

Universidade do Minho

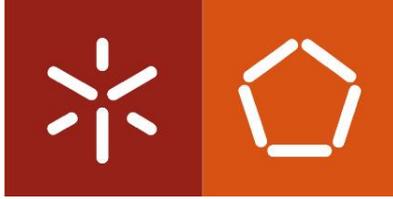
Escola de Engenharia

Universidade do Porto

Faculdade de Ciências

Rui Jorge de Sousa Ferraz

**Controlo da Qualidade e Valorização do
Melaço de Cana da Refinaria de Açúcar
RAR**



U. PORTO

Universidade do Minho

Escola de Engenharia

Universidade do Porto

Faculdade de Ciências

Rui Jorge de Sousa Ferraz

**Controlo da Qualidade e Valorização do
Melaço de Cana da Refinaria de Açúcar
RAR**

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Tecnologia e Ciência Alimentar

Trabalho efetuado sob a orientação de

Professor Doutor José António Teixeira

Engenheiro Delfim Alves Lopes

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.



Atribuição-NãoComercial-Compartilhalgal
CC BY-NC-SA

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

AGRADECIMENTOS

Durante o meu percurso académico foram muitas as pessoas que me ajudaram a crescer a nível pessoal e intelectual. No fim de mais esta etapa quero deixar o meu agradecimento a todas elas.

Aos meus pais, por tudo que fazem por mim e em particular por me terem oferecido a possibilidade de ter acesso a uma boa educação.

À Carolina Marques, agradeço todo o carinho, apoio e compreensão durante todo este percurso. Guardarei sempre carinhosamente nas minhas memórias a forma como esteve presente durante todo este percurso.

Ao gestor da qualidade da RAR Açúcar, Eng. Delfim Lopes pela sua paciência e disponibilidade para partilhar todo o seu conhecimento e experiência, pelo apoio prestado durante o trabalho realizado, e pela sua fundamental contribuição para o meu crescimento a nível profissional.

Ao meu orientador, prof. Doutor José António Teixeira, pela sua atenção e disponibilidade.

À responsável pela segurança alimentar, mestre Sandra Gomes, pela sua simpatia, amizade e constante disponibilidade para o esclarecimento das várias questões que lhe fui colocando e pela sua forma de ser, gentil e bem-humorada. Aos meus restantes colegas do laboratório, Sr. Joaquim Nogueira, José Caldas, Eng. Rita Ferreira, Eng. Joana Rebelo e mestre Raquel Almeida pela forma como me acolheram e pelo seu companheirismo e ajuda prestada. Agradeço a todos a sua amizade.

Ao Eng.º José Chorão, aos responsáveis de produção e aos operadores pelo esclarecimento de dúvidas relacionadas com o processo produtivo e a todos os restantes funcionários da RAR, pelo que pude aprender com a sua experiência e sugestões.

A todos os meus professores da universidade, da Universidade de Aveiro, das licenciaturas em Biotecnologia e em Bioquímica, e em particular aos meus orientadores de projeto, a prof.ª Dra. Sílvia Rocha e ao Dr. Ângelo Salvador, e da Universidade do Minho e Universidade do Porto, do mestrado em Tecnologia e Ciência Alimentar, em particular à Drª Ligia Rodrigues, pela qualidade do seu ensino e pela ajuda prestada.

À RAR Açúcar, e em particular à sua administração, pela oportunidade que me foi dada de estagiar e trabalhar nesta grande empresa.

No fim de mais uma etapa, posso dizer que me sinto agraciado e honrado pela oportunidade de ter privado com todos.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

RESUMO

Este trabalho procurou identificar as origens de alguns tipos de contaminação química e microbiológica identificados em trabalhos anteriores, estudando e sugerindo soluções para a sua remoção, numa estratégia de aposta na melhoria da qualidade deste subproduto, tendo por foco a sua valorização.

Verificou-se que a rama é a principal origem para a contaminação por hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) no melaço, contendo este contaminante na sua composição. Os resultados mostraram ainda um aumento da concentração de PAHs na rama em cerca de 16% durante o seu transporte e armazenamento. Nestes processos também ocorreu o aumento da concentração de chumbo, o que no entanto foi apenas verificado na superfície exposta da rama armazenada.

A aplicação da centrifugação para o tratamento do melaço resultou, nos ensaios realizados, em uma redução da concentração de PAHs de 38.6% e 68.8%. Foram ainda alcançadas através deste tratamento relevantes melhorias das características organolépticas do melaço. Foi sugerido o estudo futuro da montagem de um sistema de centrifugação industrial, pelas vantagens que estes resultados parecem antever, como uma estratégia para a remoção dos PAHs e melhoria organoléptica do produto.

As águas doces pobres foram identificadas como uma fonte de contaminação por chumbo. Sugeriu-se que a redução das concentrações de chumbo das águas doces poderá passar pelo uso de carvão ativado e filtração, fazendo uso do novo sistema de filtração das águas doces instalado.

Foi detetada ainda a presença de níveis elevados de acrilamida, sendo sugeridas possíveis estratégias a testar futuramente que possam minimizar a formação deste composto.

No que diz respeito à qualidade microbiológica, o xarope de afinação e as águas doces foram identificados como amostras com grande carga microbiana. De forma a melhorar a sua qualidade microbiológica, sugere-se o tratamento térmico do melaço final, seguido do enchimento asséptico do mesmo, para evitar contaminações posteriores. Para redução dos níveis microbiológicos durante o processamento sugere-se ainda a implementação de um sistema de tratamento das águas doces. Foram ainda efetuadas várias sugestões de melhoria do sistema de armazenamento, para corrigir falhas detetadas que constituem fatores de risco para a qualidade química e microbiológica do melaço.

Palavras-Chave: Contaminação, Melaço, Qualidade, Segurança Alimentar, Tecnologia Alimentar

ABSTRACT

This work sought to identify the origins of some types of chemical and microbiological contamination identified in previous works, studying and suggesting solutions for their removal, following a strategy that aims to improve the quality and valorization of this by-product.

It was found that raw sugar is the main source for contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in molasses, containing this contaminant on their composition. The results also showed an increase of PAHs concentration in raw sugar by about 16% during its transport and storage. These processes were also responsible for increasing the lead concentration, which however was only verified on the exposed surface of the stored raw sugar.

The application of centrifugation for the treatment of molasses resulted in a reduction of the concentration of PAHs of 38,6% and 68,8%. Important improvements in the organoleptic characteristics of molasses were also achieved through this treatment. A future study of the assembly of an industrial centrifugation system was suggested, due to the advantages that these results seem to foresee, as a strategy for PAHs removal and organoleptic enhancements in the product.

Sweet waters have been identified as a source of lead contamination. It has been suggested that the reduction of lead concentrations in sweet waters may be achieved using activated carbon in the new filtration system installed.

The presence of high levels of acrylamide was also detected. Possible strategies for minimizing this compound formation have been suggested.

With regard to the microbiological quality, refining syrup and sweet waters were identified as samples with a high microbial load. In order to improve the microbiological quality of molasses, it was suggested the application of a thermic treatment on final molasses, followed by an aseptic filling, to avoid further contamination. To reduce microbiological levels during processing, it was also suggested the implementation of a sweet waters treatment system. Various suggestions were also made to improve the storage system in order to solve storage system weaknesses that constitute risk factors for molasses chemical and microbiological quality.

Keywords: Contamination, Molasses, Quality, Food Safety, Food Technology

ÍNDICE

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xi
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos	xiii
1. Introdução	1
1.1. Origem do Açúcar e do Melaço de Cana	1
1.2. A empresa: RAR Refinarias de Açúcar Reunidas S.A.	3
2. Refinação de Açúcar	5
2.1. Receção e Armazenagem da Rama.....	6
2.2. Afinação.....	6
2.3. Carbonatação.....	7
2.4. Descoloração	7
2.5. Evaporação	8
2.6. Cristalização	8
2.7. Centrifugação.....	8
2.8. Secagem.....	9
2.9. Classificação	9
2.10. Produção de Açúcar Amarelo e Outros Produtos	10
2.11. Embalamento e Armazenagem do Açúcar	10
3. Produção de Melaço	11
3.1. Classificação do Melaço	11
3.2. Setor da Recuperação	11
3.3. Armazenamento e Expedição do Melaço	14
4. Características e Aplicações do Melaço	14
4.1. Composição e Propriedades do Melaço	15
4.2. Aplicações do Melaço	18
5. Valorização de Subprodutos	19
6. Segurança e Qualidade Alimentar.....	20
7. Compatibilidade alimentar do melaço rar	23
7.1. Trabalhos realizados anteriormente	23

7.2.	Valores de Referência para os Parâmetros avaliados	29
8.	Metodologia	30
8.1.	Análises Microbiológicas	30
8.2.	Análises Químicas	30
8.2.1	Análises realizadas em laboratórios externos acreditados	30
8.2.2	Análises realizadas no laboratório RAR	31
8.3.	Ensaio experimental	31
9.	Resultados e Discussão	32
9.1.	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos	32
9.1.1	Revisão Bibliográfica	32
9.1.2	Reavaliação dos principais focos de contaminação de PAHs	36
9.1.3	Realização de teste experimental	46
9.1.4	Soluções Propostas	50
9.2.	Chumbo	53
9.2.1	Reavaliação dos principais focos de contaminação de PAHs	53
9.2.2	Realização de teste experimental	57
9.2.3	Soluções Propostas	58
9.3.	Qualidade Microbiológica	59
9.3.1	Microbiologia do Melaço	59
9.3.2	Reavaliação dos principais focos de contaminação microbiológica	64
9.3.3	Realização de testes experimentais	68
9.3.4	Caso de estudo	72
9.3.5	Soluções propostas	75
9.4.	Acrilamida	76
9.4.1	Acrilamida no Melaço	76
9.4.2	Soluções propostas	78
9.5.	Características organolépticas e estabilidade do produto	79
9.5.3	Realização de teste experimental	79

9.5.3 Soluções propostas.....	86
9.6. Condições de armazenamento	87
9.5.1 Realização de teste experimental	90
9.5.3 Soluções propostas.....	94
10. Conclusões e trabalhos futuros	96
Bibliografia	99
Anexo I.....	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura da cana-de-açúcar (à esquerda), colheita mecanizada da cana-de-açúcar (ao centro) e aspecto visual de um corte transversal do caule (à direita)	2
Figura 2- Imagem comercial da RAR Açúcar.....	3
Figura 3- A RAR foi umas das primeiras empresas a se instalar na zona industrial do Porto.	4
Figura 4- Fluxograma geral de produção dos produtos RAR.	5
Figura 5 – Rama de açúcar no armazém de rama da RAR (esquerda) e no tapete de transporte (direita).	6
Figura 6 - Equações químicas das reações descritas, que dão origem ao carbonato de cálcio.	7
Figura 7- A) Centrifugas de afinação B) Torres de saturação da carbonatação C) Colunas de descoloração por permuta iónica D) Tachos de vácuo E) Centrifugas de refinação F) Secadores rotativos	9
Figura 8- Armazéns de produto final da RAR.....	10
Figura 9 - Fluxograma geral da Recuperação.....	13
Figura 10 - Carregamento de melão em camião cisterna.	14
Figura 11 - Aspeto visual do melão. Nas imagens é possível observar a espuma presente no melão, a sua cor escura, assim como perceber a sua elevada viscosidade.	14
Figura 12 - Evolução da viscosidade do melão (em Pa.s) durante o aquecimento (H) e arrefecimento (C) do melão de 20 a 100 °C [16].....	17
Figura 13- A utilização na formulação de doces e na produção de rum são duas das atuais aplicações alimentares do melão.	18
Figura 14 - Frascos estéreis utilizados para amostras líquidas.	30
Figura 15 - Ligação do epóxido-diol I à base azotada guanina.	33
Figura 16 - Estrutura química do benzo[a]pireno.	34
Figura 17 - Pá mecânica realizando operações de transporte de rama no armazém.....	36
Figura 18 – Concentração de PAHs na rama Célia (Exposta) em função da concentração no xarope de afinação.	42
Figura 19 – Concentração de PAHs na rama Célia (Porto Leixões) em função da concentração no xarope de afinação.	42

Figura 20 – Concentração de PAHs na rama Célia (Amostra Média) em função da concentração no xarope de afinação.	43
Figura 21 – Concentração de PAHs no xarope de afinação em função da concentração no melão....	43
Figura 22 – Concentração de PAHs no rama (Amostra Média) em função da concentração no melão.	43
Figura 23 – Tanque de águas doces pobres com bomba pneumática instalada (à esquerda) e filtro de placas instalado (à direita).	51
Figura 24 - Verificação da formação de bolo durante teste experimental com o filtro.	52
Figura 25 - Evolução do brix dos depósitos 14 e 15 e qualidade microbiológica do melão ao longo do tempo.	74
Figura 26 - Amostras de melão não tratado (esquerda), centrifugado (centro) e tratado e centrifugado (direita) no dia 1.	80
Figura 27 - Amostra de melão tratado e centrifugado, após a centrifugação.	80
Figura 28 - Amostras de melão não tratado (esquerda), centrifugado (centro) e tratado e centrifugado (direita), após cerca de 4 meses de armazenamento.	81
Figura 29 - Amostra de melão tratado e centrifugado, após 4 meses de armazenamento.	81
Figura 30 - Amostra de melão centrifugado, após 4 meses de armazenamento.	82
Figura 31 - Amostra de melão não tratado, após 4 meses de armazenamento.	82
Figura 32 – Depósitos de melão 14 e 15.	87
Figura 33 - Imagem aérea dos tanques de melão (assinalada tubagem de saída do melão da refinaria).	88
Figura 34 – O melão e a água permanecem “separados” no copo, mesmo após duas horas.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de operação indicativos dos xaropes da recuperação.	12
Tabela 2 - Duração e temperaturas médias por tipo de cozedura de recuperação.	13
Tabela 3 - Composição química do melaço [13].	15
Tabela 4 - Resultados obtidos pelos trabalhos anteriores para os parâmetros microbiológicos.	26
Tabela 5 - Resultados obtidos pelos trabalhos anteriores para o parâmetro hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.	28
Tabela 6 - Resultados obtidos pelos trabalhos anteriores para o parâmetro chumbo.	28
Tabela 7 - Valores limite adotados pela RAR para cada parâmetro químico ou microbiológico.	29
Tabela 8 - Parâmetros e repetitivos métodos/ normas das análises.	30
Tabela 9 - Propriedades físico-químicas de alguns PAHs [43], [44].	33
Tabela 10 - Concentrações de PAHs nas diferentes amostras de rama Célia.	37
Tabela 11 - Valores de PAHs de algumas ramas recebidas.	38
Tabela 12 - Concentrações de PAHs no xarope de afinação.	39
Tabela 13 - Comparação com as concentrações de PAHs registadas anteriormente no xarope de afinação.	40
Tabela 14 - Concentrações de PAHs no melaço final.	41
Tabela 15 - Evolução da concentração dos PAH4 ao longo do processo.	42
Tabela 16 - Concentração de PAHs na amostra águas doces pobres.	44
Tabela 17 - Concentração de PAHs na amostra leite de cal.	45
Tabela 18 - Concentração de PAHs na amostra águas doces do choquenet.	46
Tabela 19 - Processos aplicados a cada uma das amostras.	48
Tabela 20 - Concentrações de PAHs no melaço tratado e centrifugado e no melaço não tratado (ensaio 1).	49
Tabela 21 - Concentrações de PAHs no melaço tratado e centrifugado e no melaço não tratado (ensaio 2).	49
Tabela 22 - Concentração de chumbo em ramas, de várias origens, refinadas pela RAR.	53
Tabela 23 - Concentração de chumbo em amostras de melaço RAR analisadas nos últimos anos.	53
Tabela 24 - Concentrações de chumbo e outros metais pesados no xarope de afinação.	54
Tabela 25 - Concentração de chumbo no melaço.	55

Tabela 26 - Concentração de chumbo no leite de cal.....	55
Tabela 27 - Concentração de chumbo nas águas doces pobres.	56
Tabela 28 - Concentração de chumbo nas águas doces do choquenet.....	56
Tabela 29 - Concentração de chumbo nas diferentes amostras de rama Célia.	57
Tabela 30 - Concentrações de chumbo, cálcio e potássio no melaço não tratado e no melaço tratado e centrifugado.	58
Tabela 31- Microrganismos associados a fases importantes no processamento do açúcar de cana [60].	59
Tabela 32 - Temperatura mínima de germinação, temperatura mínima de crescimento, temperatura máxima de crescimento, pH min de crescimento, D-value e Z-value e alguns grupos de microrganismos da refinação de açúcar. Valores indicativos.	63
Tabela 33 - Caracterização das cozeduras de recuperação (temperatura, frequência, duração, xaropes usados e utilização de águas doces pobres).	64
Tabela 34 - Resultados dos parâmetros microbiológicos analisados (xarope de afinação).	65
Tabela 35 - Resultados dos parâmetros microbiológicos analisados (águas doces pobres).	66
Tabela 36 - Resultados dos parâmetros microbiológicos analisados (águas doces do choquenet).	67
Tabela 37 - Resultados dos parâmetros microbiológicos analisados na amostra de águas doces pobres do ensaio experimental.	69
Tabela 38 - Processos aplicados a cada uma das amostras.....	70
Tabela 39 - Resultados dos parâmetros microbiológicos analisados nas diferentes amostras de melaço do ensaio experimental.	70
Tabela 40 - Variação de temperatura, volume e grau brix do melaço do depósito 15.....	72
Tabela 41 - Variação de temperatura, volume e grau brix do melaço do depósito 14.....	73
Tabela 42 - Resultados das análises químicas e microbiológicas realizadas ao melaço final.	74
Tabela 43 - Valores de concentração de acrilamida reportados em alguns grupos de alimentos.	77
Tabela 44 - Processos aplicados às amostras e resultados de concentração de PAHs e de turbidez d amostra após o tratamento.....	79
Tabela 45 - Evolução do açúcar invertido e açúcar total das amostras de melaço inoculadas do caso reportado na literatura.	84
Tabela 46 - Registos termográficos da evolução dos melaço durante um ciclo de armazenamento.	91

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

DNA	Ácido desoxirribonucleico
FAO	<i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i> (Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura)
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
HACCP	<i>Hazard Analysis and Critical Control Points</i> (Análise de Riscos e Controlo de Pontos Críticos)
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
ICP-MS	Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente
ICUMSA	Comissão Internacional para Métodos Uniformes de Análise de Açúcar
IFS	<i>International Featured Standards</i>
INSA	Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge
ISO	<i>International Organization for Standardization</i> (Organização Internacional de Normalização)
LQ	Limite de Quantificação
OMS	Organização Mundial de Saúde
PAH4	Benzo[a]pireno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno e criseno
PAHs	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
rpm	Rotações por minuto
UFC	Unidades Formadoras de Colónias

1. INTRODUÇÃO

O açúcar já foi outrora apelidado de “ouro branco”, em tempos foi um produto requintado, próprio de palácios reais e casas nobres. A procura por este bem, motivada pelo apreciado sabor que proporciona, levou a que muitos povos, incluindo o português, introduzissem a cultura da cana-de-açúcar em vários locais do globo. No início do século XV o infante D. Henrique introduziu a cana-de-açúcar na ilha da Madeira com plantas provenientes da Sicília. A produção foi um sucesso e um século mais tarde a cultura era também introduzida no Brasil. Hoje a cultura da cana-de-açúcar é a maior cultura agrícola do mundo e é precisamente o Brasil que lidera a produção mundial. O açúcar, antes dispendioso, é hoje é um produto acessível e comum [1].

O açúcar é utilizado em múltiplas aplicações na confecção e conservação de alimentos, pelo seu sabor doce, muito apreciado. O livro “Vida Prática”, publicado em 1882, descreve como o açúcar tinha múltiplas aplicações em muitos produtos, desde os doces, xaropes, bebidas, conservas, entre outras. Como remata o autor: “em suma pode dizer-se que as suas aplicações variam ao infinito” [2]. De resto, é algo que se mantém até hoje.

O açúcar faz parte do dia-a-dia de uma porção significativa da população mundial, sendo também por isso alvo de muita atenção. Se consumido em quantidades adequadas este produto pode fazer parte de uma alimentação saudável, no entanto em excesso pode ter consequências indesejadas para a saúde. As crescentes preocupações acerca desta questão e a constante procura por novos produtos, capazes de substituir ou complementar o efeito adoçante do açúcar, são temas que têm sido bastante discutidos e estudados nas últimas décadas. Paralelamente, a preocupação com o meio ambiente e a valorização de subprodutos são também questões na ordem do dia.

O melaço é um subproduto que pode responder a estas preocupações, podendo ser uma alternativa, mais nutritiva, ao próprio açúcar, sendo o seu consumo e valorização também uma forma de, paralelamente, estimular a economia circular e de gerar de produtos de maior valor acrescentado para a indústria.

1.1. Origem do Açúcar e do Melaço de Cana

Cerca de 70% do açúcar é produzido a partir da cana-de-açúcar a nível mundial, sendo também esta a origem do açúcar RAR. Com uma produção anual de cerca de 1,89 biliões de

toneladas, esta cultura é a maior cultura agrícola do mundo, à frente de culturas como o milho e o arroz [1].

A cana-de-açúcar é uma planta pertencente a um grupo de espécies de gramíneas perenes altas (*saccharum spp.*). Esta planta perene tem um ciclo de vida de 12 a 20 meses, cresce predominantemente em regiões subtropicais e acumula grandes quantidades de açúcar, permitindo obter um rendimento de cerca de 6 a 16 % de sacarose por quilograma de cana-de-açúcar [1], [3], [4]. A cana-de-açúcar atinge a sua maior concentração de açúcar durante a floração. Nesta altura o seu caule é cortado e esmagado, separando-se depois a parte líquida (o suco de cana) da parte sólida (o bagaço).



Figura 1 - Estrutura da cana-de-açúcar (à esquerda), colheita mecanizada da cana-de-açúcar (ao centro) e aspecto visual de um corte transversal do caule (à direita)

Nalgumas situações, usualmente quando o próprio produtor da cana refina o açúcar, é partir deste suco e através de uma série de processos químicos e físicos que se obtém o açúcar refinado. Já outros produtores optam por apenas filtrar e cristalizar o suco, obtendo-se nesse caso a rama-de-açúcar, que é constituída pela sacarose impura. Uma vez que a rama contém impurezas químicas e microbiológicas não é própria para consumo humano, e por isso, quando se pretende esse tipo de utilização, esta tem que passar por um processo denominado refinação.

Como qualquer processo de purificação, a refinação de açúcar não tem uma eficácia de 100%, embora o ideal seja que a maior percentagem de sacarose possível acabe como açúcar refinado, não é possível extrair a totalidade da sacarose presente na rama através do processo de refinação.

À medida que se vai extraindo e purificando o açúcar de uma determinada solução de sacarose, esta vai ficando cada vez mais pobre em sacarose, eventualmente chegando a um ponto em que refinar a sacarose presente não é mais economicamente viável. É neste contexto que se origina o melaço durante a refinação de açúcar, como um subproduto, formado por essa sacarose que não é transformada em açúcar refinado e pelos outros constituintes da rama eliminados ou que se vão

formando durante o processo de refinação [5], [6]. Devido a esta origem não se pode falar de melação sem primeiro falar de açúcar, não se pode compreender o processo que leva à formação do melação sem compreender o processo de refinação do açúcar.

1.2. A empresa: RAR Refinarias de Açúcar Reunidas S.A.

A RAR é a mais antiga empresa do grupo RAR, grupo que para além da RAR açúcar conta com outras empresas noutras classes de negócios como a Colep (setor das embalagens), a Vitacress (setor agrícola), a RAR Imobiliária (setor imobiliário) e a Acembex (importação de cereais e derivados). Em 2017 o grupo RAR obteve um volume de negócio de 758 milhões de euros, para os quais a RAR açúcar contribuiu com cerca de 77 milhões de euros [7].



Figura 2 - Imagem comercial da RAR Açúcar.

A constituição da RAR foi um marco fundamental para a indústria da refinação de açúcar em Portugal. Ainda no início do século XX esta indústria era muito fragmentada, formada sobretudo por pequenas refinarias, com más condições de trabalho e higiene e com muitas dificuldades de modernização. Recuando a 1913 é possível ler uma carta de Emídio de Oliveira, à época presidente da associação de refinadores de açúcar de Lisboa, onde expunha a forma como as indústrias de refinação pelo sistema mecânico eram repetidamente condenadas ao fracasso, dando o exemplo de 7 fábricas em que tal tinha acontecido [8].

No entanto, a ligação às colónias, através da qual iria ser facilitado o acesso às importações, permitiu que as fábricas mecanizadas passassem a conseguir finalmente sobreviver. Em 1924 era inaugurada a Refinaria Angola, com instalações modernas para a época, seguindo-se a Refinaria de Matosinhos e a Sociedade de Importação. No entanto, nos anos 50, ao lado de algumas unidades bem apetrechadas subsistiam ainda muitas indústrias manuais e indústrias mecanizadas ineficientes. Em 1958 a Associação Industrial Portuense definia a modernização da indústria e o aumento da

capacidade de produção como “imprescindível para obter uma melhoria na qualidade do açúcar obtido”. A concentração fabril era então a solução para atingir estes objetivos [8].

É neste contexto que nasce, em 1962, a RAR – Refinarias de Açúcar Reunidas, fruto da fusão de nove refinarias de açúcar. Esta fusão passou a possibilitar um aumento da capacidade produtiva, a melhoria das condições de fabrico e de trabalho, melhorias na capacidade logística e de armazenagem, uma melhor qualidade do produto, a padronização do fabrico e o aumento da especialização técnica. A RAR entrava em laboração em 1967 com uma capacidade produtiva de 25 000 t por ano produzindo logo nesse ano 22 000 t, o que à época representava 12% do consumo nacional [8].

Em 1966 a Ministério da Economia solicitou um estudo setor a uma missão técnica da OCDE. Após pareceres muito pessimistas face à realidade, avançou-se par uma reorganização do setor. Das 25 unidades de fabrico existentes ficariam apenas 4 em atividade, duas no Porto (a RAR e a Refinaria Angola) e duas em Lisboa, com novos moldes de produção e distribuição, em linha com a normalização dos tipos de açúcar a nível internacional [8]. Em 1972 RAR já vendia 25% do açúcar consumido em Portugal. No ano seguinte a RAR adquiria a Refinaria Angola, aumentando o seu volume de vendas, que passou na altura a representar cerca de 45% do mercado nacional [8].



Figura 3 - A RAR foi umas das primeiras empresas a se instalar na zona industrial do Porto.

Desde aí a RAR continua a seguir uma estratégia de adequação às necessidades de mercado e aposta na qualidade dos seus produtos. Neste âmbito, pode-se por exemplo referir que a RAR foi a primeira empresa ibérica do seu sector a obter a Certificação *International Food Standard (IFS)* em 2010. Obteve também a certificação pela norma ISO 9001 em 1998, ISO 14001 em 2006 e ISO 22000 em 2009, certificações que mantém até ao dia de hoje.

A RAR tem atualmente uma capacidade produtiva instalada de cerca de 240 000 t/ano, sendo um dos dois grandes operadores da refinação de açúcar em Portugal e uma empresa de referência do seu setor no mercado ibérico.

2. REFINAÇÃO DE AÇÚCAR

Alguns dicionários definem o ato de refinar como “separar de uma substância as matérias estranhas que lhe alteram a pureza”. A refinação de açúcar tem exatamente este objetivo, o de conseguir obter açúcar puro partindo de uma matéria-prima que contém açúcar e impurezas, a rama de açúcar, que apresenta uma pureza de 96 a 99%.

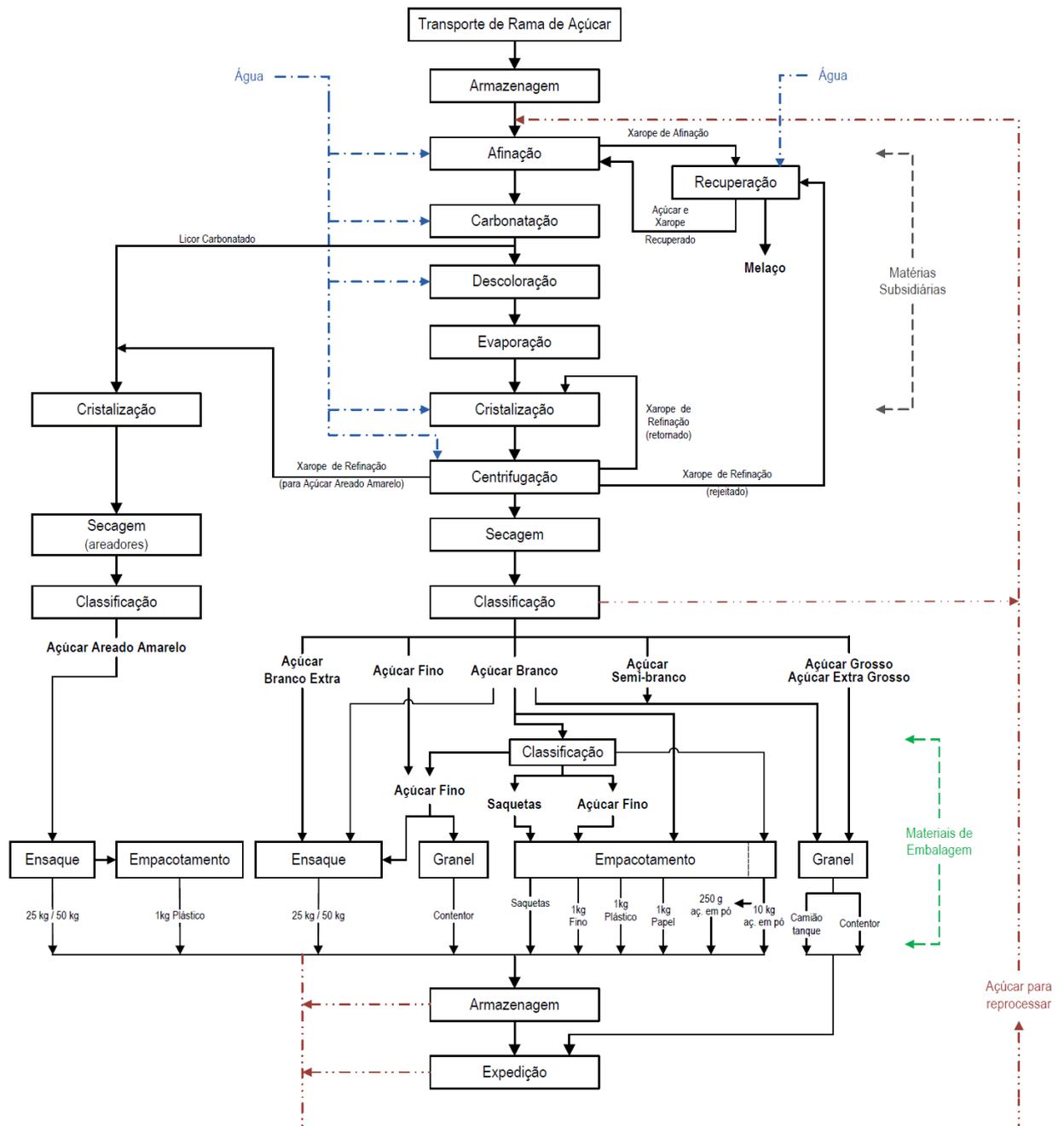


Figura 4 - Fluxograma geral de produção dos produtos RAR.

O açúcar RAR é obtido através da refinação da rama de cana-de-açúcar. Esta é proveniente de cana-de-açúcar cultivada por processos tradicionais, não geneticamente modificada, originária de vários países de África, América e Ásia como o Brasil, Cuba, Moçambique, Suazilândia, Fiji, entre outros. Na figura 4 encontra-se o fluxograma geral de produção da RAR, que será analisado mais em mais pormenor. A refinação é baseada sobretudo em métodos de separação físicos, sendo que no final da refinação o açúcar deve ter uma pureza de cerca de 99,99%.

2.1. Receção e Armazenagem da Rama

A rama é transportada a granel, em barcos, até ao porto de Leixões, de onde é transportada em camiões até à RAR, onde é armazenada em armazém próprio. No armazém a rama vai sendo transportada, conforme as necessidades, com o auxílio de uma pá mecânica, para um sistema de tapete de transporte que a leva desde a localização do armazém até à refinaria, onde irá ser processada.



