



CATÓLICA

ESCOLA SUPERIOR DE BIOTECNOLOGIA

PORTO

OTIMIZAÇÃO DOS PROCEDIMENTOS DE HIGIENIZAÇÃO DE EQUIPAMENTOS DE UMA
EMPRESA DE VINHOS

por

Fátima Mariana de Jesus Pinto Silva

Setembro de 2017



CATÓLICA

ESCOLA SUPERIOR DE BIOTECNOLOGIA

PORTO

OTIMIZAÇÃO DOS PROCEDIMENTOS DE HIGIENIZAÇÃO DE EQUIPAMENTOS DE UMA
EMPRESA DE VINHOS

Relatório de Estágio apresentado à Escola Superior de Biotecnologia da Universidade Católica
Portuguesa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Alimentar

por

Fátima Mariana de Jesus Pinto Silva

Local: Gran Cruz Porto

Orientação: [Prof. Francisco Campos/, Eng. Joana Botelho- orientador/ co-orientador]

RESUMO

Na indústria de engarrafamento de vinhos são higienizadas cubas e balseiros quase diariamente, estes levam inúmeros litros de vinho que ao serem feitas trasfegas precisam de ser higienizados para receber novo lote de vinho. A higienização de cubas e balseiros passa por etapas de enxaguamento e desinfecção, ao longo destas etapas foram recolhidas várias amostras da água e foram analisados 4 parâmetros com base no Decreto-Lei 306/2007 relativo à qualidade da água destinada ao consumo humano.

Foram analisados 9 cubas e 4 balseiros com base em análises químicas de oxidabilidade, presença de cloretos e valor de pH. A três cubas e a quatro balseiros foram também efetuadas análises microbiológicas utilizando a técnica de filtro de membrana, os filtros colocados nas placas de Petri foram incubados a 30°C e foi feita a contagem do número total de microrganismos. Com base nestes 4 parâmetros foi possível ver que as cubas de inox ao fim de um determinado tempo já se encontravam higienizadas, o mesmo não se pode dizer dos balseiros pois como são feitos de madeira, são porosos o que dificulta uma boa higienização.

Palavras-chave: Balseiros, Cuba, Higienização, Vinhos.

ABSTRACT

In an industry of wine bottling, vats and oak barrels are hygienized almost daily, they take several liters of wine that when being transferred need to be hygienized to receive the new batch of wine. The hygienization of the vats and oak barrels goes through the stages of rinsing and disinfection in the course of the stages there were taken some samples of water and with them were analyzed 4 parameters on the basis of the Decree Law 306/2007 referred to the quality of water dedicated to human consumption.

There were analyzed 9 vats and 4 oak barrels, in the basis of oxidability quimic analyzes, presence of chlorides and the value of pH. To the three vats and four oak barrels there were made microbiologic analyze using the membrane filter technique, the filters used were placed in the petri dishes, hatched at 30°C and then it was done a count of the number of microorganisms. On the basis of this 4 parameters it was possible to see that inox vats in the end of a certain time were already hygienized, the same cant be told about the oak barrels because they are made out of wood, they are porous which makes it harder to achieve a good hygienization .

Keywords: oak barrels, vats, hygienization, Wine.

AGRADECIMENTOS

Agradecer à empresa Gran Cruz por me receber durante estes meses, para poder concluir o meu mestrado, toda a disponibilidade dos que trabalharam diretamente comigo assim como aos operários que sem eles nada disto seria possível. Aos Engenheiros Carlos Fernandes, Camila Silva e Joana Botelho pelo apoio dado na empresa e pelos conhecimentos que me transmitiram.

Ao meu orientador professor Francisco Campos, pela disponibilidade e ajuda na elaboração deste trabalho.

Agradecimento à minha família que sem eles não estaria onde estou agora, assim como a amigos que fui conhecendo ao longo deste percurso. Um agradecimento especial à Conceição Cerqueira por me proporcionar esta experiência. Obrigada por acreditarem em mim e me ajudarem nos momentos mais difíceis.

ÍNDICE

Resumo.....	III
Abstract.....	V
Agradecimentos.....	VII
Índice	IX
Lista de figuras	XI
Lista de tabelas.....	XIII
1 Introdução.....	1
1.1 Higienização	1
1.1.1 Enxaguamento	2
1.1.2 Limpeza	2
1.1.3 Desinfecção.....	3
1.1.4 Fatores que influenciam a higienização.....	4
1.1.5 Planos de higienização	5
1.2 Qualidade da água	5
1.3 Objetivos.....	5
1.4 Descrição da empresa.....	7
1.5 Perigos associados ao vinho.....	7
1.5.1 Perigos microbiológicos	7
1.5.2 Perigos químicos.....	7
1.6 Métodos químicos e microbiológicos.....	8
2 Materiais e Métodos	10
2.1 Planos de higienização.....	10
2.2 Oxidabilidade	12
2.3 Método de Charpentier-Volhard	14

IX

2.4	pH	15
2.5	Microbiologia.....	16
3	Resultados e Discussão	18
3.1	Resultados dos métodos utilizados	18
3.1.1	Microbiologia	23
4	Conclusões gerais	28
5	Trabalho futuro	30
	Anexos	31
	Anexo I – Plano de higienização.....	31
	Anexo II – Protocolo do parâmetro oxidabilidade	33
	Anexo III -Protocolo do Método de Charpentier-Volhard.....	34
	Anexo IV - Protocolo das análises microbiologia.....	35
	Anexo V - Controlo da qualidade das Águas de Gaia	36
	Bibliografia	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Circulo de Sinner	4
Figura 2.1 - Sistema CIP	10
Figura 2.2 Cuba após trasfega do vinho (esquerda). Cuba após higienização (direita).....	11
Figura 2.3 Processo de desinfecção dos balseiros.....	11
Figura 2.4 Material utilizado na determinação da oxidabilidade	13
Figura 2.5 Material utilizado no método de charpentier-volhard	15
Figura 2.6 Conjunto de filtração	16
Figura 3.1 Higienização de balseiros	20
Figura 3.2 Higienização balseiro ao fim de 00:40	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Valor dos parâmetros pH; método Charpetier-Volhard e oxidabilidade para cada amostra e recolha 18

Tabela 3.2 Valor dos parâmetros pH; método Charpetier-Volhard e oxidabilidade para cada amostra e recolha 21

Tabela 3.3 Valor dos parâmetros pH; método Charpetier-Volhard e oxidabilidade para cada amostra e recolha 22

Tabela 3.4 Número total de microrganismos para cada amostra da 6º Recolha 23

Tabela 3.5 Número total de microrganismos para cada amostra da 7º Recolha 24

Tabela 3.6 Número total de microrganismos para cada amostra da 8º Recolha 24

Tabela 3.7 Número total de microrganismos para cada amostra da 10º Recolha 25

Tabela 3.8 Número total de microrganismos para cada amostra da 11º Recolha 25

Tabela 3.9 Número total de microrganismos para cada amostra da 12º Recolha 26

Tabela 3.10 Número total de microrganismos para cada amostra da 13º Recolha 26

1 INTRODUÇÃO

A indústria dos vinhos tem uma importância relevante na economia portuguesa, esta indústria representa 88% das indústrias de bebidas (Lourenço, 2017). Em Portugal há produção de vinho por todo o país, no ano 2016/17 o continente é responsável por 99% da produção sendo os restantes 1% produzidos nas ilhas. O continente é constituído por várias regiões vitivinícolas, destas o Douro representa a maior fatia com 22% (IVV, 2016). Nesta região é produzido o vinho do Porto que é um vinho licoroso.(IVDP, 2004)

Numa empresa de engarrafamento de vinhos, este produto passa por várias etapas, desde trasfega para cubas, envelhecimento em cubas balseiros ou em garrafa, filtração (dependendo do tipo de vinho) e por fim engarrafamento(IVDP, 2004). Nestas diversas etapas existem vários equipamentos que precisam ser higienizados.

1.1 HIGIENIZAÇÃO

"Higienização" deriva do grego *hygieinéque* significa "saúde". O processo de higienização consiste num conjunto de práticas que deve remover materiais indesejados como corpos estranhos, resíduos químicos e microbiológicos das instalações, equipamentos e utensílios de forma a que os resíduos que permaneçam não apresentem qualquer risco para a qualidade e segurança do produto.(ESB, 2003)

O Regulamento (CE) nº 852/2004 relativo à higiene dos géneros alimentícios no Artigo 2º- Definições- do capítulo I define a "«Higiene dos géneros alimentícios» as medidas e condições necessárias para controlar os riscos e assegurar que os géneros alimentícios sejam próprios para consumo humano tendo em conta a sua utilização"

A aplicação de um sistema preventivo de higiene permite a obtenção de alimentos sãos e seguros, reduzindo ao mínimo a probabilidade de contaminação do produto e os riscos em matéria de higiene, aumentando o grau de confiança dos produtos finais, cumprindo assim as exigências comerciais e legais.

As práticas de higiene incorretas, podem resultar na alteração do produto. Assim, é de salientar a preocupação em efetuar o controlo das boas práticas de higiene a nível dos operadores, equipamentos e instalações.

Um processo de higienização deve englobar as seguintes etapas:

- Pré-Enxaguamento;
- Limpeza;

- Enxaguamento;
- Desinfecção;
- Enxaguamento Final.

Realizadas por esta ordem, sendo a limpeza e a desinfecção as medidas necessárias para garantir a segurança dos géneros alimentícios. (Seabra, 2016) A água tem um importante papel na higienização sendo responsável pelo enxaguamento.

1.1.1 Enxaguamento

O enxaguamento é o ato de passar por água, este deve ser a primeira coisa a fazer para amolecer a sujidade e permitir uma melhor adesão do produto que será utilizado a seguir. Esta etapa tem também como objetivo a remoção de detergente e desagregação de resíduos ainda resistentes.

No processo de enxaguamento, de cubas, a água entra num tubo que lhe permite chegar à esfera de lavagem na parte superior da cuba fazendo uma chuva de água pelas paredes. Algumas cubas são inclinadas para que a água seja escoada, enquanto que outras são afuniladas.

O último enxaguamento deve ser feito com água potável para que o equipamento esteja pronto para receber um novo vinho.

1.1.2 Limpeza

Caracteriza-se por ser o ato ou efeito de limpar, esta operação permite o desprendimento da sujidade de uma superfície, equipamento e/ou utensílio utilizando um detergente e/ou equipamento necessário. O tipo de superfícies, instalações ou equipamentos influenciam a eficiência desta etapa.

Detergente é uma substância química (ácida ou alcalina), em pó ou líquida, adicionada à água que se destinam a processos de lavagem.

Para escolher as substâncias químicas a serem usadas é necessário ter em conta alguns fatores, como a sua capacidade de eliminar a sujidade, a adequabilidade à superfície, o equipamento e/ou utensílio a serem limpos, estes fatores têm que ser tidos em conta de forma a garantir a máxima eficácia.

Um detergente ácido remove sujidade inorgânica (resíduos de dureza devido aos sais que compõem a dureza temporária da água), este detergente é pouco utilizado devido à má eficiência e difícil manipulação sendo usado essencialmente para sujidade de origem mineral.

Um detergente alcalino remove sujidade orgânica (resíduos de vinho, leveduras, bactérias e fungos, pigmentos e tartaratos) e é o detergente mais utilizado. (Lopes, 2017)

Os sistemas de limpeza podem ser:

CIP- cleaning in place (limpeza em circuito)

OPC- open plant cleaning (limpeza de superfícies)

O sistema OPC é a limpeza de superfícies de equipamentos mais acessíveis usando uma ação mecânica que pode ser manual, imersão, alta pressão e média pressão.

O sistema CIP pode englobar limpeza e desinfecção, é adequado à limpeza de equipamentos que não são acessíveis, como tubagens, permutadores de calor, centrifugadores, filtros, cubas, entre outros. Este sistema de limpeza tem vindo a melhorar nos últimos anos sendo hoje em dia muito utilizado.

Em 1990 o sistema CIP foi definido como “A limpeza de itens completos de circuitos ou de tubagens sem desmontar ou abrir o equipamento e com pouco ou nenhum envolvimento manual por parte do operador. O processo envolve o jato ou a pulverização de superfícies ou a circulação de soluções de limpeza através do equipamento em condições de turbulência e velocidade de fluxo aumentadas.” (Tamime, 2008)

1.1.3 Desinfecção

Desinfecção é a redução por meio de agentes químicos e/ou métodos físicos do número de microrganismos no ambiente, a ponto de não comprometer a inocuidade do alimento. (Baptista, s.d.)

Para que a desinfecção seja eficaz é crucial que as superfícies estejam desprovidas de sujidade já que esta pode comprometer a atuação dos desinfetantes.

