

Universidade do Minho
Escola de Ciências

Diana Sofia Ferreira Barbosa

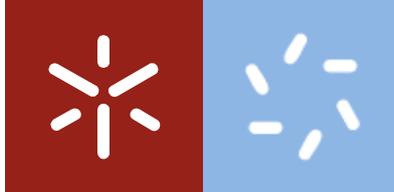
Especificação dos Limites de Controlo em Salmouras para Produtos de Charcutaria

**Especificação dos Limites de Controlo em
Salmouras para Produtos de Charcutaria**

Diana Sofia Ferreira Barbosa

Uminho | 2021

janeiro de 2022



Universidade do Minho

Escola de Ciências

Diana Sofia Ferreira Barbosa

**Especificação dos Limites de Controlo em
Salmouras para Produtos de Charcutaria**

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Técnicas de Caracterização e
Análise Química

Trabalho efetuado sob a orientação da
Doutora Ana Paula Bettencourt
e da
Doutora Ana Regina Pereira

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.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



Atribuição-NãoComercial-SemDerivações

CC BY-NC-ND

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

“The best thing in life is to go ahead with all your plans and your dreams, to embrace life and to live everyday with passion, to lose and still keep the faith and to win while being grateful. All of this because the world belongs to those who dare to go after what they want. And because life is really too short to be insignificant.”

Charles Chaplin

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à Universidade do Minho e ao Centro/Departamento de Química pela oportunidade de realizar este trabalho.

Às minhas orientadoras, Professora Doutora Ana Paula Bettencourt e à Doutora Ana Regina Pereira, pela orientação, acompanhamento, motivação, competência profissional, críticas construtivas, como também a disponibilidade durante este longo projeto.

Agradeço também ao Grupo Primor, nomeadamente à Primor Charcutaria Prima pela oportunidade de desenvolver este projeto com todos os equipamentos e materiais necessários à sua execução.

A todos os colegas de trabalho, mas em especial ao Departamento Qualidade onde fui inserida e onde me foi dada a oportunidade de crescer ao longo deste percurso. A todos eles agradeço a forma como me acolheram, a confiança que depositaram em mim, todo o carinho e momentos bem passados. É com imenso orgulho que posso dizer que levo amizades deste desafio.

A todos os meus amigos, presentes e ausentes do mundo da química, agradeço-lhes por me terem proporcionado momentos de descontração e por estarem presentes num momento tão especial da minha vida.

À Ana Afonso, uma grande colega que fiz no mundo académico e que me apoiou na fase final deste projeto. Hoje levo-a para a minha vida.

Ao meu namorado por toda a paciência e pela força que depositou em mim durante esta longa etapa de maus humores.

Por fim, o agradecimento especial vai para a minha família, nomeadamente para os meus pais e para o meu irmão, pelo apoio incondicional, pela força que depositaram em mim, por todos os sacrifícios que fizeram para que hoje me tornasse mestre, pela motivação que me deram ao longo do desenvolvimento deste trabalho e por todo o amor partilhado. Obrigada por todos os esforços feitos para que eu pudesse chegar aqui. Sem vocês este projeto não teria sido possível. O meu sincero Obrigada a todos vós.

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

Atualmente as empresas seguem um painel que procura a qualidade de excelência, que vai de encontro a todos os requisitos dos seus clientes. Para isso um dos aspetos essenciais é o estabelecimento de métodos internos de controlo e qualidade rigorosos.

A Primor Charcutaria Prima rege-se por um controlo de qualidade interno bem estruturado e definido. Sendo os produtos de charcutaria artigos perecíveis, é de extrema importância definir métodos de controlo e qualidade ao longo de todas as etapas produtivas. Para isso foi necessário desenvolver na etapa da injeção das salmouras, na matéria-prima carne, uma metodologia de controlo estatístico dos parâmetros utilizados para a caracterização das salmouras antes e após injeção.

Para o presente trabalho, com o título “Especificação dos limites de controlo em salmouras para produtos de charcutaria” foram elaboradas cartas de controlo de médias para o controlo interno de três parâmetros essenciais nesta etapa do processo – a viscosidade, o pH e o teor de cloreto de sódio. As cartas de controlo foram utilizadas para verificar desvios ao processo da injeção das salmouras.

Procedeu-se à avaliação do desempenho do método utilizado para a determinação do teor de cloreto de sódio nas salmouras através do estudo de alguns parâmetros como a avaliação da justeza do método, a gama de trabalho, e a precisão em condições de repetibilidade e precisão intermédia.