Figura 5 - Rama de açúcar no armazém de rama da RAR (esquerda) e no tapete de transporte (direita).

2.2. Afinação

Neste primeiro processo a rama é misturada com o xarope de afinação, previamente aquecido e muito próximo do ponto de saturação (70 a 75 °Brix) de forma a amolecer a superfície superficial do cristal de rama, onde estão acumuladas a maior parte das impurezas. A mistura resultante tem o nome de magma de afinação e é de seguida centrifugada a alta velocidade em centrífugas contínuas (figura 7A), separando-se o açúcar afinado do xarope de afinação, com as impurezas que estavam contidas na película dos cristais. O açúcar afinado é posteriormente dissolvido com águas doces provenientes de vários pontos da refinaria, sendo-lhe também adicionado o licor de recuperação, obtendo-se assim o licor de afinação.

2.3. Carbonatação

Na etapa da carbonatação, primeiramente uma solução de hidróxido de cálcio (conhecida pelo nome comum de leite de cal) é adicionada ao licor de afinção. A mistura segue depois, por gravidade, para os saturadores (figura 7B) onde entra em contacto com uma corrente de gás, contendo CO₂, dando origem a uma reação de precipitação em que o hidróxido de cálcio precipita sob a forma de carbonato de cálcio, reação esta que ocorre a cerca de 80°C.

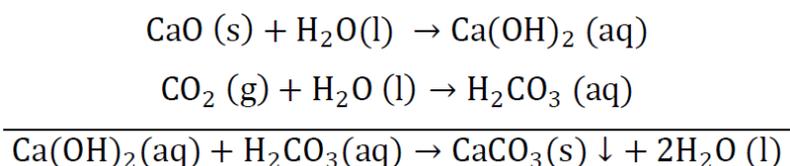


Figura 6 - Equações químicas das reações descritas, que dão origem ao carbonato de cálcio.

Esta precipitação, arrasta por adsorção as impurezas em suspensão contidas no licor, funcionando desta forma como um método de desinfecção. Ao produto obtido dá-se o nome de licor carbonatado. Os precipitados resultantes da carbonatação que nele se encontram são removidos através de uma primeira passagem por um filtro de prensa e depois por um filtro rotativo, usado como filtro de segurança.

Da lavagem dos filtros de carbonatação formam-se águas doces turvas que são filtradas num filtro prensa (identificado internamente como filtro Choquet) antes de serem enviadas para o depósito das águas doces limpas, a partir do qual podem ser usadas em diferentes etapas do processo de refinação. Desta filtração também resultam lamas de carbonatação (a parte sólida resultante do processo de carbonatação), que são rejeitadas.

2.4. Descoloração

Nesta etapa pretende-se remover a cor do licor filtrado para que os cristais de açúcar finais se apresentem sem cor. A descoloração é alcançada através de um processo de permuta iónica (com o anião cloreto, Cl), que retém os compostos corados contidos no licor.

O licor é passa por um conjunto de duas colunas de resina de permuta iónicas (figura 7C) previamente cheias com água de condensados. A passagem pelas resinas é feita em regime de ciclos de tratamento, sendo que no final de cada ciclo as resinas têm que ser lavadas e regeneradas, usando-se cloreto de sódio. No fim do tratamento obtém-se o licor final.

2.5. Evaporação

O licor resultante da descoloração embora já livre de impurezas apresenta uma concentração de açúcar relativamente baixa (cerca de 63 °Brix), o que faz com que esteja inapto para se iniciar o processo de cristalização. De forma a concentrar o açúcar, o licor pré-aquecido no permutador de calor passa por um processo de evaporação num evaporador de duplo efeito. O evaporador é composto por dois corpos cilíndricos, enquanto no primeiro o licor é aquecido com vapor, no segundo ocorre a evaporação sob vácuo. No final deste processo a concentração do licor é de aproximadamente 72 °Brix.

2.6. Cristalização

Neste processo ocorre a cristalização do açúcar dissolvido no licor concentrado e no xarope de refinação oriundo no passo seguinte da centrifugação, num processo designado por cozedura. Dá-se em tachos de vácuo (figura 7D), num processo que consiste numa primeira fase em que a concentração do licor é elevada até ao ponto de sobressaturação, no qual se inicia a adição de sementeira (solução de açúcar e álcool), que auxilia a formação de cristais. O vácuo é usado na cozedura de forma a permitir que a evaporação seja feita a temperaturas mais reduzidas (atinge-se 72 a 75 °C), uma vez a temperaturas superiores a solução de açúcar poderia facilmente sofrer degradação térmica. No final obtém-se uma massa cozida, que é armazenada nos mexedores de massa cozida até ser centrifugada nas centrífugas de refinação.

2.7. Centrifugação

A centrifugação permite a separação dos cristais de açúcar, formados até aquele momento, da solução saturada de açúcar, denominada de xarope de refinação, que depois volta depois ao passo anterior da cristalização. A centrifugação é efetuada em cinco centrífugas descontínuas, denominadas centrífugas de refinação (figura 7E) A massa cozida é introduzida no topo da centrífuga e pelo movimento de rotação vai espalhando-se pelo cesto. A velocidade de rotação aumenta até ao valor programado e quando o atinge os cristais já estão separados do xarope. Os cristais são limpos com água quente de forma a eliminar a película de xarope que os envolve. No fim os cristais de açúcar encontram-se húmidos e necessitam de ser secos. São por isso transportados através de um transportador gafanhoto, elevador e tapete de banda para o secador de açúcar.

2.8. Secagem

Para remover a água em excesso dos cristais de açúcar, obtidos após a cristalização, estes são secos com um fluxo de ar em contracorrente em dois secadores rotativos com capacidade para 10 e 20 t (figura 7F). Ar frio, filtrado antes de ser aspirado para o inteiro do secador, é usado para a secagem em contra corrente. Uma segunda etapa do arrefecimento do açúcar é efetuada num permutador de calor, que usa água para fazer a troca de calor. À saída do secador o açúcar já sai à temperatura ambiente e o ar é aspirado para um ciclone que permite a separação do pó de açúcar, dando origem às águas doces do despoejamento.

2.9. Classificação

A classificação do açúcar é efetuada através de um sistema de três peneiros vibratórios que separa o açúcar consoante a sua granulometria. Os grossos, que ficam retidos da rede superior, e o pó, o que passa a rede inferior e o que é aspirado ao longo do sistema de transporte através de ciclones húmidos, são reenviados para afinação para serem novamente processados. O açúcar do andar intermédio denomina-se de açúcar classificado e pode ser embalado assim ou ser reencaminhado juntamente com o açúcar do andar inferior para a produção de açúcar fino e açúcar grosso.

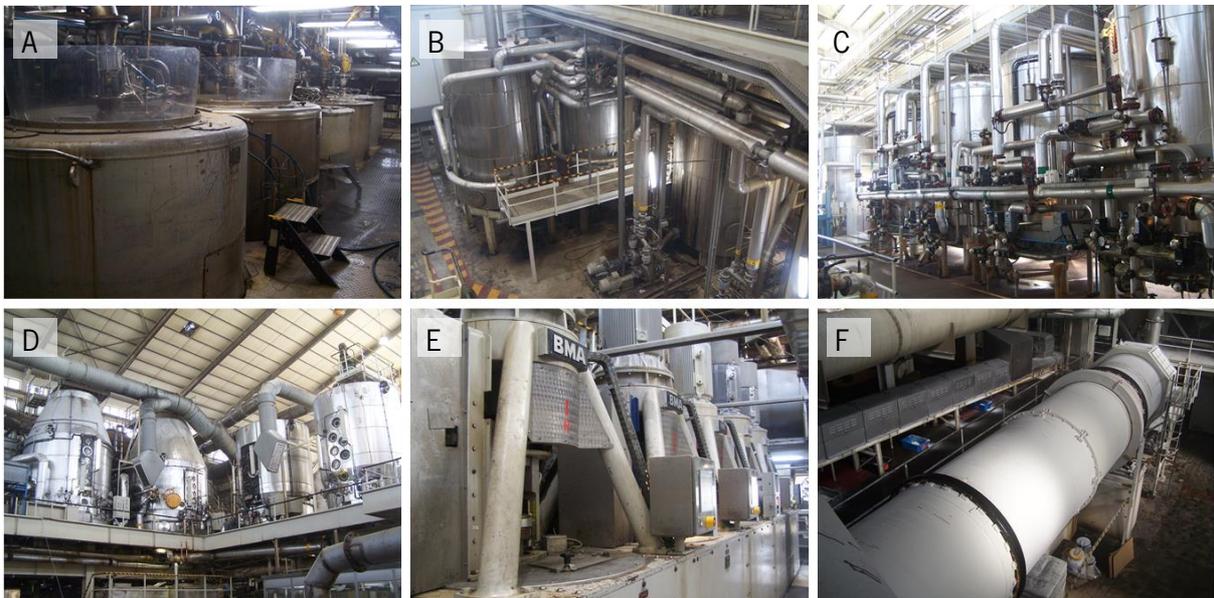


Figura 7 - A) Centrifugas de afinação B) Torres de saturação da carbonatação C) Colunas de descoloração por permuta iónica D) Tachos de vácuo E) Centrifugas de refinação F) Secadores rotativos

2.10. Produção de Açúcar Amarelo e Outros Produtos

Na produção de outros açúcares que não o açúcar branco há algumas alterações ao processo de fabrico. Quando se pretende produzir açúcar amarelo o licor filtrado é enviado diretamente para a etapa da cristalização, sem passar pela descoloração. A cristalização é feita através deste licor e do xarope de refinação, que também não sofreu descoloração. O resto do processo é semelhante ao açúcar branco, no entanto a humidade relativa do açúcar amarelo é superior à do açúcar branco.

Para a produção do açúcar em pó é utilizado o açúcar branco normal que é moído finamente, para se reduzir a sua granulometria. Durante o processo de moagem é também adicionada uma pequena percentagem de amido, que funciona como um antiaglomerante, evitando a formação de grumos. O amido tem a vantagem de permitir este efeito sem alterar significativamente o sabor e cor do açúcar.

2.11. Embalamento e Armazenagem do Açúcar

Após a sua produção, os vários tipos de açúcar produzidos são encaminhados para a seção de embalamento. Nesta secção a RAR dispõe de diversos equipamentos capazes de embalar e paletizar os seus produtos em diferentes formatos de embalagem nas diferentes linhas de embalagem, onde são produzidos os produtos referidos no fluxograma da figura 4. No fim, os produtos finais embalados são armazenados nas áreas destinadas a esse propósito (figura 8).



Figura 8 - Armazéns de produto final da RAR.

3. PRODUÇÃO DE MELAÇO

O melaço é um líquido escuro, muito viscoso, não cristalizável, com cerca de 50% de sacarose, obtido como um subproduto do processo de refinação de açúcar. Ao contrário do açúcar, que é constituído quase somente por sacarose, o melaço tem uma constituição química muito mais complexa.

3.1. Classificação do Melaço

O melaço é por vezes classificado conforme os diferentes processos que levaram à sua produção, havendo uma divisão principal em relação à origem do melaço, se se originou da produção de açúcar em bruto (rama de açúcar) ou da refinação de açúcar. Quando se trata de melaço produzido em refinarias que trabalham diretamente com o suco de cana-de-açúcar, produzindo rama de açúcar, o melaço pode ser dividido em melaço A, B ou C. O melaço A diz respeito a melaço resultante da primeira cristalização, tendo um teor de matéria seca de 80 a 85%, sendo necessário induzir alguma inversão de sacarose para prevenir a sua cristalização. O melaço B é produzido durante a segunda cristalização, tem um menor conteúdo em açúcar sendo que normalmente este tipo de melaço já não cristaliza espontaneamente. Já o melaço C é produzido na terceira e geralmente última cristalização, tendo um ainda menor conteúdo em sacarose (cerca de 32 a 42%). Este melaço é também conhecido em inglês pelos termos “*blackstrap molasses*” ou “*treacle*”, não cristaliza espontaneamente, e é aquele que é mais rico em termos nutricionais [9].

Quando o melaço é originado do processo de refinação de açúcar esta classificação já não se aplica pois todo o melaço produzido é conhecido como melaço final. Em termos de composição é semelhante ao melaço C, sendo que algumas fábricas que produzem os dois tipos de melaços procedem ao armazenamento nos mesmos depósitos [9]. Uma vez que o melaço produzido na RAR é um melaço final, é a este tipo de melaço que vai ser dada mais importância no desenvolvimento deste trabalho.

3.2. Setor da Recuperação

Como já foi perceptível ao longo da descrição dos processos anteriores há bastantes passos em que há “perdas” de açúcar durante a refinação, sobre a forma de xaropes de refinação, xaropes de afinção e águas doces. Tal como próprio nome indica, recuperar ao máximo este açúcar é a função da seção de recuperação, que se serve sobretudo de processos de cristalização e centrifugação e é

dividida em 4 etapas, de forma a maximizar a recuperação: pré-primeira recuperação, primeira recuperação, segunda recuperação e terceira recuperação. A longo destas etapas os xaropes resultantes têm purezas progressivamente inferiores (tabela 1).

Tabela 1 - Valores de operação indicativos dos xaropes da recuperação.

Amostra	Parâmetros	
	Pureza	Sólidos Solúveis (°Brix)
Xarope de Afinação das Centrifugas	87-90%	70-75
Xarope de 1 ^a Recuperação	78-82%	75-80
Xarope de 2 ^a Recuperação	60-70%	77-82
Melaço Final	60-65%	73-77

Na pré-primeira recuperação procede-se à cozedura dos xaropes de recuperação rejeitados, aos quais também são adicionadas águas doces. Esta mistura é colocada em tacho de vácuo para se iniciar a cristalização, auxiliada pela adição de sementeira, que consiste numa solução de açúcar em álcool. A massa resultante da cozedura é centrifugada numa centrífuga contínua, separando-se o açúcar, que é enviado para o dissolvedor de recuperação e o xarope, que é armazenado no depósito do xarope de afinação.

Na primeira recuperação procedesse à cozedura do xarope de afinação. A este xarope são adicionadas águas doces e açúcares da pré-primeira recuperação, o chamado magma de pé de cozedura, como o mesmo fim da sementeira. A cristalização é também feita em tacho de vácuo e posteriormente a mistura é separada por centrifugação, separando-se o açúcar, que é enviado para o dissolvedor de recuperação, do xarope de primeira recuperação que avança para a etapa seguinte.

Na segunda recuperação procede-se ao cozimento do xarope de primeira recuperação em tacho de vácuo, adicionando-se sementeira para facilitar a cristalização. Após a cristalização a mistura é também centrifugada obtendo-se o açúcar, que pode ser usado como pé de cozedura da primeira recuperação, e o melaço final (caso a concentração de açúcar atingida seja inferior ao nível que permitiria uma posterior extração economicamente viável) ou o xarope de segunda recuperação (caso ainda seja viável continuar a extrair a sacarose deste xarope).

O xarope de segunda segue depois para a terceira recuperação, procedendo-se à sua cozedura em tacho de vácuo. Após a cristalização a mistura é centrifugada, dando novamente origem a açúcar, usado como pé de cozedura na primeira recuperação, e xarope, que é chamado de melaço

final. No entanto, atualmente, raramente são efetuadas cozeduras de 3ª recuperação, sendo que quando se pretende extrair mais açúcar de um xarope de segunda recuperação este volta à segunda recuperação juntamente com o xarope de primeira recuperação. Isto significa que atualmente o melaço final é quase sempre proveniente de uma segunda recuperação.

Os vários tipos de cozedura de recuperação têm durações de operação distintas (tabela 2).

Tabela 2 - Duração e temperaturas médias por tipo de cozedura de recuperação.

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

A produção de melaço equivale a cerca de 3% das entradas de rama. Embora este possa parecer um valor pequeno, tendo em conta a dimensão da capacidade produtiva da refinaria, esta percentagem equivale a uma produção anual de melaço de milhares de toneladas.

O fluxograma geral do sector da recuperação encontra-se na figura 9.

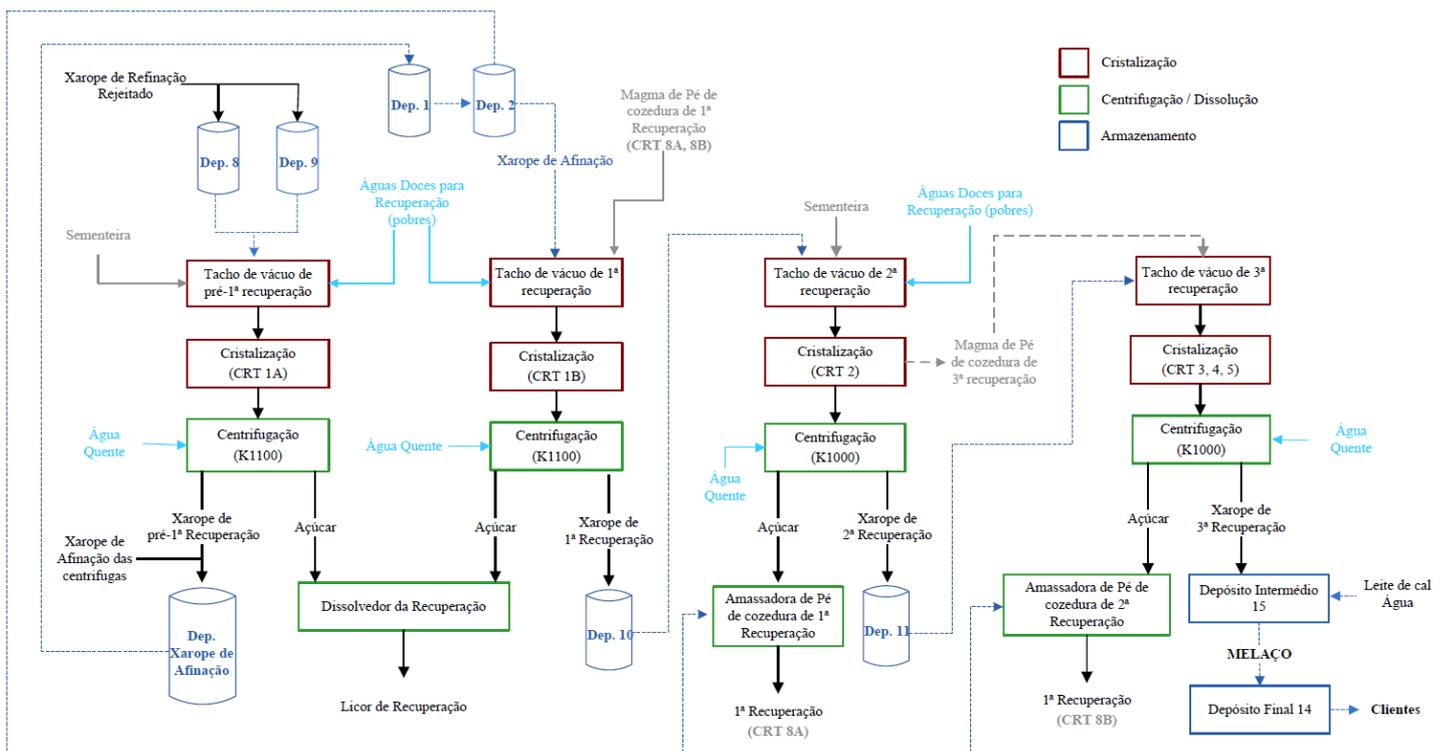


Figura 9 - Fluxograma geral da Recuperação.

3.3. Armazenamento e Expedição do Melaço

Após a sua produção o melaço é armazenado em dois depósitos de 140 m³ (figura 9), cada um, localizados no exterior da refinaria. Um dos depósitos recebe o melaço proveniente da fábrica (depósito 15) enquanto o outro (depósito 14) é utilizado para efetuar o ajuste do melaço aos parâmetros de grau brix e pH pretendidos, através da utilização de água e leite de cal.

Quando é necessário recircular o melaço dentro de um mesmo depósito de forma a homogeneizar a mistura, ou quando é necessário efetuar a transferência de melaço do depósito 15 para o depósito 14, é utilizada uma bomba para o efeito.

Sempre que há um pedido de compra de melaço é verificado se o melaço do depósito 14 se encontra conforme os requisitos definidos. Quando essa condição se verifica é dada autorização para proceder à expedição, que é feita em camiões cisterna ou contentores, através dos quais o melaço é transportado para clientes nacionais ou estrangeiros.



Figura 10 - Carregamento de melaço em camião cisterna.

4. CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES DO MELAÇO

A palavra melaço vem do latim "*mellaceus*", que significa "como mel" [10]. Esta origem etimológica ajuda a perceber alguma da natureza organolética deste produto, que tem em comum com o mel a sua doçura, a sua alta viscosidade e intensidade aromática. Estudar a composição química e propriedades físicas deste produto ajuda a entender este produto e estas características, assim como a entender as várias aplicações em que é utilizado ou poderá vir a ser.



Figura 11 - Aspeto visual do melaço. Nas imagens é possível observar a espuma presente no melaço, a sua cor escura, assim como perceber a sua elevada viscosidade.

4.1. Composição e Propriedades do Melaço

A composição do melaço é afetada por uma série de fatores, desde os relacionados com a própria matéria-prima, como a variedade e o estado de maturação da cana-de-açúcar e as condições solares e climáticas, até aos fatores relacionados com as condições de processamento como a eficiência do processamento [11]. Por estas razões não é possível estabelecer uma composição única para todos os melaços, no entanto é possível estabelecer gamas de composição comumente encontradas nestes produtos. A nível organolético o melaço apresenta um sabor doce e amargo e aroma a caramelo. É bastante viscoso e apresenta uma forte cor escura, o que leva a que por vezes seja usado como um agente corante natural [12]. A composição típica encontrada em melaços de cana encontra-se na tabela 1.

Tabela 3 - Composição química do melaço [13].

Constituintes Principais	Componentes	Gama normal
Água		17 a 25%
Açúcares	Sacarose	30 a 40%
	Glucose	4 a 9%
	Frutose	5 a 12%
	Outros compostos redutores	1 a 4%
Outros Hidratos de Carbono	Gomas, Amido, Pentosanas e pequenas quantidades de Hexitóis	2 a 5%
Cinzas	Óxido de potássio (30 a 50%)	7 a 15%
	Óxido de cálcio (7 a 15%)	
	Óxido de magnésio (2 a 14%)	
	Óxido de sódio (0,3 a 9%)	
	Óxidos de metais (0,4 a 2,7%)	
	Óxido sulfúrico (7 A 27%)	
	Cloreto (12 a 20%)	
	Pentóxido de fósforo (0,5 a 2,5%)	
Compostos nitrogenados	Silicatos e insolúveis (1 a 7%)	
	Proteína bruta (como N x 6,25)	2,5 a 4,5%
	Proteína real	0,5 a 1,5%
Não nitrogenados	Aminoácidos, principalmente ácido aspártico e glutâmico.	0,3 a 0,5%
	Ácido aconítico, cítrico, málico, oxálico, glicólico	1,5 a 6%
	Ácidos mesacónico, succínico, fumárico e tartárico	0,5 a 1,5%

Ceras, esteróis e fosfatidos		0,1 a 1%
Vitaminas	Tiamina B1	2 a 10 ppm
	Riboflavina B2	1 a 6 ppm
	Piridoxina B6	1 a 10 ppm
	Nicotinamida	1 a 25 ppm
	Ácido pantoténico	2 a 25 ppm
	Ácido fólico	10 a 50 ppm
	Biotina	0,1 a 2 ppm

O melaço não deixa de ter ainda uma quantidade considerável de açúcar, sendo em termos mássicos a percentagem de açúcar total no melaço é de cerca de 50 a 60%, tendo entre estes uma quantidade relevante de açúcares redutores, que vão aumentando à medida que ocorrem reações de inversão de açúcares não-redutores durante o processamento na refinaria de açúcar e concentrados nos xaropes da recuperação de cada vez que os cristais de sacarose são centrifugados. Para além da sacarose e de açúcares redutores o melaço apresenta na sua composição outros tipos de hidratos de carbono, como gomas solúveis, amido ou pentosanas. Estes compostos têm relevância para as propriedades finais do melaço, sobretudo no que diz respeito à viscosidade, aumentando-a.

A matéria-orgânica não açúcar interfere com o sabor, odor e aspeto visual do melaço. Os compostos nitrogenados representam cerca de 3% do melaço, sendo representados sobretudo por pequenas quantidades de aminoácidos, amidas e outros compostos nitrogenados simples, enquanto que a percentagem de proteína real é relativamente baixa.

Os aminoácidos são relevantes para a cor escura do melaço, pois a temperatura elevadas estes reagem com a glicose e a frutose, numa reação conhecida como reação de Maillard, que resulta em produtos como as melanoidinas, que dão uma cor escura ao melaço [13].

Para além da sua cor escura outro aspeto distintivo deste produto, com uma densidade relativa de cerca de 1,3 a 1,5 a cerca de 22 °C, é a sua elevada viscosidade. Um melaço com 75% de peso seco tem tipicamente uma viscosidade de 3 a 4 Pa.s. [10], [14], [15].

A viscosidade do melaço aumenta rapidamente com o aumento do brix e com a diminuição da temperatura. Na figura 11 é facilmente perceptível a importância da temperatura para a viscosidade do melaço [14]. Após o arrefecimento a viscosidade foi superior à inicial devido à perda de água, a percentagem de matéria seca inicial era 80,8% e no final 84,6% demonstrando a relevância deste factor para a viscosidade do melaço.

Outro aspeto importante acerca da viscosidade do melaço que é importante referir é que a partir de determinado valor de grau brix a viscosidade do melaço aumenta de forma marcada e acentuada. Esta “viscosidade crítica” dá-se acima dos 79 °Brix, geralmente entre os 81 e os 85 °Brix [10].

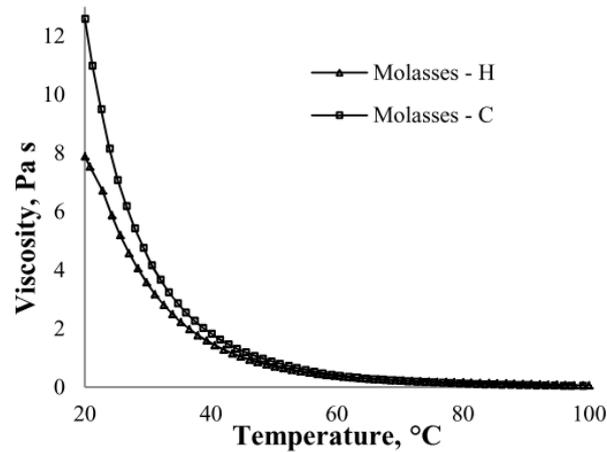


Figura 12 - Evolução da viscosidade do melaço (em Pa.s) durante o aquecimento (H) e arrefecimento (C) do melaço de 20 a 100 °C [16].

Outra característica do melaço é o facto de, após a sua produção, apresentar uma camada de espuma à superfície (figura 10), algo que tem impacto no aspeto visual do produto. Esta é potenciada pela formação de dióxido de carbono, formado por exemplo através de reações de degradação de strecker, e pela agitação do melaço [15].

O melaço é uma reconhecida boa fonte de ferro, sendo que a sua ingestão moderada pode ser uma forma de aumentar a ingestão de ferro na alimentação, o que pode ser especialmente útil nos casos de indivíduos com deficiência em ferro [17], [18]. Como uma excelente fonte de cálcio, pode ser também uma boa fonte para a ingestão deste mineral, cujo consumo frequente é recomendado como parte de uma alimentação saudável. O melaço é ainda muito rico em outros minerais como o manganês, o magnésio, o fósforo, o potássio, o zinco e o sódio [17].

Um estudo demonstrou ainda que o melaço apresenta uma atividade antioxidante muito superior ao açúcar refinado e a outras alternativas a este, como o açúcar não refinado, o mel, o xarope de ácer, o açúcar amarelo, o xarope de milho e o xarope de agave. Este aspeto é importante porque a capacidade antioxidante da dieta tem vindo a ser associada a uma diminuição da incidência de algumas patologias como o cancro gástrico [19]

Quanto à segurança e qualidade microbiológica do melaço, esta vem sendo avaliada regularmente na RAR através de análises microbiológicas aos microrganismos totais a 30°C, bolores, leveduras e bactérias coliformes. No decorrer da refinação de açúcar a maior parte da carga microbiana é destruída, no entanto algumas bactérias e leveduras resistem ao processamento,

chegando até ao melado. Algumas destas espécies de bactéria, fungos e leveduras têm importância para a conservação do melado, mas também em algumas das suas utilizações, como na fermentação para a produção de rum [20].

4.2. Aplicações do Melado

O melado é um produto que pode ter diversas aplicações alimentares e não alimentares. Dentro das aplicações alimentares pode-se ainda distinguir a sua utilização para alimentação animal e alimentação humana.

Uma das principais aplicações do melado é na alimentação animal, através da incorporação em rações. Boa parte da procura por melado ainda continua a ser para esta aplicação. No entanto, fruto da procura do mercado por alimentos alternativos o melado tem vindo cada vez mais a ser usado para a alimentação humana, onde é utilizado como um adoçante natural, sobretudo de doces e bebidas. Isto leva a novos desafios para a indústria, mas é também uma oportunidade de criação de maior valor acrescentado.

Outra das mais comuns e famosas aplicações do melado é a sua utilização para a produção de rum industrial, bebida alcoólica obtida através da fermentação de melado. O rum pode também ser obtido através do sumo da cana-de-açúcar (rum agrícola), mas este tipo de produção representa apenas 10% da produção total de rum [20].



Figura 13 - A utilização na formulação de doces e na produção de rum são duas das atuais aplicações alimentares do melado.

Para além das aplicações alimentares o melado tem também outro tipo de utilizações. Uma das mais relevantes é sem dúvida a sua utilização como substrato de processos fermentativos, sendo o bioetanol o produto obtido em maiores quantidades. Com uma composição química especialmente indicada para este tipo de aplicações, tendo ao mesmo tempo grandes quantidades de açúcares fermentáveis e de nutrientes essenciais para os processos fermentativos, pode também ser usado na

produção de uma grande variedade de compostos como a acetoina, biohidrogénio, biosurfactantes, eritritol, frutooligossacarídeos, ácido glucónico, ácido hialorónico, entre muitos outros [21]–[28]. O melão assume ainda um papel relevante como substrato na indústria da produção de fermento de padeiro. Na verdade as possibilidades da sua utilização neste tipo de processos biotecnológicos são quase ilimitadas, sendo que a sua aplicação a nível industrial depende dos níveis de rentabilidade obtidos em cada caso.

Para além destas utilizações o melão pode ainda ser utilizado noutras aplicações, mais baseadas nas suas propriedades físicas, de que é exemplo a sua utilização na indústria da produção de papel. Nesta indústria o melão é usado para melhorar as propriedades físicas do papel reciclado.

5. VALORIZAÇÃO DE SUBPRODUTOS

O aumento populacional e o desenvolvimento tecnológico tem levado a uma maior pressão sobre os recursos naturais, levantando questões de origem ambiental e de sustentabilidade às quais antes era dada pouca atenção, mas às quais vem sendo dada cada vez mais importância na sociedade. Consumidores, empresas e governantes um pouco por todo o mundo vêm cada vez mais preocupar-se com o impacto ambiental das ações antropológicas, e têm vindo a promover ações de sensibilização e incentivos à criação de novos hábitos de consumo e produção mais amigos do ambiente.

O interesse por conceitos como o de economia circular tem tido um forte crescimento, com múltiplas empresas a aplicarem no seu dia-a-dia, por preocupações ambientais e pela exigência dos seus clientes. Este conceito advoga a manutenção do valor acrescentado dos produtos pelo maior tempo possível, diminuindo ao mínimo os desperdícios originados ao longo do seu tempo de vida. Neste contexto, um dos aspetos importantes é a gestão e reaproveitamento de subprodutos.