O desinfetante fixa-se na parede celular do microrganismo e atua ao nível da membrana citoplasmática bloqueando as enzimas da cadeia respiratória ou provocando alterações da membrana ao nível dos constituintes intracelulares – proteínas enzimáticas, ácidos nucleicos, etc.

Os desinfetantes podem ser à base de:

- Cloro – possui um largo espectro bactericida, baixa toxicidade e baixo custo – normalmente usado para valores de pH > 8 de forma a evitar corrosão do inox;
- Iodo – não é muito utilizado apesar da eficácia comprovada – com uma ação semelhante aos produtos clorados – pode usar-se iodo juntamente com ácido fosfórico ou com cloro (mais estável e menos corrosivo);
- Ácido Peracético – é um forte agente oxidante – mais potente que o cloro – muito eficaz contra os principais microrganismos mesmo a friobaixas temperaturas;
- Quaternários de amónio – formam espuma e são sensíveis à dureza da água; entre outros (Lopes, 2017)

1.1.4 Fatores que influenciam a higienização

O Círculo de Sinner tem sido utilizado para descrever e compreender a influência dos parâmetros individuais e também a descrição e compreensão do efeito de cada um dos parâmetros em termos de operação. O significado de expressar os parâmetros de limpeza em gráfico circular (Figura 1.1) é para se perceber que os diferentes parâmetros podem ser substituídos uns pelos outros dentro de certos limites e restrições que decorrem das características do equipamento a ser limpo. (Tamime, 2009)

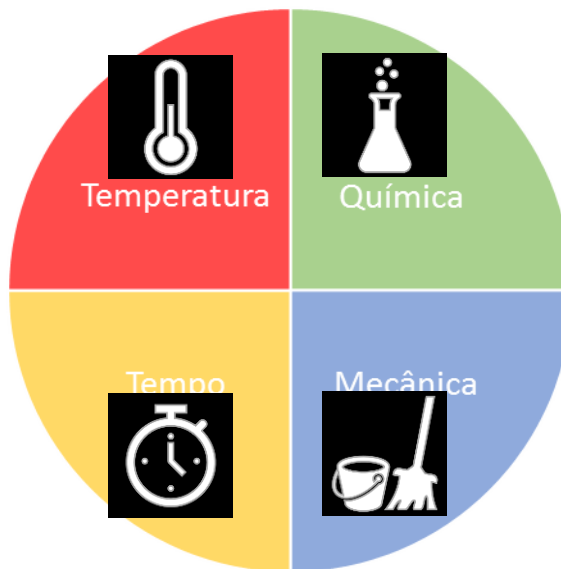


Figura 1.1 Circulo de Sinner

Temperatura – o aumento da temperatura melhora a limpeza, mas tem que se respeitar os limites dos produtos e equipamentos.(Lopes, 2017)

Tempo de contacto – o aumento do tempo de contacto, aumenta a quantidade de sujidade removida, no entanto deve-se respeitar os tempos máximos indicados pelos fabricantes.(Lopes, 2017)

Ação química – o aumento da concentração, aumenta a eficácia da limpeza –respeitar as concentrações máximas indicadas pelos fabricantes para que não ocorra o risco de vestígios do produto nas superfícies após enxaguamento final.(Lopes, 2017)

Ação mecânica –uma maior ação mecânica, maior efeito de limpeza – adequar esta ação ao que se pretende higienizar. (Lopes, 2017)

1.1.5 Planos de higienização

As instalações de uma adega e os equipamentos devem ser limpos regularmente de acordo com os procedimentos estabelecidos nos planos de higiene. Estes planos definem os procedimentos a executar, a sua periodicidade, os produtos e os respetivos parâmetros de utilização. É importante garantir a inexistência de resíduos de produtos químicos utilizados para a higienização, assim como comprovar que a mesma foi eficaz. (Lopes, 2017)

“A higiene, como tudo, deverá ser racionalizada para que não se torne inútil.” (Lopes, 2017)

1.2 QUALIDADE DA ÁGUA

A água utilizada para a limpeza de superfícies, equipamento e utensílios deve ter as mesmas características que uma água própria para consumo, para isso podemos ver no Decreto-Lei (DL) 306/2007, de 27 de Agosto relativo à qualidade da água destinada ao consumo humano, quais os parâmetros e limites que a mesma tem que ter para consumo.

A água utilizada durante o processo de higienização vai ser analisada com base nestes parâmetros, principalmente a do último enxaguamento para saber se está conforme, tanto a nível químico como microbiológico, visto que mais tarde vai estar em contacto com produto alimentar, o vinho.

A utilização de água no âmbito da higienização é crucial, para dissolver os agentes químicos que são utilizados, amolecer a sujidade, remover os detergentes e desagregar resíduos ainda resistentes. Os agentes químicos são entregues na forma concentrada pelo fornecedor sendo necessário proceder à diluição de acordo com as recomendações. (Seabra, 2016)

1.3 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é atualizar os planos de higienização na Gran Cruz Porto realizadas nas cubas, balseiros e linhas de enchimento fazendo uma análise crítica sobre o efeito ou não dos procedimentos adotados, bem como identificar os problemas, suas causas e soluções para os mesmos. Os planos de higienização (instrução de trabalho) desta empresa incluem o objetivo, o responsável, a descrição do método de higienização (tempos, produtos e ações), o equipamento necessário para manusear os produtos químicos, como atuar em caso de emergência, alerta para a correta separação de resíduos e onde são feitos os registos de lavagem (Anexo I – Plano de higienização).

Na indústria dos vinhos são usados inúmeros litros de água para a limpeza das cubas e dos balseiros devido às suas dimensões, que variam entre os 18 500 litros a 350 000 litros, diariamente são higienizados inúmeros equipamentos destes.

Os equipamentos onde há higienização e vão ser validados os processos neste trabalho serão as cubas e os balseiros. Sendo que o a higienização do processo de filtração e da máquina de encher também serão abordados mas mais superficialmente.

Cubas e balseiros

Estes dois equipamentos não são considerados um ponto crítico do processo, porque o vinho devido ao seu elevado teor de álcool, baixo pH e presença de dióxido de enxofre inibe o crescimento de alguns microrganismos, no entanto deve haver uma boa higienização dos equipamentos para eliminar os microrganismos aí presentes, para que não afetem as características organolépticas do vinho (Rosa, s.d.). Nas cubas a utilização de cloro na higienização pode ser um ponto crítico pois este proporciona a criação de TCA (2,4,6-Trichloroanisole).

O TCA é um composto químico vulgarmente presente na natureza e pode ser encontrado na madeira, no vinho, na água, no solo, em frutas e legumes e também na cortiça. É um produto exógeno ao vinho, à madeira e à rolha de cortiça, mas pode formar-se diretamente em alguns destes produtos, desde que estejam contaminados com clorofenóis, que são os principais precursores do TCA. Para a formação de clorofenóis é necessário que uma substância que contenha fenol entre em contacto com uma fonte de cloro. (Apcor.pt, 2015). Neste caso, a limpeza das cubas é feita com produto clorado, o que pode potenciar o aparecimento de clorofenóis. Para este fator teria que ser feito um novo estudo para saber qual a influência.

Apesar das cubas e dos balseiros não serem considerados um ponto crítico foi validada a sua higienização por estar em contacto direto com o vinho. Vão ser recolhidas amostras em várias etapas do processo de higienização.

Filtração tangencial

Esta etapa foi especialmente criada para assegurar a Segurança Alimentar dos produtos. É uma filtração que existe antes do engarrafamento. O vinho passa por um sistema de filtros tangenciais, para uma separação final das partículas e impurezas que ainda possam estar presentes no vinho. Trata-se de uma operação que assegura a limpidez do vinho e a sua segurança relativamente à presença de perigos físicos. No caso dos vinhos DOC, existe uma filtração esterilizante especial. A limpeza deste equipamento é feita em sistema CIP. O objetivo de analisar a lavagem deste aparelho é verificar se o sistema CIP está a funcionar corretamente.

Engarrafamento

O engarrafamento consiste em encher as garrafas de capacidade regulamentar, com volume exato de vinho, deixando o vazio necessário para a colocação das rolhas.

Após o engarrafamento o vinho melhora as suas características devido ao desenvolvimento do *bouquet* a um baixo potencial de oxidação-redução. A longevidade destes vinhos devido à sua riqueza em polifenóis é muito elevada. Sempre que o engarrafamento é realizado manualmente, os operadores são instruídos para o realizar de acordo com os mais altos padrões de Higiene e Segurança Alimentar. Esta máquina pode ser um ponto crítico e a higienização desta também vai ser validada, sendo que de Segunda-feira a Quinta-feira a higienização é feita só com água e à Sexta-feira é lavada com a adição de produto químico.

1.4 DESCRIÇÃO DA EMPRESA

Nas instalações de Vila Nova de Gaia operam três empresas Gran Cruz Porto, Companhia União e C. Da Silva S.A.

A Gran Cruz localizada em Vila Nova de Gaia, sucedeu à casa Assunção e Filhos, fundada em 1887. Esta casa conseguiu, com o conhecimento e tradição criar Portos de excelência e assim hoje ser a marca de Vinho do Porto nº1 a nível mundial. Esta empresa em 2016 produziu cerca de 20 milhões de litros de vinho do Porto e é certificada IFS, BRC, ISO 9001 e ISO 14001.

C. da Silva, fundada em 1862 o seu nome atual foi definido nas primeiras décadas do século XX, quando o Sr. Clemente da Silva recebeu a empresa através do casamento. Hoje, têm como missão a produção de vinhos do Porto, marca DALVA, com elevados padrões de qualidade que atendam aos desejos de todos os consumidores, garantindo o prestígio, a reputação e a perceção do valor da marca. C. da Silva Caves de Vinho do Porto é conhecida pelas suas belas e exclusivas "Colheitas", como os Golden White de 1952, 1963 e 1971. Em 2016 produziu cerca de 2 milhões de litros de vinho (mesa e/ou Porto).

A Companhia União tem como objetivo dar resposta ao mercado nacional e não possui instalações físicas.

Estas três casas produzem Vinho do Porto, Vinho Moscatel, Vinho do Porto Desnaturado, Brandy e Vinhos DOC. Pertencem atualmente ao grupo francês La Martiniquaise.

1.5 PERIGOS ASSOCIADOS AO VINHO

1.5.1 Perigos microbiológicos

O Vinho devido ao alto teor em etanol e baixo pH é um meio que inibe o crescimento dos microrganismos patogénicos, sendo o risco de presença deste perigo quase nulo. No caso do Brandy o risco de presença deste perigo é mesmo nulo. No entanto, as práticas de higiene incorretas e deficiente higienização do equipamento, podem resultar na alteração do produto, isto é, no desenvolvimento de microrganismos e nas propriedades organoléticas que levam à perda de qualidade do produto, tornando-o impróprio para consumo..

1.5.2 Perigos químicos

Nesta indústria podemos considerar dois tipos de perigos químicos, os naturais e os adicionados de forma intencional. Os que estão naturalmente presentes no vinho como os metais tóxicos (chumbo, cobre e cádmio) e os não tóxicos (ferro). Os de forma intencional podem ser divididos em várias categorias, os produtos enológicos (SO₂, ácido tartárico, entre outros), resíduos de produtos

fitossanitários (pesticidas), químicos acidentais (produtos de higienização e manutenção), compostos indesejáveis (doença do vinho) e alergénios (sulfitos).

1.6 MÉTODOS QUÍMICOS E MICROBIOLÓGICOS

Os parâmetros químicos e microbiológicos analisados nas amostras de água foram baseadas nos parâmetros do Anexo II do Decreto Lei 306/2007 que explica que o “Controlo de rotina. — Tem como objetivo fornecer regularmente informações sobre a qualidade organolética e microbiológica da água destinada ao consumo humano, bem como sobre a eficácia dos tratamentos existentes, especialmente a desinfeção, tendo em vista determinar a conformidade da água com os valores paramétricos estabelecidos no presente decreto-lei.”.

O controlo de rotina 1 tem os seguintes parâmetros: *Escherichia coli* (*E. coli*), Bactérias coliformes e Desinfetante residual. Como no caso do vinho do Porto é raro ter microrganismos vai ser feita uma análise microbiologia geral.

O controlo de rotina 2 têm vários parâmetros, entre eles vão ser analisados o pH, os cloretos a oxidabilidade e microrganismos (*Clostridium perfringens*, incluindo esporos; número de colónias a 22°C e número de colónias a 37°C). O número de cloretos é considerado um parâmetro conservativo, ou seja, são os parâmetros em relação aos quais seja possível demonstrar não haver alterações negativas entre a estação de tratamento de água para consumo humano e as torneiras dos consumidores.