Estas atividades contribuíram para uma melhoria do controlo da qualidade no processo de produção dos fiambres da Primor Charcutaria Prima, transpondo o interesse da empresa na busca da melhoria da excelência da qualidade.

PALAVRAS-CHAVE: Controlo da qualidade, Salmoura, Viscosidade, pH, Teor de cloreto de sódio e Cartas de controlo.

Abstract

Nowadays, companies follow a panel that seeks quality excellence, which meets all the requirements of their customers. For this, one of the essential aspects is the establishment of strict internal control and quality methods.

Primor Charcutaria Prima manages a well-structured and defined internal quality control. As charcuterie products are perishable items, it is extremely important to define quality control methods throughout all production stages. For this it was necessary to develop, in the step of injecting the brine into the raw meat material, a statistical control of the brine before and after injection.

For the present work, with the title “Specification of control limits in brines for charcuterie products” mean control charts were prepared for the internal control of three essential parameters of this stage of the process – viscosity, pH and sodium chloride content.

Control charts were used to verify deviations of brine injection process.

The performance of the method used to determine the sodium chloride content in the brines was evaluated, through the study of some parameters namely the method’s trueness, the working range and the the precision under repeatability and the intermediate precision conditions.

These activities contributed to an improvement in the quality control of the ham’s production process at Primor Charcutaria Prima, transposing the company’s interest in the pursuit of quality.

KEYWORDS: Quality control, Brine, Viscosity, pH, Sodium chloride content and Control charts.

Índice

Agradecimentos	iv
Declaração de integridade.....	v
Resumo.....	vi
Abstract	vii
Índice de Figuras	xi
Índice de Tabelas	xiii
Lista de abreviaturas.....	xvi
CAPÍTULO 1 Introdução.....	iii
1.1. Apresentação do Grupo Primor	2
1.2. Objetivos do trabalho	4
1.3. História e Conceito de Charcutaria	5
1.4. O Fiambre	6
1.4.1. Definição	6
1.4.2. Classificação dos Fiambres	6
a) Fiambre da Perna	7
b) Fiambre da Perna Extra	8
c) Fiambre da Perna Superior	8
d) Fiambre da Pá	9
e) Fiambre Corrente	9
1.4.3. Características do Fiambre	10
1.5. Principal Matéria-Prima do Fiambre e sua Composição	11
1.6. Processo Tecnológico de Fabrico do Fiambre	13
1.6.1. Receção da matéria-prima	14

1.6.2.	Ingredientes e aditivos para a salmoura	14
a)	Água	15
b)	Sal	16
c)	Açúcares	17
d)	Fosfatos	17
e)	Conservantes	19
f)	Antioxidantes	19
g)	Carragenato	20
1.6.3.	Preparação da salmoura	21
1.6.4.	Injeção	22
1.6.5.	Tenderização	22
1.6.6.	Massagem	23
1.6.7.	Enchimento	23
1.6.8.	Tratamento Térmico	23
1.7.	Sistema de controlo e qualidade da empresa	25
1.8.	Controlo da Qualidade e Métodos de Ensaio	25
1.8.1.	Viscosidade	26
1.8.2.	pH	28
1.8.3.	Teor de Cloreto de Sódio	28
CAPÍTULO 2 Materiais e Métodos		17
2.1.	Materiais, equipamentos e reagentes	31
2.2.	Amostragem: recolha, caracterização e armazenamento das amostras	32
2.3.	Procedimentos experimentais	32
2.3.1.	Determinação da viscosidade	33
2.3.2.	Determinação de pH	34
a)	Procedimento de calibração	34

b) Procedimento de medição	35
2.3.3. Determinação do teor de cloreto de sódio	36
a) Procedimento de calibração	36
b) Procedimento de medição	37
c) Preparação de soluções padrão para avaliação do desempenho do método .	37
CAPÍTULO 3 Resultados e discussão	47
3.1. Análises de controlo da qualidade	39
3.1.1. Viscosidade	39
3.1.2. pH	44
3.1.3. Teor de Cloreto de Sódio	47
3.2. Elaboração de Cartas de Controlo	50
3.2.1. Viscosidade	51
3.2.2. pH	55
3.2.3. Teor de Cloreto de Sódio	59
3.2.4. Verificação das cartas de controlo construídas.....	63
3.4. Avaliação de parâmetros de desempenho do método da determinação de cloreto de sódio	66
3.4.1. Avaliação da justeza do método	67
3.4.2. Avaliação da Gama de Trabalho.....	71
3.4.3. Avaliação da Precisão em condições de Repetibilidade e da Precisão intermédia.....	73
CAPÍTULO 4 Conclusão	55
CAPÍTULO 5 Bibliografia	86
Anexo 1 – Concentração de NaCl (mol/L) e densidade a 20 °C	83