Um subproduto é algo que se origina a partir de um processo produtivo que não o tenha a sua produção como o principal objetivo, sendo assim um produto secundário. Para além disto deve ainda obedecer a outras condições. A nível comunitário este conceito foi regulamentado com a publicação da Diretiva Quadro Resíduos (DQR) que define, no seu artigo 5.º, as quatro condições segundo as quais uma substância ou objeto, pode ser considerado um subproduto, sendo que a nível nacional esta diretiva foi transportada para a ordem jurídica interna através da regulação deste conceito no artigo 44.º-A do Regime Geral de Gestão de Resíduos (Diploma RGGR), onde se encontram descritas no seu n.º 1 as quatro condições a verificar cumulativamente: 1) “Existir a certeza de posterior utilização da substância

ou objeto”; 2) “A substância ou objeto deve poder ser utilizada diretamente, sem qualquer outro processamento que não seja o da prática industrial normal”; 3) “A produção da substância ou objeto ser parte integrante de um processo produtivo”; e 4) “A substância ou objeto cumprir os requisitos relevantes como produto em matéria ambiental e de proteção da saúde e não acarretar impactes globalmente adversos do ponto de vista ambiental ou da saúde humana, face à posterior utilização específica”. Isto significa, que caso um produto secundário não possa ou não seja utilizado ele não pode ser considerado um subproduto, mas apenas um resíduo de produção. Numa estratégia de economia circular importa reduzir os resíduos ao máximo, sendo que por esse motivo é importante encontrar formas de os tornar úteis transformando-os em subprodutos do processo que passem a ter uma utilidade posterior, sendo que para fomentar este tipo de dinâmicas é extremamente relevante o estudo de novas utilizações para os subprodutos existentes de forma a aumentar o seu valor e dessa forma o seu uso seja promovido [29].

O melaço é um importante subproduto das refinarias de açúcar, sendo produzido em quantidades significativas. Em 1977 uma publicação referia que nos países onde o melaço não era usado na alimentação animal, algumas fábricas, incapazes de vender o seu melaço, tratavam-no como um resíduo, descarregando-o nos rios mais próximos, o que logicamente gera problemas ambientais [30]. Isso demonstra a importância da valorização dos subprodutos também para o meio ambiente, a criação de novas aplicações para os subprodutos e o aumento do seu valor comercial pode ser decisivo para evitar que estes se transformem um problema ambiental e permitindo que ao invés disso sejam uma mais-valia para as empresas onde são gerados e para as que façam uso deles.

Na RAR o destino final mais comum ao longo dos anos tem sido a alimentação animal, no entanto este tipo de aplicação tem um baixo valor acrescentado. Por este motivo é importante para a RAR o estudo de novas aplicações para este produto, capazes de gerar um maior valor acrescentado.

6. SEGURANÇA E QUALIDADE ALIMENTAR

A qualidade e segurança alimentar são muitas vezes percecionados como conceitos muito semelhantes ou adjacentes, no entanto são conceitos distintos. Enquanto a segurança alimentar diz respeito à garantia de que um alimento é seguro para consumo, a qualidade vai para além disso e tem também em conta a satisfação do cliente, tem a segurança como pressuposto mas não como fim. Podemos então ter produtos alimentares seguros sem qualidade, mas não é possível obter produtos

com qualidade que não sejam seguros. O facto de a segurança ser um pressuposto para a qualidade talvez explique esta percepção geral sobre estes dois conceitos inicialmente mencionada, e mesmo a razão de, a nível empresarial, as atividades que dizem respeito à segurança alimentar estarem normalmente abrangidas por pessoas, departamentos ou recursos que estão incumbidos pelo controlo ou gestão da qualidade.

De forma a ir de encontro às crescentes preocupações com a segurança alimentar, nos últimos anos tem sido publicado um conjunto de legislação europeia relativa à segurança alimentar, destacando-se o Regulamento 178/2002, que determina os princípios e normas gerais da legislação alimentar, e os Regulamentos (CE) n.º 852/2004 e 853/2004, relativos à higiene dos géneros alimentícios e higiene dos géneros alimentícios de origem animal, prospectivamente [31].

Atualmente, 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* e a sua metodologia é de aplicação obrigatória em qualquer empresa do setor alimentar, desde 1 de Janeiro de 2006 através do Regulamento (CE) n.º 852/2004. A aplicação deste abrange todas as fases da produção, manipulação, transformação e distribuição de géneros alimentícios, com exceção da produção primária [32]. O primeiro princípio deste sistema diz respeito à identificação dos perigos e de medidas preventivas. Devem ser listados todos os perigos que possam razoavelmente prever-se em cada fase, de acordo com o âmbito do estudo, desde a produção primária, processamento, fabrico e distribuição, até ao ponto de consumo. Deve-se então depois estudar as causas, avaliar o risco e estudar as medidas de controlo a aplicar. Os perigos podem ser biológicos, químicos ou físicos [32].

Tal como aconteceu com a segurança alimentar, também ocorreram mudanças na forma de abordar a qualidade nas empresas, à qual é dada cada vez mais relevância, reconhecendo-se cada vez mais a sua importância para o sucesso das empresas. Alguns dos requisitos avaliados pela qualidade são a semelhança em relação ao padrão estabelecido, a quantidade total, a correta quantidade e natureza dos ingredientes, a aparência (forma, cor, tamanho), o sabor, o aroma, a textura, a viscosidade, a estabilidade, o correto embalamento e etiquetagem, ou a ausência de adulteração. Alguns deles, estando relacionados com a segurança alimentar, não deixam de ser usados na averiguação da qualidade [31].

O controlo de qualidade consiste em atividades de inspeção, teste e monitorização de matérias-primas, processos e produto final, e têm por fim garantir que estes correspondem aos

padrões de segurança e qualidade que foram estabelecidos. Quando um nível inaceitável de perigo ou defeito é detetado, o produto ou processo é trabalhado de forma a passar a preencher os requisitos definidos. As atividades de controlo de qualidade estão integradas nos sistemas de gestão de qualidade das empresas [31].

A implementação de um Sistema de Gestão e a sua posterior certificação é uma mais-valia para as organizações que permite que estas correspondam à exigência dos seus clientes ou autoridades, garantam a segurança alimentar e protejam a saúde pública, isto para além das vantagens para a eficiência do funcionamento interno da empresa [33].

A RAR é atualmente certificada pelas normas ISO 9001, ISO 14001, ISO 22000 e IFS. Estes referenciais normativos são alguns dos mais importantes e utilizados na indústria alimentar: a ISO 9001 no que diz respeito à gestão da qualidade, a ISO 22000 e a IFS à segurança e qualidade alimentar e a ISO 14001 quanto à gestão ambiental.

A ISO 9001 é um referencial internacional de gestão da qualidade, aplicável a todas as organizações, independentemente da dimensão ou sector de atividade, não propondo uma abordagem específica para a segurança alimentar. Consequentemente, a certificação pela ISO 9001 não demonstra de forma clara a adoção de um sistema HACCP de acordo com requisitos específicos [31].

Por outro lado, a ISO 22000 integra os princípios do HACCP e as etapas de aplicação desenvolvidas pela Comissão do *Codex Alimentarius* e, por via de requisitos auditáveis, associa o HACCP com os programas de pré-requisitos (PPR). É baseada em elementos da ISO 9001 sendo por isso altamente compatível com essa norma [34].

A IFS Food é uma norma internacional que para além dos critérios ligados à segurança alimentar dá muita importância aos critérios ligados à qualidade alimentar. Este referencial está direcionado para a indústria agroalimentar e uma vez que inclui vários requisitos sobre o cumprimento de especificações do cliente é especialmente indicada para fornecedores de marcas próprias. A certificação segundo este referencial é requerida por quase todos os retalhistas alemães e franceses, e também cada vez mais no mercado espanhol e em outros países europeus. As empresas que possuam um sistema de gestão da qualidade e um plano HACCP implementado têm maior facilidade em implementar a IFS pois estes têm muitos requisitos idênticos [34], [35].

7. COMPATIBILIDADE ALIMENTAR DO MELAÇO RAR

No sentido de avaliar de que forma o melaço final produzido pela RAR se comporta face às exigências de qualidade e segurança alimentar vigentes, abrindo a possibilidade da venda direta do melaço produzido para consumo humano, a RAR iniciou em 2016 um projeto cujo objetivo passa por efetuar essa avaliação e apresentar soluções para a resolução dos obstáculos detetados na sequência dessa mesma avaliação.

No melaço da RAR os perigos que têm sido estudados, após terem sido detetados valores acima do que é pretendido, são a carga microbiológica e a concentração de chumbo e de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs). Os PAHs são uma classe de compostos que contêm mais de dois anéis aromáticos condensados. Originam-se sobretudo a partir da combustão incompleta de material orgânico, de combustíveis como o carvão e o petróleo, e são de origem generalizada. A sua existência em produtos alimentares é problemática porque alguns deles são comprovadamente cancerígenas para o ser humano [36], [37]. O chumbo é um dos mais conhecidos e estudados metais pesados. Tem origem em várias atividades industriais e é um dos metais pesados mais tóxicos, representando um perigo para a saúde humana mesmo em baixas concentrações [38]. Por sua vez uma elevada carga microbiana é associada não só a um maior risco de deterioração dos produtos alimentares, como de maior risco de toxinfecção alimentar.

Uma vez que este trabalho agora efetuado vem na sequência do trabalho realizado desde o início deste projeto, para uma melhor contextualização do mesmo torna-se necessário resumir brevemente a informação e conclusões obtidas nos trabalhos anteriores, o que é feito de seguida.

7.1. Trabalhos realizados anteriormente

Foram dois, os trabalhos realizados anteriormente na RAR, a dar primeiros passos no que diz respeito à avaliação das propriedades microbiológicas e químicas do melaço. O primeiro trabalho foi realizado no âmbito do estágio de mestrado em Tecnologia e Ciência Alimentar de Andreia Sofia Gonçalves Vaz (Universidade do Minho e Universidade do Porto) [39], enquanto o segundo foi realizado no âmbito do estágio de mestrado em Biotecnologia (Universidade do Minho) de Ana Margarida de Matos Gonçalves [40].

Para ser possível entender qual foi o ponto de partida deste trabalho, e dessa forma entender as opções que foram tomadas, é necessário discriminar as conclusões, soluções e dificuldades que surgiram ao longo destes dois últimos trabalhos.

O trabalho inicial, de Andreia Vaz, propunha-se a verificar se o melão produzido na RAR poderia ser utilizado, na sua forma final e sem qualquer tratamento posterior, para consumo humano.

Após serem definidos os mais variados parâmetros químicos e microbiológicos a analisar, foram realizadas uma série de análises, tendo-se observado que quase todos os parâmetros se encontravam dentro dos valores estipulados. No entanto, alguns parâmetros apresentavam valores inconsistentes e frequentemente fora dos valores guia limite estipulados. Os parâmetros identificados como problemáticos foram a concentração do metal pesado chumbo e dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), a nível químico, e a nível microbiológico a contagem de microrganismos totais a 30 °C, leveduras e bolores. Tornou-se necessário por isso analisar todo o processo de forma a avaliar quais podiam ser os focos de contaminação e origem destes problemas.

Selecionadas amostras chave ao longo do processo verificou-se que os principais focos de contaminação microbiológica eram as águas doces pobres, adicionadas ao longo das três fases/ etapas da recuperação, assim como o concentrado de nanofiltração, que era adicionado no final do processo de recuperação. As soluções apresentadas para o problema foram deixar de usar o concentrado de nanofiltração, o que foi implementado, e as águas doces pobres, sendo que neste caso não foi possível a implementação devido à impossibilidade introduzir essa alteração no processo produtivo. Por esse motivo para esta última questão a solução adotada passou antes pela aquisição de equipamentos de filtragem que permitam o tratamento destas águas. A eficácia do equipamento na resolução do problema ao nível das águas e a sua suficiência para garantir globalmente que os valores dos parâmetros microbiológicos passem a estar dentro do estipulado ficou pendente de uma futura instalação destes equipamentos.

A nível químico este trabalho identificou como potenciais fontes de contaminação de chumbo e PAHs o xarope de afinação, a cal hidratada e a rama de cana-de-açúcar. Identificou-se como possíveis razões para o problema o uso de veículos com motores de combustão interna durante o armazenamento e transporte da rama. No entanto os resultados no que diz respeito à qualidade microbiológica foram menos conclusivos, sendo que este trabalho deixou em aberto a possibilidade da existência de outros focos de contaminação e recomendou a realização de novos ensaios para permitir confirmar ou rejeitar as suspeitas e para se chegar a mais conclusões, de forma a serem definidas medidas de uma forma mais eficaz.

No trabalho seguinte, de Ana Gonçalves, voltaram a ser realizadas mais análises às amostras que foram avaliadas durante o primeiro trabalho, tendo sido alguns dos principais pontos de contaminação química e microbiológica apontados pelo primeiro trabalho sido reforçados como sendo efetivas origens da contaminação. Os resultados das análises realizadas nestes primeiros trabalhos encontram-se nas tabelas 3, 4 e 5.

Mesmo após os avanços que se fizeram, a descoberta da origem e o estabelecimento de soluções para alguns dos problemas identificados até ainda por fazer ou por consolidar. Por esse motivo, como já foi referido, um dos objetivos deste trabalho é precisamente finalizar este processo de identificação das causas da contaminação e procurar novas formas de resolução dos problemas identificados, garantindo à empresa a produção de um melaço com maior qualidade e dentro dos mais rigorosos padrões e normas de higiene e segurança alimentar, com as consequentes vantagens a nível do seu valor económico e abrindo portas para a sua comercialização para outros mercados.

Tabela 4 - Resultados obtidos pelos trabalhos anteriores para os parâmetros microbiológicos.

Amostra	Microrganismos totais a 30°C (UFC/g)				Bolors (UFC/g)				
	1º Ensaio	2º Ensaio	3º Ensaio	4º Ensaio	1º Ensaio	2º Ensaio	3º Ensaio	4º Ensaio	
Xarope de Refinação Rejeitado Dep. 9	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	-	-	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	-	-	
Xarope de afinação	1,5x10 ³	3,8x10 ²	3,4x10 ⁴	-	0	0	0	-	
Xarope de 1ª recuperação	Após coz.	1,6x10 ⁴	4,7x10 ⁴	-	-	0	0	-	
	Após armazen.	7,1x10 ³	1,7x10 ⁴	9,2x10 ³	6,5x10 ⁴	0	0	0	<7,0x10 ¹
Xarope de 2ª recuperação	Após coz.	1,5x10 ⁴	6,3x10 ⁴	-	-	0	0	-	
	Após armazen.	1,8x10 ³	5,1x10 ²	1,5x10 ⁴	5,3x10 ⁴	0	0	8	<4,0x10 ¹
Xarope de 3ª recuperação	Após armazen.	3,8x10 ³	>3,0x10 ⁷	2,4x10 ⁴	-	0	0	0	-
Águas doces pobres	>3,0x10 ⁷	>3,0x10 ⁷	>3,0x10 ⁷	-	4	5,8x10 ²	0	-	
Águas Doces limpas	1,0x10 ²	2,2x10 ²	-	-	<1	<1	-	-	
Concentrado de Nanofiltração	2,9x10 ¹	4,8x10 ⁵	-	-	<1	<1	-	-	
Melaço (Depósito Final 14)	5,4x10 ³	2,8x10 ⁵	1,8x10 ⁴	4,5x10 ⁴	3	0	8	0	

Tabela 4 - Resultados obtidos pelos trabalhos anteriores para os parâmetros microbiológicos. (continuação)

Amostra	Leveduras (UFC/g)				Bactérias coliformes (UFC/g)			
	1º Ensaio	2º Ensaio	3º Ensaio	4º Ensaio	1º Ensaio	2º Ensaio	3º Ensaio	4º Ensaio
Xarope de Refinação Rejeitado Dep. 9	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	-	-	<1,0x10 ¹	<1,0x10 ¹	-	-
Xarope de afinação	3,0x10 ²	0	0	-	0	0	0	-
Xarope de 1ª recuperação	Após coz.	0	0	-	-	0	0	-
	Após armaz.	0	3	5	<1,6x10 ²	0	0	0
Xarope de 2ª recuperação	Após coz.	3	0	-	-	0	0	-
	Após armaz.	3	0	3	<4,0x10 ¹	0	0	0
Xarope de 3ª recuperação	Após armaz.	7	1,1x10 ⁵	2,3x10 ²	-	0	2,0x10 ⁴	0
Águas doces pobres	>1,5x10 ⁴	>1,5x10 ⁵	>1,5x10 ⁴	-	>1,5x10 ⁵	>1,5x10 ⁵	1,3x10 ⁴	-
Águas Doces limpas	<1	<1	-	-	<1	<1	-	-
Concentrado de Nanofiltração	<1	<1	-	-	<4	<4	-	-
Melaço (Depósito Final 14)	1,3x10 ³	1,8x10 ²	1,5x10 ³	2,4x10 ³	0	0	0	0

Tabela 5 - Resultados obtidos pelos trabalhos anteriores para o parâmetro hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.

Amostras	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (µg/kg)														
	Benzo(a)antraceno			Benzo(a)pireno			Benzo(b)Fluoranteno			Criseno			Σ(PAHs)1		
	1º Ensaio	2º Ensaio	3º Ensaio	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 refinação rejeitado	<LQ (0,10)	<LQ (0,10)	-	0,12	0,14	-	<LQ (0,10)	<LQ (0,10)	-	<LQ (0,10)	<LQ (0,10)	-	0,12	0,14	-
Xarope de afinação	0,88	0,31	0,17	0,56	0,38	0,28	0,53	0,27	0,21	0,68	0,36	0,19	2,65	1,32	0,85
Cal	<LQ (0,50)	-	-	<LQ (0,50)	-	-	<LQ (0,50)	-	-	<LQ (0,50)	-	-	<LQ (0,50)	-	-
Cal + licor + CO ₂	<LQ (0,10)	-	-	<LQ (0,10)	-	-	<LQ (0,10)	-	-	<LQ (0,10)	-	-	<LQ (0,10)	-	-
Melaço	1,5	1,1	-	1,1	1,4	-	1,0	0,90	-	1,4	1,3	-	5,0	4,70	-

Tabela 6 - Resultados obtidos pelos trabalhos anteriores para o parâmetro chumbo.

Amostras	Chumbo (mg/kg)		
	1º Ensaio	2º Ensaio	3º Ensaio
Xarope de Refinação Rejeitado	<LQ (0,005)	<LQ (0,005)	-
Xarope de Afinação	0,039	0,025	0,082
Cal	0,010	0,110	-
Cal + licor + CO ₂	<LQ (0,005)	-	-
Melaço	0,045	0,157	-

7.2. Valores de Referência para os Parâmetros avaliados

Apresentam-se de seguida (tabela 6) os valores limite que a RAR Açúcar que se propôs a atingir nos parâmetros a melhorar identificados nos trabalhos anteriores, ou identificados durante este trabalho (acrilamida).

Não há legislação específica aplicada ao melaço, no que diz respeito aos parâmetros microbiológicos. No estabelecimento dos parâmetros e valores adotados foram adotados critérios que têm por base as boas práticas de estabelecimento de critérios microbiológicos [41]. Na adoção dos valores guia foi tido em conta o histórico de valores que o melaço apresenta nesses parâmetros em condições normais, tendo-se também recorrido ao guia INSA para o estabelecimento de valores limite considerados seguros.

No que diz respeito aos parâmetros químicos (PAHs, chumbo e acrilamida), sobre os quais também não há legislação específica aplicada ao melaço, foram adotados como objetivos a atingir os limites mais exigentes estipulados pela legislação. No caso da acrilamida, um novo parâmetro a melhorar identificado durante este trabalho, em função da natureza do produto poderá ser necessário rever o critério, questão que será discutida no ponto 9.4. deste trabalho.

Tabela 7 - Valores limite adotados pela RAR para cada parâmetro químico ou microbiológico.

Parâmetro	Valor Limite	Referência	Notas
Microrganismos totais a 30°C	≤10 ⁴ UFC/g	Guia INSA	Grupo 3
Bolores	≤10 ² UFC/g	Guia INSA	Grupo 3
Leveduras	≤10 ² UFC/g	Guia INSA	Grupo 3
Bactérias coliformes	≤10 ² UFC/g	Guia INSA	Grupo 3
Benzo(a)pireno	≤1.0 µg/kg	Regulamento n.º 835/2011	Fórmulas para lactentes e fórmulas de transição, incluindo leite para bebés e leite de transição
Σ(PAHs) Soma de benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno e criseno	≤1.0 µg/kg	Regulamento n.º 835/2011	Fórmulas para lactentes e fórmulas de transição comercializadas sob forma líquida
Chumbo	<0,010 mg/kg	Regulamento n.º 2015/1005	Valor Limite para o Mel: 0,10 mg/kg
Acrilamida	≤40 µg/kg	Regulamento (UE) 2017/2158	Alimentos para bebés

8. METODOLOGIA

8.1. Análises Microbiológicas

Nas análises microbiológicas foram analisados os seguintes parâmetros: Contagem de microrganismos a 30°C (UFC/g), Contagem de bolores a 25°C (UFC/g), Contagem de leveduras a 25°C (UFC/g) e Contagem de coliformes totais (UFC/g). As análises foram realizadas seguindo os métodos indicados na tabela 8. Todas as análises foram realizadas em laboratórios acreditados externos. As amostras foram acondicionadas e enviadas para análise em frascos estéreis (figura 14).

Tabela 8 - Parâmetros e repetitivos métodos/ normas das análises.

Parâmetro	Norma/ Método
Contagem de microrganismos a 30°C	ISO 4833-1 : 2013
Contagem de bolores a 25°C	ISO 21527-1:2008
Contagem de leveduras a 25°C	ISO 21527-1:2008
Contagem de coliformes	ISO 4832:2006



Figura 14 - Frascos estéreis utilizados para amostras líquidas.

8.2. Análises Químicas

8.2.1 Análises realizadas em laboratórios externos acreditados

Nas análises químicas foram analisadas as concentrações de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e de metais pesados. Foram analisadas, por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), as concentrações dos seguintes PAHs: Benzo(a)antraceno, Benzo(a)pireno, Benzo(a)fluoranteno, Benzo(ghi)perileno, Benzo(k)fluoranteno, Criseno, Dibenzo(a,h)antraceno e Indeno(1,2,3-cd)pireno. Foram avaliadas as concentrações, através de espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), dos seguintes metais pesados: arsênio, cádmio, mercúrio e chumbo, assim como aos minerais cálcio e potássio. A concentração de acrilamida foi analisada por analisadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS).

Todas estas anteriores análises foram realizadas em laboratórios acreditados externos, sendo que as amostras foram enviadas ou em frascos estéreis, no caso das amostras líquidas, ou em bolsas de amostragem, no caso das amostras sólidas.

8.2.2 Análises realizadas no laboratório RAR

A maioria dos métodos usados são métodos oficiais ICUMSA (Comissão Internacional para Métodos Uniformes de Análise de Açúcar).

A medição do Brix foi realizada segundo o método ICUMSA GS4/3/8-13 (2009), utilizando-se um refratômetro Schmidt + Haensch/Automatic Refractometer.

Para a determinação do pH, utilizou-se o método ICUMSA GS1/2/3/4/7/8/9-23 (2009) e foi utilizado o medidor de pH e titulador Hach Titralab AT1000.

Para a determinação da turbidez seguiu-se o método ICUMSA GS7-21 (2007) e utilizou-se um espectofotômetro Thermo Scientific™ Spectronic™ GENESYS™ 2.

A determinação da temperatura foi efetuada por determinação direta usando um termômetro Delta OHM HD9214.

Outras análises ao melaço também foram efetuadas seguindo métodos ICUMSA (entre parênteses), como a determinação de açúcares totais expressos como redutores (método GS4/3-7, 2011), determinação de açúcares redutores (método GS4/3-3, 2007), cinzas sulfatadas (método GS1/3/4/7/8-19, 1998) e determinação de sacarose, por diferença aritmética entre os açúcares totais (expressos como redutores) e os açúcares redutores.

8.3. Ensaios experimentais

No aparato usado para os ensaios de tratamento térmico e centrifugação do melaço foi utilizado um homogeneizador Heidolf PZR 50, um controlador de temperatura IKATRON® ETS-D4 fuzzy. Para a realização da centrifugação foi usada uma centrífuga de bancada IEC Centra MP4.

No ensaio experimental de acompanhamento dos depósitos de melaço por imagem térmica foi utilizada, para a obtenção das fotografias, uma câmara termográfica Fluke Ti25.

9. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Numa primeira fase, durante o desenvolvimento dos trabalhos anteriores, procurou-se encontrar que parâmetros podiam ser um obstáculo para a segurança alimentar e para a desejável qualidade do melão produzido, assim como se procurou as possíveis origens para os problemas detetados.

Depois desta fase este trabalho tem por ambição completar o trabalho que vem a ser realizado, mas também iniciar uma nova fase do projeto, em que se procurou depois de identificados os pontos críticos do ponto de vista das origens dos contaminantes, atuar sobre eles, não só durante o processo, mas procurando também alternativas que possibilitem o tratamento do melão final.

Para um melhor entendimento do que poderá estar por trás da presença dos contaminantes nas origens estabelecidas, assim como para procurar de forma direcionada soluções para a eliminação destes contaminantes durante ou após o atual processo produtivo, achou-se imprescindível aumentar o conhecimento acerca destes contaminantes, efetuando-se uma revisão bibliográfica, acerca da presença desses contaminantes no melão, que é também considerada um resultado deste trabalho.

9.1. Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

Como referido anteriormente a presença de PAHs foi um dos problemas detetados pelos trabalhos anteriores, que identificaram vários pontos no processo onde eles podem ser encontrados.

9.1.1 Revisão Bibliográfica

Os hidrocarbonetos aromáticos polianelares (PAHs), também chamados hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, são produtos da combustão incompleta de material orgânico (carvão, petróleo, tabaco), de ocorrência generalizada. No organismo os PAHs são convertidos em óxidos de areno, epóxidos cuja aromaticidade de um anel foi destruída, que sofrem depois hidrólise, com formação de dióis que sofrem reações subsequentes e até serem eventualmente excretados. No entanto alguns destes dióis sofrem epoxidação, de forma régio-seletiva e estéreo-seletiva, com formação de di-hidroxi-epóxidos. São estes di-hidroxi-epóxidos que se pensa serem os verdadeiros carcinogénicos formados pelo metabolismo os PAHs, isto porque em reações subsequentes, por ataque nucleófilo por uma base de nucleosídeo de DNA, são capazes de se ligar à cadeia de DNA. Esta ligação de uma grupo volumoso à cadeia de DNA impede a ligação da base azotada onde se liga à base azotada correspondente do

lado oposto da hélice, levando a uma maior probabilidade de mutação e por sua vez de carcinogênese [42].

O benzo[a]pireno (figura 16), por exemplo, que é um dos PAHs mais monitorizados, havendo mesmo um limite legal aplicado apenas a este composto, transforma-se no epóxido-diol I, que ao reagir com DNA em tubo de ensaio origina o composto II (figura 15). Isto porque o $-NH_2$ da base azotada guanina do nucleosídeo ataca o C-10 do epóxido abrindo o anel por inversão estereoquímica [42].

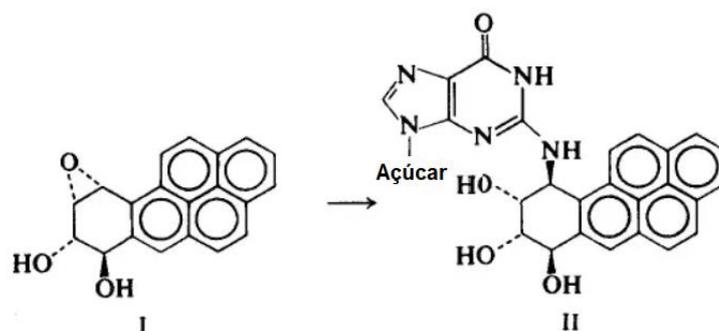


Figura 15 - Ligação do epóxido-diol I à base azotada guanina.

Os PAHs leves (2 a 3 anéis) geralmente têm um potencial carcinogénico inferior aos PAHs mais pesados (mais de 3 anéis). Os PAHs são compostos relativamente estáveis e com baixa solubilidade em água, sendo a solubilidade tende a diminuir com o aumento da massa molecular do composto. Devido à sua natureza hidrofóbica as concentrações dos PAHs dissolvidos em água são muito baixas [43].

Tabela 9 - Propriedades físico-químicas de alguns PAHs [43], [44].

Composto	Massa Molar (g/mol)	Solubilidade em água a 25°C (mg/mL)	Grupo de risco IARC^a
Criseno	228	0,0019	2B
Benzo[a]antraceno	228	0,011	2B
Benzo[a]pireno	252	0,0015	1
Benzo[b]fluoranteno	252	0,0015	2B

^aIARC ((International Agency for Research on Cancer): grupo 1 = carcinogénico em humanos, grupo 2B = possível carcinogénico em humanos

Os PAHs e os seus derivados alquilados têm origem natural ou antropogénica. Entre as origens naturais pode referir-se as erupções vulcânicas, processos de diagénese ou de combustão de biocombustíveis. Já entre as causas de origem antropológica incluem a combustão incompleta de combustíveis em motores de combustão, os processos de geração de energia a partir de combustíveis fósseis, a queima de madeira, a inceneração de resíduos domésticos e industriais, entre outros. Podem ainda ter origem em derrames de petróleo ou em óleo de motor usado por exemplo [43].

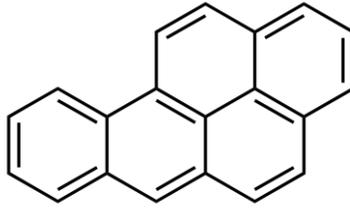


Figura 16 - Estrutura química do benzo[a]pireno.

As principais fontes de emissão de PAHs para a atmosfera resultam, por ordem de importância, de motores a gásóleo e gasolina, de fogos florestais, agrícolas ou outros, da queima de carvão e madeira para aquecimento residencial, entre outros [45].

As emissões resultantes de veículos automóveis são a principal fonte de PAHs em meios urbanos. Elas dão-se através de três mecanismos distintos, a síntese a partir de moléculas mais simples presentes no combustível, a emissão de PAHs já presentes no combustíveis ou pela pirólise do lubrificante [45].

A Diretiva 98/70/CE do Parlamento Europeu e do Conselho relativa à qualidade da gasolina e do combustível para motores diesel estabelece um limite máximo de 8% de PAHs (m/m) para o gásóleo.

Os PAHs têm tendência a volatilizar de meios aquosos para a atmosfera, onde são capazes de percorrer longas distâncias antes de se voltarem a depositar. Em meios aquosos os PAHs são capazes de se associar com a fase particulada, acumulando-se nos sedimentos [43].

A incorporação de PAHs em material particulado pode ser explicada por um mecanismo geral de condensação e adsorção. Depois de se gerarem na fase gasosa são adsorvidos em partículas pré-existent enquanto sofrem condensação durante o arrefecimento [45]. Há vários fatores que determinam a distribuição dos PAHs entre a fase gasosa e a fase particulada nomeadamente a pressão de vapor do PAH (em função da temperatura), a quantidade de partículas finas (em termos de área de superfície disponível para a adsorção), a temperatura ambiente, a concentração de PAHs e a afinidade de cada PAH particular em relação ao material particulado em questão [45].

Uma vez que os PAHs na atmosfera estão em larga medida associados com matéria particulada, o seu tempo de residência na atmosfera, dependendo também de outros fatores como a resistência à degradação por reações químicas ou fotoquímicas, depende sobretudo das propriedades das partículas a que estão adsorvidos. Enquanto as partículas mais finas (abaixo de 0,1 μm) tendem a ser removidas por coagulação entre elas ou com partículas maiores, as partículas grossas (maiores que 3 a 5 μm) tendem a sedimentar, por deposição seca ou húmida [45].

Em indivíduos não fumantes a dieta é a principal fonte (70%) de contaminação com PAHs. Os PAHs presentes nos alimentos têm sobretudo origem na contaminação ambiental e é através dela que chegam ao produto final [46].

Nas últimas décadas tem vindo a ser realizados vários estudos acerca dos níveis de PAHs nos alimentos. Após uma análise acerca da carcinogenicidade e prevalência de dezenas de PAHs nos alimentos, vários organismos focaram a análise do problema em oito PAHs diferentes (PAH8): benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[ghi]perileno, benzo[a]pireno, criseno, dibenzo[a,h]antraceno e indeno[1,2,3-cd]pireno. Análises posteriores salientaram que este grupo não trás um grande valor acrescentado face à análise de apenas quatro destes PAHs: benzo[a]pireno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno e criseno (PAH4).

