] Chou, C.C. 2000. *Filtration Process. In Handbook of Sugar Refining – A Manual for the Design and Operation of Sugar Refining Facilities*. Ed. Chou, C.C., JONH WILEY & SONS, INC., 155-168 pp.

- [11] RAR Açúcar (2014), *SGSA.008 – Estudo de Segurança Alimentar – Descoloração*, Documento Interno, 3 pp.
- [12] Bourée, D., Rousset. L.S.F. e Applexion. 2000. *Ion – Exchange Resin process for color and Ash Removal. In Handbook of Sugar Refining – A Manual for the Design and Operation of Sugar Refining Facilities*. Ed. Chou, C.C., JONH WILEY & SONS, INC., 135-154 pp.
- [13] Kampen, W.H. 2000. *Evaporation Theory and Practices. In Handbook of Sugar Refining – A Manual for the Design and Operation of Sugar Refining Facilities*. Ed. Chou, C.C., JONH WILEY & SONS, INC., 169-187 pp.
- [14] RAR Açúcar (2014), *SGSA.009 – Estudo de Segurança Alimentar – Evaporação*, Documento Interno, 3 pp.
- [15] RAR Açúcar (2014), *SGSA.010 – Estudo de Segurança Alimentar – Cristalização*, Documento Interno, 4 pp.
- [16] RAR Açúcar (2014), *SGSA.011 – Estudo de Segurança Alimentar – Centrifugação*, Documento Interno, 3 pp.
- [17] Meadows, D.. 2000. *Refined Sugar Drying, Conditioning and Storage. In Handbook of Sugar Refining – A Manual for the Design and Operation of Sugar Refining Facilities*. Ed. Chou, C.C., JONH WILEY & SONS, INC., 245-292 pp.
- [18] RAR Açúcar (2014), *SGSA.012 – Estudo de Segurança Alimentar – Secagem*, Documento Interno, 3 pp.
- [19] RAR Açúcar (2014), *SGSA.013 – Estudo de Segurança Alimentar – Classificação*, Documento Interno, 3 pp.
- [20] RAR Açúcar (2014), *SGSA.014 – Estudo de Segurança Alimentar – Torre de Distribuição*, Documento Interno, 4 pp.

- [21] RAR Açúcar (2014), *SGSA.028 – Estudo de Segurança Alimentar – Armazenagem e Expedição de Produto Acabado*, Documento Interno, 9 pp.
- [22] RAR Açúcar (2014), *SGSA.021 – Estudo de Segurança Alimentar – Produção e Embalamento de Açúcar Areado Amarelo*, Documento Interno, 12 pp.
- [23] Bento, L.S.M. e Bárbaro, F.C. 2000. *Areado Soft Sugar Process. In Handbook of Sugar Refining – A Manual for the Design and Operation of Sugar Refining Facilities*. Ed. Chou, C.C., JONH WILEY & SONS, INC., 579-586 pp.
- [24] RAR Açúcar (2013), *Especificação técnica de melão – ET.SSGI.M.L.001P – Melão*, Documento Interno, 1 pp.
- [25] Castillo, E.E.F. e Forero, S.C.S. 2007. *Evaluación de melaza de caña como sustrato para la producción de Saecharamyces cerevisiae*. Tese de Mestrado em Microbiologia Industrial. Facultad de Ciencias Básicas, Pontificia Universidad Javeriana, Bogotá, D.C. 120 pp.
- [26] Moro, Á.M. 2015. *Estudio de la expresión de proteína heteróloga en levaduras a partir de subproductos de la industria alimentaria*. Tese de Mestrado em Biotecnologia Avançada. Universidade da Coruña. 43 pp.
- [27] Feltrin, V.P., Sant’Anna, E.S., Porto, A.C.S. e Torres, R.C.O. 1998. *Produção de Lactobacillus plantarum em Melão de Cana-de-açúcar*. Brazilian Archives of Biology and Technology [on-line], n.1, v.43.
- [28] Verónica, B.V.R. 2011. *Producción de ácido láctico mediante el uso de Lactobacillus rhamnosus a partir de melaza*. Tese de Mestrado em Engenharia Alimentar. Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos, Universidad Técnica de Ambato, Ambato-Ecuador. 135 pp.
- [29] Cazzetta, M.L. e Calabone Celligoi, M.A.P. 2005. *Aproveitamento do melão e vinhaça de cana-de-açúcar como substrato para produção de biomassa protéica e*

lipídica por leveduras e bactéria. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas [on-line], n.2, v.26: 105-111.