Índice de Figuras

Figura 1 - Edifício da Primor Charcutaria Prima, em Vila Nova de Famalicão.....	2
Figura 2- Diagrama das empresas constituintes do Grupo Primor. ²	3
Figura 3- Esquematização da constituição do fiambre. ⁷	7
Figura 4- Estrutura do músculo da carne. ¹⁶	12
Figura 5- Linha de injeção e massagem de um processo tecnológico do fabrico de fiambre. ¹⁷	14
Figura 6- Representação esquemática de uma dupla camada elétrica criada pela presença de NaCl em carnes hidratadas. ²³	17
Figura 7- Estrutura química dos antioxidantes a) ascorbato de sódio (E 301) e b) eritorbato de sódio (E 316).....	20
Figura 8- Representação de um viscosímetro rotativo, A- agulha, B- fluído e C- cápsula de ensaio. ⁴¹	27
Figura 9 - Refração da luz. ⁴⁷	30
Figura 10 - Representação esquemática de um refratómetro utilizado para a determinação do teor de NaCl. ⁴⁷	30
Figura 11 - Equipamento utilizado na determinação da viscosidade.	33
Figura 12 - Medidor de pH HI99163.	35
Figura 13 - Refratómetro digital HI 96821 para medições de NaCl.	36
Figura 14 - Cartas de controlo da viscosidade da Salmoura do Fiambre da Pá Extra. a) Antes injeção; b) Após injeção.	54
Figura 15 - Cartas de controlo da viscosidade para a Salmoura do Fiambre da Perna Extra A. a) Antes injeção; b) Após injeção.....	54
Figura 16 - Cartas de controlo da viscosidade da Salmoura do Fiambre da Perna Extra B. a) Antes injeção; b) Após injeção.	55
Figura 17 - Cartas de controlo da viscosidade da Salmoura do Fiambre da Perna. a) Antes injeção; b) Após injeção.	55
Figura 18 - Cartas de controlo do pH da Salmoura do Fiambre da Pá Extra. a) Antes injeção; b) Após injeção.....	58

Figura 19 - Cartas de controlo do pH da Salmoura do Fiambre da Perna Extra A. a) Antes injeção; b) Após injeção.	58
Figura 20 - Cartas de controlo do pH da Salmoura do Fiambre da Perna Extra B. a) Antes injeção; b) Após injeção.	59
Figura 21 - Cartas de controlo do pH da Salmoura do Fiambre da Perna. a) Antes injeção; b) Após injeção.....	59
Figura 22 - Cartas de controlo do teor de sódio da Salmoura do Fiambre da Pá Extra. a) Antes injeção; b) Após injeção.	62
Figura 23 - Cartas de controlo do teor de sódio da Salmoura do Fiambre da Perna Extra A. a) Antes injeção; b) Após injeção.	62
Figura 24 - Cartas de controlo do teor de sódio da Salmoura do Fiambre da Perna Extra B. a) Antes injeção; b) Após injeção	63
Figura 25 - Cartas de controlo do teor de sódio da Salmoura do Fiambre da Perna. a) Antes injeção; b) Após injeção.	63
Figura 26 - Controlo interno da viscosidade da Salmoura do Fiambre da Pá Extra a) antes injeção b) após injeção.	64
Figura 27 - Controlo interno do pH da Salmoura do Fiambre da Pá Extra a) antes injeção b) após injeção.	65
Figura 28 - Controlo interno do teor de sal da Salmoura do Fiambre da Pá Extra a) antes injeção b) após injeção.	65
Figura 29- Variação da densidade da solução com a concentração de NaCl. ⁵⁶	67
Figura 30 - Concentração de NaCl determinada com o refratómetro $[\text{NaCl}]_{\text{experimental}}$, em função da concentração da solução padrão, $[\text{NaCl}]_{\text{padrão}}$	69