Em termos legislativos a comissão europeia começou por estabelecer limites máximos apenas para o benzo[a]pireno, que já se pensou ser capaz de ser por si só um bom indicador da contaminação por PAHs, o que se veio a revelar não ser verdade. No entanto para ser possível estabelecer comparações dados anteriores, a concentração apenas deste composto continua a ser alvo de um limite máximo na legislação europeia. Para além deste parâmetro esta regulação, o Regulamento (UE) n.º 835/2011 da Comissão, estabelece limites máximos para a soma da concentração dos PAH4 em diversos grupos de alimentos (sendo que por este motivo e face ao exposto anteriormente a análise da evolução dos PAHs entre amostras neste trabalho incidirá sobretudo sobre nestes 4 PAHs) [44].

Na cana-de-açúcar e em alguns produtos derivados desta matéria-prima (como a rama, alguns produtos regionais como a rapadura ou em outros açúcares pouco ou não refinados) é conhecida a presença frequentes destes compostos. A extensão da contaminação tem vindo a ser fortemente associada aos métodos de produção e processamento da cana-de-açúcar.

O processo para a produção de rama de açúcar pode variar bastante entre diferentes fábricas. Para os níveis de PAHs são normalmente apontados como essenciais os seguintes factores:

- O uso de cana-de-açúcar queimada ou verde: a cana queimada apresenta níveis de PAHs mais elevados. Alguns estudos que compararam os níveis de PAHs de caldo de cana verde com caldo de cana queimada encontraram diferenças significativas, como de 0.32 µg/kg na cana verde para 1,32 µg/kg na cana queimada [46], [47].
- Outros fatores: água de lavagem da cana, a água de lavagem dos gases, a solda utilizada nas moendas e as incrustações em permutadores de calor [47].
- A extensão dos processos de purificação usados nas fábricas: a utilização de etapas de clarificação e flotação mais rigorosas aumenta a remoção de PAHs [47].

Da conjugação das contribuições destes fatores resulta uma rama com concentrações de PAHs mais ou menos elevadas.

O uso de cana queimada que, como referido, é um dos principais fatores que potenciam valores de PAHs mais elevados, não se deve à ocorrência de incidentes não programados, mas a uma prática agrícola. Durante a época das colheitas é comum em vários países a prática da queima dos campos de cana-de-açúcar para facilitar a colheita manual (protegendo os cortadores de cana de folhas afiadas, insetos e cobras) e aumentar o teor de açúcar por evaporação de água, ou ainda depois da colheita para preparar os campos para a próxima plantação [47]–[49]. Embora, com o advento das colheitas mecanizada e o aparecimento de legislação sobre esta questão nalgumas regiões, haja um esforço para reduzir o uso desta prática, esta é ainda uma prática muito comum em vários países [50].

A bibliografia disponível quanto às concentrações de PAHs encontradas subprodutos do açúcar de cana é escassa. Há resultados obtidos de amostras de uma fábrica de produção de rama do Brasil em que as amostras de melaço apresentam uma concentração de PAHs totais de 4,25 a 21,85 $\mu\text{g}/\text{kg}$, enquanto a rama apresentou um valor de 0,36 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [47].

Já em um outro estudo, que foram analisadas quatro diferentes amostras de rapadura, um produto regional brasileiro, produzido pela concentração do açúcar do sumo de cana-de-açúcar por aquecimento, obteve resultados de 0,50 a 4,03 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de PAHs totais [48].

9.1.2 Reavaliação dos principais focos de contaminação de PAHs

Já tinham sido efetuadas análises a diferentes ramas quanto aos PAHs. No entanto as análises realizadas compararam diferentes ramas e não monitorizaram os valores de PAHs numa mesma rama.



Figura 17 - Pá mecânica realizando operações de transporte de rama no armazém.

Uma vez que os trabalhos anteriores sugeriram que o transporte e armazenamento da rama (devido à contaminação pela exaustão dos veículos motorizados usados) podem ser operações relevantes para a contaminação com PAHs, achou-se importante verificar quão relevantes o podem ser. Para este efeito desenhou-se uma experiência onde foram analisadas as seguintes amostras, todas referentes à Rama “Célia”, com os seguintes objetivos:

1) “Rama Célia (Porto Leixões)”

Amostragem: Amostra recolhida à chegada no porto de Leixões, antes de ser transportada até ao armazém da RAR Açúcar.

Objetivo: Avaliar o estado da rama sem o impacto das operações de transporte e armazenamento.

2) “Rama Célia (amostra média)”

Amostragem: Amostra recolhida abaixo da superfície da rama exposta, sem exposição direta ao ambiente, após um período de armazenamento de um mês.

Objetivo: Avaliar o impacto médio das operações de transporte e armazenamento. Amostra representativa da porção mais significativa da rama armazenada.

3) “Rama Célia (superfície)”

Amostragem: Amostra retirada da superfície da rama armazenada, diretamente exposta ao ambiente, após um período de armazenamento de um mês.

Objetivo: Avaliar o impacto das operações de transporte e armazenamento, quando maximizado pela exposição direta ao ambiente de armazenamento/ Comparar a concentração dos PAHs da rama à superfície em comparação com a rama menos exposta. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 10.

Tabela 10 - Concentrações de PAHs nas diferentes amostras de rama Célia.

Data da análise: 15/10/2019				
Parâmetro	Norma/ Método	Rama Célia (Porto Leixões) µg/kg	Rama Célia (Amostra Média) µg/kg	Rama Célia (Superfície) µg/kg
Benzo(a)antraceno	GC-MS	0,37 ± 0,15	0,46 ± 0,18	0,47 ± 0,19
Benzo(a)pireno	GC-MS	0,32 ± 0,12	0,35 ± 0,13	0,35 ± 0,13
Benzo(b)fluoranteno	GC-MS	0,35 ± 0,13	0,37 ± 0,14	0,41 ± 0,15
Benzo(ghi)perileno	GC-MS	0,23 ± 0,11	0,27 ± 0,12	0,30 ± 0,14
Benzo(k)fluoranteno	GC-MS	0,17 ± 0,06	0,19 ± 0,07	0,20 ± 0,07

Criseno	GC-MS	0,36 ± 0,12	0,44 ± 0,14	0,47 ± 0,15
Dibenzo(a,h)antraceno	GC-MS	< LQ	< LQ	< LQ
Indeno(1,2,3-cd)pireno	GC-MS	0,18 ± 0,06	0,16 ± 0,06	0,19 ± 0,07
Σ (PAH4)				
(Soma de benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno e criseno)	GC-MS	1,40 ± 0,25	1,62 ± 0,29	1,70 ± 0,31

O transporte e armazenamento da rama aumentaram os valores de PAHs na amostra média em cerca de 16%, de 1,40 µg/kg para 1,62 µg/kg. No caso da rama da superfície verificou-se o valor de 1,70 µg/kg, o que significa que mesmo sendo ainda superior ao valor da amostra média, como esperado, não é no entanto um valor muito mais elevado, pois se trata de uma diferença de 5%.

Estes resultados demonstram que de facto o transporte e a atual forma de armazenamento são capazes de aumentar de forma considerável os valores de PAHs na rama. É importante referir que por vezes a rama permanece armazenada por períodos muito superiores a um mês, o que aumenta a relevância do impacto do armazenamento.

Neste caso, é também importante referir que os valores de PAHs que se encontravam na rama já eram elevados mesmo antes do transporte e armazenamento. A concentração de PAHs presente na rama antes do transporte e armazenamento, na amostra Rama Célia (Porto Leixões), correspondeu a 86,4% da concentração de PAHs que se encontrou na amostra Rama Célia (Amostra Média). Ou seja, a porção dos PAHs que se originou do transporte e armazenamento correspondeu a 13,6%, o que mesmo sendo um valor elevado não corresponde à porção mais significativa dos PAHs, que já se encontrava na rama antes do transporte e armazenamento.

No entanto é também importante salientar que a rama em questão apresentou o valor de concentração de PAHs mais elevado até este momento, sendo um valor muito mais elevado do que alguns valores já encontrados em outras ramas (tabela 11).

Tabela 11 - Valores de PAHs de algumas ramas recebidas.

Ano de receção da Rama	2016	2018
Rama	Silvaplana	Guayban
Benzo(a)antraceno (µg/kg)	0,11	0,10
Benzo(a)pireno (µg/kg)	0,13	< 0.10
Benzo(b) Fluoranteno (µg/kg)	0,10	< 0.10

Benzo Perileno ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0,12	-
Criseno ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0,11	0,11
$\Sigma(\text{PAH4})$ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0,35	0,21

Caso um aumento absoluto como o registado nesta experiência, de $0.22 \mu\text{g}/\text{kg}$, se verificasse por exemplo na rama Guayban, este já corresponderia a um aumento de 104,8%. Serve este exemplo para demonstrar que esta contribuição embora pareça menos significativa face a uma rama com altas concentrações de PAHs, pode significar duplicar a contaminação por PAHs em ramas menos contaminadas, tratando-se portanto, em todo o caso, de um aumento significativo.

Para além de analisada a rama também foi analisado o xarope de afinação, originado com esta rama em produção. Já tinham sido realizadas anteriormente análises químicas ao xarope de afinação, no entanto o depósito no qual a amostra foi retirada, embora seja designado de “depósito de xarope de afinação”, para além de receber xarope do processo da afinação também recebe xarope da pré-primeira recuperação. O xarope da pré-primeira recuperação tem origem no xarope de refinação, que já passou por etapas como a carbonatação e a descoloração, e não contém PAHs e metais pesados acima dos limites de deteção conforme já verificado em análises realizadas anteriormente. Assim, como este xarope não é uma fonte de PAHs e de metais pesados, pode ter uma contribuição negativa para os valores de concentração de PAHs encontrados no referido depósito. Achou-se por isso importante analisar apenas a componente tem origem na afinação, que ainda não foi sujeita a qualquer tratamento, sendo uma amostra mais representativa da composição da rama e dos valores de PAHs atingidos no xarope de afinação. Os resultados desta nova análise encontram-se tabela 12.

Tabela 12 - Concentrações de PAHs no xarope de afinação.

Amostra: Xarope de Afinação (pós afinação)		
Data da amostragem: 25/09/2019		
Parâmetro	Norma/ Método	Resultados ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Benzo(a)antraceno	GC-MS	$2,2 \pm 0,7$
Benzo(a)pireno	GC-MS	$1,3 \pm 0,4$
Benzo(a)fluoranteno	GC-MS	$1,4 \pm 0,5$
Benzo(ghi)perileno	GC-MS	$0,81 \pm 0,35$
Benzo(k)fluoranteno	GC-MS	$0,71 \pm 0,22$
Criseno	GC-MS	$2,0 \pm 0,6$
Dibenzo(a,h)antraceno	GC-MS	< LQ

Indeno(1,2,3-cd)pireno	GC-MS	< LQ
Soma de benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno e criseno (Σ (PAH4))	GC-MS	6,9 \pm 1,1

Como se pode constatar os níveis de concentração encontrados nesta nova análise foram significativamente superiores aos valores registados anteriormente (cerca de quatro vezes mais em relação à média dos resultados anteriores), onde a análise foi efetuada a amostras retiradas do “depósito de xarope de afinação”. A comparação com os resultados destes três ensaios anteriores encontram-se na tabela 13.

Tabela 13 - Comparação com as concentrações de PAHs registadas anteriormente no xarope de afinação.

Amostra: Xarope de Afinação					
Parâmetro	Ensaio Anteriores	Resultados ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Média ensaios anteriores ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Resultado ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Aumento face à média (vezes mais)
Benzo(a)antraceno	1º Ensaio	0,88	0,5	2,2	4,9
	2º Ensaio	0,31			
	3º Ensaio	0,17			
Benzo(a)pireno	1º Ensaio	0,56	0,4	1,3	3,2
	2º Ensaio	0,38			
	3º Ensaio	0,28			
Benzo(b)Fluoranteno	1º Ensaio	0,53	0,3	1,4	4,2
	2º Ensaio	0,27			
	3º Ensaio	0,21			
Criseno	1º Ensaio	0,68	0,4	2,0	4,9
	2º Ensaio	0,36			
	3º Ensaio	0,19			
Σ (PAH4)	1º Ensaio	2,65	1,6	6,9	4,3
	2º Ensaio	1,32			
	3º Ensaio	0,85			

Uma análise isolada poderia fazer acreditar que esta diferença se devesse unicamente à mudança do método de amostragem, pela remoção de uma possível contribuição do xarope de pré-primeira recuperação. No entanto uma vez que a contribuição volúmica do xarope de afinação é muito superior à do xarope de pré-primeira (a frequência de recuperações de pré-primeira é comparativamente reduzida), é pouco provável que justificasse uma diferença tão significativa para os valores anteriores.

A contribuição mais significativa para esta diferença terá sido dada com muito probabilidade pela rama que estava em produção (rama “Célia”, originária do Brasil), uma vez que esta rama continha valores de PAHs também bastante acima do normal (tabela 10), com um valor de 1,62 µg/kg, como referido anteriormente.

De facto, este valor elevado de PAHs na matéria-prima parece ter sido refletido não só nos valores do xarope de afinação, como nos valores do melaço (tabela 14) a que deu origem, onde foram obtidos valores igualmente significativamente mais elevados por comparação com resultados obtidos anteriormente.

Tabela 14 - Concentrações de PAHs no melaço final.

Amostra: Melaço Final					
Parâmetro	Ensaio Anteriores	Resultados (µg/kg)	Média ensaios anteriores (µg/kg)	Resultado (µg/kg)	Aumento face à média (vezes mais)
Benzo(a)antraceno	1º Ensaio	1,5	1,30	7,8	6,0
	2º Ensaio	1,1			
Benzo(a)pireno	1º Ensaio	1,1	1,25	6,4	5,1
	2º Ensaio	1,4			
Benzo(b)Fluoranteno	1º Ensaio	1,0	0,95	6,5	6,8
	2º Ensaio	0,9			
Criseno	1º Ensaio	1,4	1,35	7,6	5,6
	2º Ensaio	1,3			
Σ(PAH4)	1º Ensaio	5,0	4,85	28,3	5,8
	2º Ensaio	4,7			

O facto de a utilização de uma rama com alta concentração de PAHs se ter repercutido nos valores obtidos no xarope de afinação e no melaço face ao histórico de resultados, com uma diferença, em termos da sua magnitude, semelhante, é um forte indicador da grande ligação entre o valor de PAHs encontrados no melaço e os valores de PAHs da matéria-prima, reforçando a ideia de que esta é a principal contribuidora para a contaminação por PAHs.

De forma a consolidar esta tese, foram analisados os valores dos diferentes PAHs obtidos nas diferentes fases da refinação, na rama, no xarope de afinação e no melaço, com a mesma rama, a rama “Célia” (tabela 15). Uma vez que diferentes ramas têm padrões diferentes em termos dos PAHs mais e menos prevalentes, caso esses PAHs permaneçam até ao melaço, e sejam a origem dos PAHs no melaço, seria provável que seja possível encontrar esse mesmo padrão nas análises do melaço, uma vez que os PAHs são extremamente resistentes à degradação, inclusivamente à degradação

térmica, e no caso dos PAH4 apresentam estruturas, massas moleculares e propriedades bastante semelhantes [51], [52].

Tabela 15 - Evolução da concentração dos PAH4 ao longo do processo.

Amostra	Benzo(a)antraceno (µg/kg)	Benzo(a)pireno (µg/kg)	Benzo(b) Fluoranteno (µg/kg)	Criseno (µg/kg)	Σ(PAH4) (µg/kg)
Rama Célia (Porto Leixões)	0,37	0,32	0,35	0,36	1,40
Rama Célia (Amostra Média)	0,46	0,35	0,37	0,44	1,62
Rama Célia (Superfície)	0,47	0,35	0,41	0,47	1,70
Xarope de Afinação	2,2	1,3	1,4	2	6,9
Melaço	7,8	6,4	6,5	7,6	28,3

Fazendo este exercício utilizando os valores de PAHs da rama obtidos nas amostras “Rama Célia (Porto Leixões) e Rama Célia (Exposta)”, verificasse que a correlação entre os valores obtidos na rama e, por exemplo, no xarope de afinação não é muito forte.

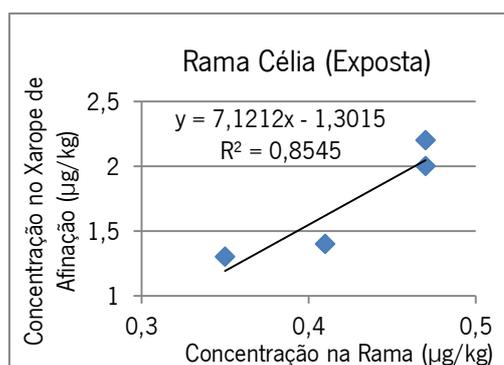


Figura 18 - Concentração de PAHs na rama Célia (Exposta) em função da concentração no xarope de afinação.

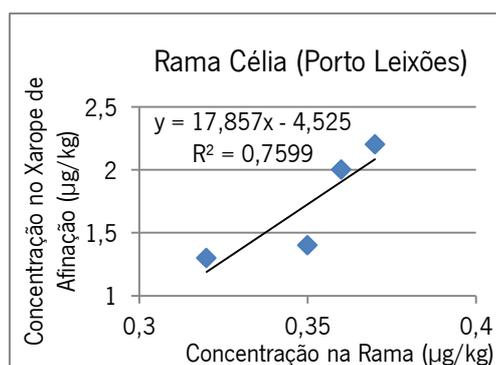


Figura 19 - Concentração de PAHs na rama Célia (Porto Leixões) em função da concentração no xarope de afinação.

No entanto, fazendo uso dos valores da amostra “Rama Célia (amostra média)”, uma amostra média, mais representativa, verificasse imediatamente um coeficiente de determinação elevado ($R^2=0,9953$) entre os valores dos PAH4 obtidos na rama e os valores obtidos no xarope de afinação.

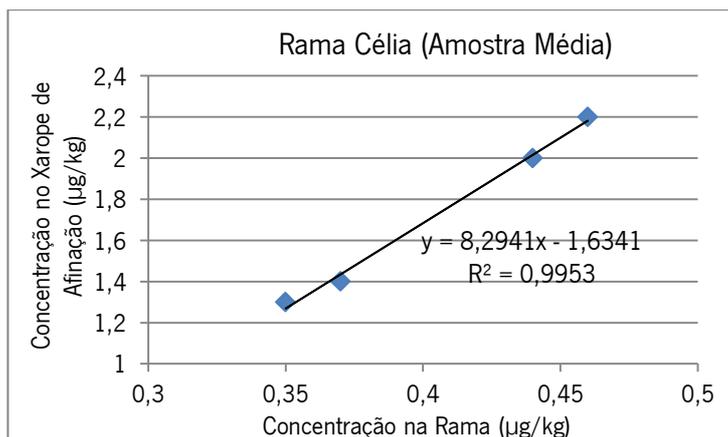


Figura 20 - Concentração de PAHs na rama Célia (Amostra Média) em função da concentração no xarope de afinação.

Quando pelo seu lado comparamos os valores obtidos no xarope de afinação com os valores obtidos no melão observasse que os valores de PAHs no xarope de afinação parecem ser determinados pelos valores de PAHs na rama ($R^2=0,9933$)

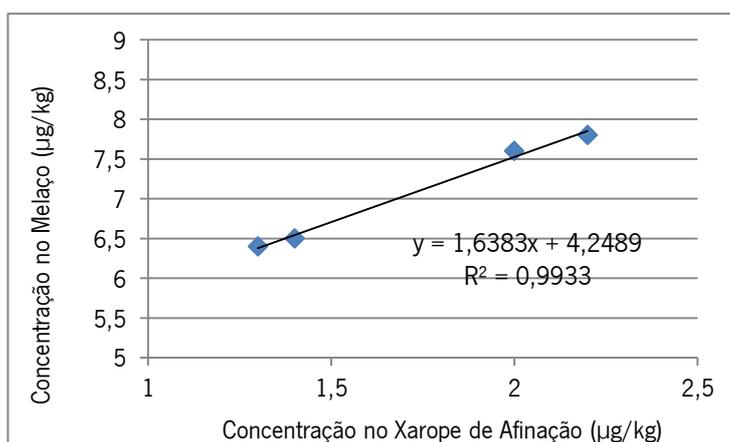


Figura 21 - Concentração de PAHs no xarope de afinação em função da concentração no melão.

Ainda por fim comparando os valores obtidos na rama e os valores obtidos no melão, volta-se também a verificar o mesmo ($R^2=0,9886$).

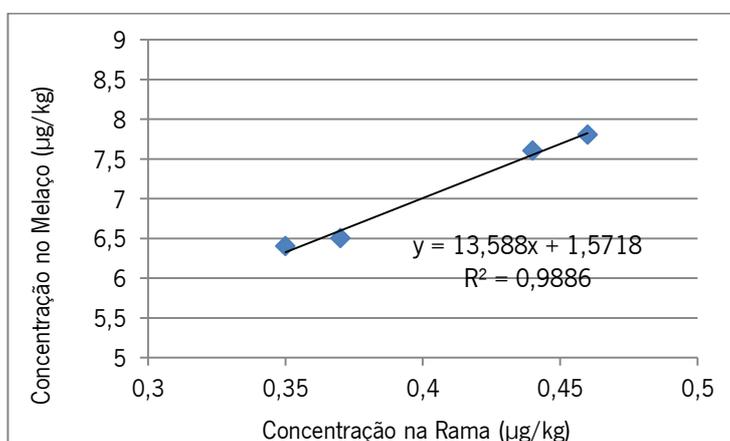


Figura 22 - Concentração de PAHs na rama (Amostra Média) em função da concentração no melão.

Estes resultados indicam assim que efetivamente há uma forte relação entre os PAHs que podemos encontrar no melaço com os PAHs encontrados na rama, sendo mais um resultado que indica portanto a matéria-prima como a origem principal dos PAHs. Este resultado indica ainda, que qualquer outra origem/ contribuição para os PAHs teria que ser reduzida, uma vez que a qualquer outra contribuição (que com elevada probabilidade apresentaria um padrão de PAHs diferente) teria impossibilitado o estabelecimento de correlações tão marcadas.

Futuramente poderá ser uma mais valia repetir esta experiência para estes resultados poderem ser consolidados por um maior número de dados e para se estudar como as equações das regressões lineares (em particular o valor de m e b) mudam em função da utilização diferentes ramas.

Com o objetivo de, na sequência dos trabalhos anteriores, avaliar mais profundamente o impacto de outras possíveis fontes de origem ou de concentração de PAHs durante o processo foram ainda analisadas outras componentes intervenientes no processo produtivo, como as águas doces pobres, o leite de cal e as águas doces do Choquenot.

As águas doces pobres só tinham sido analisadas uma vez (no que diz respeito aos PAHs) no decorrer deste projeto, onde não foram encontrados valores acima do limite de quantificação. No entanto devido à natureza das mesmas e de forma a aumentar a biblioteca de resultados achou-se prudente efetuar novas análises. Os resultados encontram-se na tabela 16.

Tabela 16 - Concentração de PAHs na amostra águas doces pobres.

Amostra: Águas Doces Pobres		
Data amostragem: 20/09/2019		
Parâmetro	Norma/ Método	Resultado (µg/kg)
Benzo(a)antraceno	GC-MS	< LQ
Benzo(a)pireno	GC-MS	< LQ
Benzo(a)fluoranteno	GC-MS	< LQ
Benzo(ghi)perileno	GC-MS	< LQ
Benzo(k)fluoranteno	GC-MS	< LQ
Criseno	GC-MS	< LQ
Dibenzo(a,h)antraceno	GC-MS	< LQ
Indeno(1,2,3-cd)pireno	GC-MS	< LQ
Σ(PAH4)	GC-MS	-

Nestas novas análises voltou a verificar-se que as águas doces pobres apresentam resultados abaixo do limite de quantificação. Por este motivo, e em função dos dados já recolhidos, os resultados indiciam que águas doces pobres não são uma fonte, pelo menos regular, de contaminação ou acumulação de PAHs. No entanto, como trabalho futuro será importante realizar repetições de forma a consolidar estes resultados, uma vez que a composição as águas doces pobres sofre grandes variações, e isolar a componente da matéria insolúvel em suspensão nestas águas e analisá-la de forma independente.

A análise a uma amostra de leite de cal, realizada por motivos semelhantes (recolha de dados), assim como pelo peso que esta componente tem no processo, revelou os mesmos resultados, apresentando resultados abaixo do limite de quantificação, solidificando a ideia de que esta componente não é uma fonte de contaminação por PAHs. Os resultados encontram-se na tabela 17.

Tabela 17 - Concentração de PAHs na amostra leite de cal.

Amostra: Leite de Cal		
Data amostragem: 18/09/2019		
Parâmetro	Norma/ Método	Resultado (µg/kg)
Benzo(a)antraceno	GC-MS	< LQ
Benzo(a)pireno	GC-MS	< LQ
Benzo(a)fluoranteno	GC-MS	< LQ
Benzo(ghi)perileno	GC-MS	< LQ
Benzo(k)fluoranteno	GC-MS	< LQ
Criseno	GC-MS	< LQ
Dibenzo(a,h)antraceno	GC-MS	< LQ
Indeno(1,2,3-cd)pireno	GC-MS	< LQ
Σ(PAH4)	GC-MS	-

Neste trabalho analisou-se ainda uma amostra das águas doces do filtro choquenet, que ainda não tinha sido analisada anteriormente quanto à presença de PAHs. Estas águas são obtidas através da filtragem da água doce turva resultante da lavagem das telas dos filtros Putsch. Esta água é encaminhada para um depósito (de onde foi retirada a amostra para análise), de onde é encaminhada para o processo produtivo. Pelos resultados, que se encontram na tabela 18, conclui-se que esta não é uma fonte de contaminação por PAHs.

Tabela 18 - Concentração de PAHs na amostra águas doces do choquenet.

Amostra: Águas Doces Choquenet		
Data amostragem: 07/11/2019		
Parâmetro	Norma/ Método	Resultado (µg/kg)
Benzo(a)antraceno	GC-MS	< LQ
Benzo(a)pireno	GC-MS	< LQ
Benzo(a)fluoranteno	GC-MS	< LQ
Benzo(ghi)perileno	GC-MS	< LQ
Benzo(k)fluoranteno	GC-MS	< LQ
Criseno	GC-MS	< LQ
Dibenzo(a,h)antraceno	GC-MS	< LQ
Indeno(1,2,3-cd)pireno	GC-MS	< LQ
Σ(PAH4)	GC-MS	-

9.1.3 Realização de teste experimental

Nos trabalhos anteriores e no presente trabalho foram identificados os principais focos de origem dos PAHs do melaço e sugeridas formas de minimizar os seus impactos. Embora algumas contribuições possam ser reduzidas ou eliminadas (como a contribuição resultante do transporte e armazenamento), uma vez que a componente mais relevante para a contaminação por PAHs é a qualidade da própria rama e não há alternativas viável para a compra de rama não contaminada por estes compostos, torna-se necessário encontrar soluções para que seja possível uma remoção dos PAHs durante ou após a produção do melaço.

Neste trabalho procurou-se assim dar os primeiros passos para o estabelecimento de uma solução desta natureza, tendo-se optado por procurar estratégias que possam eliminar ou reduzir para níveis aceitáveis a concentração de PAHs no melaço final, após a sua produção.

Optou-se por esta abordagem, ao invés de se escolher atuar durante o processo produtivo, pelos seguintes motivos:

- Se for possível e economicamente viável eliminar os PAHs através do tratamento do produto final, evita-se a realizações de alterações no processo produtivo, o que poderia exigir maior complexidade do processo produtivo ou alterações indesejadas para a produtividade da refinação do açúcar refinado.

- O tratamento do melaço final permite ao mesmo tempo realizar operações que permitam melhorias em termos visuais e organoléticos (redução da elevação turbidez e presença de espuma) de forma definitiva.
- O tratamento do melaço final permite que o melaço possa ser embalado após tratado, limitando a probabilidade de contaminação posterior (química ou microbiológica) após o tratamento, caso o mesmo decorresse durante o processo produtivo.

Atendendo a que os PAHs têm uma grande capacidade de se incorporar na matéria particulada, a remoção desta do melaço pareceu um dos caminhos mais lógicos a seguir.

O melaço e os xaropes da recuperação apresentam uma grande quantidade de matéria insolúvel em suspensão. Os estudos demonstram que grande parte da matéria insolúvel não açúcar em suspensão é inorgânica [53].

Uma forma simples de remover esta matéria insolúvel em suspensão poderia ser através de um processo de filtração. Tal processo é eficaz no que toca a remover toda a matéria insolúvel em suspensão do licor após a carbonatação, sendo que o licor carbonatado não apresenta qualquer turbidez após a filtração. No entanto, a aplicação da filtração em melaço enfrenta sérios desafios, devido ao seu elevado grau brix (que se reflete na elevada viscosidade) e à presença na sua composição de quantidades relevantes de polissacarídeos que dificultam ou mesmo impossibilitam uma filtração eficiente e rápida.

Por este motivo, foi necessário escolher um processo alternativo para eliminar a matéria insolúvel em suspensão, sendo que a escolha recaiu sobre a centrifugação. No entanto esta técnica também apresenta alguns obstáculos quando o produto a centrifugar é o melaço, sendo que a elevada viscosidade do melaço é também neste caso um dos maiores problemas.

Quando o melaço é utilizado em processos fermentativos é por vezes sujeito a tratamentos no sentido de reduzir ao mínimo a sua flora microbiana (através de processos de esterilização) para posterior inoculação com estirpes de levedura selecionadas ou remover frações da sua composição indesejáveis (através de processos de precipitação, filtração, centrifugação, filtração ou decantação), sendo que estes processos são aplicados após a diluição do melaço, não enfrentando por isso as dificuldades resultantes da viscosidade do melaço. Para esta utilização a diluição não representa qualquer problema, pois os meios fermentativos requererem essa diluição. Na fermentação de melaço para a produção de rum, por exemplo, o meio fermentativo é preparado com uma diluição do melaço a 18 a 20 brix [10].

No entanto no que toca à produção de melão final não é possível efetuar semelhantes diluições do melão, uma vez que o processo posterior de elevação do grau brix para o necessário para a comercialização do melão teria um custo demasiado elevado e não seria rentável (para além das questões técnicas e de outros problemas como a maior formação de acrilamida e outros produtos e decomposição). Qualquer metodologia usada para o tratamento do melão deve ter em conta esta questão, deve ser usada a diluição mínima que permita a obtenção de bons resultados.

O processo que se resolveu simular em laboratório foi uma clarificação por centrifugação precedida por um tratamento térmico. Na amostra tratada o tratamento térmico consistiu na descida do brix do melão para 65 °brix seguida da elevação da temperatura do melão a 85 °C por 10 minutos (com agitação). A centrifugação foi realizada logo de seguida, ainda com a amostra quente, a 4000 rpm por 15 minutos.

Na amostra não tratada (o branco) foi apenas efetuado a diluição a 65 °brix.

Tabela 19 - Processos aplicados a cada uma das amostras.

Processo	Melão Não Tratado (65 °Bx)	Melão Tratado e Centrifugado (65°Bx)
Tratamento Térmico	Não	80 °C por 10 minutos
Centrifugação	Não	4000 rpm 15 minutos

O brix foi selecionado após a realização de alguns testes experimentais com graus brix diferentes, em que se percebeu que este o brix mais elevado a que se conseguia obter resultados de centrifugação satisfatórios. A questão do brix é relevante do ponto de vista da centrifugação uma vez que a velocidade sedimentação de partículas, que pode ser explicada pela equação de Stokes, é favorecida por uma menor viscosidade do meio. No caso do melão este parâmetro é fortemente dependente do brix do mesmo, e a partir de valores mais elevados aumenta acentuadamente, dificultando ou mesmo impossibilitando uma centrifugação eficiente [54].

O tratamento térmico teve por objetivo tornar a temperatura do melão mais próxima da temperatura do mesmo à saída da fábrica e reduzir a sua viscosidade para dessa forma melhorar a eficiência de centrifugação.

Sendo que a viscosidade é muito importante para qualquer processo de centrifugação, e sabendo-se que a viscosidade é fortemente reduzida no melão através da elevação da temperatura, este é um fator muito importante para a melhoria da eficiência da centrifugação [55].

Tabela 20 - Concentrações de PAHs no melão tratado e centrifugado e no melão não tratado (ensaio 1).