[30] Pires, X.A.C. 2011. *Implementação do referencial IFS (International Food Standard) - Numa indústria de produção de leveduras para panificação e pastelaria*. Tese de Mestrado em Engenharia Alimentar: Qualidade e Segurança Alimentar. Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal. 124 pp.

[31] Oliveira, A.M.V. 2012. *Implementação de um Sistema de Gestão da Segurança Alimentar numa Empresa de Vinhos e Transformados Vegetais*. Tese de Mestrado em Tecnologia e Segurança Alimentar. Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal. 161 pp.

[32] Magalhães, A. 2006. *ISO 22000:2005 – Face a outros referenciais*. Segurança e Qualidade Alimentar [on-line], N.1: 36-37.

[33] Site consultado e acedido pela última vez a 29 de dezembro de 2015: http://www.4hsa.pt/a_seg/

[34] Afonso, A. 2008. *Análise de perigos – Identificação dos perigos e avaliação dos riscos para a segurança alimentar*. Segurança e Qualidade Alimentar [on-line], N.5: 26-28.

[35] NP EN ISO 22000:2005. *Sistemas de Gestão da Segurança Alimentar – Requisitos para qualquer Organização que opere na Cadeia Alimentar*. IPQ. Caparica, Portugal.

[36] APCER – Associação Portuguesa da Certificação. 2006. *Guia Interpretativo NP EN ISO 22000:2005 - Sistemas de Gestão da Segurança Alimentar – Requisitos para qualquer Organização que opere na Cadeia Alimentar*. Leça da Palmeira, Portugal.

[37] Site consultado e acedido pela última vez a 29 de dezembro de 2015: <http://www.apcergroup.com/portugal/en/certificacao/52/ifs-standards>

[38] IFS FOOD - International Food Standard. 2014. *Standard for auditing quality and food safety of food products*. Versão 6. Berlin, Germany.

[39] RAR Açúcar (2015), *SGSA.002 – Metodologia para a Elaboração do Estudo de Segurança Alimentar*, Documento Interno, 9 pp.

[40] Paulo Baptista, João Noronha, João Oliveira, Jorge Saraiva, *Modelos Genéricos de HACCP*, Forvisão, 2003. Site consultado e acedido pela última vez em 12 de abril de 2016: http://www.esac.pt/noronha/manuais/manual_6.pdf

[41] RAR Açúcar (2009), *SGSA.005 – Campo de Aplicação/Descrição do produto e sua Utilização*, Documento Interno, 3 pp.

[42] RAR Açúcar (2016), *SGSA.029 – Fluxograma geral de fabrico*, Documento Interno, 1 pp.

[43] RAR Açúcar (2016), *SGSA.030 – Estudo de Segurança Alimentar – Pré - Primeira Recuperação*, Documento Interno, 7 pp.

[44] RAR Açúcar (2016), *SGSA.031 – Estudo de Segurança Alimentar – Primeira Recuperação*, Documento Interno, 7 pp.

[45] RAR Açúcar (2016), *SGSA.030 – Estudo de Segurança Alimentar – Segunda Recuperação*, Documento Interno, 6 pp.

[46] RAR Açúcar (2016), *SGSA.030 – Estudo de Segurança Alimentar – Terceira Recuperação*, Documento Interno, 6 pp.

[47] RAR Açúcar (2016), *SGSA.030 – Estudo de Segurança Alimentar – Armazenagem*, Documento Interno, 6 pp.