Segundo este Decreto-Lei os valores parâmetros¹ para os parâmetros analisados são os seguintes:

- pH $\geq 6,5$ e ≤ 9 unidades de pH
- Oxidabilidade <5 mg/l O

Nota: “a determinação da oxidabilidade deve ser efetuada, em meio ácido, com permanganato de potássio, a 100°C durante dez minutos.”

- Cloretos <250 mg/l Cl

Estes três parâmetros foram os analisados porque no final do processo de higienização os operários devem com as tiras de pH verificar se o pH da água que sai do equipamento higienizado é igual ao da água da companhia. A oxidabilidade permite saber qual a quantidade de matéria orgânica presente na água o que pode dar uma noção se a matéria orgânica do vinho foi eliminada. O valor de

¹ o valor máximo ou mínimo fixado para cada um dos parâmetros a controlar, tendo em atenção o disposto no presente decreto-lei;

cloretos também foi incluído nos parâmetros analisados porque a desinfecção de alguns equipamentos é feita com produtos clorados.

1.6.1.1 Oxidabilidade

Segundo o Decreto Lei 306/2007 a determinação da oxidabilidade deve ser efetuada, em meio ácido, com permanganato de potássio (KMnO_4) a 100°C durante dez minutos em que o valor paramétrico deve ser $<5 \text{ mg/l O}$.

A oxidabilidade será determinada pelo método de Kubel-Tieman (índice de permanganato) que permite fazer uma estimativa da matéria orgânica presente na água como também da matéria inorgânica oxidável (APDA, 2012). O permanganato de potássio tem que estar em meio ácido, utilizando o ácido sulfúrico (H_2SO_4) para esse efeito.

1.6.1.2 Cloretos

A análise de cloretos será feita pelo método de Charpentier-Volhard, o valor paramétrico deve ser $<250 \text{ mg/L Cl}$. O cloreto sobre a forma de íon de cloreto (Cl^-), é um dos principais aniões inorgânicos na água e nas águas residuais. (Clesceri, et al., 1999)

O cloro é um dos desinfetantes mais utilizados para a desinfecção da água. O cloro pode ser aplicado para a eliminação da maioria dos microrganismos e é relativamente barato. É importante fazer testes à quantidade de cloro pois se não for suficiente poderá não matar os microrganismos e se for utilizado em excesso pode ser sentido o sabor a cloro. (WHO, s.d.)

1.6.1.3 pH

A medição de pH será feita na faculdade pelo método eletrométrico, este método baseia-se na determinação da atividade de íões de hidrogénio por medida potenciométrica utilizando um eletrodo padrão de hidrogénio (O eletrodo de hidrogénio consiste em um eletrodo de platina através do qual o gás hidrogénio é borbulhado a uma pressão de 101 kPa .)

Segundo o Decreto-Lei n.º 306/2007 o pH deve estar entre os seguintes valores $\geq 6,5$ e ≤ 9 unidades de pH.

1.6.1.4 Microbiologia

Para a análise microbiológica será usada a técnica de filtro de membrana (MF) que foi introduzida no final da década de 1950 como uma alternativa ao procedimento do número mais provável (MPN) para análise microbiológica de amostras de água. (Pall, 2017)

Nesta técnica, uma amostra de 100 mL passa através de uma membrana usando um funil de filtro e um sistema de vácuo. Os microrganismos que se encontram na amostra, ficam retidos na superfície da membrana que vai ser colocada numa placa de Petri já com o meio nutritivo de *Tryptone-Soy Broth* com Agar (TSA) para haver o crescimento dos microrganismos. (Pall, 2017)

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 PLANOS DE HIGIENIZAÇÃO

CUBA

A higienização de uma cuba de inox é feita quando o tipo de vinho/lote que se encontra na cuba acaba ou é trafegado para outra cuba, a que fica vazia vai ser higienizada para receber novo lote. Quando o vinho é retirado da cuba existe a probabilidade de existirem borras e tartaratos no fundo da cuba. É feito o pré-enxaguamento e caso a cuba ainda tenha resíduos é necessário utilizar um rodo para remover a sujeira (limpeza). Em seguida começa-se o enxaguamento, em que a água começa por sair com uma cor escura avermelhada, no caso de vinho tinto, e termina quando a água aparenta estar límpida, se for necessário volta-se a usar um rodo para retirar sujeiras que não foram removidas. Nesta etapa são retiradas duas amostras (quando a água sai com uma cor ligeiramente avermelhada e quando começa a sair límpida).

Assim que a cuba aparentar estar limpa são fechadas as válvulas, por onde a água é escoada, liga-se a torneira de água que vai encher a cuba com cerca de 1000 litros, a essa água é adicionado o desinfetante, podendo ser o desinfetante alcalino clorado (mais comum) e/ou desinfetante ácido peracético, ou detergente líquido de elevada causticidade, para sujidades difíceis, quando a

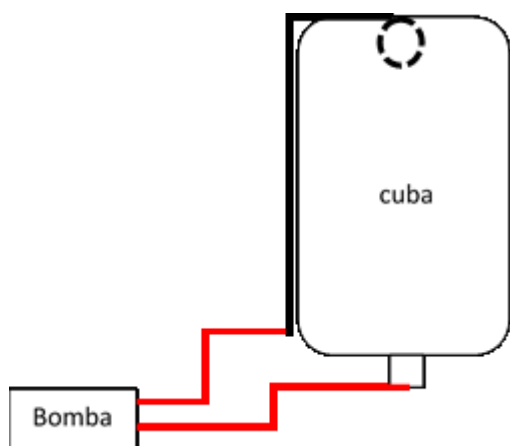


Figura 2.1 - Sistema CIP

cuba se encontra com bastantes incrustações. O processo de desinfecção é em sistema CIP (Figura 2.1), ou seja, depois de adicionado o desinfetante as mangueiras são ligadas no devido lugar para a água estar constantemente a circular, ou seja, por um tubo que existe na cuba e com a ajuda da bomba a água chega ao topo onde se encontra uma esfera que permite fazer um “chuveiro de água” que escorre pelas paredes da cuba e fica neste ciclo durante alguns minutos/hora. Quando terminado, a água é escoada. Nesta etapa é retirada uma amostra da água que está a escoar com desinfetante utilizada no sistema CIP.

Depois da etapa de desinfecção é feito o enxaguamento final em que a água volta a cair pelas paredes da cuba e a sair diretamente, no final desta etapa é testado o pH para confirmar se está semelhante ao da água da companhia utilizada no processo. Nesta etapa é cronometrado o tempo e tirada uma amostra 2 min após começar e depois de 10 em 10 minutos até terminar o processo. Na Figura 2.2 está representado o estado de uma cuba após trasfega do vinho e a mesma cuba após higienização.



Figura 2.2 Cuba após trasfega do vinho (esquerda). Cuba após higienização (direita).

Todas as recolhas de água foram feitas para garrafas de vidro com uma rolha cortiça e devidamente identificadas.

BALSEIRO

Nos balseiros os processos de higienização são semelhantes, sendo que o produto utilizado é um detergente multiusos em pó seguro em ligas leves, dois balseiros são higienizados ao mesmo tempo e num recipiente é colocado a água com duas embalagens do produto, este equipamento exterior é ligado a uma bomba que faz o produto chegar às esferas do trem de lavagem de cada um dos balseiros, das vezes que foram retiradas as amostras não foi feito um circuito fechado do processo de desinfecção. Um esquema da etapa de desinfecção está representado na Figura 2.3, nos processos de enxaguamento a mangueira que está ligada ao recipiente com produto químico é ligada a uma tomada de água da companhia.

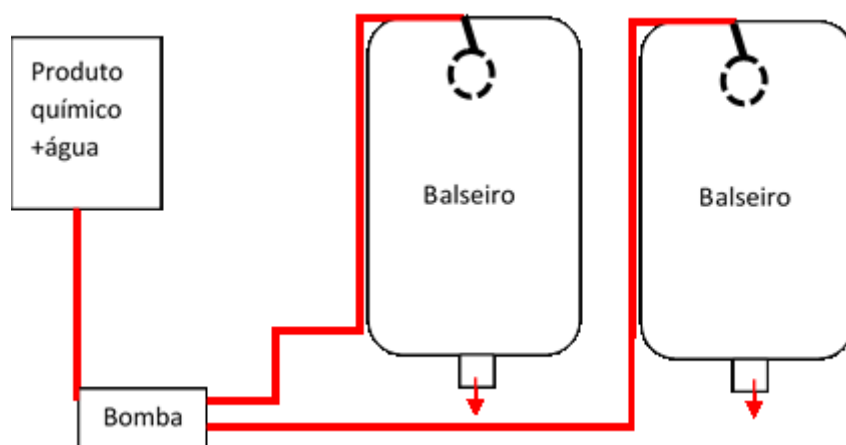


Figura 2.3 Processo de desinfecção dos balseiros

Filtro tangencial

A limpeza deste equipamento é feita em sistema CIP e foi seguida após ter passado um Porto *ruby* pelo filtro e ia haver mudança do tipo de vinho, foi efetuada uma lavagem curta. O ciclo de lavagem curta tem a duração de 1h40 e é constituído por 4 etapas:

- Pré-lavagem com água morna - nesta etapa já usa o produto químico, nas quantidades pré-estipuladas.
- Lavagem a água quente.
- Enxaguamento cítrico – utiliza ácido cítrico para eliminar o produto químico.
- Enxaguamento a água fria.

No final das quatro etapas a máquina indica o índice de limpeza, que se for menos que 85% necessita de fazer novo ciclo de limpeza. A contagem de microrganismos totais (UFC/100ml) foi feita 24h±3 depois de serem colocados na estufa a 30°C e na primeira etapa continha 261 UFC/100ml na segunda 125 UFC/100ml, na terceira 74 UFC/100ml e na última 0 UFC/100ml. Podemos então concluir que esta lavagem, em específico, foi bem concretizada mas era necessário um maior número de amostras para se conseguir saber se com qualquer tipo de vinho esta máquina automática limpa igualmente bem.

Máquina de Encher

O vinho que está nos tubos que ligam a máquina de encher é retirado, volta para a cuba e passa-se água pela tubagem, a água chega aos bicos e aí são recolhidas as amostras, de segunda-feira a quinta-feira só passa por água e à sexta-feira é utilizado um produto químico alternado, cloro (3 semanas) e ácido (4ª semana).

Neste equipamento também só foi recolhida uma amostra a uma segunda-feira sendo que no início a contagem total de microrganismos (ao fim de 24h±3 de incubação) foi de 435 UFC/100ml e no final passado 20 min do enxaguamento continha 4 UFC/100ml. Devido à reestruturação de umas das linhas não foi possível recolher uma amostragem significativa para apresentar resultados concretos sobre esta higienização. Podemos apenas concluir que com a recolha de uma amostra, só o processo de enxaguamento surge efeito na higienização dos bicos da máquina de encher.

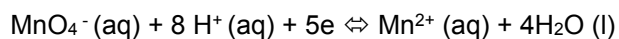
2.2 OXIDABILIDADE

O Decreto-Lei 306/2007 refere que a determinação da oxidabilidade deve ser efetuada em meio ácido com permanganato de potássio (KMnO₄) a 100°C durante dez minutos e o valor paramétrico deve ser <5 mg/L O.

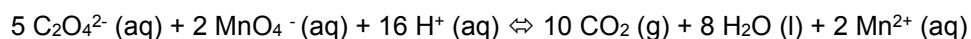
A oxidabilidade vai ser determinada pelo método de Kubel-Tieman (índice de permanganato) que permite fazer uma estimativa da matéria orgânica presente na água como também da matéria

inorgânica oxidável. (APDA, 2012) O permanganato de potássio tem que estar em meio ácido, utilizando o ácido sulfúrico (H₂SO₄) para esse efeito. Esta solução é aquecida à temperatura de ebulição durante dez minutos devido a ser uma reação química de velocidade reduzida.

Quando se adiciona a solução de KMnO₄ à água em análise, a matéria orgânica da água vai reagir com o ião MnO₄⁻ (rosa) dando origem a Mn²⁺ (incolor).



Se após aquecimento, ocorrer o desaparecimento da cor rósea, significa que ainda havia matéria orgânica na água que não tinha reagido com o volume de solução de permanganato de potássio inicialmente usado. Sendo necessário adicionar um novo volume de solução de permanganato de potássio até a cor rósea persistir, que permite concluir que toda a matéria orgânica da amostra reagiu com a solução de permanganato de potássio e que existe permanganato em excesso. O excesso de permanganato determina-se fazendo-o reagir com ácido oxálico.