Data amostragem: 05-02-2019				
Massa tratada: 350,68 g				
Parâmetro	Norma/ Método	Melão Não Tratado (65 °Bx)	Melão Tratado e Centrifugado (65°Bx)	% redução
Benzo(a)antraceno	GC-MS	2,0	0,71	64,50
Benzo(a)pireno	GC-MS	2,1	0,85	59,52
Benzo(b)fluoranteno	GC-MS	1,3	0,50	61,54
Criseno	GC-MS	1,2	0,51	57,50
Soma de benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno e criseno.	GC-MS	6,6	2,06	68,79
Turbidez	Método Interno	936	140	85,04

Foi efetuada uma repetição do ensaio antes usando outro melão. Neste ensaio a remoção da turbidez não foi tão acentuada uma vez que a decantação não foi tão eficiente.

Tabela 21 - Concentrações de PAHs no melão tratado e centrifugado e no melão não tratado (ensaio 2).

Data amostragem: 01/03/2019				
Massa tratada: 396,12 g				
Parâmetro	Norma/ Método	Melão Não Tratado (65 °Bx)	Melão Tratado e Centrifugado (65°Bx)	% redução
Benzo(a)antraceno	GC-MS	3,3 ± 1,0	1,9 ± 0,6	42,42
Benzo(a)pireno	GC-MS	2,4 ± 0,7	1,6 ± 0,5	41,18
Benzo(b)fluoranteno	GC-MS	2,3 ± 0,7	1,5 ± 0,5	34,78
Criseno	GC-MS	3,4 ± 1,0	2,0 ± 0,6	33,33
Soma de benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno e criseno.	GC-MS	11,4 ± 1,7	7,0 ± 1,1	38,60
Turbidez	Método Interno	1224	436	64,38

Os resultados obtidos demonstram que inequivocamente há uma forte relação entre a concentração de PAHs no melão e a concentração de sólidos insolúveis em suspensão (aqui quantificados através da turbidez).

Em ambos os ensaios verificou-se uma redução significativa dos PAHs do melão, de 68,79% no primeiro ensaio (com uma redução da turbidez de 85,05%) e de 38,60% no segundo (com uma

redução da turbidez de 64,38%). O facto de não se ter verificado uma redução dos PAHs exatamente na mesma proporção do que a redução da turbidez, parece indicar que, tal como seria esperado, não é possível associar a totalidade dos PAHs a esta componente (devido à natureza lipofílica dos PAHs será também expectável a sua associação à componente lipídica do melão). No entanto, mesmo assim verificou-se percentuais de redução de PAHs numa proporção considerável em relação aos percentuais de redução da turbidez, o que significa que os PAHs parecem ter de facto uma forte afinidade para com os sólidos insolúveis em suspensão do melão.

Estes resultados mostram que uma solução baseada no princípio da centrifugação pode apresentar resultados satisfatórios e relevantes na remoção de PAHs no melão.

9.1.4 Soluções Propostas

Ao nível do processo de refinação ficou claro que a principal fonte de entrada de PAHs é a própria rama de açúcar. A qualidade da rama apresenta-se assim com um fator decisivo para as concentrações de PAHs no melão. A utilização de ramos com valores de PAHs mais reduzidos será uma forma bastante eficaz de reduzir os valores de PAHs encontrados no melão.

Uma forma de reduzir os valores de PAHs na rama seria certamente ter em conta as concentrações de PAHs nas ramos, ou acerca dos métodos de cultivo da cana-de-açúcar que lhe deu origem, no processo da compra, no entanto esta alternativa apresenta obstáculos. Essa informação não é por norma facultada pelos produtores e pelos *traders* da rama, e a referida seleção de ramos teria em termos económicos (a exclusão de ramos apenas pelos níveis de PAHs poderia ser economicamente bastante prejudicial, sobretudo o único produto afetado é um subproduto, o melão, um subproduto que corresponde a cerca de 3% da produção, e não principal produto do processo, o açúcar refinado, porque uma vez que os PAHs são removidos durante a refinação e não são um problema para o açúcar refinado.

Sendo nos atuais moldes do mercado muito difícil atuar nas concentrações de PAHs nas ramos compradas, já será mais acessível atuar nos fatores internos que aumentam ainda mais as concentrações de PAHs na rama, nomeadamente o transporte e armazenamento da rama, que se demonstrou ser um processo responsável pelo aumento da contaminação por PAHs na rama.

Para resolver esta questão a mudança dos veículos usados no transporte e armazenamento terá um papel decisivo. Atualmente são usados veículos pesados com motor a combustão, que como se sabe emitem PAHs, e em níveis ainda bastante superiores aos veículos ligeiros. Embora atualmente não hajam muitas alternativas de veículos pesados movidos a energia elétrica, caso as tendências

atuais se verificarem futuramente este tipo de alternativas passará a existir em mais quantidade e a custos mais competitivos. Por este motivo sobretudo ao nível do armazenamento uma melhoria a efetuar, caso isto se verifique, poderá passar pela escolha de pás mecânicas elétrica numa futura troca das pás mecânicas existentes atualmente, com motores de combustão. No caso de essa aquisição se revelar inviável outro tipo de solução poderá passar pela instalação de um filtro de partículas no escape das pás mecânicas.

Estes resultados mostram assim a importância de começar a monitorizar os valores de PAHs na rama comprada. Para esse efeito no futuro é recomendável o aumento da frequência de análises aos PAHs nas ramas compradas. Estes resultados para além de possibilitarem alguma previsão acerca dos valores de PAHs que podem vir a ser obtidos no melaço, poderão ser uma ferramenta para um estudo mais completo das diferenças entre as concentrações de PAHs de ramas de diferentes produtores/ países.

Um dos meios de atuação para a redução dos PAHs poderá ser através do uso do filtro de placas para o tratamento das águas doces pobres. Estas águas contêm grandes quantidades de matéria insolúvel em suspensão, pelo que a sua filtragem poderá resultar numa redução desta matéria no melaço final, o que poderá trazer melhorias ao nível da presença de PAHs no mesmo.

Este filtro de placas é um investimento que já foi previsto nos trabalhos anteriores e a sua utilização poderá também trazer benefícios ao possibilitar novos tratamentos para a remoção do chumbo (como será referido no ponto 9.2.), entre outros. O equipamento já foi adquirido (figura 23) e foi possível acompanhar o processo de instalação e fazer alguns testes iniciais (figura 24).



Figura 23 - Tanque de águas doces pobres com bomba pneumática instalada (à esquerda) e filtro de placas instalado (à direita).

Foi possível verificar que naturalmente há formação de bolo após algumas horas de filtração, sendo que futuramente irá ser estudado se o uso de auxiliar de filtração apresenta benefícios para o processo de filtração. O filtro não se encontra ainda em funcionamento porque no decorrer dos testes verificou-se que há necessidade de efetuar mudanças nas tubagens de ligação à bomba pneumática.



Figura 24 - Verificação da formação de bolo durante teste experimental com o filtro.

Demonstrado que o princípio de tratamento por centrifugação apresenta resultados bastante promissores no que diz respeito à remoção de PAHs no melaço, o próximo passo deve passar pela procura das melhores soluções de centrifugas industriais com as características necessárias para este efeito, para as características físico-químicas do melaço, que possibilitará um possível tratamento do melaço quanto aos PAHs já após a sua produção.

O *scale-up* do tratamento realizado laboratorialmente poderá ser trabalhado numa perspetiva de funcionamento por bateladas (batch) ou em modo contínuo (através de centrifugas contínuas). Após escolhida o equipamento mais adequado será necessário efetuar testes para otimizar o seu funcionamento e os resultados obtidos, assim como efetuar análises para avaliar a sua eficiência no que diz respeito à remoção dos PAHs.

Em testes de centrifugação de melaço até 65 °Brix, efetuados à escola piloto, o uso de uma centrífuga separadora de discos (*Disk Stack Separator*) a trabalhar a uma velocidade de rotação de 1500 rpm mostrou ser capaz de proporcionar uma separação quase tão eficaz como a obtida nos testes de laboratório, efetuada numa centrífuga de laboratório a uma velocidade de rotação de 3500 rpm [56]. Uma solução futura para a centrifugação do melaço poderá passar por este tipo de equipamento, que permite uma operação contínua. Outro tipo de opção será por exemplo o uso de uma centrífuga *decanter* [30].

Será necessário a realização de testes para verificar a capacidade de equipamentos como estes centrifugarem eficientemente melaço com um grau brix elevado. Caso não fosse possível trabalhar com o grau brix a que o melaço é vendido seria necessário elevar o grau brix do mesmo após a centrifugação.

9.2. Chumbo

9.2.1 Reavaliação dos principais focos de contaminação de PAHs

Os valores de concentração de chumbo na rama não são muito elevados, nem apresentam uma grande variação em termos absolutos entre as diversas ramas (tabela 21).

Tabela 22 - Concentração de chumbo em ramas, de várias origens, refinadas pela RAR

Rama		
País de Origem	Nome do Barco	Chumbo (mg/kg)
Swazilândia	Mardinik	0,009
Guiana	Lugano	0,005
Cuba	Clodomira	0,009
Cuba	Lord Wellington	0,013
Moçambique	Ishizuchi	0,011
Cuba	Anthia	0,014
Swazilândia	Kohinoor	0,016
Brasil	Bari-Star	0,020
Média (mg/kg)		0,012
Desvio Padrão (mg/kg)		0,005
Desvio Padrão Relativo (%)		49,12%

No melaço final, até ao início deste trabalho, os resultados da concentração de chumbo do melaço obtidos nas análises realizadas ao longo dos últimos anos, também não apresentam grandes variações absolutas (tabela 22).

Tabela 23 - Concentração de chumbo em amostras de melaço RAR analisadas nos últimos anos.

Melaço	
Ano	Chumbo (mg/kg)
2016	0,130
	0,045
2017	0,157
2018	0,122

2019	0,263
Média (mg/kg)	0,143
Desvio Padrão (mg/kg)	0,079
Desvio Padrão Relativo (%)	38,54%

O valor médio da concentração de chumbo no melaço é cerca de 12 vezes superior ao valor médio da concentração de chumbo na rama.

O xarope de afinação foi uma das amostras onde foi detetada, nos últimos trabalhos, a concentração de chumbo em níveis superiores ao limite de quantificação. Por esse motivo esta amostra voltou a ser analisada, mas, seguindo o mesmo método de amostragem da análise aos PAHs, ou seja sendo retirada uma amostra não do depósito (como das últimas 3 análises), onde pode haver influência do xarope de refinação rejeitado (onde nas últimas análises não foi encontrado chumbo) mas diretamente de xarope de afinação à saída do processo da afinação.

Tabela 24 - Concentrações de chumbo e outros metais pesados no xarope de afinação.

Amostra: Xarope de Afinação (pós afinação)		
Data amostragem: 26/09/2018		
Parâmetro	Norma/ Método	Resultados (mg/kg)
Arsénio	ICP-MS	0,020 ± 0.009
Cadmio	ICP-MS	< LQ
Mercúrio	ICP-MS	< LQ
Chumbo	ICP-MS	0,047 ± 0.021

Quanto ao chumbo, se nas primeiras 3 análises foram encontrados os valores de 0,039 mg/kg, 0,025 µg/kg e 0,082 mg/kg, nesta análise verificou-se uma concentração de 0,047 mg/kg. Trata-se portanto de um valor intermédio por comparação com os resultados anteriores.

Nos restantes metais pesados apenas o arsénio não se encontrava em valores abaixo dos limites de quantificação. Apesar de o valor registado ter sido relativamente baixo (0,020 mg/kg), justifica que seja uma situação a seguir em análises futuras. Foi também analisada uma amostra de melaço final, tendo sido obtido o resultado da tabela 22.

Tabela 25 - Concentração de chumbo no melaço.

Amostra: Melaço		
Data amostragem: 26/09/2018		
Parâmetro	Norma/ Método	Resultados (mg/kg)
Chumbo	ICP-MS	0.159 ± 0.067

Comparando este resultado (concentração de chumbo de 0,159 mg/kg) com o valor obtido no xarope de afinação (0.047 mg/kg) podemos ver que há um aumento significativo, sendo um valor 3,4 vezes superior a este último. Tendo em conta que a pureza aparente média do xarope de afinação é de cerca de 90% e a pureza aparente do melaço final é de cerca de 65%, o que significa que a componente não sacarose no melaço é 3,5 vezes superior à do xarope de afinação, este aumento pode origem no aumento dessa componente ao longo do processo da recuperação.

Enquanto numa primeira análise a concentração de chumbo no leite de cal tivesse sido relativamente baixa (0,010 mg/kg), numa segunda análise já apresentou um valor bastante diferente e mais elevado (0,110 mg/kg). Por este motivo decidiu-se fazer nova análise, no sentido de fazer o acompanhamento da concentração de chumbo e outros metais pesados (assim como dos PAHs) na cal para verificar se os resultados obtidos se iriam aproximar mais da primeira ou da segunda análise.

Tabela 26 - Concentração de chumbo no leite de cal.

Amostra: Leite de Cal		
Data amostragem: 26/09/2018		
Parâmetro	Norma/ Método	Resultados (mg/kg)
Arsénio	ICP-MS	< LQ
Cadmio	ICP-MS	< LQ
Mercúrio	ICP-MS	< LQ
Chumbo	ICP-MS	< LQ

A cal não apresentou, para todos os metais pesados analisados, resultados acima dos limites de quantificação. Tendo em conta a grande variação que se verifica na concentração de chumbo na cal, é aconselhável continuar a analisar este parâmetro, para verificar se o valor elevado que se registou na segunda análise se tratou de uma exceção, ou se poderemos estar perante uma situação em que se verifique valores inconstantes de concentração de chumbo na cal.

As águas doces pobres só tinham sido analisadas uma vez, tendo sido encontrado um valor de chumbo de 0,024 mg/kg. Uma vez que os dados disponíveis se limitavam a este resultado achou-se prudente efetuar novas análises.

Tabela 27 - Concentração de chumbo nas águas doces pobres.

Amostra: Águas Doces Pobres		
Data amostragem: 20/09/2018		
Parâmetro	Norma/ Método	Resultados (mg/kg)
Arsénio	ICP-MS	0,024 ± 0,005
Cadmio	ICP-MS	< LQ
Mercúrio	ICP-MS	< LQ
Chumbo	ICP-MS	0,086 ± 0,038

Nesta nova análise verificou-se um valor de concentração de chumbo mais elevado (0,086 mg/kg), o que coloca as águas doces pobres como uma possível fonte para a contaminação do melão. É de assinalar que para além do chumbo, só se registou, entre os metais pesados analisados, outro acima do limite de quantificação: o arsénio. Este é um resultado interessante pois foi o mesmo cenário que se verificou na análise do xarope de afinação.

A concentração de chumbo encontrada é bastante elevada, especialmente quando é tido em conta que estas águas apresentam um baixo nível de sólidos solúveis. Tendo isto em conta, devem a quantidade de chumbo nas águas doces pobres deve continuar a ser monitorizada. Caso se continue a verificar valores desta ordem de grandeza, este poderá ser um ponto de intervenção chave para a redução das concentrações de chumbo nos xaropes e consequentemente no melão.

Como as águas doces do choquenet estão muito ligadas ao processo da carbonatação, decidiu-se analisá-las pela primeira vez no que diz respeito ao chumbo.

Tabela 28 - Concentração de chumbo nas águas doces do choquenet.

Amostra: Águas Doces Choquenet		
Data amostragem: 07/11/2018		
Parâmetro	Norma/ Método	Resultados (mg/kg)
Chumbo	ICP-MS	< LQ

Nesta análise não foram encontrados valores de chumbo acima do limite de quantificação.

A rama já tinha sido apontada nos últimos trabalhos como uma origem do chumbo, uma vez que apresentam consistentemente valores acima do limite de quantificação.

No sentido de verificar a extensão da influência do transporte e armazenamento da rama, que foram apontados anteriormente como uma possível fonte de aumento do chumbo, no ensaio anteriormente descrito onde se analisaram os PAHs em diferentes amostras representativas do antes e após estes processos, foi também analisada a concentração de chumbo nas mesmas amostras.

Tabela 29 - Concentração de chumbo nas diferentes amostras de rama Célia.

Data amostragem: 15/10/2019				
Parâmetro	Norma/ Método	Rama Célia (Porto Leixões)	Rama Célia (Amostra Média)	Rama Célia (Superfície)
Chumbo (mg/kg)	ICP-MS	0,014 ± 0,006	0,013 ± 0,006	0,021 ± 0,009

Embora a sua concentração de chumbo se tenha mantido estável no que diz respeito à amostra média, o mesmo não se pode dizer em relação à sua evolução na rama à superfície mais exposta durante o armazenamento, onde se verificou um aumento significativo na sua concentração (que foi de 0,021 mg/kg, um aumento de 61,5% face à amostra média, que tinha uma concentração de 0,013 mg/kg).

Estes resultados indicam que o período de armazenamento, onde a rama é exposta a emissões de gases e partículas das pás mecânicas, pode levar a alterações significativas na concentração de chumbo da rama e consequentemente do melaço. Estes resultados reforçam as vantagens da adoção de medidas também sugeridas para a mitigação do aumento de PAHs na rama, como é a troca das pás mecânicas com motos de combustão por pás mecânicas elétricas.

9.2.2 Realização de teste experimental

Foi analisada a concentração de chumbo no mesmo ensaio desenhado para a redução dos PAHs no melaço, descrito anteriormente, de forma a clarificar se o mesmo procedimento (que se baseia na remoção da matéria particulada) poderia ter algum tipo de efeito na remoção do chumbo.

Tabela 30 - Concentrações de chumbo, cálcio e potássio no melão não tratado e no melão tratado e centrifugado.

Data amostragem: 26/09/2019			
Parâmetro	Norma/ Método	Melão Não Tratado (65 °Bx)	Melão Tratado e Centrifugado (65°Bx)
Cálcio (g/100 g)	ICP-MS	1,14 ± 0,11	0,977 ± 0,098
Chumbo (mg/kg)	ICP-MS	0,192 ± 0,079	0,190 ± 0,078
Potássio (g/100 g)	ICP-MS	0,908 ± 0,091	0,880 ± 0,088

Os resultados obtidos para o melão tratado foram muito semelhantes ao melão não tratado, o que demonstra que o tratamento não tem qualquer efeito significativo na remoção de chumbo no melão. Será portanto necessário desenvolver outro procedimento adicional, específico para a remoção do chumbo no melão.

9.2.3 Soluções Propostas

O chumbo está presente desde logo desde a matéria-prima e a sua concentração sofre aumentos significativos quando a rama é exposta durante o armazenamento aos gases provenientes das pás mecânicas usadas, conforme se verificou também no que diz respeito aos PAHs. Assim, no que diz respeito à minimização desta contribuição as soluções possíveis não se diferenciam as soluções apontadas para o primeiro caso, passando estas igualmente e idealmente pela aquisição de pás mecânicas elétricas ou, em alternativa caso esta primeira não seja possível, pela instalação de um filtro de partículas nas atuais.

Ao nível do processo tendo-se verificado um valor relativamente elevado de chumbo nas águas doces pobres dever-se seguir esta situação futuramente. Como estratégia de remoção de chumbo poder-se-á aliar à futura utilização do novo filtro de placas para as águas doces, a adição de carvão ativado. O carvão ativado, para além de ser capaz de remover compostos corados das águas, algo que trás vantagens ao nível processual, também é um conhecido material adsorvente do metal pesado chumbo, pelo que poderá ser uma forma de remover este metal pesado das águas e assim reduzir as suas concentrações nos melões finais [57]–[59].

9.3. Qualidade Microbiológica

Para correção dos parâmetros microbiológicos, como já foi referido, os últimos sugeriram a instalação de um filtro para o tratamento das águas doces pobres. Como referido anteriormente, este equipamento embora instalado não está ainda operacional, pelo que não foi ainda possível testar se terá algum efeito positivo na qualidade microbiológica das águas e do melaço.

No entanto, neste trabalho foram detetadas outros fatores que têm uma influência negativa na qualidade microbiológica do melaço, sendo que a melhoria do conhecimento da flora microbiana do melaço produzido é apontada como um elemento que poderá melhorar o entendimento desta questão e assim ajudar a mais facilmente encontrar novas e inovadoras soluções.

Um passo no sentido da melhoria deste conhecimento foi dado neste trabalho através de uma pequena revisão bibliográfica acerca desta flora microbiana do melaço.

9.3.1 Microbiologia do Melaço

Desde a colheita da cana-de-açúcar até refinação do açúcar os microrganismos que se encontram predominante nas soluções e xaropes de açúcar são diferentes, em função das diferentes condições processuais. A lista seguinte dá uma visão geral acerca da evolução dos microrganismos desde a cana-de-açúcar até à refinação.

Tabela 31 - Microrganismos associados a fases importantes no processamento do açúcar de cana [60].

Fase do Processo	Microrganismos predominantes
Pré-colheita	Flavobacterium, Lactobacillus, Xanthomonas, Enterobacter, Pseudomonas, <i>Erwinia</i> , <i>Leuconostoc</i> , <i>Bacillus</i> , <i>Corynebacterium</i> , leveduras e fungos
Pós-colheita	<i>Leuconostoc</i>
Extração	<i>Leuconostoc</i> , <i>Enterobacter</i> , leveduras
Clarificação	-
Evaporação/ Cristalização e Centrifugação	Térmofilos esporolados
Refinação	Térmofilos esporolados

Embora na produção da rama haja uma diminuição substancial da carga microbiológica ao longo do processo, no final a rama ainda contém microrganismos mesófilos e termófilos [60]. Um dos objetivos do processo de refinação passa precisamente pela eliminação desta carga microbiana.

Uma etapa chave para atingir esse objetivo é, no modelo processual utilizado pela RAR, a carbonatação. A partir desta etapa as análises realizadas aos xaropes subsequentes e ao açúcar refinado comprovam que esta etapa é eficiente e é capaz de remover esta carga microbiana. No entanto, em etapas, xaropes e soluções anteriores ou paralelas a esta fase verifica-se, à semelhança do que acontece nas outras refinarias de açúcar, grandes cargas microbianas.

Na refinação de açúcar é conhecido que o ponto onde tipicamente se encontram maiores acumulações de microrganismos é o xarope de afinação, uma vez que neste xarope se concentram os microrganismos presentes no magma. Estes microrganismos, sobretudo bactérias, são introduzidos na refinaria através da rama, que contém bactérias na forma de esporos, assim como pode conter em menores números esporos de fungos e leveduras. Estes esporos podem demorar horas a germinar, no entanto dado o grande tempo de processamento da refinaria, onde que por vezes são dadas as condições para a germinação, estes microrganismos podem germinar e multiplicar-se [61]. A recirculação do xarope, a densidade microbiana inicial da rama e a temperatura de recirculação são fatores que contribuem para o desenvolvimento dos microrganismos termófilos [62]. Outra amostra onde pode ser encontrada uma grande carga microbiana são as águas doces, sendo que altas contagens de bactérias termófilas estão associadas a longos tempos de exposição a temperaturas termófilas ótimas (55 °C) [62].

A rama pode conter esporos de bactérias termófilas como *Bac. stearotherophilus*, *Bac. coagulans*, *Clo. Thermosaccharolyticum* e *Des. Nigrifican*, assim como pode conter bactérias mesófilas (dos géneros *Lactobacillus* e *Leuconostoc*) e leveduras e bolores osmófilos. Embora alguns destes microrganismos não consigam sobreviver no açúcar em condições de humidade normais, a sua presença na rama pode ser favorecida em ramos inadequadamente centrifugados ou em resíduos de açúcar húmido (muitas vezes formados pelas condições de humidade da fábrica ou durante o seu transporte e armazenamento) [60], [63], [64].

Os fungos e algumas leveduras apresentam um grande perigo para o açúcar uma vez que algumas das espécies encontradas são capazes de fermentar soluções com elevadas concentrações de sacarose, a níveis de atividade da água superiores inferiores aos necessários para o desenvolvimento das bactérias) e são capazes de se desenvolver mesmo em meios muito pobres em nutrientes [65]. No entanto estes microrganismos não são capazes de resistir às elevadas temperaturas processuais, pelo que a sua presença nos xaropes e no melaço é associada a uma contaminação posterior.

As bactérias mesófilas do género *Lactobacillus* e *Leuconostoc*, são comumente encontradas no processo de produção de rama ou de refinação. Estas espécies de bactérias produzem

açúcares invertidos, ácido láctico e ácido acético, sendo que contaminação por *Leuconostoc* é também responsável pela produção de dextrano. As águas doces são um meio onde é reportada a presença deste tipo de bactérias em grande número [61], [63], [64].

Para além da perda de sacarose resultante da atividade destas bactérias, a produção de dextrano leva ainda a especiais preocupações, uma vez que o dextrano origina vários problemas durante a refinação do açúcar [61]. Este polissacarídeo causa diversos problemas às refinarias, uma vez que aumenta a viscosidade dos licores e xaropes (o que causa problemas ao nível da velocidade da filtração e evaporação) e dificulta a cristalização (o dextrano leva ao alongamento dos cristais dificultando o crescimento dos cristais). Isto leva a uma menor ritmo de produção (e consequente aumento do custo energético), a maiores perdas de sacarose (o alongamento dos cristais leva a maiores perdas de sacarose durante a centrifugação) e a dificuldades na garantia das especificações técnicas do açúcar (sobretudo ao nível da granulometria) [61], [66].

Para além do dextrano que entra na refinaria através da matéria-prima, o aumento deste polissacarídeo através da sua síntese por estas bactérias, e em particular pela *Leuconostoc mesenteroide*, é historicamente bem conhecido pela indústria. É observável em muitas refinarias a presença de biofilmes de *Leuconostoc mesenteroide* nas paredes de equipamentos onde são proporcionadas condições para o seu desenvolvimento. Estes filmes sintetizam continuamente dextrano para a corrente processual [61].

Outro tipo de bactérias comumente associado à indústria são as bactérias termófilas esporuladas. Estes microrganismos apresentam crescimento a temperaturas entre 40 e 90 °C, sendo que as suas temperaturas de crescimento ótimas se situam geralmente entre 55 e 65 °C. Os esporos destas bactérias são altamente resistentes, usualmente apresentando uma resistência térmica ainda superior aos esporos de bactérias esporuladas mesófilas. Pelas alterações organoléticas que provocam nos alimentos, este grupo apresenta importância económica, no entanto não produzem toxinas ou infeções em humanos [60]. Estas bactérias entram no processo de refinação de açúcar através da própria matéria-prima. Podem ser encontradas bactérias termófilas esporuladas na rama de açúcar com contagens de 10² ufc/ 10g [67].

Para reduzir ou evitar o impacto deste tipo de bactérias em produtos alimentares é importante não criar condições para a germinação de esporos e para o crescimento e multiplicação das formas vegetativas. Ao nível do armazenamento é importante garantir que este não é feito a temperaturas elevadas (próximas ou dentro da gama de crescimento). Alguns produtores optam ainda por submeter ingredientes problemáticos a temperaturas extremamente elevadas (121°C) por um período de tempo

específico, procurando reduzir a carga de esporos ainda antes do uso desses ingredientes no seu processo. Contudo há vários produtos/ ingredientes onde este tipo de processamento levaria a grandes consequências na sua qualidade, não podendo por isso ser utilizado [60], [68].

É importante mencionar que algumas bactérias deste grupo conseguem crescer a temperaturas mesófilas (37 °C), desde que os esporos consigam germinar a temperaturas mais elevadas. Este facto tem implicações nas análises microbiológicas a produtos alimentares, uma vez que pode levar a falsos positivos de bactérias mesófilas esporuladas com implicações para a saúde pública [60].

Na indústria açucareira conhece alguns tipos destas bactérias como bactérias termófilas “*flat-sour*” (acidez plana), pelo facto de estas bactérias acidificarem o meio, sem no entanto resultar do seu metabolismo a produção de gases [69]. O produto quando embalado em embalagem hermética não incha, mas no entanto a germinação destas bactérias, que ocorre a altas temperaturas (acima de 43 °C), e o posterior crescimento (que pode ocorrer acima de 30 °C) levam à produção de ácidos orgânicos e por vezes ao aparecimento de *off-flavors* e turbidez [63]. As duas espécies de bactérias mais indicadas como responsáveis por este efeito são a *Bacillus coagulans* e a *Geobacillus stearothermophilus* [70], [71].

A espécie *Geobacillus stearothermophilus* apresenta uma temperatura ótima de crescimento de 65 °C, uma temperatura máxima de crescimento de cerca de 75 °C, e uma temperatura de morte dos esporos de 120 °C [72].

Outra espécie de bactéria termófila esporulada por vezes referida pela bibliografia é a *Desulfotomaculum nigrificans*. Trata-se de uma espécie de bactéria gram-positiva, em forma de bastonete, anaeróbia obrigatória que apresenta uma temperatura de crescimento de 45 a 70 °C, com uma temperatura ótima de 55 °C. Os seus esporos são muito resistentes, embora menos resistentes que os esporos de *Geobacillus stearothermophilus*, apresentando um D_{120} de 2 a 3 minutos. São bactérias redutoras de sulfato, libertando através do seu metabolismo o gás sulfeto de hidrogénio, que apresenta um odor típico a ovos podres [60].

Há ainda outro grupo de bactérias termófilas esporuladas que é o das anaeróbias não produtoras de Sulfeto de hidrogénio, que tem na espécie *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* a sua principal representante.

Tabela 32 - Temperatura mínima de germinação, temperatura mínima de crescimento, temperatura máxima de crescimento, pH min de crescimento, D-value e Z-value e alguns grupos de microrganismos da refinação de açúcar. Valores indicativos.

	T _{min} germ (°C)	T _{min} cresc (°C)	T _{max} cresc (°C)	pH _{min}	Valor D (min)	Valor Z (°C)	Ref.
Anaeróbias não produtoras de Sulfeto de hidrogénio (H ₂ S) (ex. <i>Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum</i>)	43	32	60	4,1	D ₁₂₁ = 3 - 50	6 - 7	[60], [63]
Bactérias termófilas "flat-sour" (ex. <i>Geobacillus stearothermophilus</i>)		30	75	5,3	D ₁₂₁ = 4 - 5	7,8 - 12,2	[60]
Bactérias termófilas "flat-sour" (ex. <i>B. coagulans</i>)		18	60	3,8	D ₁₂₀ = 0,01 - 0,07	7,8 - 10	[60]
Anaeróbias produtoras de Sulfeto de hidrogénio (H ₂ S) (ex. <i>Desulfotomaculum nigrificans</i>)	43	30	70	5,6	D ₁₂₀ = 2 - 3	8,9 - 12,2	[60], [63]
Facultative thermophilic facultative anaerobes (ex. <i>B. subtilis</i>)		10		4,5	D ₁₂₁ = 0,1	7	[60], [73]

A espécie de levedura mais comumente encontrada na rama é a *Zygosaccharomyces rouxii*, no entanto outras espécies pertencentes ao géneros *Zygosaccharomyces*, *Pichia*, *Candida*, *Dekkermomyces*, e *Endomycopsis* também são encontradas [64]. Estas leveduras podem estar presentes na película de melaço da rama de açúcar, o que pode ser potenciado por condições de transporte ou armazenamento que levem a um aumento da a_w. A atividade da água da rama de açúcar pode ser bastante variável, com valores entre os 0,575 e o 0,825. Embora as leveduras não se desenvolvam abaixo de 0,65, conseguem fazê-lo acima desse valor [64].

Estas leveduras são facilmente destruídas durante o processo de refinação, uma vez que são sensíveis às altas temperaturas. No entanto, é necessário garantir boas práticas de higienização para não haver a contaminação de produtos finais (açúcar ou melaço) com as mesmas, pois por vezes é possível encontrar leveduras em meios como as águas doces das refinarias. Algumas destas leveduras são capazes de fermentar o melaço final [61], [73].

É de salientar que embora a deterioração por bactérias termófilas tenha importância económica, esta não é encarada como tendo grande significância para a saúde pública, uma vez que de forma geral estes microrganismos não são causadores de infeções ou toxinfecções alimentares [60].

Os microrganismos patogénicos não-esporulados, como *Salmonella spp*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa*, não são capazes de sobreviver às condições do processo de refinação. A destruição destas formas vegetativas não apresenta qualquer dificuldade, uma vez que o tempo de redução decimal a 65°C da maioria destas células bacterianas é inferior a um minuto, enquanto os licores e xaropes de açúcar passam horas acima desta temperatura [64], [67].

Por este motivo não é espectável a presença de microrganismos patogénicos em açúcar refinado, exceptuando eventuais situações de contaminação posterior à produção [63], [64].