[48] RAR Açúcar (2013), *PE.DI.012 – Definição de parâmetros e níveis de controlo no processo de refinação*, Documento Interno, 21 pp.

- [49] RAR Açúcar (2015), *Especificação Técnica Finn Sugar*, Documento Interno, 1 pp.
- [50] Regulamento (UE) n° 488/2014 Da Comissão de 12 de Maio de 2014, *que altera o Regulamento (CE) n° 1881/2006 no que diz respeito aos teores máximos de cádmionos géneros alimentícios.*
- [51] Regulamento (CE) n° 629/2008 Da Comissão de 2 de Julho de 2008, *que altera os teores máximos de certos contaminantes presentes nos géneros alimentícios.*
- [52] Regulamento (CE) n° 1881/2006 Da Comissão de 19 de Dezembro de 2006, *que fixa os teores máximos de certos contaminantes presentes nos géneros alimentícios.*
- [53] Decreto-Lei n.º 139/2010 de 29 de Dezembro. Diário da República N.º 251- 1.ª série. Ministério da agricultura do desenvolvimento rural e das pescas.
- [54] Regulamento (CE) n° 1119/2014 Da Comissão de 16 de outubro de 2014, *que altera o anexo III do Regulamento (CE) n° 396/2005 do Parlamento e do Conselho no que se refere aos limites máximos de resíduos de cloreto de benzalcónio e de cloreto de didecildimetilamónio no interior e à superfície de determinados produtos.*
- [55] Regulamento (UE) n° 835/2011 Da Comissão de 19 de Agosto de 2011, *que altera o Regulamento (CE) n° 1881/2006 no que diz respeito aos teores máximos de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos presentes nos géneros alimentícios.*
- [56] Regulamento (UE) n° 165/2010 Da Comissão de 26 de Fevereiro de 2010, *que altera o Regulamento (CE) n° 1881/2006, que fixa os teores máximos de certos contaminantes presentes nos géneros alimentícios, no que diz respeito às aflatoxinas.*
- [57] Regulamento (UE) n° 1126/2007 Da Comissão de 28 de Setembro de 2007, *que altera o Regulamento (CE) n° 1881/2006, que fixa os teores máximos de certos contaminantes presentes nos géneros alimentícios, no que diz respeito às toxinas Fusarium no milho e nos produtos à base de milho.*

[58] Santos MI, Correia C, Campos Cunha MIC, Soraia MM, Novais MR, Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge – INSA. Março 2005. “Valores Guia para a avaliação da qualidade microbiológica de alimentos prontos a comer preparados em estabelecimentos de restauração”. *Site consultado e acedido pela última vez em 13 de maio de 2016: <http://www.insa.pt/sites/INSA/Portugues/Publicacoes>*

[59] Regulamento (CE) n° 1441/2007 Da Comissão de 5 de Dezembro de 2007, *que altera o Regulamento (CE) n° 2073/2005 relativo a critérios microbiológicos aplicáveis aos géneros alimentícios.*

[60] RAR Açúcar (2011), *LIMQ – Plano geral de controlo (PGC)*, Documento Interno, 10 pp.

[61] RAR Açúcar (2011), *LI – Plano geral de controlo (PGC) – Microbiologia e Química*, Documento Interno, 11 pp.

Anexos

Método de análise – Determinação de pH

1. Âmbito

Este método permite a determinação do pH de todos os produtos de açúcar obtidos durante o processo de refinação.

2. Equipamento

Medidor de pH:

- Deve ter um erro máximo admissível de 0,01 unidades de pH;
- Eléctrodo de vidro combinado;
- Agitador e barra magnética;

3. Modo de proceder

3.1. Calibração do medidor de pH

- Calibrar o medidor de pH com duas soluções padrão, sendo uma a de pH = 7,0 e a outra de forma a englobar o valor de pH esperado na análise;
- Calibrar o medidor de pH com essas soluções padrão segundo o método operativo do equipamento onde é efetuada a análise. É necessário manter uma agitação constante das soluções durante a medição e calibração, podendo para tal utilizar-se um agitador magnético;