O resultado é expresso em mg/L de O₂, ou seja, a massa de oxigênio molecular a que correspondem os equivalentes de oxidação contidos no permanganato gasto em cada ensaio. (Lopes, 2005)

Ao passar para a experiência vai ser necessário seguir o procedimento referido no Anexo II – Protocolo do parâmetro oxidabilidade e representado na Figura 2.4



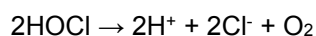
Figura 2.4 Material utilizado na determinação da oxidabilidade

2.3 MÉTODO DE CHARPENTIER-VOLHARD

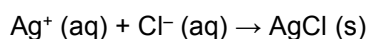
O cloro é um dos desinfetantes mais utilizados para a desinfecção da água. O cloro pode ser aplicado para a eliminação da maioria dos microrganismos e é relativamente barato. É importante fazer testes à quantidade de cloro pois se não for suficiente poderá não matar os microrganismos e em excesso pode ser sentido o sabor a cloro. (WHO , s.d.)

O cloreto, sob a forma de íon de cloreto (Cl^-) é um dos principais aniões inorgânicos na água e nas águas residuais. (Clesceri, et al., 1999) O cloreto em água pode ser aumentado consideravelmente por processos de tratamento em que o cloro ou cloreto é usado. (Anon., 2003)

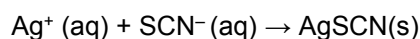
O cloro aquoso deve ser protegido da luz solar pois sobre a influência da luz solar este decompõe-se. A radiação UV na luz solar fornece energia que auxilia na degradação das moléculas de ácido clorídrico (HOCl). Primeiro, a molécula de água (H_2O) é quebrada fazendo com que os eletrões sejam liberados, o que reduz o átomo de cloro do ácido clorídrico em cloreto (Cl^-). Durante esta reação, um átomo de oxigênio é liberado, que será convertido em uma molécula de oxigênio: (Anon., 1998-2017)



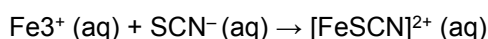
A determinação da concentração do anião cloreto foi efetuada por volumetria de retorno com tiocianato de potássio (Método de Volhard). Antes da titulação é adicionado em excesso nitrato de prata o que vai formar um precipitado de cloretos de prata.



O indicador íão ferro (Fe^{3+}) é adicionado à solução e é feita a titulação. A titulação permanece amarelo pálido à medida que os iões tiocianato reagem com os iões prata formando precipitado de tiocianato de prata.



Quando todos os iões prata reagirem com os iões de triocianato vão começar a reagir com o ferro formando a cor laranja-avermelhado.



A concentração dos iões cloreto é determinado pela subtração das moles no final da titulação e os iões de prata adicionados à amostra. (University of Canterbury, s.d.)

Tratando-se de uma argentometria - método de análise cujo objeto de estudo são soluções de prata, o pH da solução tem que ser inferior a 10 para evitar precipitação de AgHO e Ag_2O , por outro lado, o indicador do ponto final exige um $\text{pH} < 3$, para impedir a formação de hidroxissais de ferro (III) [sulfato de amónio e ferro (III), $\text{Fe}(\text{OH}_3)$]. Deste modo a solução é acidulada com Ácido nítrico (HNO_3).



Figura 2.5 Material utilizado no método de charpentier-volhard

Na prática, neste método de titulação o procedimento experimental assim como o material (Figura 2.5) estão especificados no Anexo III -Protocolo do Método de Charpentier-Volhard

2.4 PH

O parâmetro pH deve ser medido no local, no entanto, se não ultrapassar o prazo máximo de 24h é aceitável que a medição seja feita em laboratório. (ERSAR, s.d.)

No local o pH pode ser medido com tiras de pH em que a água de enxaguamento final dava valores entre 6 e 7 e a água com o produto químico entre 10 e 12 unidade de ph.

A medição de pH na faculdade foi feita pelo método eletrométrico, este método baseia-se na determinação da atividade de iões de hidrogénio por medida potenciométrica utilizando um eléctrodo padrão de hidrogénio (O eléctrodo de hidrogénio consiste em um eléctrodo de platina através do qual o gás hidrogénio é borbulhado a uma pressão de 101 kPa.) Devido à dificuldade de utilização e ao potencial envenenamento do eléctrodo de hidrogénio, o eléctrodo de vidro geralmente é o usado.

A força eletromotriz (emf) produzida no sistema de eléctrodo de vidro varia linearmente com o pH, esta relação linear é descrita ao traçar a média medida contra o pH de diferentes soluções padrão. O pH da amostra é determinado por extrapolação.

As medidas de pH são afetadas pela temperatura de duas maneiras: efeitos mecânicos que são causadas por mudanças nas propriedades dos eléctrodos e efeitos químicos causados por mudanças de equilíbrio. Assim a temperatura deve ser indicada aquando da medição do pH. (Clesceri, et al., 1999)

Segundo o Decreto-Lei n.º 306/2007 o pH deve estar entre os seguintes valores $\geq 6,5$ e ≤ 9 unidades de pH.

2.5 MICROBIOLOGIA

Para a análise microbiológica foi utilizada a técnica de filtro de membrana (MF) que foi introduzida no final da década de 1950 como uma alternativa ao procedimento do número mais provável (MPN) para análise microbiológica de amostras de água. (Pall, 2017)

A recolha das amostras para análise dos parâmetros microbiológicos, foram feitas do seguinte modo:

- Desinfetar a zona por onde a água vai ser recolhida com álcool etílico.
- Abrir a água, deixar escoar durante 5 a 10 segundos com fluxo máximo, para fazer primeira recolha.
- Recolher a amostra em garrafa de vidro estéril (desinfetada com álcool etílico) para a análise dos parâmetros microbiológicos, garantindo condições de assepsia.
- Utilizar luvas para evitar contaminações e a garrafa sendo estéril só está aberta pelo período de tempo estritamente necessário para a recolha da amostra. (ERSAR, s.d.)

Previamente foi preparado o meio nutritivo para o crescimento de microrganismos utilizando *Tryptone-Soy Broth* com Agar (TSA). O meio *Tryptone-Soy Broth* é um meio nutritivo universal adequado para uma ampla gama de usos. Devido ao seu valor nutritivo, favorece o crescimento de microrganismos mais exigentes.

A preparação de meio é feita consoante as indicações do fornecedor, e adicionado a respetiva quantidade de agar (20g/L), depois de ir ao autoclave a esterilizar (121°C por 15 min) deve arrefecer até próximo dos 50-55°C e ser vertido para as placas de Petri esterilizadas em condições de assepsia (junto à chama).

A técnica MF foi aceite pela USA EPA para testes microbiológicos de água potável na 11ª Edição de *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Na publicação de 1978, *Microbiological Methods for Monitoring the Environment*, a US EPA afirmou que a técnica MF é preferida para testes de água porque permite a análise de amostras maiores em menos tempo.



Figura 2.6 Conjunto de filtração

Nesta técnica a amostra foi homogeneizada o melhor possível para que não entrasse em contacto com a rolha de cortiça e montado um conjunto de filtração (Figura 2.6) previamente esterilizado, 100 ml da amostra é passada através de uma membrana com diâmetro de 47 mm e espessura de 0,45 μm usando um funil de filtro e um sistema

de vácuo. Qualquer organismo na amostra ao passar no filtro é concentrado na superfície da membrana. De seguida o filtro é então colocado em uma placa de Petri com meio nutritivo. A passagem de nutrientes através do filtro facilita o crescimento de microrganismos na superfície da membrana (Pall, 2017). As placas são incubadas a 30°C, no final da incubação foram contadas todas as colónias formadas (Anexo IV - Protocolo das análises microbiologia)

Contagem total de microrganismos

Uma água própria para consumo humano não devia apresentar um número de colónias superior a 100 UFC/ml após incubação a 22°C e superior a 20 UFC/ml para uma incubação a 37°C(coliformes),

Estes valores são apenas indicativos, uma vez que os microrganismos podem ser inofensivos fazendo parte da flora natural de águas e de solos. Quando o número é superior a cerca de 300 colónias é conveniente ter cuidados na utilização da água, deve-se proceder à sua esterilização antes da utilização para consumo humano (Schuller, 2004).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 RESULTADOS DOS MÉTODOS UTILIZADOS

Foram analisadas 9 cubas de inox, todas de vinhos do Porto e foram analisados 3 parâmetros: pH, oxidabilidade e cloretos. Tendo em conta os valores paramétricos referidos no DL 306/2007 ($pH \geq 6,5$ e ≤ 9 unidades de pH; Oxidabilidade <5 mg/L O; Cloretos <250 mg/L Cl) nas tabelas que se seguem os valores representados a verde estão dentro dos valores da legislação enquanto que os restantes não.

Tabela 3.1 Valor dos parâmetros pH; método Charpetier-Volhard e oxidabilidade para cada amostra e recolha

INOX	Água	Amostras	pH	mg/L Cl	mg O ₂ /L água	
1ºR	1º água	1º enxaguamento	3,2	16,6	>6,2	
	2º água	c/ desinfetante	12,0	267,2	2,3	
10 anos Tawny	3º água	2º Enxaguamento	00:02	7,7	27,0	1,9
	4º água		00:12	7,6	16,6	1,7
	5º água		00:22	8,0	16,6	1,9
	6º água		00:32	7,6	16,6	1,9
	7º água		00:44	7,1	16,6	1,8
	8º água		01:02	6,6	16,6	1,7
2ºR	1º água	1º enxaguamento	3,6	37,5	>6,2	
	2º água	1º enxaguamento	3,8	16,6	>6,2	
Ruby	3º água	c/ desinfetante	10,5	183,6	>6,2	
	4º água	2º Enxaguamento	00:02	6,4	37,5	2,1
	5º água		00:12	6,8	16,6	0,7
	6º água		00:22	6,9	68,8	1,7
	7º água		00:28	8,0	47,9	1,5
3ºR	1º água	1º enxaguamento	4,4	16,6	>6,2	
	2º água	c/ desinfetante	12,6	37,5	>6,2	
TGC	3º água	2º Enxaguamento	00:02	6,5	37,5	2,1
	4º água		00:12	7,8	37,5	1,6
	5º água		00:22	8,0	16,6	1,6
	6º água		00:32	7,3	37,5	1,6
	7º água		00:41	7,1	16,6	1,6

INOX	Água	Amostras	pH	mg/L Cl	mg O2/L água	
4ºR	1º água	1º enxaguamento	5,2	16,6	>6,2	
	2º água	1º enxaguamento	6,0	37,5	>6,2	
10 anos Tawny	3º água	c/ desinfetante	12,4	413,3	>6,2	
	4º água	2º Enxaguamento	00:02	9,4	58,4	1,6
	5º água		00:12	7,0	215,0	1,7
	6º água		00:22	6,9	37,5	1,6
	7º água		00:32	6,9	16,6	2,0
5ºR	1º água	1º enxaguamento	3,4	58,4	>6,2	
	2º água	c/ desinfetante	10,4	141,9	>6,2	
STD	3º água	c/ desinfetante	10,1	204,5	>6,2	
	4º água	2º Enxaguamento	00:02	6,5	58,4	1,0
	5º água		00:12	6,9	79,2	1,7
	6º água		00:22	6,6	58,4	1,8
	7º água		00:32	6,9	79,2	2,0
6ºR	1º água	1º enxaguamento	3,5	37,5	>6,2	
	2º água	1º enxaguamento	4,8	16,6	>6,2	
TGC	3º água	1º enxaguamento	6,2	37,5	>6,2	
	4º água	c/ desinfetante	11,3	204,5	>6,2	
	5º água	2º Enxaguamento	00:02	9,1	37,5	2,6
	6º água		00:12	6,7	47,9	2,1
	7º água		00:22	7,0	37,5	1,3
8º água	00:32		7,0	37,5	1,7	
7ºR	1º água	1º enxaguamento	3,4	58,4	>6,2	
	2º água	1º enxaguamento	3,8	58,4	>6,2	
LBV 2011	3º água	c/ desinfetante	12,2	413,3	>6,2	
	4º água	2º Enxaguamento	00:02	6,4	100,1	>6,2
	5º água		00:16	7,8	100,1	2,2
	6º água		00:26	7,8	79,2	2,1
	7º água		00:36	7,7	58,4	2,2
	8º água		00:42	7,7	37,5	2,5
8ºR	1º água	1º enxaguamento	3,3	47,9	>6,2	
	2º água	1º enxaguamento	4,6	37,5	>6,2	
VT16 reserva	3º água	c/ desinfetante	11,1	79,2	>6,2	
	4º água	2º Enxaguamento	00:02	7,3	16,6	2,0
	5º água		00:13	7,2	58,4	2,1
	6º água		00:17	7,1	79,2	1,8
9ºR	1º água	1º enxaguamento	3,5	68,8	>6,2	
	2º água	1º enxaguamento	5,3	37,5	>6,2	
STD	3º água	c/ desinfetante	12,0	267,2	>6,2	
	4º água	2º Enxaguamento	00:02	7,6	16,6	2,4
	5º água		00:12	7,5	16,6	2,5
	6º água		00:22	7,5	58,4	2,9

Nestas nove cubas podemos reparar que independentemente do vinho ao fim de 12 minutos após o início do segundo enxaguamento a cuba já se encontra limpa e uma água própria para consumo, segundo a legislação para águas de consumo e tendo em conta só os 3 parâmetros referidos. Podemos também sem saber a altura em que foi recolhida a amostra, através do pH saber a altura em que é colocado o desinfetante devido ao seu pico de pH e em alguns casos também através do cloro, pois ultrapassa o valor de 250 mg/l Cl, sendo que em muitos casos a quantidade de cloro está dentro do valor permitido pela legislação, este parâmetro pode variar devido à quantidade de produto colocado na cuba fase à quantidade da água. Na 3ª recolha os valores de cloreto são sempre semelhantes ao longo do processo de higienização, porque esta cuba foi higienizada com um detergente líquido de elevada causticidade para sujidades difíceis e não com um produto clorado.