Historicamente, no que diz respeito à rama e ao melaço, há a assinalar a existência de um estudo, de 1992, que detetou a presença de esporos de *Clostridium botulinum* tipo A em duas amostras de melaço e em duas amostras de rama [74].

9.3.2 Reavaliação dos principais focos de contaminação microbiológica

Para um melhor conhecimento e sistematização das diferentes condições de operação das várias etapas da recuperação foi efetuada uma análise aos registos de produção de 102 cozeduras de recuperação. Os resultados desta análise de dados encontram-se na tabela 37.

Tabela 33 - Caracterização das cozeduras de recuperação (temperatura, frequência, duração, xaropes usados e utilização de águas doces pobres).

Cozedura	Frequência	Temperatura (°C)	Tempo médio (horas)	Xarope Utilizado (% de cozeduras)	Utilização Águas Doces Pobres (% de cozeduras)
Pré-Primeira Recuperação	23,6%	≈ 75°C	2:10	Xarope de Refinação (100%)	79%
Primeira Recuperação	48,0%		3:11	Xarope de Afinação (100%) e Xarope de Primeira Recuperação (57%)	80%
Segunda Recuperação	28,4%		6:32	Xarope de Primeira (100%) e Xarope de Segunda (69%)	0%

Nesta análise os valores de tempo médio por cozedura foram muito próximos aos valores indicativos para cada um dos tipos de cozedura (tabela 2), sendo que o tipo de cozedura que se destaca neste campo é a cozedura de segunda recuperação, com mais de 6 horas de duração por cozedura. Em termos de frequência percebe-se que o tipo de cozedura mais vezes realizado é a primeira recuperação (48,0%) das cozeduras de recuperação, sendo que nesta cozedura utilizasse

xarope de afinação em 100% das cozeduras e xarope de primeira recuperação em 57% das cozeduras. Outro dado que vale a pena destacar é a percentagem de cozeduras em que foram utilizadas águas doces pobres, sendo que estas não são utilizadas na segunda recuperação, mas são utilizadas na maioria das cozeduras e pré-primeira de primeira recuperação (79 e 80% das cozeduras, respetivamente).

O xarope de afinação, usado na primeira recuperação, e onde são habitualmente registados grandes valores de carga microbiana foi novamente analisado. No processo de amostragem do xarope de afinação efetuado nos últimos trabalhos, esta amostra foi retirada dos depósitos 1 e 2. Uma vez que estes depósitos recebem não apenas o xarope de afinação, resultante do processo da afinação, mas também xarope de pré-1ª recuperação, proveniente da recuperação, achou-se que seria uma mais valia recolher a amostra de xarope de afinação, que resulta apenas do processo da afinação, ainda antes de entrar nos depósitos, excluindo desta forma a participação do xarope de pré-1ª recuperação e do próprio processo de armazenagem para a qualidade microbiológica da amostra. Os resultados obtidos segundo esta nova metodologia de amostragem encontram-se na tabela 30.

Tabela 34 - Resultados dos parâmetros microbiológicos analisados (xarope de afinação).

Amostra: Xarope de Afinação (pós afinação)		
Data amostragem: 26/09/2019		
Parâmetro	Norma/ Método	Resultado
Contagem de microrganismos a 30°C (UFC/g)	ISO 4833-1 : 2013	2,5 x10 ³
Contagem de bolores a 25°C (UFC/g)	ISO 21527-1:2008*	<1,0 x10 ¹
Contagem de leveduras a 25°C (UFC/g)	ISO 21527-1:2008*	<1,0 x10 ¹
Contagem de coliformes (UFC/g)	ISO 4832 : 2006	<1,0 x10 ¹

Ao nível da contagem de microrganismos totais a 30 °C obteve-se o valor de 2,5x10³ UFC/g, sendo este resultado que se encontra dentro dos valores obtidos nas quatro análises realizadas anteriormente (cujos valores variaram de 3,8x10² a 3,4x10⁴ UFC/g). Este resultado demonstra que já quando o xarope sai das centrífugas de afinação, apresenta uma quantidade de microrganismos totais a 30°C relativamente elevado.

Nos restantes parâmetros, foi possível observar que o xarope se apresentava livre de bolores, leveduras e bactérias coliformes. Isto vai de encontro aos resultados anteriores, com a exceção da primeira análise realizada, onde o xarope apresentava 1,0x10² UFC/g de leveduras. Há fortes probabilidades de este resultado se ter devido a uma contaminação pontual durante o armazenamento,

até porque é pouco expectável que as leveduras sobrevivam às altas temperaturas por longos períodos de tempo da recuperação (75°C), o que põe em evidência a importância das condições de armazenamento para a qualidade microbiológica dos xaropes.

As águas doces pobres foram apontadas como o principal foco de contaminação microbiológica. Por esse motivo a avaliação contínua do estado destas águas deve ser efetuada, e por esse motivo voltou-se a analisar uma amostra destas águas. Os resultados encontram-se na tabela 31.

Tabela 35 - Resultados dos parâmetros microbiológicos analisados (águas doces pobres).

Amostra: Águas Doces Pobres		
Data amostragem: 26/09/2019		
Parâmetro	Norma/ Método	Resultado
Contagem de microrganismos a 30°C (UFC/g)	ISO 4833-1 : 2013	5,9 x10 ⁵
Contagem de bolores a 25°C (UFC/g)	ISO 21527-1:2008*	<1,0 x10 ⁰
Contagem de leveduras a 25°C (UFC/g)	ISO 21527-1:2008*	<1,0 x10 ⁰
Contagem de coliformes (UFC/g)	ISO 4832 : 2006	<1,0 x10 ⁰

A contagem de micro-organismos totais a 30°C continua elevada (5.9x10⁵ UFC/g) , no entanto já se encontra numa ordem de grandeza inferior aos registados nas análises anteriores (>3.0 x10⁷ UFC/g). Não voltou a registar-se contagens de bolores, tal como nas anteriores análises. A maior evolução deu-se no que diz respeito às leveduras e às bactérias coliformes, parâmetros que tinham consistentemente registado valores elevados nas anteriores análises, mas que nesta análise se encontraram abaixo do limite de quantificação.

Nestes resultados as águas doces sujas apresentaram a melhor qualidade microbiológica até à data. No entanto é de salientar que devido às diversas variáveis que podem afetar a qualidade destas águas (desde a origem, à temperatura e tempo de armazenagem no depósito, entre outros), é expectável que haja grandes variações na qualidade destas águas, como aliás de verificou também nas primeiras análises efetuadas (sobretudo no que diz respeito aos bolores, leveduras e coliformes totais, que são bons indicadores de contaminação das águas). Por este motivo não se deve assumir este resultado como uma comprovação definitiva da melhoria da qualidade destas águas.

Para uma melhoria efetiva da qualidade destas águas, será necessário efetuar investimentos no processo de recolha, armazenamento e tratamento destas águas. No que diz respeito ao tratamento destas águas um primeiro passo foi dado através da compra de um filtro de prensa que será usado em

exclusivo no tratamento destas águas. Este equipamento foi montado durante este trabalho, tendo mesmo sido efetuados alguns testes iniciais, onde se verificou que é capaz de reter uma grande quantidade de matéria em suspensão presentes nas águas doces sujas. No entanto, na sequência destes testes, verificou-se que é necessário efetuar algumas mudanças estruturais no sistema montado, o que se encontra em processamento. Só após estas alterações serem realizadas, voltar-se-á a realizar testes com este equipamento e, após se ajustar o seu funcionamento, a efetuar as primeiras análises à qualidade da água antes e após a filtração. O filtro foi montado de forma a filtrar em contínuo as águas do depósito de águas doces, permitindo que após a filtração as águas filtradas voltem ao mesmo depósito (funcionando assim o processo de filtração em recirculação).

Uma das componentes que dá origem ao que durante este trabalho é referido como águas doces limpas, que apresentam uma cor mais reduzida, são as águas do choquenet. Estas águas têm origem na filtração num filtro de prensa (choquenet) das águas turvas, águas resultantes da lavagem do bolo dos filtros rotativos e de prensa do processo produtivo, com o objetivo de recuperar algum açúcar que possa ficar retido no bolo durante a filtração. As águas do choquenet ainda não tinham sido analisadas quanto à sua qualidade microbiológica, pelo que se achou pertinente, até pelo volume considerável destas águas que é produzido, efetuar estas análises. Os resultados encontram-se na tabela 32.

Tabela 36 - Resultados dos parâmetros microbiológicos analisados (águas doces do choquenet).

Amostra: Água do Choquenet		
Data amostragem: 07/11/2019		
Parâmetro	Norma/ Método	Resultado
Contagem de microrganismos a 30°C (UFC/g)	ISO 4833-1 : 2013	5,8 x10 ⁶
Contagem de bolores a 25°C (UFC/g)	ISO 21527-1:2008*	<1,0 x10 ¹
Contagem de leveduras a 25°C (UFC/g)	ISO 21527-1:2008*	<1,0 x10 ⁰
Contagem de coliformes (UFC/g)	ISO 4832 : 2006	4,2 x10 ²

Não foram verificadas contagens no que diz respeito aos bolores e leveduras. No entanto registaram-se valores elevados no que diz respeito aos microrganismos totais a 30°C (5,8x10⁶ UFC/mL) e aos coliformes (4,2x10² UFC/mL). Estes valores são elevados, no entanto a amostra foi recolhida após um problema técnico que resultou em problemas na filtração do filtro choquenet, tendo-se perdido algum do bolo de filtração para as águas doces do choquenet. Por esse motivo é necessário voltar a realizar-se análises a estas águas, em situações de operação normais.

9.3.3 Realização de testes experimentais

Tendo já sido efetuado um trabalho extensivo no que diz respeito á identificação dos focos de contaminação microbiológica em que é necessário atuar para reduzir o seu impacto nos xaropes e melaço final, e identificadas algumas formas de atuação preventiva, procurou-se também agora investigar novos modos de atuação ativa que possam ser aplicados durante o processo produtivo.

Para além da atuação durante o processo produtivo achou-se também importante procurar soluções que de forma complementar a esse trabalho possam levar à melhoria da qualidade do produto final, mesmo após o seu processo produtivo, procurando soluções para a melhoria da qualidade microbiológica do melaço final após a sua produção e armazenamento.

Com este objetivo foi desenhada uma experiência laboratorial para testar como alguns tratamentos, que teoricamente podem melhorar a qualidade microbiológica do das águas doces pobres e do melaço, e ser uma solução a adotar no tratamento destes.

Tratamento das águas doces pobres

As águas doces pobres são um meio que pelas concentrações de açúcar mais reduzidas e pelas temperaturas de operação (à volta dos 40 °C) apresenta condições ótimas para o desenvolvimento em grande quantidade dos mais diversos microrganismos, conforme se verifica no histórico de análise realizadas a estas águas. Sendo este um ponto onde poderão inclusivamente estar a ser dadas condições para a germinação e desenvolvimento de formas esporuladas e onde estará a ser consumida sacarose e produzidos compostos indesejados (como o dextrano) durante e atividade microbiana, este deve ser encarado com um ponto de atuação prioritário para a melhoria da qualidade microbiológica dos xaropes e melaço da refinaria.

Com vista a preparar uma futura solução de atuação nestas águas, foi efetuado um teste experimental onde ao aumento da temperatura para 88 °C, através da injeção de vapor no depósito, se provocou um aumento do pH das águas, através do uso de leite de cal, para valor alcalinos, atingindo o valor de pH de 10,51. Estes dois fatores foram aplicados para a criação de condições de crescimento e sobrevivência inóspitas para as mais diversas formas microbianas. As águas doces apresentavam 29,2 °Brix. Após a sujeição a estas condições por cerca de uma hora, uma amostra foi retirada do depósito e enviada para análise. Os resultados encontram-se na tabela 36.

Tabela 37 - Resultados dos parâmetros microbiológicos analisados na amostra de águas doces pobres do ensaio experimental.

Amostra: Águas Doces Pobres Tratadas		
Parâmetro	Norma/ Método	Resultado
Contagem de microrganismos a 30°C (UFC/g)	ISO 4833-1 : 2013	<1,0 x10 ¹
Contagem de bolores a 25°C (UFC/g)	ISO 21527- 1:2008*	<1,0 x10 ¹
Contagem de leveduras a 25°C (UFC/g)	ISO 21527- 1:2008*	<1,0 x10 ¹
Contagem de coliformes (UFC/g)	ISO 4832 : 2006	<1,0 x10 ¹

Os resultados demonstraram que estas condições foram capazes de eliminar completamente todos os microrganismos que habitualmente permanecem em grandes quantidades (até 10⁷ UFC/g) nestas águas, abrindo portas a uma possível viabilidade de uma solução semelhante a esta ou baseada nesta estratégia para a melhoria e manutenção da qualidade microbiológica destas águas.

Há que ter em atenção que as altas temperaturas e o brix elevado são fatores que potenciam o efeito indesejado da inversão da sacarose, pelo que futuramente deverá ser estudado se os ganhos ao nível da redução da carga microbiana e assim da redução da sua atividade (que também leva à inversão da sacarose) justificam e se sobrepõem a este efeito indesejado.

Poderia não ser necessário manter estas condições de forma permanente, até porque outra desvantagem seria o custo acrescido em termos energéticos e do uso de licor de cal, podendo bastar para uma melhoria geral da qualidade microbiológica, a aplicação destes choques térmicos e de pH de forma espaçada no tempo.

Outra questão que deve ser contemplada em futuros estudos será o possível impacto do pH mais elevado na cristalização dos açúcares. Para evitar este problema poderá ser pensada uma solução de carbonatação das águas, com posterior filtração do carbonato de cálcio no novo filtro de placas, solução que traria a vantagem ainda de uma filtração mais eficiente, melhorando não só a qualidade microbiológica das águas mas também propriedades como a turbidez.

Tratamento Térmico do Melaço Final

Quando falamos de um tratamento que pretende melhorar a qualidade microbiológica de um produto alimentar, uma das soluções mais antigas, mais óbvias mas ainda assim mais eficazes e economicamente viáveis é o tratamento térmico. O melaço apresenta por vezes valores relevantes no que diz respeito sobretudo a leveduras e bolores, indicadores de problemas no armazenamento do produto, sendo que este tipo de microrganismos apresenta de forma geral pouca resistência térmica.

De forma a estudar também a possibilidade de integrar o tratamento para a qualidade microbiológica do melaço com o tratamento para a remoção dos PAHs (ponto 9.1.3) e melhoria das características organolépticas (ponto 9.5.3), foram aplicadas condições de tratamento semelhantes. Uma das amostras (amostra “não tratado (55 °brix)”) foi apenas diluída com água estéril para 55 °brix, não sofrendo qualquer tipo de tratamento adicional. Uma segunda amostra (amostra “centrifugado (55 °brix)”) após sofrer a mesma diluição foi centrifugada à temperatura ambiente (22°C) a 4000 rpm por 15 minutos. A terceira amostra (amostra “tratado e centrifugado (55 °brix)”) após sofrer a mesma diluição sofreu tratamento térmico estando em agitação a 85 °C por 10 minutos, sendo logo de seguida centrifugada, ainda quente, a 4000 rpm por 15 minutos. A amostra de melaço a partir da qual se preparou estas amostras tinha 73,6 °brix e um pH de 6,96.

Tabela 38 - Processos aplicados a cada uma das amostras.

Processo	Melaço Não Tratado (55 °Bx)	Melaço Centrifugado (55°Bx)	Melaço Tratado e Centrifugado (55°Bx)
Tratamento Térmico	Não	Não	80 °C por 10 minutos
Centrifugação	Não	4000 rpm 15 minutos	4000 rpm 15 minutos

Tabela 39 - Resultados dos parâmetros microbiológicos analisados nas diferentes amostras de melaço do ensaio experimental.

Parâmetro	Amostra		
	Não Tratado (55 °Bx)	Centrifugado (55 °Bx)	Tratado e Centrifugado (55 °Bx)
Turbidez	1932	504	135
Contagem de microrganismos a 30°C (UFC/g)	1,9x10 ⁵	2,3 x10 ⁵	7,5 x10 ³

Contagem de bolores a 25°C (UFC/g)	<1,0 x10 ¹	<1,0 x10 ¹	<1,0 x10 ¹
Contagem de leveduras a 25°C (UFC/g)	1,2 x10 ³	1,9 x10 ³	<1,0 x10 ¹
Contagem de coliformes (UFC/g)	<1,0 x10 ¹	<1,0 x10 ¹	<1,0 x10 ¹

A centrifugação a um grau brix mais reduzido foi capaz de remover uma grande quantidade de sólidos insolúveis em suspensão, como se pode verificar pela redução da turbidez. No melão tratado termicamente a redução foi ainda maior devido ao facto de centrifugação ter sido realizada com o melão quente (o que reduz a sua viscosidade e melhora assim a eficiência da centrifugação).

A nível microbiológico não se observou grandes diferenças entre o melão não tratado e o melão centrifugado, registando estes valores elevados de microrganismos totais a 30°C (na ordem dos 10⁵ UFC/g) e tendo sido detetada a presença de leveduras a 25 °C (na ordem dos 10³ UFC/g). Em ambos os parâmetros os valores foram ligeiramente superiores no melão centrifugado. Embora a proximidade e quantidade dos valores não permita retirar conclusões inequívocas este é um resultado interessante, na medida em que poderá ter tido origem na maior turbidez do melão não tratado, uma vez que este parâmetro que tem vindo a ser associado a um efeito negativo no crescimento de leveduras [10].

Já quanto ao melão tratado termicamente os resultados foram bastantes diferentes, uma vez que nesta amostra não foram detetadas leveduras, o que vai de encontro à ideia de que estas não são capazes de resistir às altas temperaturas da recuperação. Este resultado é muito um dado que reforça a ideia que a presença de leveduras no melão armazenado apenas se pode dever a contaminações posteriores à produção do melão pela etapa da recuperação. Os microrganismos totais a 30 °C nesta amostra também registaram uma descida significativa (da gama dos 10⁵ para 10³). Uma redução desta magnitude não poderá somente dever-se à destruição das leveduras, mas também à redução das bactérias presentes no melão. Este é um indicador que embora algumas bactérias termófilas presentes sejam capazes de resistir às temperaturas mais elevadas, quando o melão apresenta valores de microrganismos totais a 30 °C mais elevados (na gama dos 10⁵), parte destes microrganismos possam ser bactérias mesófilas (como algumas bactérias lácticas, etc) que não resistem ao tratamento térmico e que por esse motivo também poderão estar presentes no melão por uma contaminação posterior à produção.

Estes resultados demonstram que o tratamento térmico do melão final poderá ter uma grande utilidade para redução da carga microbiológica do melão, eliminando mesmo formas microbianas indesejadas (como as leveduras, entre outros). Se esta prática for aliada a um enchimento asséptico

posterior poder-se-á evitar contaminações posteriores do melaço e dessa forma garantir a qualidade microbiológica do melaço.

9.3.4 Caso de estudo

Durante a monitorização da temperatura, volume e grau brix dos depósitos de melaço, o brix do depósito 15 (onde o melaço é preparado) desceu para um valor muito reduzido de 57,2 °Brix no dia 01-04-2019, devido a um erro humano. O acerto do grau Brix é feito através da adição de água, que é adicionada pelo acionamento manual das válvulas do depósito de água, sendo que os metros cúbicos necessários são adicionados tendo em conta o caudal e tempo de abertura destas válvulas. Nesta situação o tempo de abertura das válvulas foi excedido, resultando na referida redução do grau brix do melaço.

No sentido de compreender como esta situação poderia ter impacto no melaço final continuou-se a monitorizar o depósito 15 e o depósito 14 durante as semanas seguintes. Como se pode observar pelos dados do depósito 15, nos dias seguintes o grau brix foi gradualmente subindo (à medida que mais melaço da refinaria dava entrada no depósito) tendo atingindo um valor acima dos 69 °Brix no dia 05-04-2019. Durante este período ocorram transferências de melaço para o depósito 14. O valor de brix do depósito 14 seguiu durante este período relativamente estável, mantendo-se entre cerca de 72 e os 74 °Brix. Também durante este período a temperatura externa variou entre os 4 e os 18 °C. Os valores de pH registados nos depósitos 14 e 15 podem ser consultados nos anexos.

Tabela 40 - Variação de temperatura, volume e grau brix do melaço do depósito 15.

Depósito 15 (Preparação do Melaço)			
Data	T (°C)	V (m3)	Brix
2019-03-22	51,0	16	79,0
2019-03-23	45,0	16	80,0
2019-03-27	46,6	24	78,0
2019-03-28	40,3	30	79,2
2019-04-01	27,3	48	57,2
2019-04-02	31,7	64	62,0
2019-04-02	33,5	70	64,6
2019-04-03	33,7	77	67,2
2019-04-04	24,0	85	68,8
2019-04-05	27,1	87	69,2
2019-04-08	23,0	76	69,2
2019-04-10	24,1	88	72,6
2019-04-11	28,3	100	72,4

Uma mudança interessante que se verificou no depósito 15 aconteceu ao nível da sua temperatura. Esta, que nos dias anteriores estava muito elevada, acima dos 50 °C, após a adição da água estabilizou na gama dos 20 a 35 °C. Esta mudança não se justifica pela temperatura da água (uma vez que é adicionada água quente), pelo que deve ser justificada pela alteração das propriedades térmicas do melaço resultantes do abaixamento do seu grau brix, uma vez que é conhecido que o coeficiente de transferência de calor do melaço é inversamente proporcional à sua viscosidade, que por sua vez é reduzida drasticamente com a redução do brix do melaço [75]. Outra consequência do abaixamento do brix é também a redução da velocidade de reação das reações de Maillard, fortemente exotérmicas, sendo que por essa via poderá também haver alguma contribuição para o abaixamento da temperatura.

Este forte efeito observado na temperatura é interessante na medida em que este conhecimento poderá ser utilizada futuramente para a manutenção da temperatura em níveis mais baixos, procurando reduzir o grau brix do melaço até aos níveis desejados para o melaço final imediatamente após este sair da refinaria, ou para o abaixamento da temperatura do melaço em situações em que esta se encontre anormalmente elevada, mediante a redução controlada do grau brix do melaço.

Tabela 41 - Variação de temperatura, volume e grau brix do melaço do depósito 14.

Depósito 14 (Melaço Final)			
Data	T (°C)	V (m3)	Brix
28/03/2019	30,4	46	74,4
01/04/2019	31,5	52	73,0
02/04/2019	21,1	38	72,4
02/04/2019	25,3	32	72,3
03/04/2019	17,7	32	74,3
04/04/2019	23,0	32	72,2
05/04/2019	26,1	40	72,4
08/04/2019	20,1	6	72,0
10/04/2019	34,2	32	75,4
11/04/2019	29,3	14	75,0

Já a temperatura do depósito 14 que antes não estava muito elevada, sofreu uma ligeira diminuição até ao dia 05-01-2019, mas não muito significativa.

A alteração mais significativa que se esperava que resultasse desse incidente era a alteração da população e flora microbiana do melaço. De forma a se efetuar esta análise foram tratados os

resultados das análises químicas e microbiológicas periodicamente efetuadas pelo laboratório ao melão final.

Tabela 42 - Resultados das análises químicas e microbiológicas realizadas ao melão final.

Data de recolha da amostra	Brix	pH	Sacarose	Ac. Totais	Aç. Redutores	Cinzas Sulfúricas	Microorganismos 30°C (UFC/g)	Coliformes totais (UFC/g)	Bolores (UFC/g)	Leveduras (UFC/g)
2019-03-01	75,8	7,74	47,79	59,28	8,97	6,36	1,50E+04			2,00E+03
2019-03-08	75,2	7,42	50,93	61,68	8,07	6,27	4,60E+04	4,00E+01		1,80E+03
2019-03-18	74,6	7,62	49,16	59,79	8,04	6,42	3,20E+04			5,30E+03
2019-03-27	75,0	7,10	45,67	56,48	8,41	6,38	2,50E+04	5,00E+01		2,50E+03
2019-04-05	73,8	7,10	46,49	57,66	8,72	6,22	1,40E+06	7,10E+03		4,80E+02
2019-04-17	74,8	7,30	47,29	58,75	8,97	5,31	7,10E+03			4,40E+03
2019-05-10	75,4	7,30	51,95	62,28	7,6	5,58	1,20E+04			5,70E+03

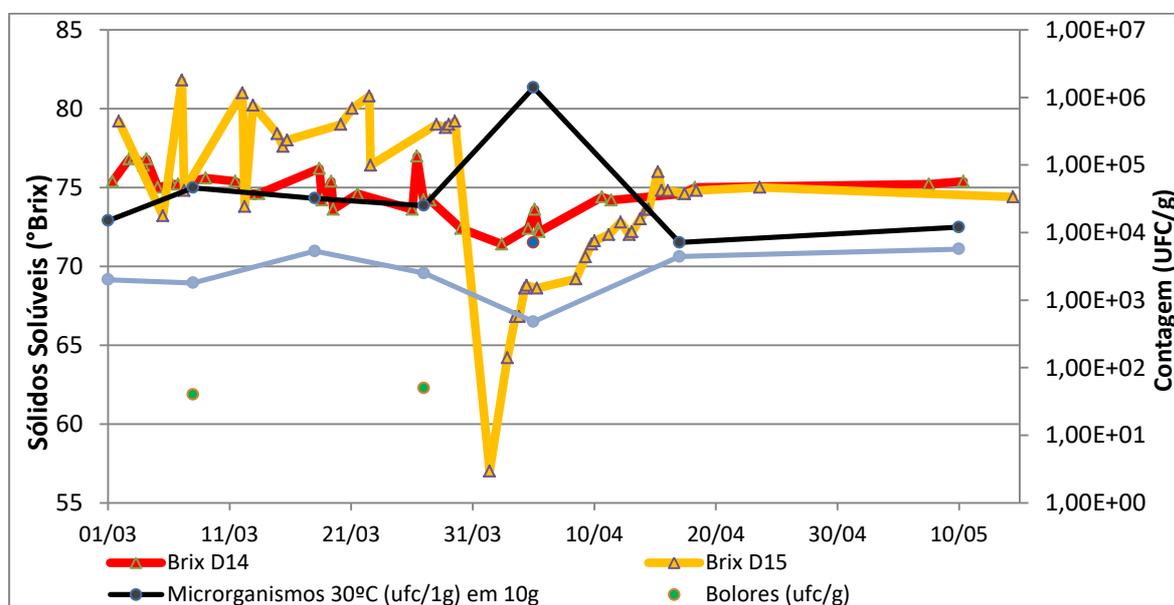


Figura 25 - Evolução do brix dos depósitos 14 e 15 e qualidade microbiológica do melão ao longo do tempo.

Foram observadas mudanças significativas nos resultados microbiológicos antes e após a data do incidente.

Se antes do incidente se observa que o valor de microrganismos totais a 30°C se encontra estabilizado na gama dos 10^4 UFC/g, após o incidente, na análise ao melão coletado a 05-04-2019, foi obtido o valor anormalmente elevado de $1,40 \times 10^6$ UFC/g, demonstrando que este incidente resultou num assinalável aumento da atividade microbiana. Pode ainda ser observado que este aumento teve origem no aumento da atividade bacteriana, não tendo sido registada a presença de bolores e tendo sido reduzida a população de leveduras, o que muito provavelmente se terá devido à forte competição da atividade bacteriana. Neste capítulo importa ainda referir que dentro desta atividade bacteriana se pode verificar a anormal presença de coliformes totais na ordem dos $7,10 \times 10^3$ UFC/g. O aparecimento de bactérias coliformes ter-se-á devido a uma contaminação posterior, uma vez que estas bactérias não são capazes de resistir às condições de operação da refinaria, sendo que o seu estabelecimento e crescimento no melão se deverá ter devido às condições mais favoráveis resultantes do abaixamento do grau brix do mesmo.

Estes resultados demonstram como o brix é um fator essencial para a garantia da qualidade microbiológica do melão e para impedir que em possíveis contaminações por agentes microbiológicos indesejados, estes agentes encontrem um meio adequado para o seu desenvolvimento.

A partir deste conhecimento, futuramente deverão ser implementadas medidas para eliminar a possibilidade de erro humano que resulte neste tipo de situações, sendo que a solução ideal deverá passar pelo estabelecimento de um sistema de controlo automático do Brix do melão.

9.3.5 Soluções propostas

Ao nível do processo produtivo, de forma a melhorar e reduzir a carga microbiológica dos xaropes é necessário intervir nos focos de maior carga microbiológica, como as águas doces. Para tratar estas águas, para além de se iniciar a utilização do novo filtro de placas, deve ser estudada a viabilidade de, fazendo uso dele, tratar também estas águas por choque térmico e alcalino, recorrendo também eventualmente à sua carbonatação.

Outra estratégia de atuação a utilizar poderá ser a intervenção no melão final. Após a produção do melão deverá ser estudada a possibilidade da realização de um tratamento térmico a temperaturas próximas das de esterilização por um curto período de tempo, para a redução ao mínimo da carga microbiana do melão.

Após este tratamento térmico e a aplicação de mais algum processo que venha a ser necessário (como a centrifugação), o melão deverá ser, após arrefecimento rápido, imediatamente embalado por enchimento asséptico, de forma a evitar a existência de contaminações posteriores.

Como melhoria futura é sugerida a determinação da flora microbiana do melaço, por exemplo através do uso de métodos moleculares de identificação dos microrganismos, pois essa informação poderá permitir ainda novas formas de atuação específicas, para a melhoria da qualidade microbiológica.

Várias fragilidades do sistema do armazenamento, que levam a maiores riscos de contaminação e/ou degradação da qualidade microbiológica do melaço, devem ser corrigidos. Pela transversalidade do tema da intervenção no sistema de armazenamento, esta questão é discutida mais em pormenor no ponto 9.6.

9.4. Acrilamida

A acrilamida é formada através da reação, favorecida por temperaturas elevadas, entre açúcares redutores com o aminoácido asparagina, via reação de Maillard. Este composto foi classificado pela *International Agency for Research on Cancer* (IARC) como uma substância pertencente ao grupo 2A (provavelmente cancerígena para humanos") [76].

São vários os produtos alimentares que apresentam naturalmente a acrilamida na sua composição. Os produtos ricos em hidratos de carbono são normalmente o tipo de produto que ao ter em abundância açúcares redutores e asparagina, e sendo muitas vezes sujeitos a processamento térmico, apresentam em média valores mais elevados de acrilamida [76].

Devido a esta classificação têm vindo a ser feitos esforços e recomendações por parte de organizações como a Organização para a Alimentação e Agricultura (FAO) e a Organização Mundial da Saúde (OMS) no sentido de reduzir os níveis de acrilamida em produtos alimentares e criadas legislações que impõe limites máximos de acrilamida para alguns grupos de produtos, como o Regulamento (UE) 2017/2158 [76].

9.4.1 Acrilamida no Melaço

No decorrer do presente trabalho e das análises que foram sendo realizadas, foi detetada a presença da acrilamida, um composto indesejado até aqui ainda não referido, em valores relativamente elevados.

Numa primeira análise foi detetada a presença de acrilamida no melaço final na concentração de 600 µg/kg. Foi realizada outra análise no sentido de averiguar se este era um resultado incomum ou se seria um valor normal para o melaço produzido, tendo sido obtido o valor de 450 µg/kg.

Estes resultados, uma vez que apresentam uma ordem de grandeza semelhante, parecem indicar que resultados nesta ordem de grandeza poderão ser expectáveis no melão produzido na RAR. Isto pode ser facilmente explicável pelo processo que lhe dá origem, onde o açúcar é sujeito a elevadas temperaturas por longos períodos de tempo. O facto de na cana-de-açúcar a asparagina ser um aminoácido abundante desde logo desde o sumo da cana até ao produto final, é também outro fator que potencia a formação da acrilamida [6], [77], [78].

A bibliografia disponível indica que o melão é um produto que naturalmente apresenta valores elevados de acrilamida. A Canadian Food Inspection Agency informou que encontrou em melão valores médios de acrilamida de 901 µg/kg, no seu relatório de 2011/2012, e de 1289 µg/kg no relatório de 2011/2013 [79].

Embora o melão da RAR apresente concentrações de acrilamida bastante inferiores aos indicados nos relatórios referidos, devem ser futuramente pensadas estratégias para a redução da acrilamida no produto produzido, à semelhança do que tem vindo a ser realizado noutros produtos que também apresentam, pela natureza da sua produção, valores elevados, como as batatas fritas, o café ou as bolachas e os cereais de pequeno-almoço.