3.2. Lavagem dos eléctrodos

- Lavar os eléctrodos com água destilada;
- Lavar os eléctrodos com a amostra a analisar;

3.3. Preparação da amostra

- No caso de amostras sólidas ou de soluções que apresentem viscosidades elevadas, deve-se efetuar uma diluição com água destilada de cerca de 50 % em massa;
- Se a amostra se encontrar a uma temperatura superior a 25 °C, deve proceder-se a um arrefecimento até que a temperatura da amostra se situe entre 20 - 25 °C;

3.4. Medição do pH

- Mergulhar os eléctrodos na solução a analisar, deixando-os permanecer nessa posição até que se obtenha uma leitura estável;

4. Resultados

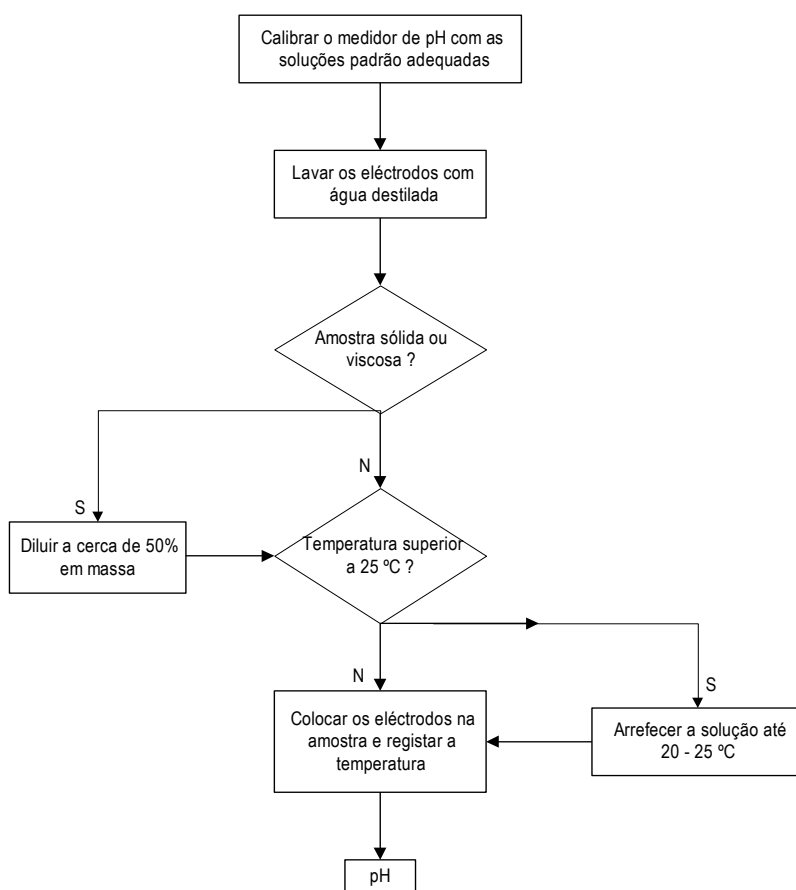
Exprimir o resultado em *pH*, com uma casa decimal.

5. Referências

Adaptação do método Method GS1/2/3/4/7/8/9-23, (2009). The Determination of pH by a Direct Method

- In Raw sugar, Molasses, Juice and Syrups – Official

- In white sugar, specialty sugars and plantation white sugars – Tentative - Official, ICUMSA.



Método de análise – Determinação da cor de soluções coradas

1. Âmbito

Este método é utilizado para determinar a cor de licores, ramas e açúcar areado amarelo.