Nos parâmetros de pH e oxidabilidade antes do segundo enxaguamento, os valores obtidos estão fora dos valores paramétricos, por vezes dois minutos depois do segundo enxaguamento o pH ainda não está de acordo com os valores paramétricos, mas a matéria orgânica, na maioria dos casos, a esse tempo já se encontra adequada. No parâmetro oxidabilidade os valores a vermelho são iguais nas primeiras amostras, pois ao colocar a solução para aquecer esta perdia a cor rósea, que permite concluir que ainda existia matéria orgânica na amostra para reagir com a solução de permanganato de potássio (KMnO_4), assim era necessário colocar mais uma vez KMnO_4 , ao precisar novamente de KMnO_4 a quantidade de ácido oxálico necessário para se tornar incolor não vai resultar num valor dentro dos valor paramétrico da oxidabilidade.

Com este estudo químico, que tem como base os três parâmetros analisados, podemos concluir que para qualquer um dos vinhos, 12 minutos após o segundo enxaguamento a cuba de inox já se encontra dentro dos valores permitidos para a água de consumo humano.

Para estes mesmo parâmetros foram analisados 4 balseiros com o mesmo tipo e lote de vinho e eram lavados dois ao mesmo tempo, como se pode ver na . Neste caso o sistema de lavagem não foi em CIP mas em contínuo. Na Tabela 3.2 continuam a estar a verde os valores que estão dentro dos valores da legislação e a vermelho os que não, os valores a amarelo são momentos em que não foi possível analisar o parâmetro.



Figura 3.1 Higienização de balseiros

Tabela 3.2 Valor dos parâmetros pH; método Charpetier-Volhard e oxidabilidade para cada amostra e recolha

Balseiro	Água	Amostras	pH	mg/L Cl	mg O ₂ /L água	
10 ^º R	1 ^º água	1 ^º enxaguamento	5,6	79,2	>9,2	
	2 ^º água	1 ^º enxaguamento	6,7	79,2	>9,2	
TGC - Tawny Gran Cruz	3 ^º água	c/ desinfetante	12,9	0,0	>9,2	
	4 ^º água	2 ^º Enxaguamento	00:02	12,0	79,2	>9,2
	5 ^º água		00:12	10,6	37,5	>9,2
	6 ^º água		00:22	10,0	68,8	>9,2
	7 ^º água		00:42	8,3	37,5	>9,2
	8 ^º água		01:10	7,7	68,8	>9,2
	9 ^º água		01:26	7,7	68,8	>9,2
	10 ^º água		01:42	7,3	68,8	>9,2
	11 ^º R		1 ^º água	1 ^º enxaguamento	6,6	79,2
2 ^º água		1 ^º enxaguamento	7,2	58,4	>9,2	
TGC - Tawny Gran Cruz	3 ^º água	c/ desinfetante	12,7	0,0	>9,2	
	4 ^º água	2 ^º Enxaguamento	00:02	12,0	58,4	>9,2
	5 ^º água		00:12	10,2	47,9	>9,2
	6 ^º água		00:22	10,2	37,5	>9,2
	7 ^º água		00:42	7,8	37,5	>9,2
	8 ^º água		01:10	7,5	16,6	>9,2
	9 ^º água		01:26	7,7	16,6	>9,2
	10 ^º água		01:42	7,6	16,6	>9,2
	12 ^º R		1 ^º água	1 ^º enxaguamento	7,3	79,2
2 ^º água		1 ^º enxaguamento	6,8	16,6	>9,2	
TGC - Tawny Gran Cruz	3 ^º água	1 ^º enxaguamento	4,9	37,5	>9,2	
	4 ^º água	2 ^º Enxaguamento	00:02	12,3	0,0	>9,2
	5 ^º água		00:12	12,3	0,0	>9,2
	6 ^º água		00:22	11,3	37,5	>9,2
	7 ^º água		00:52	9,3	37,5	>9,2
	8 ^º água		01:02	8,8	37,5	>9,2
	9 ^º água		01:22	8,1	37,5	>9,2
	10 ^º água		01:37	8,2	37,5	>9,2
	13 ^º R		1 ^º água	1 ^º enxaguamento	6,8	37,5
2 ^º água		1 ^º enxaguamento	5,3	47,9	>9,2	
TGC - Tawny Gran Cruz	3 ^º água	1 ^º enxaguamento	6,4	37,5	>9,2	
	4 ^º água	2 ^º Enxaguamento	00:02	11,8	0,0	>9,2
	5 ^º água		00:12	12,4	0,0	>9,2
	6 ^º água		00:22	10,7	58,4	>9,2
	7 ^º água		00:52	9,5	37,5	>9,2
	8 ^º água		01:02	9,1	37,5	>9,2
	9 ^º água		01:22	8,0	16,6	>9,2
	10 ^º água		01:37	8,1	16,6	>9,2

Nos valores obtidos para os 4 balseiros que estão representados na tabela anterior podemos verificar que a quantidade de matéria orgânica está sempre acima do valor máximo e têm o valor >9,2 porque era necessário colocar mais que uma vez a solução de permanganato de potássio para permanecer com a cor rósea, assim a quantidade que necessitava de ácido oxálico para estar dentro do valor paramétrico era muito elevada, ou seja, iria estar fora do valor da legislação. Podemos também só através do pH saber a altura em que é colocado o produto químico pois o pH passa para valores próximos do 12 unidades de pH.

Estes balseiros foram higienizados num sistema contínuo, num recipiente externo ao balseiro era adicionado ao produto químico em pó a água, através de uma bomba foi ligado o recipiente a cada um dos sistemas de higienização dos balseiros, este processo de higienização durava cerca de 8 minutos. O produto químico utilizado produz bastante espuma, devido a este fator em certas etapas não foi possível medir a quantidade de cloro, pois ao fazer a titulação era criada muita espuma o que impedia visualizar a alteração de cor (valores a amarelo).

Nos balseiros ao fim de quase duas horas de higienização não há um momento em que os três parâmetros estão dentro dos valores do Decreto-Lei 306/2007 mas ao fim de aproximadamente uma hora os valores de pH e de cloretos estabilizam. O produto químico utilizado não é clorado, logo o valor medido pelo método Charpentier-Volhard pode ser dos cloretos que se encontram na água da companhia ou a precipitação da prata com outros iões.

Analisando agora a água da companhia, foram retiradas amostras dos 3 armazéns onde foram feitas as recolhas das cubas ou balseiros, armazém 3, 4 e 5.

Tabela 3.3 Valor dos parâmetros pH; método Charpentier-Volhard e oxidabilidade para cada amostra e recolha

Água	pH	mg/L Cl	mg O ₂ /L água
4	7,5	16,6	2,9
5	7,4	37,5	2,9
3	7,3	58,4	2,8

Ao analisar a água da companhia podemos ver que não há grandes oscilações de valores nos parâmetros do pH e de oxidabilidade. Os valores referentes aos cloretos são os que têm uma maior variação mesmo assim estão dentro do valor permitido no DL.

No *website* das Águas de Gaia é possível ter acesso a um documento “controlo da qualidade da água para consumo humano”, que contém análises aos parâmetros do Decreto-Lei 306/2007, entre eles os 3 parâmetros analisados neste trabalho. Quanto à Oxidabilidade (MnO₄) (mg/l O₂) em que o valor paramétrico é <5 o valor mínimo obtido foi de <1 e o máximo de 1,5, o pH (unidades de pH) tem valor paramétrico entre 6,5 e 9 e os valores obtidos foram entre 7 e 7,92, por último os cloretos (mg/L Cl) o valor paramétrico é <250 e os valores obtidos foram entre 11 e 15. Comparando estes

valores com os presentes na Tabela 3.3 podemos verificar que o único valor concordante com o documento disponibilizado pelas Águas de Gaia é o de pH. Os valores de oxidabilidade e cloretos, apesar de estarem dentro dos valores paramétricos estão acima dos valores do documento, que é referente ao primeiro trimestre de 2017 (Gaia, 2017). Os cloretos são considerados um parâmetro conservativo, ou seja, são os parâmetros em relação aos quais é possível demonstrar não haver alterações negativas entre a estação de tratamento de água para consumo humano e as torneiras dos consumidores, que neste caso ao estarem acima do valor presente no documento das Águas de Gaia, pode então haver uma alteração entre a estação de tratamento e a torneira ou um erro de medição.

3.1.1 Microbiologia

Neste parâmetro foram analisadas 3 cubas (recolha 6^a 7^a 8^a) e 4 balseiros (recolha 10^a 11^a 12^a 13^a) e foram preferencialmente escolhidas 5 amostras de cada recolha, a primeira e última amostra, a amostra antes do desinfetante, com desinfetante e a imediatamente a seguir.

Na primeira análise microbiológica foram utilizados dois meios *TSA* e *TSA+Cyc* este segundo meio é composto por *Tryptone-Soy Broth* com Agar (*TSA*) e *Cycloheximide* (*Cyc*) que é um antibiótico produzido por *Streptomyces griseus*. A principal atividade biológica é a inibição da tradução em eucariotas, resultando em morte celular, assim este antibiótico inibe o crescimento de leveduras.

Todas as amostras foram sujeitas a uma incubação de 30°C.

Tabela 3.4 Número total de microrganismos para cada amostra da 6^o Recolha

6 ^o R	Água	Amostras	Meios (ufc/100 ml)		Meios (ufc/ml)		
			TSA	TSA+Cyc	TSA	TSA+Cyc	
TGC	1 ^o água	1 ^o enxaguamento	496	410	4,96	4,1	
	3 ^o água	1 ^o enxaguamento	110	105	1,1	1,05	
	4 ^o água	c/ desinfetante	23	14	0,23	0,14	
	7 ^o água	2 ^o Enxaguamento	00:22	48	52	0,48	0,52
	8 ^o água		00:32	35	31	0,35	0,31

Como o número total de microrganismos que cresceram em cada um dos meios, em 24h, foi aproximadamente igual, optou-se por utilizar o meio onde todos crescem, bactérias e leveduras.

Nesta recolha, no meio *TSA* podemos verificar que só o processo de enxaguamento (3^o água) diminui cerca de 78% o número de microrganismos. No final do processo de higienização, 8^o água (2^o enxaguamento) o número de microrganismos diminui cerca de 93% comparativamente à 1^o água.

Nas seguintes amostras o meio utilizado para o crescimento foi *Tryptone-Soy Broth* com Agar (*TSA*). Na 7^o e 8^o recolha foi feita a contagem do número de microrganismos totais em diferentes tempos, 21±3h e 48±3h.

Tabela 3.5 Número total de microrganismos para cada amostra da 7ª Recolha

7ªR	Água	Amostras		Meios (ufc/100 ml)		Meios (ufc/ml)	
				21±3h	48h±3	21±3h	48h±3
LBV 2011	1ª água	1º enxaguamento		26	90	0,26	0,9
	2ª água	1º enxaguamento		10	10	0,1	0,1
	3ª água	c/ desinfetante		0	0	0	0
	4ª água	2º Enxaguamento	00:02	49	66	0,49	0,66
	6ª água		00:26	0	1	0	0,01
	8ª água		00:42	2	6	0,02	0,06

Na Tabela 3.5 é visível a altura em que é colocado o desinfetante pois o número de microrganismos nessa etapa é zero. Na última amostra (8ª água) a quantidade de microrganismos totais reduziu para cerca de 92% comparativamente à 1ª água, assim podemos concluir que o processo de higienização obteve um bom resultado. No 2º enxaguamento existem momentos em que o número de microrganismos totais não segue um decréscimo linear, pode ser devido a: no momento da recolha a amostra de água conter ainda vestígios de desinfetante que estavam na cuba, sujidades que saíram no momento da recolha ou uma contaminação.