Para efeitos de comparação apresentam-se de seguida os valores de acrilamida reportados em alguns desses produtos [76]:

Tabela 43 - Valores de concentração de acrilamida reportados em alguns grupos de alimentos.

Produto (grupo)	Gama de acrilamida reportada [µg/kg]	Nível de referência legislação UE [µg/kg]
Batatas fritas (prontas a comer)	59–5,200	Até 700
Cereais de pequeno-almoço	<10–1,649	Até 300
Café torrado	45–935	400
Sucedâneos do café	80–5,399	Até 4000
Café em pó	87–1,188	850

O estabelecimento de critérios químicos ou microbiológicos deve ter em conta que o cumprimento critério estabelecido deve ser viável. Em função da natureza do melão, não será futuramente ser possível ter como valor de referência o valor mais exigente estipulado pela legislação, aplicável a alimentos para bebés. Será necessário reunir um conjunto mais alargado de dados para o estabelecimento do limite máximo que o melão produzido deve respeitar numa ótica da garantia da qualidade.

9.4.2 Soluções propostas

De forma a reduzir a acrilamida, dever-se-á pensar em estratégias de acordo com três eixos de atuação: reduzir os reagentes que levam à sua formação, minimizar o impacto do processo na sua formação e reduzir a sua quantidade após esta ser formada.

No sentido de reduzir os reagentes que levam à sua formação deverá ser estudada a possibilidade da redução da asparagina no início ou durante o processo. Para este efeito um das via que tem vindo a ser adorada em outros produtos alimentares tem sido a via enzimática, através da aplicação de asparaginase, que hidrolisa a asparagina a ácido aspártico e amónia [80]. A implementação desta estratégia deve ser sujeita a um estudo que defina o melhor local/xarope para a sua utilização e a uma avaliação da viabilidade bioquímica da sua utilização às condições de utilização, assim como à sua viabilidade económica.

Outro eixo de atuação comum diz respeito às condições processuais, em particular a sujeição a elevadas temperaturas, outro fator relevante para a reação. Uma vez que as elevadas temperaturas são um fator essencial para a viabilidade processual e garantia da segurança alimentar do açúcar a atuação neste campo pode ser mais limitada. No entanto, pode haver intervenção no que diz respeito ao estudo da possibilidade de minimização do número ou tempo de cozaduras de recuperação, assim como na atuação em locais onde processos de caramelização possam estar a ser potenciados. Outro meio de atuação ao nível da temperatura, agora já após a produção, será ao nível do armazenamento, evitando a sujeição do melaço a temperaturas elevadas durante o armazenamento, questão que será discutida em mais pormenor no ponto 9.6. [80].

Outro tipo de estratégia por vezes utilizada é a aplicação de outros aminoácidos como a glicina. Este aminoácido compete com a asparagina na reação, reduzindo dessa forma a formação de acrilamida. Para além disso é também capaz de reagir com a acrilamida formada, reduzindo dessa forma a sua concentração. Este poderá também ser uma estratégia, viável no entanto em alguns casos a aplicação da glicina leva a alterações organoléticas indesejadas, pelo que isso deve ser verificado num eventual estudo desta estratégia [80].

Por fim, há ainda bibliografia que demonstrou que o uso de sulfitos no melaço é capaz de reduzir a concentração de acrilamida, através da degradação oxidativa da mesma. No entanto, não deverá ser uma solução a adotar uma vez que os sulfitos são alergénios, sendo que teriam que ser medidos os efeitos positivos e negativos da aplicação de uma estratégia baseada na sua aplicação [81].

9.5. Características organoléticas e estabilidade do produto

Quando falamos de produtos alimentares, as características organoléticas são uma componente de grande relevância do ponto de vista da qualidade do produto. Para o consumidor características como o sabor, a textura ou o aroma são critérios determinantes para a escolha entre produtos.

No caso do melão da RAR, o estudo de características como o sabor e aroma exigirão estudos posteriores, possivelmente envolvendo provas sensoriais, mas também por exemplo análises à composição de voláteis do melão e a variação do perfil aromático com propriedades como o pH.

Neste trabalho procurou-se desenvolver uma melhoria das características do melão da RAR, tentando-se corrigir uma característica, que é a formação de espuma à superfície, que é percebida por muitos como uma característica negativa.

Para a remoção da espuma aplicou-se o uso da centrifugação. As amostras foram armazenadas para observação da sua estabilidade ao longo do armazenamento, procurando-se detetar possíveis anomalias que pudessem ser observadas.

9.5.3 Realização de teste experimental

Foram preparadas e armazenadas as amostras produzidas no ensaio 1 do ponto 9.1.3., sendo que para além dessas amostras (melão não tratado e melão tratado e centrifugado) foi também produzida e armazenada uma amostra de melão centrifugado, em que amostra não sofreu tratamento térmico e foi centrifugada à temperatura ambiente (22 °C). As amostras foram fotografadas após o tratamento (figura 26) e armazenadas à temperatura ambiente (cerca de 25 °C).

Tabela 44 - Processos aplicados às amostras e resultados de concentração de PAHs e de turbidez d amostra após o tratamento.

Data amostragem: 05-02-2019			
Massa tratada: 350.68 g			
	Melão Não Tratado (65 °Bx)	Melão Centrifugado (65°Bx)	Melão Tratado e Centrifugado (65°Bx)
Tratamento Térmico	Não	Não	80 °C por 10 minutos
Centrifugação	Não	4000 rpm 15 minutos	4000 rpm 15 minutos
Soma de benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno e criseno (µg/kg)	6,6	Sem Resultado	2,06
Turbidez	936	665	140

Como se pode observar as primeiras diferenças foram notadas logo após os tratamentos. O melão não tratado (à esquerda na imagem) apresenta a típica camada superior de espuma, enquanto o melão centrifugado (ao centro) e o melão tratado termicamente e centrifugado (à direita) apresentam um aspeto límpido, brilhante, sem espuma (figura 26 e 27).

Data: 05/02/2019



Figura 26 - Amostras de melão não tratado (esquerda), centrifugado (centro) e tratado e centrifugado (direita) no dia 1.



Figura 27 - Amostra de melão tratado e centrifugado, após a centrifugação.

Depois de as amostras serem armazenadas em frascos estéreis fechados, após cerca de 4 meses, uma explosão de um dos frascos (o da amostra não tratada) foi o primeiro indício de que grandes mudanças tinham acontecido no melão. Abertas as restantes amostras, verificou-se no entanto que estas alterações não ocorreram em todas as amostras.

Enquanto na amostra não tratada (a que explodiu) o volume e consistência do melão tinha mudado consideravelmente (aumento do volume e consistência espumosa) e eram observáveis

fenômenos de carbonização, no melão centrifugado este fenômeno embora alguns destes fenômenos também fosse observável (alteração da consistência e carbonização) foi-o em menor escala e no melão tratado e centrifugado não foi observada qualquer alteração, tanto ao nível do seu aspeto (que como se observa pela imagem continuou completamente límpido), tanto ao nível das suas características organoléticas que continuavam sendo as características do melão.

Data: 12/06/2019



Figura 28 - Amostras de melão não tratado (esquerda), centrifugado (centro) e tratado e centrifugado (direita), após cerca de 4 meses de armazenamento.

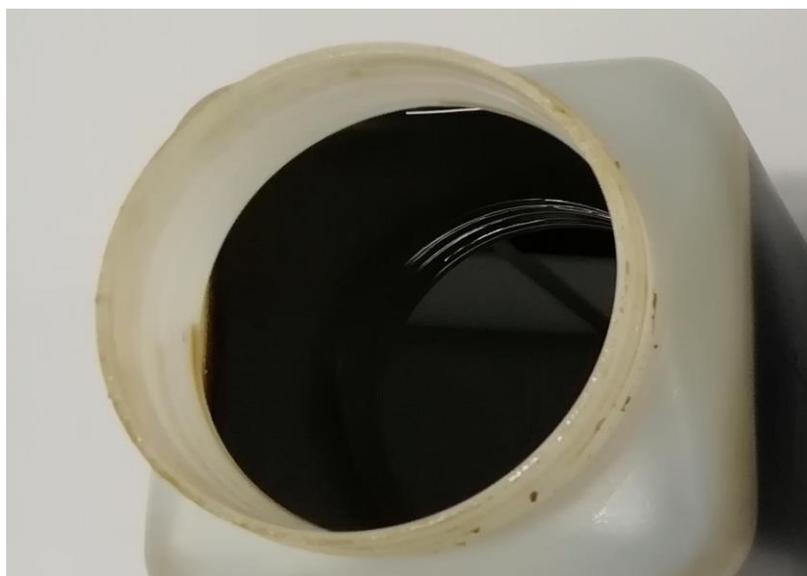


Figura 29 - Amostra de melão tratado e centrifugado, após 4 meses de armazenamento.



Figura 30 - Amostra de melação centrifugado, após 4 meses de armazenamento.



Figura 31 - Amostra de melação não tratado, após 4 meses de armazenamento.

Sendo as alterações observáveis enquadram-se nos fenómenos de destruição rápida e explosiva do melaço relatados na bibliografia.

Há casos históricos de destruições de melaço onde é descrita uma destruição rápida, fortemente exotérmica e explosiva do melaço, em que ocorrem fenómenos de carbonização do melaço, formando-se mesmo massas semelhantes a carvão vegetal [82].

Um caso ilustrativo deste tipo de situações é o da explosão de um reservatório de melaço em Fajardo (Porto Rico), ocorrida em 1953. No dia do acidente dois tanques (com a capacidade de 7500 e 5000 m³ de melaço) tinham sido abastecidos com 3500 e 3000 m³ de melaço com 88 °Brix. Um dos tanques explodiu durante a tarde, enquanto o outro borbulhava vigorosamente e transbordou. Foi sentido um odor forte em toda a zona circundante. O melaço do tanque que explodiu transformou-se numa massa negra, enquanto no outro tanque, embora parecesse ter estabilizado, após quatro meses voltou-se a observar a formação de gases e vapores e chegando mesmo a incendiar-se. O relatório desta ocorrência revelou que o melaço tinha sido aquecido a cerca de 55 °C para possibilitar a sua transferência (a elevados grau Brix o melaço atinge viscosidade extremamente elevadas) [10].

Há relatos de situações semelhantes a esta em vários países. O elevado grau Brix do melaço, a temperatura de armazenamento, o tempo do armazenamento e a quantidade de melaço armazenado são os fatores mais comumente apontados como potenciadores deste tipo de fenómenos [10], [82].

Existem várias teorias para explicar estes fenómenos, sendo que estas podem dividir-se entre as que atribuem a decomposição a fenómenos químicos e as que a atribuem a fenómenos microbiológicos.

A reação de Maillard é muitas vezes apontada como a principal responsável, tendo em conta que várias das características do fenómeno como a sua natureza exotérmica se enquadram neste tipo de reação. Esta pode ser descrita como uma série de reações não enzimáticas entre açúcares redutores e aminoácidos livres e é favorecida por elevadas temperaturas. É uma reação exotérmica, que liberta gás, especialmente dióxido de carbono. [10], [83]. Uma vez que esta reação é exotérmica, a geração de calor faz com que a decomposição aconteça ainda mais rapidamente, de acordo com a cinética de Arrhenius), levando a uma sequência de eventos que pode resultar numa decomposição explosiva. Esta reação é favorecida por baixas atividades da água, altas temperaturas e por um pH mais elevado (pH ótimo entre 9 e 10), assim como pelas maiores concentrações de açúcares redutores e aminoácidos livres [10], [82], [84].

Outras teorias apontam a atividade microbiana como responsável pela decomposição. Embora alguns investigadores deduzam à partida que esta não possa ser uma das causas, por pressuporem

que a concentrações tão elevadas (acima de 75 °Brix) não possa haver atividade microbiana, outros relatam a existência desta atividade a concentrações tão elevadas como 89 °Brix, e associado a sua ação, direta ou indiretamente, à ocorrência da decomposição explosiva do melado, na Índia e na Alemanha [10], [85].

Há exemplos de bolores e mesmo leveduras com capacidade para tolerar concentrações de açúcar acima dos 80% que podem ser encontradas no mel, como as espécies de levedura *Rhodotorula mucilaginosa*, *Candida magnoliae* e *Zygosaccharomyces mellis* [86].

Um caso de estudo interessante ocorreu com uma refinaria que perdeu toda sua produção de melado de cana devido a atividade microbiológica de dois grupos de microrganismos, fungos de fusão e leveduras osmófilas (não identificadas). Estas leveduras foram inoculadas em melado de cana esterilizado e os efeitos da sua atividade foram observados em duas experiências diferentes [10].

Tabela 45 - Evolução do açúcar invertido e açúcar total das amostras de melado inoculadas do caso reportado na literatura.

Amostra	Após 18 dias a 25 °C			Após 21 dias a 22°C		
	Açúcar Invertido (%)	Açúcar total como invertido (%)	°Brix	Açúcar Invertido (%)	Açúcar total como invertido (%)	°Brix
Amostra controle (não inoculada)	21,1	55,6	77,6	18,1	46,6	78
Amostra inoculada <i>Zygosaccharomyces spp.</i>	21,3 (+0,2)	52,9 (-2,7)	77,0 (-0,6)	19,0 (+0,9)	45,7 (-0,9)	—
Amostra inoculada levedura osmófila não identificada	28,0 (+6,9)	53,2 (-2,4)	75,7 (-1,9)	23,7 (+5,6)	44,8 (-1,8)	—

Como se pode observar pelos resultados, mesmo em melado com 78 °Brix, as leveduras foram capazes de apresentar atividade microbiana, que resultou num aumento do açúcar invertido até 6,9% e numa redução dos açúcares totais até 2,4%, em poucas semanas.

Alguns autores afirmam mesmo que a hidrólise da sacarose que se verifica ao longo do tempo de armazenamento do melado não podem ser explicadas apenas por reações químicas, e são em parte explicadas pela atividade (mesmo que muitas vezes lenta) de microrganismos. Para além disto, a redução do conteúdo em açúcar nos melados que passaram por fenómenos de decomposição é algo frequentemente verificado, o que se pode dever a atividade microbiana [10].

Dado que muitas vezes se parece verificar simultaneamente fenómenos de natureza química e microbiológica, é possível que ambas as teorias possam ter o seu papel na explicação o fenómeno da decomposição do melaço, que se pode dever a um sistema complexo de reações de origem química e microbiológica [10].

Passando dos relatos deste fenómenos para a análise do que se verificou no melaço RAR, é deve desde logo ser salientado que há grandes diferenças entre as características do melaço e do seu armazenamento observadas nos casos relatados na bibliografia e no que foi observado neste trabalho.

No entanto o melaço não esteve sujeito a elevadas temperaturas, fator quase sempre indicado pela bibliografia como essencial (na maioria dos casos em que ocorreu em que ocorreu a decomposição do melaço este era armazenado com temperaturas acima dos 50°C), pois foi armazenado a apenas cerca de 25 °C. Para além disso o melaço continha apenas 65 °Brix, quando a maioria dos melaço associados a eventos de decomposição explosiva têm normalmente mais de 80 °Brix.

Uma vez que todos os melaços continham os mesmos 65 °Brix e estiveram sujeitos à mesma temperatura, uma análise baseada nestes factos não pode atribuir um fenómeno estritamente químico, como a reação de Maillard, para justificar o ocorrido. As condições que potenciam esta reação (elevado grau brix e elevada temperatura), não estavam presentes neste caso, no entanto mesmo que esta reação também possa ocorrer nesta situações mais desfavoráveis [82], o fator decisivo que torna pouco provável que estas alterações se devam apenas a estas reações químicas é o facto de que embora todas as amostras tenham estado sujeitos às exatas mesmas condições que poderiam potenciar a reação de Maillard (brix e temperatura), foram observadas alterações diferentes em todas elas.

No entanto, atribuir às diferentes alterações um fenómeno estritamente microbiológico pode ser igualmente errado, uma vez que embora tanto o melaço não tratado como o melaço centrifugado não tenham sido sujeitos a operações que pudessem ter alterado a sua carga microbiana (como constatável pelos resultados microbiológicos obtidos anteriormente), as duas amostras não tiveram uma degradação na mesma extensão, tendo esta sido maior no melaço não tratado. Com base no observado parece que para além do aspeto microbiológico, a remoção da espuma e de sólidos insolúveis em suspensão realizadas pela centrifugação parece ter tido um efeito atenuador da degradação.

Já o melaço tratado e centrifugado, cuja diferença reside, para além da remoção da espuma e de sólidos insolúveis em suspensão, na redução da carga microbiológica, não apresentou qualquer

diferença, sugerindo que estes fatores podem ser decisivos para prevenir reações deste tipo. De salientar que outra diferença, observada neste tratamento, foi a eliminação das e leveduras, pelo que futuramente pode ser interessante analisar de que forma a atividade bioquímica destas pode influenciar este tipo de fenômenos.

As alterações observadas parecem assim indicar uma origem do fenômeno com natureza mista, química e microbiológica.

Embora a observação deste fenômeno possa ser interessante, para comprovar a tese levantada será necessário uma análise e acompanhamento mais analítico deste processo para a confirmar ou rejeitar, sendo necessário avaliar se a atividade microbiológica pode potenciar a degradação química, se a degradação química pode potenciar a atividade microbiológica, ou se cada uma destas atividades pode mesmo potenciar a outra simultaneamente.

É necessário verificar até que ponto a atividade bioquímica originada pelos microrganismos pode potenciar a degradação química, através da produção de produtos que a potenciam (como os açúcares invertidos e os aminoácidos livres) e até que ponto as consequências das reações de maillard também podem, mesmo que temporariamente, potenciar a atividade microbiológica (pelo aumento da temperatura

Futuramente, seria proveitosa a repetição desta experiência nas mesmas condições, mas agora monitorizando parâmetros como o pH, temperatura, níveis de nitrogênio, concentração de aminoácidos livres, contagem de microrganismos totais a 30°C, bolores, leveduras e coliformes ao longo do tempo e identificando as espécies de bactérias e leveduras presentes para um melhor entendimento deste fenômeno ocorrido a um baixo Brix e temperatura. Só assim seria possível obter conclusões definitivas e seria possível usar essa informação para avaliar se este fenômeno poderá de alguma forma ajudar a explicar as explosões ocorridas com melão tipicamente armazenado a elevado brix e temperatura.

9.5.3 Soluções propostas

A remoção da espuma presente no melão produzido é um fator importante para a melhoria das características organolépticas do melão. Para a sua remoção deve ser estudada a instalação de uma centrífuga, contínua ou descontínua, destinada à remoção da matéria sólida em suspensão do melão.

É importante o estudo da estabilidade do melão durante o armazenamento. Os resultados obtidos parecem indicar que a matéria insolúvel em suspensão e a carga e flora microbiana podem ter

influência na ocorrência de processos de destruição rápida do melaço, pelo que é importante que o melaço produzido seja tratado quanto a estes componentes.

Após o estabelecimento do tratamento a realizar deverá ser efetuado um estudo de microbiologia preditiva para determinação do tempo de vida útil do produto. Pela natureza do melaço, os processos de degradação química também deverão ser tidos em conta na determinação do tempo de vida útil do produto.

Como melhoria futura o uso de ferramentas como a análise sensorial e a realização de análises a compostos responsáveis por características como o aroma do melaço, poderão trazer mais-valias ao nível do desenvolvimento do produto.

9.6. Condições de armazenamento

Durante a avaliação de todo os processos associados ao melaço, desde a matéria-prima até à sua expedição, um dos procedimentos que não ainda não tinha sido abordado pelos trabalhos anteriores, mas que me pareceu importante ser abordado, pela importância que pode ter para a qualidade do melaço, são as condições de armazenamento.

O melaço final após ser produzido é encaminhado para o depósito 15, no exterior da refinaria, dando entrada pelo topo do depósito (fig. 31). No depósito 15 são feitos ajustes de pH (utilizando hidróxido de cálcio) e do grau brix (diluição com água). Após estes parâmetros serem ajustados às especificações técnicas definidas pela RAR, o melaço do depósito 15 é transferido para um segundo depósito (depósito 14), que contém o chamado melaço final, pronto para venda.

Das coletas de dados da temperatura do melaço armazenado nos depósitos foi sendo notado que estes apresentam uma amplitude térmica bastante elevada, com a valores de temperatura a oscilar entre os 20 e os 60 °C, aproximadamente. Uma vez que as temperaturas mais elevadas desta gama podem ser bastante prejudiciais no que diz respeito à degradação química e



Figura 32 - Depósitos de melaço 14 e 15.

microbiológica, procurou-se as razões que estão a levar a esta variação de temperatura e a soluções para resolver esta questão.



Figura 33 - Imagem aérea dos tanques de melaço (assinalada tubagem de saída do melaço da refinaria).

Após a análise ao sistema de armazenagem do melaço, suspeitou-se que a forma como este está desenhado pudesse ser problemático em termos de manutenção das temperaturas em valores aceitáveis (que se pode considerar como abaixo de 30 °C). Uma vez que o melaço é enviado diretamente para os depósitos, saindo da refinaria a altas temperaturas (acima dos 55 °C) sem passar por qualquer processo de arrefecimento, o melaço que está armazenado no depósito de receção do melaço da fábrica (depósito 15) é continuamente sujeito a elevações da sua temperatura.

Para resolver esta questão, é aconselhável que a refinaria passe a estar dotada de equipamento que permita o arrefecimento do melaço antes de este ser encaminhado para o armazenamento. A redução da temperatura do melaço para perto da temperatura ambiente é uma das recomendações apresentadas pela literatura [62]. Esta prática é adotada por algumas refinarias, que para atingir esse objetivo fazem uso de permutadores de calor tubulares ou permutadores de calor de placas [62], [87]. Esta melhoria será comunicada ao departamento de energia da RAR, para que a viabilidade, o design e custo de uma estrutura semelhante seja estudado.

Outro ponto fraco detetado é a não existência de um meio de agitação nos dois depósitos. Esta agitação só é possível através da recirculação do melaço (saída pela parte inferior do depósito e entrada pelo topo do depósito), sendo que esta é efetuada com o recurso a apenas uma bomba. Isto significa que se o depósito 14 estiver em recirculação, o depósito 15 fica sem qualquer meio de homogeneização do melaço. Um dos problemas desta situação será a potencial formação de gradientes térmicos e gradientes de concentração.

O melaço frequentemente sofre operações de correção do grau brix, através da utilização de água, introduzida pelo topo do depósito. Devido às suas propriedades físicas, o melaço não é facilmente homogeneizado com a água ou mesmo com outro melaço com diferentes propriedades, como um grau brix diferente. Mesmo em pequena escala (figura 34) é facilmente observável como a água quando colocada sobre o melaço forma uma camada acima do mesmo, não se misturando instantaneamente [88].

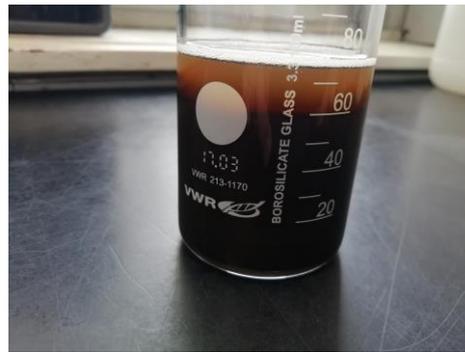


Figura 34 - Não ocorre homogeneização do melaço com a água no copo, mesmo após duas horas.

Embora com a passagem do tempo haja uma dissolução contínua do melaço na água, o que vai fragilizando esta separação até uma potencial mistura, este processo para além de não ser imediato, no caso de melaço com elevado grau brix, como o melaço à saída da refinaria (que apresenta por vezes mais de 80 °Brix), isto é ainda mais dificultado. Por este motivo, a falta de existência de agitação pode ser um fator que pode levar à existência, por períodos indeterminados, de uma camada de água (acima do melaço) com concentrações de açúcar gradualmente crescentes, mas inicialmente não muito elevadas, que, também pela temperatura normal dos depósitos (30 a 40 °C), seja um meio ideal para o desenvolvimento microbiano indesejado.

Para evitar a existência destas separações melaço/água e a formação de gradientes de concentração na água e no melaço é fundamente a existência de agitação sempre que é realizado acerto do grau brix do depósito. Idealmente poderia ainda ser repensada o método de introdução da água, procurando alternativas à sua introdução pelo topo do tanque, que facilitem a mistura e homogeneização da mesma com o melaço.

O mesmo tipo de dificuldade de homogeneização acontece quando se tenta misturar dois melaços com propriedades diferentes (sobretudo ao nível do grau brix). Isto poderia levar à formação de camadas de melaço com diferentes propriedades dentro do mesmo depósito, só desfeitas com a ativação do sistema de recirculação. Este facto levou a uma segunda suspeita, a de que poderiam estar, nestas situações, a ocorrer situações de grandes diferenças de temperatura em diferentes

pontos do próprio depósito. Isto é gerador da existência no depósito de uma camada superior a temperaturas sempre mais elevadas (potenciando assim os fenómenos de degradação química) e criando um gradiente de temperatura dentro do depósito, originando a existência de várias condições térmicas para diferentes tipos de desenvolvimento microbiano, sendo por tudo isto uma situação a evitar.

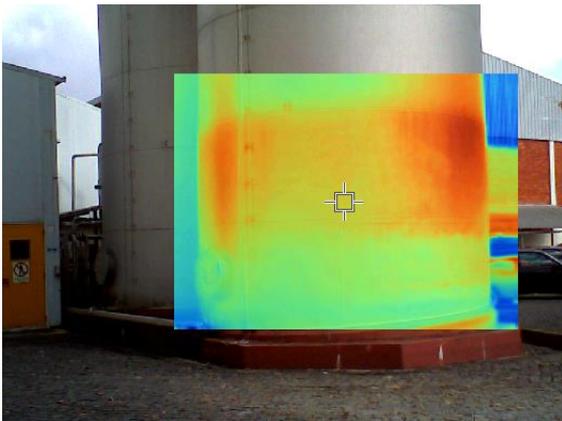
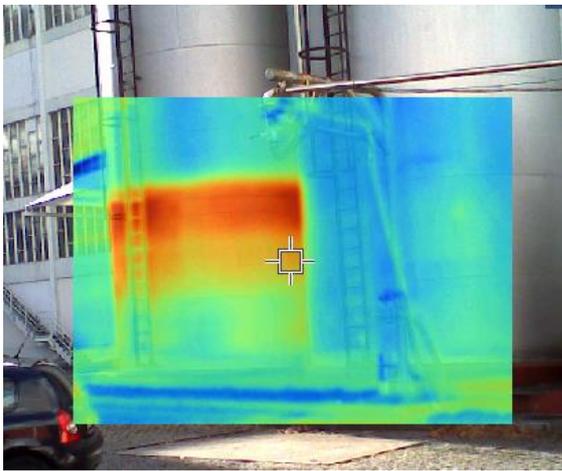
9.5.1 Realização de teste experimental

Devido à falta de pontos de amostragem ao longo do depósito, era impossível comprovar a suspeita da existência de gradientes térmicos no depósito pela via da medição da temperatura do melão em diferentes pontos do mesmo. Dessa forma, a solução passou pela utilização de uma câmara termográfica.

Com esta ferramenta não se pretendeu medir as temperaturas ou quantificar as variações de temperatura existentes no depósito, mas apenas fazer uma avaliação gráfica e prática da ocorrência ou não destes fenómenos.

O teste foi realizado durante o processo de armazenamento do melão, registando as alterações no depósito em função da receção de melão da refinaria (foram registadas duas) e do funcionamento ou não do sistema de recirculação. As informações sobre os diferentes eventos relevantes (entrada e saída de melão, ativação ou inativação do sistema de recirculação, entre outros), assim como os resultados encontrados, apresentam-se na tabela 46:

Tabela 46 - Registos termográficos da evolução dos melaço durante um ciclo de armazenamento.

Acompanhamento dos gradientes térmicos do depósito por imagem		
Temperatura mais elevada		Temperatura mais reduzida
Dados / Alterações	Imagem Termográfica	
01-10-2019 06:30 Fim entrada de melaço		
01-10-2019 14:40 Sistema de Recirculação: INATIVO V=48 m3		
01-10-2019 15:53 Sistema de Recirculação: INATIVO Início entrada de melaço		
01-10-2019 17:07 Sistema de Recirculação: INATIVO		
01-10-2019 18:05 Sistema de Recirculação: ATIVO Ativação do sistema de Sistema de Recirculação		
01-10-2019 18:50		

Sistema de Recirculação: ATIVO

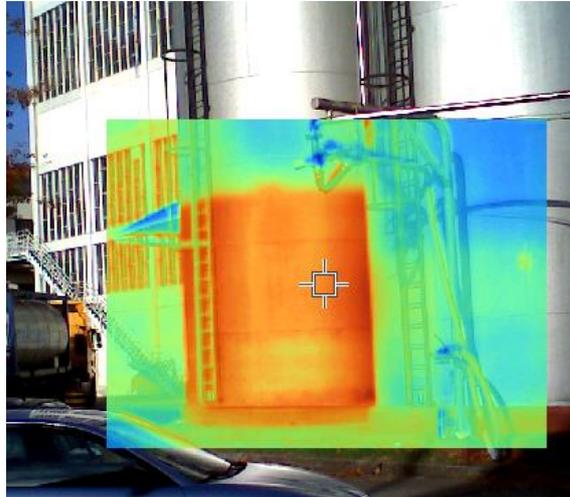
Fim entrada de melaço

02-10-2019 09:23

Sistema de Recirculação: ATIVO

T = 42,3 °C

V = 61 m³



02-10-2019 09:41

Sistema de Recirculação: INATIVO

**Inativação do sistema de Sistema
de Recirculação**

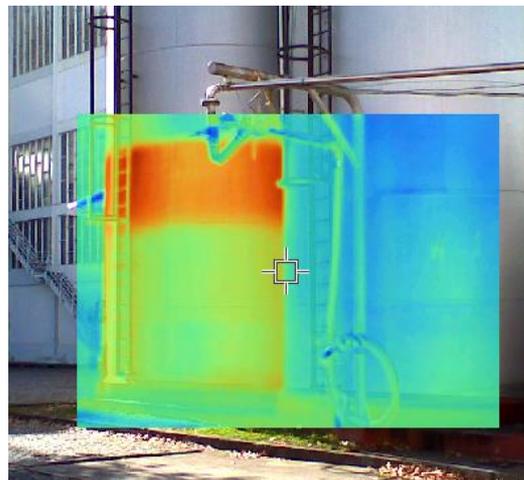
02-10-2019 16:00

Sistema de Recirculação: INATIVO

Início entrada de melaço

02-10-2019 16:35

Sistema de Recirculação: INATIVO

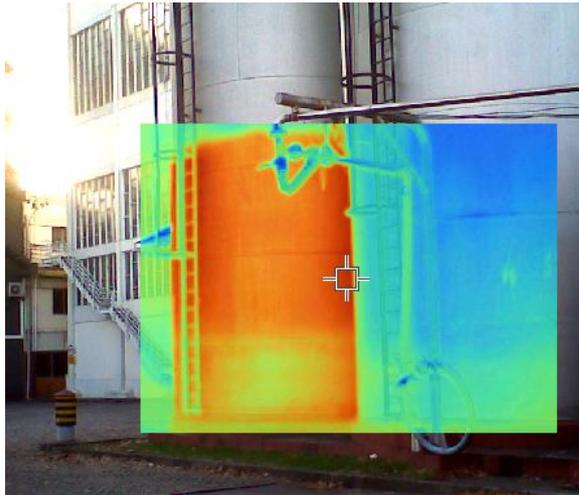


01-10-2019 16:45

Sistema de Recirculação: ATIVO

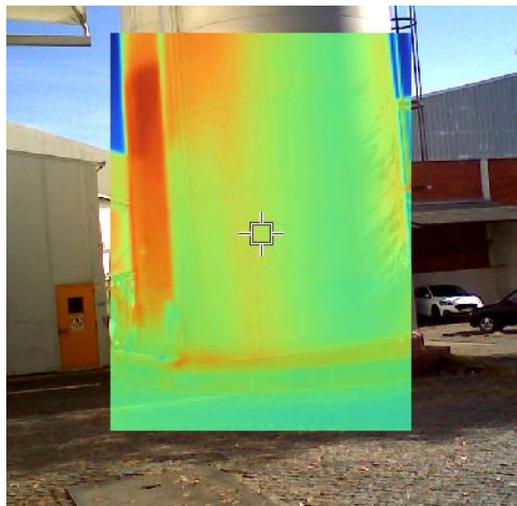
**Ativação do sistema de Sistema de
Recirculação**

02-10-2019 18:25
Sistema de Recirculação: ATIVO
T = 45,8 °C

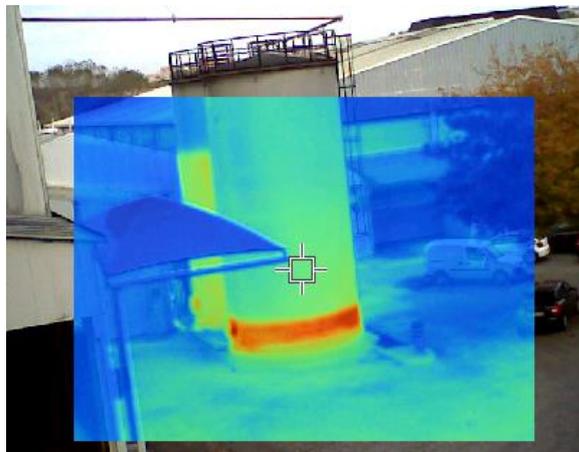


02-10-2019 21:05
Sistema de Recirculação: ATIVO
Fim entrada de melaço

03-10-2019 10:34
Sistema de Recirculação: ATIVO
(Depósito 14)
**Após transferência para o depósito
14**



03-10-2019 17:41
Sistema de Recirculação: ATIVO
(Depósito 14)
Início de novo ciclo



Os resultados obtidos foram bastante esclarecedores. As imagens permitem comprovar a existência de gradientes de temperatura no depósito quando após a entrada de melaço o sistema de recirculação não se encontra em funcionamento. O melaço que deu entrada nos depósitos claramente formou uma camada, bem delineada nas imagens térmicas, acima do melaço que já se encontrava no depósito. Foi ainda possível verificar que a bomba de recirculação demonstra-se eficiente no estabelecimento da homogeneização térmica dos depósitos, como mostram as imagens obtidas após a ativação do sistema de recirculação.