2. Reagentes

- Ácido Clorídrico 0,1 mol.L⁻¹ - PR.DO.LAB.0041;



R 34-37 S 26 36/37/39-45

- Hidróxido de Sódio 0,1 mol.L⁻¹ - PR.DO.LAB.0234;



R 35 S 26-37/39-45

- Terra Silícea (*auxiliar de filtração*);

3. Equipamento e materiais utilizados

3.1. Equipamento

- Espectrofotómetro:

Com um erro máximo admissível, a 420 nm, de 0,023 (abs) para o caso da cor se situar entre 500 e 2000 UI e 0,067 (abs) no caso da cor se situar entre 2000 e 7000 UI;

ou colorímetro capaz de medir a transmitância da luz a um comprimento de onda de 420 nm ± 10 nm. O aparelho deve ser equipado com uma rede de difração, prisma ou filtro de interferência monocromático. *Não são recomendáveis filtros de vidro corado ou filtros de gelatina;*

- Refratómetro: Deve ter um erro máximo admissível de 0,2;
- Balança: Deve ter um erro máximo admissível de 0,1 g;
- Agitador e barra magnética;
- Bomba de vácuo;
- Medidor de pH: Com um erro máximo admissível de 0,05
Ou Medidor de pH com titulador automático;

3.2. Materiais

- Células óticas

O comprimento da célula deverá ser 1,0 cm. Pode ser utilizada uma segunda célula ou uma célula de referência;

- Filtro

Licores: Papel de Filtro Whatman nº 5 com diâmetro 70 mm;

Rama e açúcar amarelo: Membrana com diâmetro 47 mm e tamanho de poros 0,45 μm .

4. Modo de proceder

4.1. Preparação da amostra

4.1. 1. Preparação de licores

- Medir o volume de licor e de água conforme descrito na tabela seguinte:

Gama de Cor (ICUMSA)	Açúcar (mL)	Água (mL)
100 – 200	± 40	± 40
200 – 500	± 40	± 40
500 – 2000	± 30	± 50
2000 – 7000	± 10	± 70
7000 – 13000	± 5	± 75

- Dissolver, à temperatura ambiente, num copo de 100 mL;
- Filtrar a solução de amostra por vácuo, usando o filtro referido em Filtro. Se necessário, usar um auxiliar de filtração, para acelerar a filtração (cerca de uma colher);

4.1. 2. Preparação de ramas e açúcar areado amarelo

- Homogeneizar a amostra de açúcar;
- Pesar a amostra e a água destilada nas quantidades mencionados na tabela apresentada na página seguinte:

Gama de Côr (ICUMSA)	Amostra (g)	Água (g)
100 – 200	50 ± 0,1	50 ± 0,1
200 – 500	50 ± 0,1	50 ± 0,1
500 – 2000	30 ± 0,1	70 ± 0,1
2000 – 7000	10 ± 0,1	90 ± 0,1
7000 – 13000	5 ± 0,1	95 ± 0,1

- Dissolver, à temperatura ambiente, num copo de 250 mL;

4.2. Acerto de pH

- Se o medidor de pH for provido de um titulador automático, o acerto é feito pelo próprio aparelho;
- Se o medidor de pH for simples, proceder de acordo com as seguintes instruções:
- Fazer a medição de pH com o elétrodo devidamente limpo e seco;
- Usando um conta-gotas ajustar o pH a $7,0 \pm 0,1$ por adição de solução de Ácido Clorídrico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ou solução de Hidróxido de Sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$;
- Agitar a solução continuamente através de um agitador magnético até obter o ajuste de pH pretendido;
- Retirar o elétrodo de pH.
- Filtrar a solução de amostra por vácuo, usando o filtro referido em Filtro. Para acelerar a filtração, usar um auxiliar de filtração (cerca de uma colher);

4.3. Medição da cor

Absorvância

- Selecionar o comprimento de onda de 420 nm no espectrofotômetro;
- Fazer o zero da cor com água destilada e usando uma célula de 1 cm (no caso de um espectrofotômetro de feixe duplo, esta célula permanece durante a medição);
- Lavar a célula com a solução de açúcar;
- Determinar a absorvância da solução filtrada assegurando que a solução está

perfeitamente homogénea, as células estão bem limpas e o compartimento onde se coloca a célula devidamente fechado.

Brix

- Determinar a concentração em °Brix da solução contida na célula, por leitura no refratómetro.