Tabela 3.6 Número total de microrganismos para cada amostra da 8ª Recolha

8ªR	Água	Amostras		Meios (ufc/100 ml)		Meios (ufc/ml)	
				21±3h	48h±3	21±3h	48h±3
VT16 reserva	1ª água	1º enxaguamento		inc	inc	inc	inc
	2ª água	1º enxaguamento		223	245	2,23	2,45
	3ª água	c/ desinfetante		4	4	0,04	0,04
	4ª água	2º Enxaguamento	00:02	4	6	0,04	0,06
	6ª água		00:17	15	18	0,15	0,18

Nesta recolha as placas de Petri da 1ª água estavam incontáveis, ou seja >300 UFC/100ml, como na recolha anterior nesta também é possível detectar o momento em que a amostra continha desinfetante pois o número de microrganismos totais passa de 223 para 4 UFC/100ml, ou seja, um decréscimo de cerca de 98%. Contudo, na 6ª água o número de microrganismos totais aumenta pois o desinfetante já não está a atuar, mas o processo de desinfeção foi eficiente pois houve uma diminuição do número total de microrganismos.

Uma água própria para consumo humano não devia apresentar um número de colónias superior a 100 UFC/ml após incubação a 22°C e superior a 20 UFC/ml para uma incubação a 37°C (coliformes). Sendo que as amostras foram sujeitas a uma incubação de 30°C estas vão ser comparadas com o valor da legislação para uma incubação a 37°C. Dos valores acima obtidos, para cubas de inox, todas estão abaixo de 20 UFC/ml.

Comparando os valores que foram obtidos com o documento das Águas de Gaia (Anexo V - Controlo da qualidade das Águas de Gaia) em que para o número de colónias a 37°C (UFC/ml) o valor mínimo é de 0 e o máximo de 9. Podemos verificar nas 3 tabelas acima que no final da higienização, todas as recolhas estão dentro destes valores, ou seja, microbiologicamente a água está própria para consumo.

Na água da companhia foi feita uma análise microbiológica à água do armazém 5 (cubas) e esta continha 1 UFC/100ml, estando assim dentro do valor legislado assim como no intervalo de valores presentes no Anexo V - Controlo da qualidade das Águas de Gaia.

No caso dos balseiros foram feitas análises microbiologias a quatro com o mesmo tipo de vinho. De notar que os balseiros são higienizados dois ao mesmo tempo. Os balseiros têm as suas desvantagens, é impossível higienizar da mesma forma como se higieniza uma cuba de inox pois possui grandes quantidades de microorganismos desde o dia em que chega à adega e continuará a ter (Solis & Worobo, 2013). Nos primeiros dois balseiros os valores obtidos foram os que se encontram representados na tabela 3.8 e 3.9.

Tabela 3.7 Número total de microrganismos para cada amostra da 10ª Recolha

10ºR	Água	Amostras		Meios (ufc/100 ml)		Meios (ufc/ml)	
				21±3h	48h±3	21±3h	48h±3
TGC - Tawny Gran Cruz	1º água	1º enxaguamento		inc	inc	inc	inc
	2º água	1º enxaguamento		inc	inc	inc	inc
	3º água	c/ desinfetante		0	1	0	0,01
	4º água	2º Enxaguamento	00:02	1	inc	0,01	inc
	6º água		00:22	inc	inc	inc	inc
	10º água		01:42	inc	inc	inc	inc

Tabela 3.8 Número total de microrganismos para cada amostra da 11ª Recolha

11ºR	Água	Amostras		Meios (ufc/100 ml)		Meios (ufc/ml)	
				21±3h	48h±3	21±3h	48h±3
TGC - Tawny Gran Cruz	1º água	1º enxaguamento		inc	inc	inc	inc
	2º água	1º enxaguamento		inc	inc	inc	inc
	3º água	c/ desinfetante		0	0	0	0
	4º água	2º Enxaguamento	00:02	0	22	0	0,22
	7º água		00:42	inc	inc	inc	inc
	10º água		01:42	235	inc	2,35	inc

Nestes dois balseiros também é possível detectar a altura em que é colocado o desinfetante, nessa altura o número de bactérias passa para zero ou próximo deste valor. No entanto nestes casos o número de bactérias após desinfecção não diminui, como acontece nas cubas de inox. Na 11ª recolha o desinfetante dois minutos após o início do 2º enxaguamento ainda está a actuar, o mesmo

acontece na 10^o recolha mas no tempo 21h±3, no segundo tempo pode ter havido uma contaminação quando foi feita a primeira contagem ou uma rápida proliferação dos microrganismos.

O carvalho é um organismo vivo e a madeira é naturalmente porosa e em camadas. Há recantos e caminhos que não podem ser penetrados sem destruir os resíduos de madeira. (Solis & Worobo, 2013) São os nutrientes presentes nos poros da madeira, que vêm com a água de enxaguamento que permitem o crescimento dos microrganismos, este pode ser o fator responsável pelo qual se obtém um número incontável de microrganismos (>300 UFC/100ml) nos balseiros após a higienização.

Como em várias etapas houve placas de Petri que não se conseguiu proceder à contagem dos microrganismos nos dois balseiros seguintes diminuiu-se tempo de incubação.

Tabela 3.9 Número total de microrganismos para cada amostra da 12^o Recolha

12 ^o R	Água	Amostras		Meios (ufc/100 ml)		Meios (ufc/ml)	
				17h±3	41h±3	17h±3	41h±3
TGC - Tawny Gran Cruz	1 ^o água	1 ^o enxaguamento		124	237	1,24	2,37
	3 ^o água	1 ^o enxaguamento		274	inc	2,74	inc
	4 ^o água	2 ^o Enxaguamento	00:02	0	0	0	0
	5 ^o água		00:12	0	0	0	0
	8 ^o água		01:02	0	inc	2,6	inc
	10 ^o água		01:37	154	inc	1,54	inc

Tabela 3.10 Número total de microrganismos para cada amostra da 13^o Recolha

13 ^o R	Água	Amostras		Meios (ufc/100 ml)		Meios (ufc/ml)	
				17h±3	41h±3	21±3h	48h±3
TGC - Tawny Gran Cruz	1 ^o água	1 ^o enxaguamento		inc	inc	inc	inc
	3 ^o água	1 ^o enxaguamento		inc	inc	inc	inc
	4 ^o água	2 ^o Enxaguamento	00:02	0	0	0	0
	5 ^o água		00:12	0	0	0	0
	8 ^o água		01:02	10	46	0,1	0,46
	10 ^o água		01:37	16	42	0,16	0,42

Nestas duas recolhas, devido a diminuição de tempo de incubação, já foi possível obter menos placas de Petri incontáveis. Continua a ser possível verificar qual a altura em que o desinfetante está a atuar.

Na 12^o recolha no primeiro tempo (17h±3), na 3^o, 8^o e 10^o água foi possível contar o número de microrganismos enquanto que no segundo tempo as 3 amostras estavam incontáveis. Nesta recolha foi possível contar o número de microrganismos após 17h±3 e é possível ver que o número de microrganismos no final da higienização é superior ao número de microrganismos presentes na 1^o água.

Na 13ª recolha, no primeiro tempo (17h±3) ainda se obteve placas de Petri incontáveis, mas no final da higienização as placas estavam contáveis e com um valor bastante diferente dos 3 balseiros anteriormente analisados, talvez neste balseiro ainda houvesse vestígios de desinfetante. O número de microrganismos na 8ª e 10ª água triplicou do primeiro tempo de incubação para o segundo.

Comparando os valores obtidos para os balseiros com os da legislação, (20 UFC/ml para uma incubação a 37°C) no final da higienização usando os primeiros tempos a 11ª, 12ª e 13ª recolha estariam próprias para consumo, microbiologicamente, porque ao ir à Tabela 3.2 dos parâmetros químicos, estas amostras no parâmetro da oxidabilidade estão acima do permitido. A 10ª recolha, devido a ser impossível contar o número total de microrganismos não sabemos se estaria própria ou não, microbiologicamente.

Os balseiros demoram mais tempo a ser higienizados que as cubas de inox porque o produto utilizado cria muita espuma e ao fim de quase uma hora a passar por água ainda é possível notar a formação de espuma, como se pode ver na seguinte figura.



Figura 3.2 Higienização balseiro ao fim de 00:40

4 CONCLUSÕES GERAIS

Na indústria de vinhos são higienizados diariamente vários equipamentos, no processo de higienização são gastos inúmeros litros de água. Este trabalho focou-se nas cubas e balseiros, mas o processo de higienização do filtro tangencial e da máquina de enchimento foram também analisados uma vez.

O objetivo deste trabalho foi a atualização dos planos de higienização, que foi feita com base nos processos de higienização que os colaboradores efetuam e as quantidades de produto utilizado verificadas com o fornecedor dos produtos químicos. Para a validação dos processos foram recolhidas amostras da água que saía das cubas e balseiros em várias etapas e tempos do processo, foram analisados quatro parâmetros: 3 deles são químicos pH (método eletrométrico), cloretos (Método de Charpentier-Volhard), oxidabilidade e um microbiológico (método de filtro de membrana). Estas análises tiveram como base o Decreto-Lei 306/2007 para águas de consumo humano, foi utilizado este DL pois os equipamentos são higienizados com água da companhia e depois da higienização vão receber novamente vinho. Foram analisadas 9 cubas pelos parâmetros químicos e 3 delas também microbiologicamente, os 4 balseiros foram analisados química e microbiologicamente.

Nas nove cubas analisadas a higienização demorava cerca de 1 hora e foi possível verificar que no final do segundo enxaguamento as cubas já se encontram higienizadas e os valores dos três parâmetros são semelhantes aos valores obtidos na água da companhia. Nas análises feitas microbiologicamente por volta deste tempo, o número total de microrganismos também se encontra dentro do valor da legislação, mas acima do valor encontrado em águas da companhia de Gaia.

Nas cubas de inox não foram identificados problemas associados ao processo de higienização, apenas uma melhoria poderia ser feita. No segundo enxaguamento de 30 minuto ao fim de 12 minutos a água que sai da cuba já cumpre os valores da legislação com base nos parâmetros analisados. Propõe-se então a alteração do tempo de lavagem das cubas nesta fase de 30 para 15 minutos. Esta etapa na maioria dos casos analisados, corresponde a uma diminuição de cerca de 50% no tempo de enxaguamento final, o que torna o processo mais eficiente em termos de tempo, aumentando assim a produtividade neste setor (podem ser higienizadas mais cubas em menos tempo) assim como diminuir o ratio de consumo de água por processo, tornando-se mais sustentável ambientalmente e economicamente mais barato.

Nos balseiros dos 3 parâmetros químicos o da oxidabilidade estava sempre acima do valor paramétrico, ou seja, a matéria orgânica continua sempre presente ao longo do processo. Os valores de pH, só ao fim de quase uma hora é que se encontram dentro dos valores de uma água própria para consumo. Quanto aos cloretos, estes ainda tiveram algumas oscilações, mas o produto utilizado não continha cloro, estas variações podem ser devido a erros de medição ou uma reação da prata com iões presentes no produto químico. Microbiologicamente os 4 balseiros foram analisados, no

final da higienização 3 deles estavam dentro dos valores paramétricos e um deles foi impossível contar o número de microrganismos.

Neste equipamento não se consegue determinar um tempo em que estejam bem higienizados com base nestes quatro parâmetros. Os balseiros são feitos de carvalho que é um material poroso e de difícil higienização. No parâmetro da microbiologia, houve várias placas incontáveis, por esse motivo optou-se por diminuir o tempo de incubação, mas o ideal para haver uma boa comparação seria as placas estarem sujeitas às mesmas condições, para tal a água recolhida deveria ser diluída para se obter placas contáveis com o mesmo tempo de incubação e assim saber ao certo qual o número de microrganismos presentes, porque para estar acima do valor na legislação era necessário haver mais de 2 000 UFC/100ml.

Nos equipamentos de filtração tangencial e de enchimento, foi feita análise microbiológica, também pelo método de filtro de membrana e após $24h \pm 3$ de incubação a $30^{\circ}C$ procedeu-se à contagem total de microrganismos. O filtro tangencial contém lavagem automática em CIP, foi seguido o processo de lavagem curta, com uma duração de 1h40, no início do processo de higienização a água continha 261 UFC/100ml e na última etapa 0 UFC/100ml, assim nesta lavagem o processo foi bem-sucedido por estar na última etapa dentro dos valores da legislação. Na máquina de encher foi recolhida uma amostra, no dia da semana em que o equipamento é só higienizado com água, no início a contagem total de microrganismos foi de 435 UFC/100ml e no final passado 20 min do enxaguamento continha 4 UFC/100ml. Podemos concluir, que com a recolha de uma amostra, ambos os processos de higienização foram obtidos valores no final da higienização adequados a uma água de consumo, no entanto seria necessário um maior número de amostras para se conseguir saber se com qualquer tipo de vinho, os resultados são semelhantes.