O melaço armazenado quando homogeneizado apresentava na manhã do dia 02-10-2019 uma temperatura de 42,3 °C, sendo que no mesmo dia à tarde ainda apresentava uma temperatura superior a esta, de 45,8 °C, mesmo nesse dia se verificando uma temperatura ambiente externa não muito elevada. Este facto demonstra como a contínua entrada de melaço a altas temperaturas proveniente da refinaria leva ao contínuo aquecimento do melaço armazenado, não permitindo que este arrefeça.

9.5.3 Soluções propostas

Deficiências no armazenamento podem ter um grande impacto na qualidade e segurança alimentar do melaço, pois podem levar sua contaminação e degradação química e microbiológica.

A temperatura de armazenamento do melaço é um fator muito relevante para a degradação química do melaço. De forma a evitar a contínua sujeição do melaço do depósito a elevadas temperaturas sempre que há entrada de novo melaço no depósito a RAR deverá dispor de meios para o arrefecimento do melaço antes da sua entrada nos depósitos, através da instalação de um permutador de calor. A monitorização das temperaturas dos depósitos, pela importância que esta tem para a qualidade do mesmo, deve ser considerada uma prioridade.

Para resolver problemas de falta de homogeneização do melaço nos depósitos será necessário repensar o sistema de homogeneização de forma a que os dois depósitos possam ser homogeneizados simultaneamente. A resolução desta questão é fundamental para eliminar os problemas da formação de gradientes térmicos e de concentração, problemáticos ao nível da degradação química e microbiológica.

De forma a evitar o erro humano no acerto do pH e brix, e a obter um maior controlo nas gamas destes valores, é aconselhável a instalação de um sistema de controlo informatizado automático. A adição da água e da cal diretamente a partir do topo do depósito poderia também ser repensada. Idealmente o acerto do brix e temperatura deveria ser efetuado de forma mais gradual após

a saída da fábrica e antes da entrada do melaço nos tanques. Esta solução poderia possibilitar a criação de lotes de melaço mais bem definidos, pois ao não ser necessário usar um dos depósitos para fazer o acerto do pH, os dois tanques poderiam funcionar em um sistema em que não houvesse transferências de um depósito para o outro. As cargas seriam efetuadas a partir de um dos depósitos (enquanto ao outro estaria em modo de recepção de melaço), sendo que só se voltaria a encher esse depósito após a venda da totalidade do lote, ou caso o depósito de recepção estivesse cheio, possibilitando uma melhor definição sobre quais as cozeduras que dariam origem cada lote.

Devem ser ainda reforçadas as condições de higienização do depósito, intensificando se necessário a frequência das limpezas efetuadas ao depósito da fábrica, aos depósitos do melaço final e às tubagens do sistema.

10. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

O atual trabalho verificar que o melaço continua a apresentar valores indesejados nos parâmetros

Quanto aos PAHs este trabalho permitiu estabelecer uma forte relação entre a concentração destes contaminantes na rama e a concentração dos mesmos no melaço final, estabelecendo a matéria-prima do processo como a principal origem para a entrada de PAHs no processo.

Através do teste experimental realizado foi ainda possível verificar que as operações de transporte e armazenamento da rama aumentam os valores de PAHs contidos na rama, tendo estas operações resultado num aumento de 16% da concentração de PAHs, e isto numa rama que apresentava valores elevados destes contaminantes, o que deve ser justificado pela emissão destas partículas pelos veículos usados no transporte pelo que se sugeriu uma intervenção quanto a este aspeto através da aquisição de veículos não poluentes ou de filtros de partículas. Não foi detetada a presença de PAHs nas águas doces pobres, no leite de cal, nas águas doces do choquenet.

A aplicação no melaço de um tratamento térmico seguido de centrifugação, que resultaram numa redução de 38,60 a 68,79% da concentração de PAHs, demonstraram que o princípio adotado, que se baseou na remoção de matéria insolúvel em suspensão por centrifugação, revelou ser acertado e pode ser um caminho a seguir para a redução/ remoção dos PAHs do melaço. Trabalhos futuros a maior escala deverão ser agora realizados para verificar a eficácia de remoção de PAHs a essas escalas até uma possível aplicação à escala industrial.

Este tratamento provou ainda ser capaz de ter melhorar significativamente as características organoléticas do produto, eliminando a presença de espuma no mesmo, dando origem a um melaço límpido e brilhante. A amostra tratada conservou-se ainda estável ao longo do tempo, ao contrário das amostras não tratadas, que sofreram deterioração durante o armazenamento.

No que diz respeito à presença de chumbo no melaço, verificasse que este contaminante também faz parte da constituição da rama. Quanto a este aspeto, o mesmo teste realizado para a verificação do impacto do transporte e armazenamento para os PAHs da rama foi também realizado para o chumbo, sendo que embora não se tenha notado um aumento do chumbo na rama pouco exposta, no caso da rama exposta diretamente ao ambiente durante o armazenamento verificou-se um aumento de mais de 60% na concentração de chumbo, mostrando a importância destas operações que também quanto a este contaminante.

No que diz respeito às amostras analisadas para a procura de outras possíveis fontes de chumbo, há a assinalar a presença de chumbo nas águas doces pobres a concentrações relativamente elevada, tendo em conta o baixo conteúdo em sólidos solúveis destas águas. Por este motivo sugere-se que futuramente seja testada a remoção de chumbo destas águas através da utilização de carvão ativado no depósito destas águas, fazendo-se uso do filtro de placas instalado para o tratamento das águas doces.

Ao nível da qualidade microbiológica do melaço foram feitos avanços no conhecimento acerca dos microrganismos com presença recorrente no melaço e na indústria do açúcar através da realização de uma pequena revisão bibliografia sobre o tema. No entanto para um conhecimento mais aprofundado sobre o melaço da RAR em especificar sugere-se como trabalho futuro a realização da determinação da flora microbiana do melaço, através de métodos como a identificação molecular de microrganismos.

Durante este trabalho verificou-se que as águas doces continuam a ser um meio onde prolifera uma grande quantidade de microrganismos, sendo que para além das águas doces pobres o mesmo também se verificou nas águas doces do choquenet, analisadas pela primeira vez.

Foi realizado um teste para a redução da elevada carga microbiana das águas doces pobres, onde pela elevação do pH e temperatura do depósito foi possível eliminar a carga microbiana destas águas. Testes futuros deverão verificar se este método poderá ter inconvenientes para algumas fases do processo como a cristalização do açúcar ou através do aumento da inversão da sacarose, avaliando as vantagens e desvantagens deste tratamento. Poderão ser ainda testadas variantes do tratamento que possibilitem a carbonatação destas águas, fazendo-se uso do filtro de placas instalado para a posterior remoção do carbonato de cálcio, eliminando desta forma a contribuição negativa do aumento do pH na cristalização e removendo maiores quantidades de matéria solúvel em suspensão.

A aplicação de um tratamento térmico ao melaço provou ser capaz de eliminar, tal como previsto teoricamente, a presença das leveduras do melaço e reduzir a carga microbiológica total. Estes resultados demonstram que a presença de microrganismos como as leveduras no melaço se deve a contaminações posteriores à produção. Baseado nestes resultados futuramente deverá ser estudada a realização de um tratamento térmico ao melaço antes do embalamento do mesmo, reduzindo a probabilidade de contaminações futuras. Futuramente será ainda interessante estudar a viabilidade da aplicação de temperaturas ainda mais elevadas (mais próximas de temperaturas de esterilização) por curtos períodos de tempo, para a melhoria da qualidade microbiológica do melaço.

Durante este trabalho experimental foi ainda identificado mais um parâmetro que deve passar também a ser monitorizado, a acrilamida. A acrilamida aparece naturalmente no melaço, uma vez que a produção de açúcar apresenta condições ideais para a sua formação. Futuramente deverão ser estudados métodos, como os sugeridos neste trabalho, para a minimização da sua formação.

As condições de armazenamento foi um dos aspetos a melhorar com vista a ganhos no que diz respeito sobretudo à qualidade microbiológica e redução da formação de acrilamida no melaço. Durante este trabalho foi identificado com um problema a deficiente capacidade de homogeneização dos depósitos, que leva a que ocorram gradientes de temperatura e concentração nos depósitos. A entrada continua a altas temperaturas de melaço produzido foi também outro dos pontos a melhorar. Como melhorias mais importantes a realizar sugere-se a instalação de um permutador de calor para o arrefecimento do melaço antes da entrada no depósito, a instalação de novos equipamentos para a possibilidade da homogeneização simultânea dos dois depósitos, a alteração do método para o acerto do brix e pH e a monitorização e registo de dados de temperatura dos depósitos.

A aplicação das medidas sugeridas resultará na obtenção de um melaço de maior qualidade, com melhorias significativas ao nível dos parâmetros químicos e microbiológicos avaliados, com elevado potencial para a comercialização junto do consumidor final.

BIBLIOGRAFIA

- [1] "FAO Stats." [Online]. Available: <http://www.fao.org/faostat/en/>. [Acesso a: 05-Nov-2018].
- [2] M. J. Ferreira, *Vida Practica*. Editora, Livraria Ferreira, 1882.
- [3] S. E. Lingle, R. M. Johnson, T. L. Tew, and R. P. Viator, "Field Crops Research Changes in juice quality and sugarcane yield with recurrent selection for sucrose," *F. Crop. Res.*, vol. 118, no. 2, pp. 152–157, 2010.
- [4] C. Tamez, E. W. Morelius, J. A. Hernandez-Viezcas, J. R. Peralta-Videa, and J. Gardea-Torresdey, "Biochemical and physiological effects of copper compounds/nanoparticles on sugarcane (*Saccharum officinarum*)," *Sci. Total Environ.*, vol. 649, pp. 554–562, Feb. 2019.
- [5] C. A. Browne, "The composition and calorific value of sirups and molasses derived from sugar cane.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 41, no. 9, pp. 1432–1440, Sep. 1919.
- [6] W. W. Binkley and M. L. Wolform, "Composition of Cane Juice and Cane Final Molasses," no. 15, 1953, pp. 291–314.
- [7] Grupo RAR, "Relatório de contas anual do grupo RAR 2017," Porto.
- [8] J. F. Alves, "A indústria de refinação de açúcar no Porto. Um percurso amargo e doce," in *Livro de Atas de Conferência Nacional*, 1998.
- [9] R. Perez, "Molasses," in *Tropical Feeds and Feeding Systems*, 1995.
- [10] Hubert Olbrich, *The molasses*. Berlin, Germany: Biotechnologie-Kempe GmbH, 2006.
- [11] V. W. Baikow, *Manufacture and refining of raw cane sugar*, 2ª edition. Elsevier Scientific Publishing Company, 1982.
- [12] L. Saric, B. Filipcev, O. Simurina, D. Plavsic, B. Saric, J. Lazarevic, and I. Milovanovic, "Sugar beet molasses: Properties and applications in osmotic dehydration of fruits and vegetables," *Food Feed Res.*, vol. 43, no. 2, pp. 135–144, 2016.
- [13] *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*. Elsevier, 2003.
- [14] E. Hugot, *La sucrerie de cannes*, 2ª edição. Dunod, 1970.
- [15] P. W. van der Poel, H. Schiweck, and T. Schwartz, "Sugar technology. Beet and cane sugar manufacture," *Verlag Dr. Albert Martens KG*, p. 1005, 1998.
- [16] N. Mišljenovi, R. B. Schüller, E. Rukke, and C. Salas, "Rheological characterization of liquid raw materials for solid biofuel production," 2013.
- [17] J. Hever and R. J. Cronise, "Plant-based nutrition for healthcare professionals : implementing diet as a primary modality in the prevention and treatment of chronic disease," *J. Geriatr.*

- Cardiol.*, 2017.
- [18] R. Jain and P. Venkatasubramanian, "Sugarcane Molasses – A Potential Dietary Supplement in the Management of Iron Deficiency Anemia," *J. Diet. Suppl.*, vol. 14, no. 5, pp. 589–598, Sep. 2017.
- [19] K. M. Phillips, M. H. Carlsen, and R. Blomhoff, "Total Antioxidant Content of Alternatives to Refined Sugar," *J. Am. Diet. Assoc.*, vol. 109, no. 1, pp. 64–71, Jan. 2009.
- [20] Fahrasmane and Ganou-Parfait, "Microbial flora of rum fermentation media," *J. Appl. Microbiol.*, vol. 84, no. 6, pp. 921–928, Jun. 1998.
- [21] Z. J. Xiao, P. H. Liu, J. Y. Qin, and P. Xu, "Statistical optimization of medium components for enhanced acetoin production from molasses and soybean meal hydrolysate," pp. 61–68, 2007.
- [22] N. Ren, J. Li, B. Li, Y. Wang, and S. Liu, "Biohydrogen production from molasses by anaerobic fermentation with a pilot-scale bioreactor system," vol. 31, pp. 2147–2157, 2006.
- [23] R. S. Makkar and S. S. Cameotra, "Utilization of Molasses for Biosurfactant Production by Two Bacillus Strains at Thermophilic Conditions," vol. 74, no. 7, pp. 887–889, 1997.
- [24] R. M. Patel and A. J. Desai, "Biosurfactant production by *Pseudomonas aeruginosa* GS3 from molasses," pp. 91–94, 1997.
- [25] D. A. Rzechonek, A. Dobrowolski, W. Rymowicz, A. M. Mirończuk, D. A. Rzechonek, A. Dobrowolski, W. Rymowicz, and A. Dobrowolski, "Critical Reviews in Biotechnology Recent advances in biological production of erythritol," *Crit. Rev. Biotechnol.*, vol. 0, no. 0, pp. 1–14, 2017.
- [26] C. Dorta, R. Cruz, P. de Oliva-Neto, and D. J. C. Moura, "Sugarcane molasses and yeast powder used in the Fructooligosaccharides production by *Aspergillus japonicus*-FCL 119T and *Aspergillus niger* ATCC 20611," *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 33, no. 12, pp. 1003–1009, Dec. 2006.
- [27] A. Sharma, V. Vivekanand, and R. P. Singh, "Solid-state fermentation for gluconic acid production from sugarcane molasses by *Aspergillus niger* ARNU-4 employing tea waste as the novel solid support," vol. 99, pp. 3444–3450, 2008.
- [28] I. R. Amado, J. A. Vázquez, L. Pastrana, and J. A. Teixeira, "Microbial production of hyaluronic acid from agro-industrial by-products: Molasses and corn steep liquor," *Biochem. Eng. J.*, vol. 117, pp. 181–187, 2017.
- [29] C. S. Gonçalves, "Utilização de resíduos/ subprodutos no caminho para a Economia Circular – Caso de Estudo na Indústria Corticeira por," Universidade de Porto, 2017.

- [30] H. Hongisto and H. Heikkila, "Desugarization of Cane Molasses by the Finnsugar Chromatographic Separation Process," in *Proceedings XVI Congress International Society of Sugar Cane*, 1977, pp. 3031–3037.
- [31] I. Alli, *Food Quality Assurance*. CRC Press, 2004.
- [32] A. Afonso, "Análise de perigos," *Revista Segurança e Qualidade Alimentar*, pp. 26–29, 2008.
- [33] E. Rodriguez, "Implementação do Referencial IFS Alimentar numa Indústria de Produtos Pré-Confeccionados e Ultracongelados," Universidade Nova de Lisboa, 2012.
- [34] S. Z. Pop, R. Dracea, and C. Vladulescu, "Comparative Study of Certification Schemes for Food Safety Management Systems in the European Union Context," *www.amfiteatrueconomic.ro*, vol. 20, no. 47, p. 9, Feb. 2018.
- [35] S. Gomes, "Integração dos sistemas normativos (ISO 22000, IFS e BRC) na Indústria Alimentar," Universidade Nova de Lisboa, 2010.
- [36] R. N. Morrison, Robert Thornton; Boyd, "Organic Chemistry," *J. Chem. Educ.*, vol. 69, no. 11, p. A305, 1992.
- [37] A. K. Haritash and C. P. Kaushik, "Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 169, no. 1–3, pp. 1–15, Sep. 2009.
- [38] N. E.-A. El-Naggar, R. A. Hamouda, I. E. Mousa, M. S. Abdel-Hamid, and N. H. Rabei, "Biosorption optimization, characterization, immobilization and application of *Gelidium amansii* biomass for complete Pb²⁺ removal from aqueous solutions," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, p. 13456, Dec. 2018.
- [39] A. S. G. Vaz, "Estudo de Segurança Alimentar do Melaço," Universidade do Minho, 2016.
- [40] A. M. de M. Gonçalves, "Avaliação da conformidade alimentar do melaço," Universidade do Minho, 2018.
- [41] GTOMCA, "Guia para o Estabelecimento de Critérios Microbiológicos em Géneros Alimentícios," 2017.
- [42] R. T. M. R. N. Boyd, *Organic Chemistry*. Prentice Hall, 1992.
- [43] S. Moyo, R. McCrindle, N. Mokgalaka, J. Myburgh, and M. Mujuru, "Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from polluted rivers," *Pure Appl. Chem.*, vol. 85, no. 12, pp. 2175–2196, 2013.
- [44] Z. Zelinkova and T. Wenzl, "The Occurrence of 16 EPA PAHs in Food – A Review," *Polycycl. Aromat. Compd.*, vol. 35, no. 2–4, pp. 248–284, 2015.
- [45] S. O. Baek, R. A. Field, M. E. Goldstone, P. W. Kirk, J. N. Lester, and R. Perry, "A review of

- atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 60, no. 3–4, pp. 279–300, Dec. 1991.
- [46] A. P. S. da Paz, E. C. P. Nascimento, H. C. Marcondes, M. C. F. da Silva, M. Hamoy, and V. J. de Mello, "Presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em produtos alimentícios e a sua relação com o método de cocção e a natureza do alimento," *Brazilian J. Food Technol.*, vol. 20, no. 0, 2017.
- [47] S. A. V. Tfouni, S. H. P. Vitorino, and M. C. D. F. Toledo, "Efeito do processamento na contaminação de cana-de-açúcar e derivados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos," *Cienc. e Technol. Aliment.*, vol. 27, no. 1, pp. 76–82, 2007.
- [48] F. S. Silva, J. Cristale, M. L. Ribeiro, and M. R. R. de Marchi, "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in raw cane sugar (rapadura) in Brazil," *J. Food Compos. Anal.*, vol. 24, no. 3, pp. 346–350, 2011.
- [49] V. Mugica-Álvarez, S. Ramos-Guizar, N. S. la Rosa, M. Torres-Rodríguez, and L. Noreña-Franco, "Black Carbon and Particulate Organic Toxics Emitted by Sugarcane Burning in Veracruz, México," *Int. J. Environ. Sci. Dev.*, vol. 7, no. 4, pp. 290–294, 2016.
- [50] M. L. de S. Paraiso and N. Gouveia, "Riscos à saúde devido à queima prévia da palha de cana-de-açúcar no Estado de São Paulo, Brasil," *Rev. Bras. Epidemiol.*, vol. 18, no. 3, p. 691, 2015.
- [51] S. Kuppusamy, P. Thavamani, K. Venkateswarlu, Y. B. Lee, R. Naidu, and M. Megharaj, "Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions," *Chemosphere*, vol. 168, pp. 944–968, 2017.
- [52] H. I. Abdel-Shafy and M. S. M. Mansour, "A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation," *Egypt. J. Pet.*, vol. 25, no. 1, pp. 107–123, 2016.
- [53] P. Honig, *Crystallization*. Elsevier, 2013.
- [54] S. O. Majekodunmi, "A Review on Centrifugation in the Pharmaceutical Industry," *Am. J. Biomed. Eng.*, vol. 5, no. 2, pp. 67–78, 2015.
- [55] H. W. Bernhardt, "Review of the process developed at the SMRI to make invert sugar from cane molasses by chromatographic separation," in *Proceedings of the Annual Congress-South African Sugar Technologists*, 1999, no. January.
- [56] H. W. Bernhardt, "Centrifugal clarification of molasses," no. 1993, 1998.
- [57] J. A. B. Tech, E. Am, A. E. Wm, and A. Fs, "Analytical & Bioanalytical Techniques Removal of

- Lead from Aqueous Solution on Activated Carbon and Modified Activated Carbon Prepared from Dried Water Hyacinth Plant,” vol. 5, no. 2, 2014.
- [58] Q. Shi, A. Terracciano, Y. Zhao, C. Wei, C. Christodoulatos, and X. Meng, “Science of the Total Environment Evaluation of metal oxides and activated carbon for lead removal : Kinetics , isotherms , column tests , and the role of co-existing ions,” *Sci. Total Environ.*, vol. 648, pp. 176–183, 2019.
- [59] F. Fu and Q. Wang, “Removal of heavy metal ions from wastewaters : A review,” *J. Environ. Manage.*, vol. 92, no. 3, pp. 407–418, 2011.
- [60] S. Thompson, *Compendium of the Microbiological Spoilage of Foods and Beverages*, no. August. New York, NY: Springer New York, 2009.
- [61] D. F. Day, “Spoilage in the Sugar Industry,” *Lact. Acid Bact. Vol. 1*, vol. 1, pp. 343–361, 1992.
- [62] J. C. P. Chen, *Cane Sugar Handbook*. Wiley-Interscience Publication, 1985.
- [63] B. Ray, *Fundamental Food Microbiology*, 3rd ed. CRC Press LLC No, 2004.
- [64] I. C. on M. S. for F. (ICMSF), *Microorganisms in Foods 6: Microbial Ecology of Food Commodities*. 2006.
- [65] W. L. Owen, “Deterioration of cane sugars in storage : Its causes and suggested measures for its control,” 1918.
- [66] V. Misra, A. K. Mall, A. D. Pathak, S. Solomon, and R. Kishor, “Microorganisms affecting Post-Harvest Sucrose Losses in Sugarcane,” *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.*, vol. 6, no. 7, pp. 2554–2566, 2017.
- [67] M. Wojtczak, J. Biernasiak, and A. Papiewska, “Evaluation of microbiological purity of raw and refined white cane sugar,” *Food Control*, vol. 25, no. 1, pp. 136–139, May 2012.
- [68] A. Soni, I. Oey, P. Silcock, and P. Bremer, “Bacillus Spores in the Food Industry: A Review on Resistance and Response to Novel Inactivation Technologies,” *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 15, no. 6, pp. 1139–1148, 2016.
- [69] M. R. Verruma-Bernardi, M. T. M. R. Borges, C. H. Lopes, R. C. Della-Modesta, and S. R. Ceccato-Antonini, “Microbiological, physical-chemical and sensory evaluations of brown sugars commercialised in the city of São Carlos, Brazil,” *Brazilian J. Food Technol.*, vol. 10, no. 3, pp. 205–211, 2007.
- [70] S. Chittrepol, M. Boonyaratanakornkit, and K. Sriroth, “Enumeration and identification of microorganisms in plantation white sugar from factories in Thailand,” *Kasetsart J. - Nat. Sci.*, vol. 42, no. 2, pp. 321–327, 2008.

- [71] C. Parazzi, D. A. de Jesus, J. J. C. Lopes, and O. A. Valsechi, "Análises microbiológicas do açúcar mascavo," *Biosci. J.*, vol. 25, no. 3, pp. 32–40, 2009.
- [72] A. D. Warth, "Relationship between the heat resistance of spores and the optimum and maximum growth temperatures of *Bacillus* species," *J. Bacteriol.*, vol. 134, no. 3, pp. 699–705, 1978.
- [73] P. J. McClure, *Food Spoilage Microorganisms*. Woodhead Publishing Limited, 2006.
- [74] H. Nakano, Y. Yoshikuni, H. Hashimoto, and G. Sakaguchi, "Detection of *Clostridium botulinum* in natural sweetening," *Int. J. Food Microbiol.*, vol. 16, no. 2, pp. 117–121, 1992.
- [75] M. Saska, "Crystallization rate, heat transfer and viscosity of technical sugarcane liquors," *Zuckerindustrie*, vol. 131, no. 2, pp. 98–104, 2006.
- [76] D. R. Lineback, J. R. Coughlin, and R. H. Stadler, "Acrylamide in Foods: A Review of the Science and Future Considerations," *Annu. Rev. Food Sci. Technol.*, vol. 3, no. 1, pp. 15–35, 2012.
- [77] B. T. Hashizume, S. Higa, and Y. Sasaki, "Constituents of Cane Molasses Separation and Identification of the Nucleic Acid Derivatives," vol. 1369, 2014.
- [78] FoodDrinkEurope, "Acrylamide toolbox 2019," 2019.
- [79] C. F. I. Agency, "Chemical residues in food." .
- [80] F. Xu, M. J. Oruna-Concha, and J. S. Elmore, "The use of asparaginase to reduce acrylamide levels in cooked food," *Food Chem.*, vol. 210, pp. 163–171, 2016.
- [81] K. Hoenicke, R. Gatermann, W. Harder, and L. Hartig, "Analysis of acrylamide in different foodstuffs using liquid chromatography-tandem mass spectrometry and gas chromatography-tandem mass spectrometry," *Anal. Chim. Acta*, vol. 520, no. 1–2, pp. 207–215, 2004.
- [82] M. O. Rambla, *Las Mieles Finales de Caña: Composición, propiedades y usos*. Habana: Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA), 1997.
- [83] N. Muttucumaru, S. J. Powers, J. S. Elmore, A. Dodson, A. Briddon, D. S. Mottram, and N. G. Halford, "Acrylamide-forming potential of potatoes grown at different locations, and the ratio of free asparagine to reducing sugars at which free asparagine becomes a limiting factor for acrylamide formation," *Food Chem.*, vol. 220, pp. 76–86, 2017.
- [84] J. D. Francisquini, E. Martins, P. H. F. Silva, P. Schuck, Í. T. Perrone, and A. F. Carvalho, "Reação de Maillard: uma revisão," *Rev. do Inst. Laticínios Cândido Tostes*, vol. 72, no. 1, p. 48, Nov. 2017.
- [85] V. M. Kulkarni, "Deterioration of molasses during storage: Possible cause and means to prevent it," in *26th Congress of the International-Society-of-Sugar-Cane-Technologist*, 2008, vol. 110, pp.

357–359.

- [86] C. M. Carvalho, S. Meirinho, M. L. F. Estevinho, and Choupina, “Yeast Species Associated With Honey: Different Identification Methods Especies De Levaduras Asociadas a La Miel: Métodos Diversos De Identificación,” *Arch. Zootec*, vol. 59, no. 225, pp. 103–113, 2010.
- [87] S. Munsamy, “Assessment of final molasses coolers,” *Design*, no. June, 1981.
- [88] S. Madhania, T. Nurtono, A. B. Cahyani, Carolina, Y. Muharam, S. Winardi, and W. W. Purwanto, “Mixing behaviour of miscible liquid-liquid multiphase flow in stirred tank with different marine propeller installment by computational fluid dynamics method,” *Chem. Eng. Trans.*, vol. 56, pp. 1057–1062, 2017.

ANEXO I

Tabela 47 - Valores de Brix e pH do melão armazenado nos depósitos 14 e 15.

Depósito 15			Depósito 14		
Data e Hora	Brix	pH	Data e Hora	Brix	pH
01/03/2019 21:30	79,2	7,2	01/03/2019 09:30	75,4	7,6
05/03/2019 12:30	73,2	8,6	02/03/2019 17:30	76,8	7,4
07/03/2019 02:00	81,8	7,7	03/03/2019 03:30	76,9	7,8
07/03/2019 06:00	74,8	7,6	03/03/2019 22:30	76,4	7,1
12/03/2019 01:30	81	6,4	04/03/2019 04:00	76,8	7,2
12/03/2019 06:00	73,8	8,6	05/03/2019 02:00	75	7,2
12/03/2019 22:00	80,2	8,6	06/03/2019 06:30	75,2	7,7
14/03/2019 22:00	78,4	6,8	06/03/2019 18:30	75,2	7,5
15/03/2019 09:30	77,6	7,1	09/03/2019 01:00	75,6	7,4
15/03/2019 17:30	78	7,1	11/03/2019 11:00	75,4	7,4
20/03/2019 03:30	79	6,8	12/03/2019 17:00	74,6	7,8
21/03/2019 02:00	80	7,3	13/03/2019 10:00	74,6	7,7
22/03/2019 11:30	80,8	6,8	18/03/2019 09:00	76,2	7,7
22/03/2019 14:00	76,4	6,8	18/03/2019 14:30	74,2	7,7
28/03/2019 00:30	79	6,8	19/03/2019 08:30	75,4	7,4
28/03/2019 18:00	78,8	6,8	19/03/2019 12:30	73,6	7,4
29/03/2019 00:30	79	6,8	21/03/2019 13:00	74,6	7,4
29/03/2019 13:00	79,2	7,5	26/03/2019 01:00	73,6	7,2
01/04/2019 09:30	57	7,3	26/03/2019 09:30	77	7
02/04/2019 20:00	64,2	8,2	26/03/2019 23:00	74,2	7
03/04/2019 12:00	66,8	8	27/03/2019 11:30	74,2	7
03/04/2019 20:00	66,8	7,9	30/03/2019 00:30	72,4	7,1
04/04/2019 06:30	68,6	7,8	02/04/2019 09:30	71,4	7
04/04/2019 10:30	68,8	7,8	04/04/2019 13:30	72,4	7
05/04/2019 07:00	68,6	7,7	05/04/2019 02:30	73,6	7
08/04/2019 11:30	69,2	7,6	05/04/2019 09:30	72,4	7,2
09/04/2019 06:30	70,6	7,4	05/04/2019 11:30	72,2	7,2
09/04/2019 18:30	71,4	7,3	10/04/2019 15:00	74,4	7,5
10/04/2019 00:30	71,6	7,3	11/04/2019 09:30	74,2	7,4
11/04/2019 04:30	72	7,2	17/04/2019 06:30	74,6	8,2
12/04/2019 04:00	72,8	7,4	18/04/2019 06:30	75	8,2
12/04/2019 21:00	72	7,2	07/05/2019 13:00	75,2	7,5
13/04/2019 02:30	72,2	7,2	10/05/2019 09:00	75,4	7,4
13/04/2019 18:30	73	7,2			
14/04/2019 06:00	73,6	7,2			
14/04/2019 11:30	73,6	7,2			

15/04/2019 06:00	76	7,3
15/04/2019 12:30	74,8	7,3
16/04/2019 01:30	74,8	7,3
17/04/2019 10:30	74,6	7,3
18/04/2019 09:30	74,8	7,3
23/04/2019 14:30	75	7,9
14/05/2019 10:30	74,4	6,4