5. Resultados

- Por consulta na tabela 1 (em anexo) converter o valor do Brix lido em concentração c (g/cm³).
- A Côr ICUMSA é determinada do seguinte modo:

$$\text{Côr ICUMSA} = \frac{1000 \times \text{Abs}}{\mathbf{b} \times \mathbf{c}} \text{ UI}$$

em que:

Abs = Absorvância registada

b = comprimento da célula, em cm.

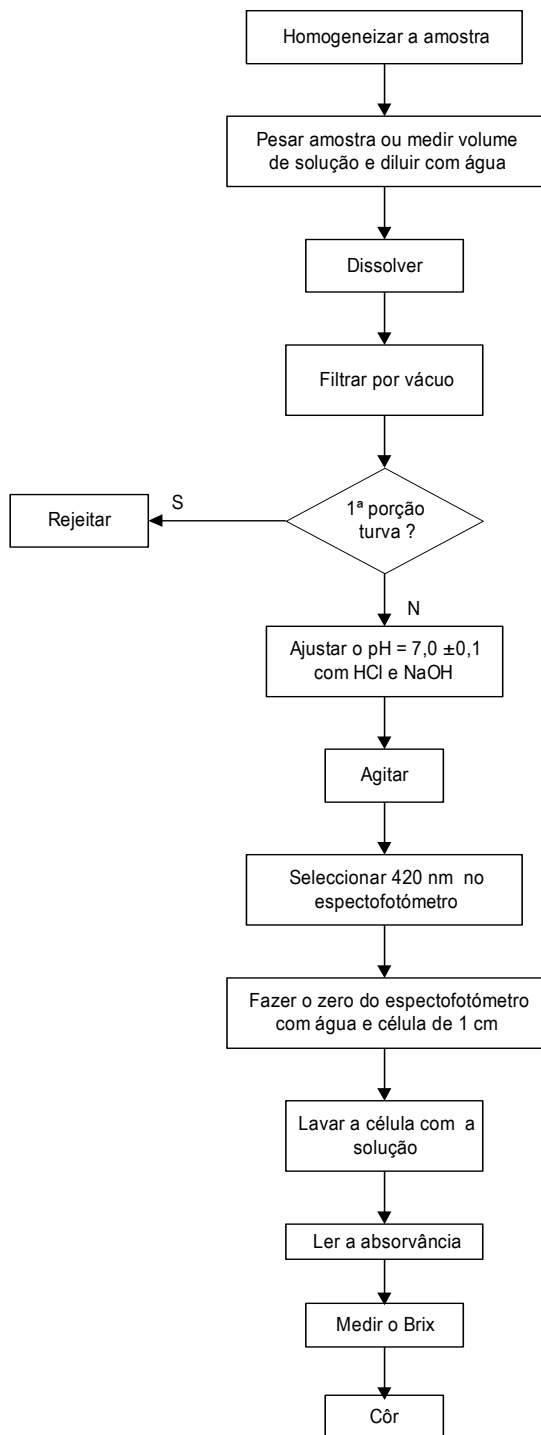
c = concentração da solução teste, em g/cm³

A cor também pode ser calculada directamente através do programa “cor”:

- Seleccionar o tamanho da célula
- Introduzir o valor da absorvância (exprimir o resultado até às milésimas);
- Introduzir o valor do BriX (exprimir o resultado até as décimas)
- Exprimir o resultado da cor ICUMSA até às unidades.

6. Referências

Method GS1/3-7, (2007). The Determination of the solution colour of Raw sugar, brown sugars and coloured syrups at pH 7,0 - Official, ICUMSA.



Método de análise – Determinação do Brix

1. Âmbito

Este método é indicado para a determinação dos graus Brix de uma solução de açúcar, por refratometria.

Aplica-se a toda a gama de açúcares, devendo-se efetuar uma diluição no caso da amostra a analisar ter uma concentração superior a 68 °Brix.