Concluindo, nas cubas consegue-se proceder a uma boa higienização tanto química como microbiologicamente, a última água analisada do processo estava dentro dos valores paramétricos estipulados no Decreto-Lei 306/2007. Os balseiros na última água da higienização não seriam uma água própria para consumo, pois o parâmetro químico de oxidabilidade encontra-se sempre, ao longo do processo de higienização acima do valor paramétrico; microbiologicamente, a água devia ser diluída para saber ao certo o número total de microrganismos. Ambos os planos de higienização foram atualizados e validados, com base nos 4 parâmetros analisados, a higienização das cubas está adequada, mas podia haver uma diminuição do ratio de consumo de água, quanto aos balseiros teria que ser feita uma melhor avaliação tendo em conta os dados obtidos, assim como os processos de higienização do filtro tangencial e da máquina de enchimento tinha que ser melhor estudados.

5 TRABALHO FUTURO

Com base neste estudo realizado, no futuro poderiam ser analisados mais parâmetros presentes no Decreto-Lei 306/2007 referente a águas para consumo humano.

No caso dos balseiros, tendo em conta as análises microbiológicas a água deveria ser diluída de forma a obter placas de Petri contáveis e comparáveis, para saber se microbiologicamente a água que sai da higienização dos balseiros é adequada ao consumo humano.

Poderia também ser feito um estudo da influência da limpeza das cubas com cloro na quantidade de TCA (gosto a rolha) presente no vinho, visto este ser um tipo de reclamações que a empresa recebe.

Um estudo do impacto económico, para saber qual seria a poupança em água se o tempo de enxaguamento das cubas fosse reduzido. Assim como o mesmo estudo no caso das embalagens de plástico dos detergentes químicos que a empresa utiliza. Diariamente são lavadas inúmeras cubas assim num dia facilmente uma embalagem de 20 litros é utilizada. A empresa é a responsável por encaminhar as embalagens vazias para as entidades competentes, havendo um grande desperdício de plástico. Se optasse por embalagens de maiores quantidades como de 200 litros, o preço seria inferior, outra vantagem seria a reutilização das embalagens diminuindo o desperdício.

Por fim, os processos de higienização do filtro tangencial e da máquina de encher poderiam também ser analisados visto que não foi feita uma análise tão detalhada, no caso da máquina de encher também se poderia chegar a um tempo concreto e mais reduzido do processo de enxaguamento economizado assim o consumo de água.

ANEXOS

ANEXO I – PLANO DE HIGIENIZAÇÃO

INSTRUÇÃO DE TRABALHO

HIGIENIZAÇÃO DAS CUBAS INOX

Código: GCU.IT.TEN.12

Edição: 1

Revisão: 1

Data: 10/03/2017

Página: 1/2

OBJECTIVO / ÂMBITO

Esta instrução de trabalho tem como objectivo definir as regras relativas à higienização das cubas inox.

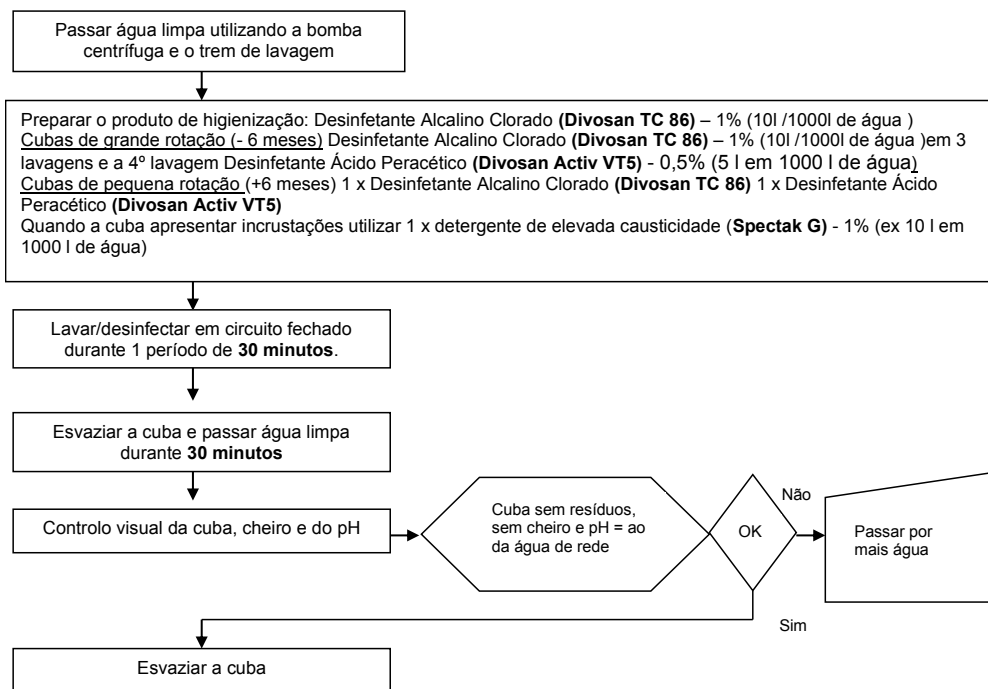
2 RESPONSABILIDADES

Responsável de Armazém de Vinhos a Granel e Tratamento Enológico e Operadores.

3 DESCRIÇÃO

As Cubas de Inox São higienizadas sempre que ficam vazias.

Apresenta-se seguidamente sob a forma de fluxograma a metodologia de higienização das cubas inox:



Nota 1: No final da higienização inspeccionar (manutenção preventiva) os vedantes das cubas e os elementos do equipamento. Se necessário pedir a Intervenção da Manutenção e Abrir Boletim de Não Conformidade caso o produto anterior tenha sido Vintage ou LBV. **PONTO CRÍTICO DE CONTROLO (PCC).**

Nota 2: Sempre que por algum motivo seja necessário que o colaborador entre dentro das cubas, deve fazê-lo sempre na presença de outro na parte de fora e equipado com os EPI'S adequados (nomeadamente o uso de máscara e luvas).

Nota: No final da higienização inspeccionar (manutenção preventiva) os vedantes das cubas e os elementos do equipamento. Se necessário pedir a Intervenção da Manutenção e Abrir Boletim de Não Conformidade caso o produto anterior tenha sido Vintage ou LBV. **PONTO CRÍTICO DE CONTROLO (PCC).**

INSTRUÇÃO DE TRABALHO

HIGIENIZAÇÃO DAS CUBAS INOX

Código: GCU_IT_TEN_12

Edição: 1

Revisão: 1

Data: 10/03/2017

Página 2/2

1 HIGIENE, SEGURANÇA & SAÚDE NO TRABALHO/ AMBIENTE

1.1 Manuseamento dos produtos de higienização

No manuseamento dos produtos de higienização o colaborador **DEVE** utilizar os EPI's adequados:



- Gran Cruz: luvas, óculos e máscara de protecção;
- C.da Silva: luvas, óculos e máscara de protecção.

4.2 Entrar em cubas

Se for necessário o colaborador entrar dentro das cubas este **DEVE**:

- Fazê-lo sempre na presença de outro colaborador na parte de fora da cuba;
- Utilizar os EPI's adequados: luvas, botas de água.

Situação de emergência



- Contacto com a pele: retirar as roupas contaminadas e molhar a zona contaminada com água pelo menos durante 15 minutos;
- Contacto com os olhos: lavar imediatamente os olhos abundantemente com água pelo menos durante 15 minutos;
- Inalação: retirar o colaborador da área contaminada utilizando o equipamento de respiração autónoma
- Para qualquer uma das situações obter assistência médica.
- Em caso de dúvida deve ser consultada a FDS do produto.

1.2 Ambiente

Durante o desempenho das suas funções os colaboradores devem:



- Efectuar uma correcta separação dos resíduos, depositando-os no Eco ponto para que exista uma Valorização efectiva dos mesmos. Posteriormente os Resíduos serão tratados encaminhados até ao destino final.

2 REGISTOS

Nome do Registo	Tipo (I/P)	RP	PMA	Local	Observações
Higienização do armazém das cubas (GCU IMP 003)	P	RTEN	3 Anos	Balcão do RTEN	
Fichas das cubas (GC IMP 007)	P	RTEN	3 Anos	Balcão do RTEN	

I – Informático P – Papel RP – Responsável PMA – Prazo Mínimo de Arquivo

ANEXO II – PROTOCOLO DO PARÂMETRO OXIDABILIDADE

Material

	Produtos/Reagentes
- Mátras	
- Bureta	- Água a analisar
- Placa de aquecimento	- Sol. aq. de Ácido sulfúrico H_2SO_4 6 M
- Funil	- Sol. padrão de Permanganato de potássio $KMnO_4$ 0,005 M
- Pipetador – Pompete	
- Pipeta volumétrica	- Sol. padrão de Ácido oxálico $C_2H_2O_4$ 0,005 M
- Pipeta graduada	

Procedimento experimental:

1. Preparar uma bureta com uma solução padrão de ácido oxálico ($C_2H_2O_4$) 0,005 M
2. Para um matrás adicionar 100,00 mL da amostra a analisar, 10,00 mL (pipeta graduada) de H_2SO_4 6 M. Com uma pipeta volumétrica, adicionar 10,00 mL de uma solução padrão de permanganato de potássio. Aquecer até à ebulição, a qual se deve manter durante 10 minutos. No caso de a solução descorar adicionar mais 10,00 mL de solução padrão de $KMnO_4$ de modo a manter a coloração.
3. Suspender o aquecimento.
4. Ler e registrar o volume inicial da bureta. Agitando continuamente e vigorosamente o matrás, adicionar da bureta o titulante até o líquido sobrenadante ficar incolor. Ler e registrar o volume final

ANEXO III -PROTOCOLO DO MÉTODO DE CHARPENTIER-VOLHARD

Material	Produtos/Reagentes
- Matrás	- Água a analisar
- Bureta	- Sol. aq. de Ácido nítrico HNO_3 6 M
- Funil	- Sol. indicadora de ferro (III) Sulfato de amónio e ferro (III) $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ 0,1 M
- Pipetador – Pompete	- Sol. padrão de Tiocianato de potássio KSCN 0,1 M
- Pipeta volumétrica (20,00 mL e 10,00 mL)	- Sol. padrão de Nitrato de Prata AgNO_3 0,1 M
- 2 Pipetas graduadas (5,00 mL)	

Procedimento experimental:

1. Preparar uma bureta com uma solução padrão de Tiocianato de potássio KSCN 0,1 M
2. Para um matrás adicionar 20,00 mL da amostra a analisar, 5,00 mL (pipeta graduada) de HNO_3 6 M e 5,00 mL (pipeta graduada) de solução Indicadora de ferro (III) Sulfato de amónio e ferro (III) 0,1 M. Com uma pipeta volumétrica, adicionar 10,00 mL de uma solução padrão de AgNO_3 0,1 M.
3. Ler e registar o volume inicial da bureta. Agitando continuamente e vigorosamente o matrás, adicionar da bureta o titulante até o líquido sobrenadante ficar laranja, o mais ténue possível e persistente à agitação. Ler e registar o volume final.

ANEXO IV - PROTOCOLO DAS ANÁLISES MICROBIOLOGIA

Material

Álcool	Funil
Marcador	Frasco de recolha de amostras
Pinça	Placas de petri com meio nutritivo
Lamparina ou bico de Bunsen	Membranas de filtração
Bomba de vácuo	Estufa com temperatura regulável a 30°C

Procedimento

1. Agitar vigorosamente a amostra até completa homogeneização.
2. Proceder à esterilização e montagem do conjunto de filtração.
3. Com o auxílio de uma pinça previamente flamejada, colocar uma membrana estéril entre o funil e o seu suporte, com o retículo virado para cima.
4. Introduzir o volume adequado da amostra a analisar (1, 10, 50 ou 100 ml) no funil e filtrar, utilizando uma bomba de vácuo. O volume de amostra depende do tipo de água a analisar. Para água de redes de abastecimento é aconselhável a filtração de 100 ml. Para águas de rios ou lagos, o volume de amostra deve ser diminuído e completado a 100 ml (no funil) com água esterilizada
5. Após a filtração, retirar a membrana com uma pinça esterilizada e colocá-la sobre o meio de cultura contido na placa de Petri, com o retículo virado para cima, evitando que, entre a membrana e o meio de cultura se instalem bolhas de ar.
6. Incubar em posição invertida a 37°C durante 2 dias.
7. No final da incubação, contar todas as colónias formadas, com o auxílio de um contador.
8. Calcular o número de cada grupo de bactérias por 100 ml de amostra.