2. Equipamento e materiais utilizados

2.1. Equipamento

- Refratómetro: Deve ter um erro máximo admissível de 0,2; Com compensação de temperatura;

2.2. Materiais

- Espátula metálica;

3. Modo de proceder

3.1. Preparação da amostra

- Todas as amostras devem ser arrefecidas até 20 - 30 °C;
- Se a amostra não contiver sólidos em suspensão, avançar para 3.2;
- A presença de substâncias suspensas em solução interfere na leitura do refratómetro;
- Se entre as substâncias suspensas existirem cristais de açúcar ou se a amostra tiver uma concentração superior a 68 °Brix, procede-se a uma diluição com água destilada;

3.2. Calibração do refratómetro

Nota: O turno deve efetuar a calibração do equipamento no início do turno;

Os analistas de dia devem efetuar a calibração diariamente, antes de iniciarem as medições;

- Certificar que a face do prisma do refratómetro está bem limpa e seca;
- Colocar umas gotas de água destilada sobre o prisma e "fazer o zero";
- Limpar e secar o prisma;

3.3. Leitura no refractómetro

- Certificar que a face do prisma do refratómetro está bem limpa e seca;
- Colocar algumas gotas de amostra na bolsa cónica do prisma com a ajuda de uma espátula, de forma a não tocar com a espátula no prisma e tendo o cuidado para não se formarem bolhas;

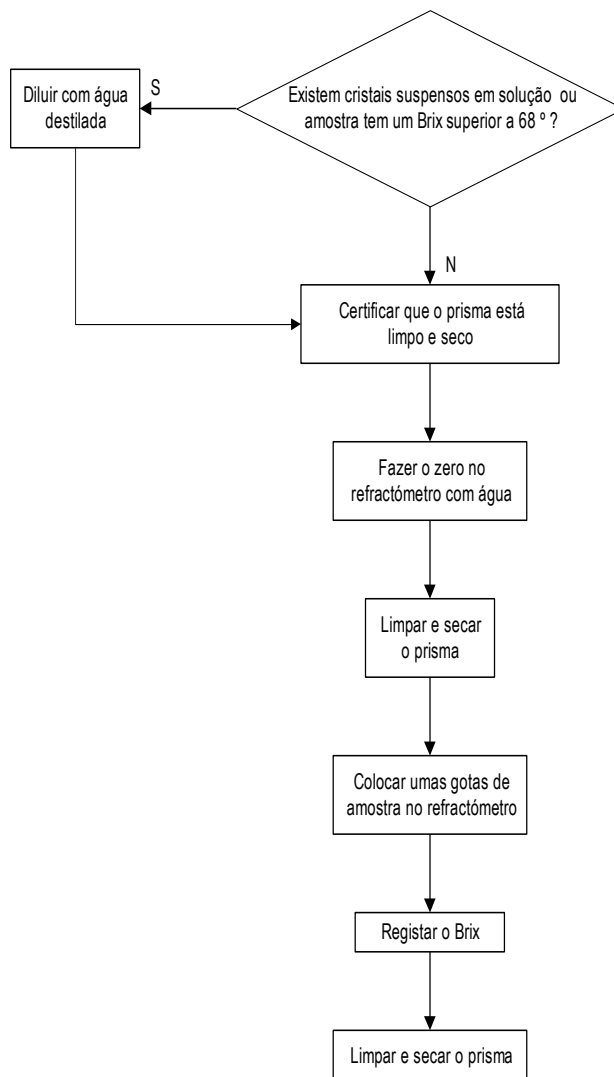
- Registrar a leitura do refratômetro, em *°Brix*;

4. Resultados

Expressar o resultado em *°Brix*, com uma casa decimal.

5. Referências

Method GS4/3/8-13,(2009). The Determination of Refractometric Dry Substance (RDS%) of Molasses - Accepted, ICUMSA.



Método de análise – Determinação da Pureza Aparente

1. Âmbito

Este método é um meio de avaliar o grau de pureza (% aproximada de sacarose) de diversos produtos ao longo do processo de refinação.

2. Reagentes

- Acetato de Chumbo Neutro - PR.DO.LAB.0011;

3. Equipamento e materiais utilizados

3.1. Equipamento

- Balança:
Deve ter um erro máximo admissível de 0,001 g;
- Polarímetro:
Calibrado em graus de açúcar (°Z);
Deve ter um erro máximo admissível de 0,10 °Z;
- Refractómetro:
Deve ter um erro máximo admissível na análise de 0,2;

3.2. Materiais

- Balões volumétricos de 100 mL
Estes balões devem ter uma capacidade nominal de 100 mL e tolerância de \pm 0,02 mL;
- Célula de polarímetro de 10 cm;
- Material de filtração: Papel de filtro Whatman nº 91 em círculos de 15 cm ou Whatman nº 5 em círculos de 18,5 cm;

4. Modo de proceder

4.1. Preparação da amostra e adição do defecante

- Pesar entre 15,0 a 30,0 g do produto a analisar para um copo de 100 mL;
- Adicionar exactamente o mesmo peso de água destilada e homogeneizar bem a solução;
- Medir o Brix da solução diluída;

- Retirar cerca de 13,0 g da solução diluída para um balão de 100 mL; Se a massa de solução não for 13,0 g, registar a massa pesada;
- Adicionar água destilada de modo a perfazer aproximadamente 70 mL de solução;
- Adicionar um determinado volume de solução de Acetato de Chumbo Neutro, consoante o tipo de amostra:
 - Xarope de afinação 2 mL
 - Xarope de refinação 0 mL
 - Massas de Recuperação 2 mL
 - Xaropes de Recuperação ... 2 mL
- Agitar cuidadosamente com um movimento circular;
- Adicionar água destilada, lavando o gargalo até 5 mm da marca do balão;
- Se for necessário, eliminar a espuma do menisco adicionando álcool etílico ou éter;
- Completar os 100 mL com água destilada;
- Agitar o balão tapado, invertendo-o pelo menos três vezes;

4.2. Filtração da solução

- Filtrar a solução através de papel de filtro, conforme descrito em material de filtração;
- A solução deve ser despejada de uma vez só para o copo contendo o filtro;

4.3. Determinação da polarização

- Lavar a célula, previamente lavada com água destilada, com a solução filtrada enchendo-o a 2/3 do seu volume;
- Encher a célula com a solução;
- Verificar se a célula se mantém limpa e com o interior isento de bolhas de ar;
- Colocar a célula no polarímetro;
- Registrar a leitura de polarização;

Nota importante: Atendendo a que se está a determinar uma pureza aparente, não é necessário efectuar os cálculos de correcção da temperatura para determinação da polarização a 20°C.

5. Resultados

O resultado vem expresso em matéria seca e exprime-se em percentagem (%). Calcula-se através da seguinte expressão:

$$\text{Pureza} = \text{Polarização} / \text{Brix}$$

onde:

Brix - Teor de sólidos da solução (g sólidos/100 g solução) ($^{\circ}\text{Brix}$) – MA.DO.LAB.008;

Polarização - Teor de sacarose da solução;

Nota: Se eventualmente a massa de amostra pesada não for 13,0 g exactas, deve-se registar a massa pesada e corrigir a massa de amostra no valor de polarização do seguinte modo:

$$\text{Polarização } (^{\circ}\text{Z}) = \text{Leitura no polarímetro} \times (13,0 / m_{\text{amostra}}) \times 8$$

Em que m_{amostra} = massa da amostra expressa em gramas.

Ou através do programa "Purezas", introduzindo a massa de amostra pesada e a leitura de polarização.

6. Referências

Adaptado dos métodos:

Method GS1/2/3/9-1, (2011). The Determination of the Polarisation of Raw Sugar by Polarimetry - Official, ICUMSA.

Method GS4/3/8-13, (2009). The Determination of Refractometric Dry Substance (RDS%) of Molasses – Accepted cand Very Pure Syrups (Liquid sugars), Thick Juice and Run-off Syrups- Official, ICUMSA.