ANEXO V - CONTROLO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS DE GAIA

Tipo de Controlo		Parâmetro (uni-)	Valor Paramétrico (VP) fixado no DL 306/2007	Valores obtidos		N.º análises > VP	% Cumprimento do VP	N.º Análises (PCQA)		% Análises Realizadas		
				Mínimo	Máximo			Agendadas	Realizadas			
Controlo Rotina CR1		Bactérias Coliformes (UFC /100ml)	0	0	0	0	100%	181	181	100%		
		Cloro residual disponível (mg/l Cl)	---	0,23	1,3	0	100%	181	181	100%		
Controlo Rotina CR2		<i>Escherichia coli</i> (UFC /100ml)	0	0	0	0	100%	181	181	100%		
		Alumínio (µg/L Al)	200	<10	70	0	100%	38	38	100%		
Controlo de Inspecção CI		Amónio (mg/l NH ₄)	0,5	<0,040	<0,040	0	100%	38	38	100%		
		Cheiro (Fator de diluição)	3	<1	<1	0	100%	38	38	100%		
		<i>Clostridium perfringens</i> (UFC /100 ml)	0	0	0	0	100%	38	38	100%		
		Condutividade (µS/cm a 20°C)	2500	140	230	0	100%	38	38	100%		
		Cor (após filtração simples) (mg/l PtCo)	20	<1,0	3,3	0	100%	38	38	100%		
		Manganês (µg/L Mn)	50	<5,0	<5,0	0	100%	38	38	100%		
		Nitratos (mg/ l NO ₃)**	50	4,3	5,7	0	100%	40	40	100%		
		Nº de colónias a 22°C (UFC /ml)	---	0	11	0	100%	38	38	100%		
		Nº de colónias a 37°C (UFC /ml)	---	0	9	0	100%	38	38	100%		
		Oxidabilidade (MnO ₄) (mg/l O ₂)	5	<1,0	1,8	0	100%	38	38	100%		
		pH, 20°C (Unidades de pH)	6,5 - 9,0	7,13	7,91	0	100%	38	38	100%		
		Sabor, 25°C (Fator de diluição)	3	<1	<1	0	100%	38	38	100%		
		Turvação (NTU)	4	<1,0	<1,0	0	100%	38	38	100%		
		Controlo de Inspecção CI		1,2 - dicloroetano (µg/L)*	3	<0,25	<0,25	0	100%	3	3	100%
				Antimónio (µg/L Sb)*	5	<1,0	<4,0	0	100%	3	3	100%
				Arsénio (µg/L As)*	10	<1,0	<3,0	0	100%	3	3	100%
				Benzeno (µg/L)* Bo-ro (mg/L B)*	1	<0,26	<0,26	0	100%	3	3	100%
Bromatos (µg/L BrO ₃)*	1			<0,10	<0,10	0	100%	3	3	100%		
Cádmio (µg/L Cd)*	10			<2,5	<8	0	100%	3	3	100%		
Cálcio (µg/L Ca)*	5			<0,30	<0,50	0	100%	3	3	100%		
Cálcio (mg/L Ca)	---			16	23	0	100%	2	2	100%		
Carbono orgânico total (COT) (mg/L C)	---			1,2	1,2	0	100%	2	2	100%		
Cianetos (µg/L CN)*	50			<10	<10	0	100%	3	3	100%		
Cloretos (mg/L Cl)*	250			11	15	0	100%	3	3	100%		
Chumbo (µg/L Pb)	25			<2,0	<2,0	0	100%	2	2	100%		
Cobre (mg/L Cu)	2			0,011	0,058	0	100%	2	2	100%		
Crómio (µg/L Cr)*	50			<0,8	<5	0	100%	3	3	100%		
Dureza total (mg/l CaCO ₃)	---			56	79	0	100%	2	2	100%		
Enterococos (UFC /100 ml)	0			0	0	0	100%	2	2	100%		
ml Ferro (µg/l Fe)	200			<25	<25	0	100%	2	2	100%		
Fluoretos (mg/L F)*	1,5			<0,1	<0,5	0	100%	3	3	100%		
Hydrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (µg/l) PAH:	0,1			<0,005	<0,005	0	100%	2	2	100%		
Benzo(a)pireno (µg/L BAPY)	0,01			<0,005	<0,005	0	100%	2	2	100%		
Benzo(b)fluoranteno (µg/l)	-			<0,005	<0,005	0	100%	2	2	100%		
Benzo(ghi)perileno (µg/l)	-			<0,005	<0,005	0	100%	2	2	100%		
Benzo(k)fluoranteno (µg/l)	-			<0,005	<0,005	0	100%	2	2	100%		
Indeno(1,2,3-cd)pireno (µg/l)	-			<0,005	<0,005	0	100%	2	2	100%		
Magnésio (mg/l Mg)	-			3,9	5,2	0	100%	2	2	100%		
Mercurio (µg/l Hg)*	1			<0,20	<0,32	0	100%	3	3	100%		
Níquel (µg/l Ni) Ni-tritos (mg/l NO ₂)	20			<2,0	<2,0	0	100%	2	2	100%		
0,5	<0,010			<0,010	0	100%	2	2	100%			
Pesticidas - Total (µg/l)*	0,5			<0,050	<0,050	0	100%	1	1	100%		
Alacloro (µg/l)*	0,1			-	-	-	-	0	0	-		
Bentazona (µg/l)* Clorpirifos (µg/l)* Desetilterbutilazina (µg/l)*	0,1			<0,025	<0,025	0	100%	1	1	100%		
Diurão (µg/l)*	0,1			-	-	-	-	0	0	-		
Imidaclopride (µg/l)*	0,1			<0,05	<0,05	0	100%	1	1	100%		
MCPA (µg/l)*	0,1			-	-	-	-	0	0	-		
Terbutilazina (µg/l)*	0,1			-	-	-	-	0	0	-		
Radioatividade**												
α Total (Bq/l)**	0,5			<0,04	<0,04	0	100%	2	2	100%		
β Total (Bq/l)**	1			<0,10	0,12	0	100%	2	2	100%		
Dose indicativa total (mSV/ano)**	0,1			<0,10	<0,10	0	100%	2	2	100%		
Radão (Bq/l)**	500			<10,0	<10,0	0	100%	2	2	100%		
Selénio (µg/L Se)*	10			<2,5	<3,2	0	100%	3	3	100%		
Sódio (mg/L Na)*	200			7,6	9,5	0	100%	3	3	100%		
Sulfatos (mg/L SO ₄)*	250			19	19	0	100%	1	1	100%		
Tetracloroeteno e Tricloroeteno (µg/l)*:	10			<0,5	<0,5	0	100%	3	3	100%		
Tetracloroeteno(µg/l)*	-			<0,5	<0,5	0	100%	3	3	100%		
Tricloroeteno(µg/l)*	-	<0,5	<0,5	0	100%	3	3	100%				
Trihalometanos - total (µg/L):	100	13	23	0	100%	2	2	100%				
Clorofórmio(µg/L)	-	5,8	15	0	100%	2	2	100%				
	-	<0,5	<0,5	0	100%	2	2	100%				

	Bromofórmio(µg/L) Bromo-	-	2,4	4,7	0	100%	2	2	100%
	diclorometano(µg/L)	-	2,7	5,7	0	100%	2	2	100%

CONTROLO DA QUALIDADE DA ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO							EDITAL n.º 1/2017		
ZONA DE ABASTECIMENTO DO CONCELHO DE VILA NOVA DE GAIA							Trimestre: janeiro - março		
REDE PREDIAL							Ano : 2017		
Zona de abastecimento : Vila Nova de Gaia				Volume de água fornecido : 50 918 m ³ / dia					
População abastecida : 302 295 hab.				Nº de pontos controlados / ano: 720					
Tipo de Controlo	Parâmetro (uni-	Valor Paramétrico (VP) fixado no DL 306/2007	Valores obtidos		N.º análises > VP	% Cumprimento do VP	N.º Análises (PCQA)		% Análises Realizadas
			Mínimo	Máximo			Agendadas	Realizadas	
* Parâmetro conservativo analisado pela entidade gestora em alta - Águas do Douro e Paiva, SA									
** Parâmetro conservativo analisado por Águas de Gaia, EM, SA									
As recolhas das amostras de água são realizadas por Técnicos Analistas de Águas de Gaia, EM, SA, qualificados pela RELACRE, e as análises são realizadas por laboratório acreditado e de referência da ERSAR - IAREN (Instituto da Água da Região Norte).									
Em conformidade com o Decreto-Lei n.º 306/2007, de 27 de Agosto, Águas de Gaia, EM, SA procedeu à verificação da qualidade da água da rede pública, através de análises periódicas na torneira do consumidor, segundo o Programa de Controlo de Qualidade da Água (PCQA) aprovado pela autoridade competente Entidade Reguladora de Serviços de Águas e Resíduos (ERSAR)									
Informação complementar relativa à averiguação das situações de incumprimento dos VP (causas e medidas corretivas):									
Não se verificou nenhum incumprimento relativamente aos VP.									
O Presidente do Conselho de Administração: Serafim Silva Martins, Eng.							Data da publicação: 22.05.2017		

BIBLIOGRAFIA

Anon., 1998-2017. *Disinfectants Chlorine.* [Online]
Available at: <http://www.lenntech.com/processes/disinfection/chemical/disinfectants-chlorine.htm#ixzz4jxd7BIUc>
[Acedido em Maio 2017].

Anon., 2003. *Chloride in Drinking-water.* [Online]
Available at: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chloride.pdf
[Acedido em Maio 2017].

Apcor.pt, 2015. *APCOR – Combate ao TCA.* [Online]
Available at: <https://www.apcor.pt/combate-ao-tca-tricloroaniso/>
[Acedido em 20 Junho 2017].

APDA, 2012. *OXIDABILIDADE.* [Online]
Available at: http://www.apda.pt/site/upload/FT-QI-07-Oxidabilidade_23102012.pdf
[Acedido em Maio 2017].

Baptista, P., s.d. *Sistemas de Segurança Alimentar na Cadeia de Transporte e Distribuição de Produtos Alimentares.* Guimarães: Forvisão - Consultoria em Formação Integrada, S.A..

Clesceri, L. S., Greenberg, C. A. E. & Eaton, A. D., 1999. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.* Washington, DC : American Public Health Association .

Decreto-Lei n.º 306/2007 que estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano. s.l.:Diário da República.

ERSAR, s.d. *Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos (ERSAR).* [Online]
Available at: <http://www.apemeta.pt/>
[Acedido em 03 07 2017].

ESB, 2003. *Manual de Higienização na Indústria Alimentar.* s.l.:s.n.

Gaia, Á. d., 2017. *Águas de Gaia.* [Online]
Available at: http://www.aguasgaia.pt/download/qualidade/controlo_agua_2017_1trim_rpub.pdf

IVDP, 2004. *Instituto dos Vinhos do Douro e Porto..* [Online]
Available at: <https://www.ivdp.pt/index.asp?idioma=0>
[Acedido em 30 Agosto 2017].

IVVP, 2016. *Instituto da vinha e do vinho*. [Online]
Available at: <http://www.ivv.min-agricultura.pt/np4/home.html>
[Acedido em 30 agosto 2017].

Lopes, A., 2005. *Subprodutos da desinfecção da água para consumo*. Universidade de Aveiro: s.n.

Lopes, H., 2017. *Higiene em enologia*, s.l.: s.n.

Lourenço, M., 2017. *Caraterização do setor do vinho em Portugal*, Évora: s.n.

Pall, 2017. *Pall Corporation*. [Online]
Available at: <https://www.pall.com>
[Acedido em 03 07 2017].

Regulamento (CE) nº 852/2004 DOPARLAMENTO EUROPEU - relativo à higiene dos géneros alimentícios. s.l.:Jornal Oficial da União Europeia.

Schuller, D., 2004. *Microbiologia de água destinada ao consumo humano*. [Online]
Available at: <http://hdl.handle.net/1822/2234>
[Acedido em 28 Junho 2017].

Seabra, C., 2016. *Validação e Otimização do Sistema Automático de Limpeza de Equipamentos*., Faculda-de de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa: s.n.

Solis, ,. M. L. & Worobo, C. G., 2013. *Sanitation of Wine Cooperage using Five Different Treatment*, Geneva, NY: Cornell University.

Tamime, A. Y., 2008. *Cleaning-in-Place: Dairy, Food and Beverage Operations*. 3 ed. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd.

University of Canterbury, s.d. *Determination of Chloride Ion Concentration by Titration (Volhard's Method)*. [Online]
Available at: http://www.outreach.canterbury.ac.nz/chemistry/documents/chloride_volhard.pdf
[Acedido em 5 Junho 2017].

WHO, s.d. *Chlorine testing*.. [Online]
Available at: http://www.who.int/water_sanitation_health/sanitation-waste/fs2_31.pdf?ua=1
[Acedido em 4 Maio 2017].