Índice de Tabelas

Tabela 1- Produtos de charcutaria divididos pelos cinco grupos de transformados. ¹	4
Tabela 2 - Classificação do fiambre de acordo com os ingredientes/aditivos adicionados. ⁷	10
Tabela 3- Constituição do músculo magro. ¹⁶	13
Tabela 4- Diferenças das propriedades dos diferentes tipos de carragenato. ¹⁶	21
Tabela 5 – Materiais utilizados e respetiva capacidade.....	31
Tabela 6 - Equipamento de medição e respetivas características.	31
Tabela 7 - Massa de NaCl a utilizar para preparação das soluções padrão, em balões volumétricos de 100 mL e respetiva concentração em mol/L e g/100 g.....	38
Tabela 8 - Valores de viscosidade obtidos para a salmoura do Fiambre da Pá Extra, antes e após injeção, apresentados na forma de intervalo de confiança, para uma probabilidade de 95 %.....	40
Tabela 9 - Valores de viscosidade obtidos para a salmoura do Fiambre da Perna Extra A, antes e após injeção, apresentados na forma de intervalo de confiança, para uma probabilidade de 95 %.....	41
Tabela 10 - Valores de viscosidade obtidos para a salmoura do Fiambre da Perna Extra B, antes e após injeção, apresentados na forma de intervalo de confiança, para uma probabilidade de 95 %.....	42
Tabela 11 - Valores de viscosidade obtidos para a salmoura do Fiambre da Perna, antes e após injeção, apresentados na forma de intervalo de confiança, para uma probabilidade de 95 %.....	42
Tabela 12 - Valores de pH obtidos para da salmoura do Fiambre da Pá Extra, antes e após injeção, apresentados na forma de intervalo de confiança, para uma probabilidade de 95 %.....	44
Tabela 13 - Valores de pH obtidos para a salmoura do Fiambre da Perna Extra A, antes e após injeção, apresentados na forma de intervalo de confiança, para uma probabilidade de 95 %.....	45

Tabela 14 - Valores de pH obtidos para a salmoura do Fiambre da Perna Extra B, antes e após injeção, apresentados na forma de intervalo de confiança, para uma probabilidade de 95 %.....	45
Tabela 15 - Valores de pH obtidos para a salmoura do Fiambre da Perna, antes e após injeção, apresentados na forma de intervalo de confiança, para uma probabilidade de 95 %.....	46
Tabela 16 - Concentração de NaCl (g/100 g) obtida para a salmoura do Fiambre da Pá Extra, antes e após injeção, apresentados na forma de intervalo de confiança, para uma probabilidade de 95 %.....	47
Tabela 17 - Concentração de NaCl (g/100 g) obtida para a salmoura do Fiambre da Perna Extra A, antes e após injeção, apresentados na forma de intervalo de confiança, para uma probabilidade de 95 %.....	48
Tabela 18 - Valores de NaCl obtidos para a salmoura do Fiambre da Perna Extra B, antes e após injeção, apresentados na forma de intervalo de confiança, para uma probabilidade de 95 %.....	48
Tabela 19 - Valores de NaCl obtidos para a salmoura do Fiambre da Perna, antes e após injeção, apresentados na forma de intervalo de confiança, para uma probabilidade de 95 %.....	49
Tabela 20 – Definição da linha central e limites de aviso e controlo para as CC da viscosidade das salmouras.....	52
Tabela 21 – Definição da linha central e limites de aviso e controlo para as CC do pH das salmouras.....	56
Tabela 22 – Definição da linha central e limites de aviso e controlo para as CC do teor de cloreto de sódio das salmouras.....	60
Tabela 23- Dados para a conversão da concentração de NaCl das soluções padrão de mol/L para g/100 g.....	68
Tabela 24 - Parâmetros da reta apresentada na figura 30, sendo os valores de incerteza apresentados para um nível de confiança de 95 %.....	70
Tabela 25- Erro relativo das concentrações de NaCl determinadas com o refratómetro.....	71
Tabela 26 - Valores da [NaCl] obtidos nos ensaios para avaliar a gama de trabalho. ...	72
Tabela 27 - Valores obtidos para o teste da homogeneidade das variâncias.....	72

Tabela 28 – Valores do teor de NaCl (g/100g) obtidos para a análise das 10 réplicas dos padrões 1, 5 e 7, para avaliação da precisão em condições de repetibilidade.....	74
Tabela 29 – Desvios padrão (s_r) e coeficiente de variação (CV_r) obtidos no estudo da repetibilidade.	74
Tabela 30 - Valores do teor de NaCl (g/100 g) obtidos para a análise, ao longo de 4 dias, dos padrões 1, 5 e 7 para avaliação da precisão intermédia.	75
Tabela 31- Dados da concentração de NaCl (mol/L) e a densidade a 20 °C. ⁵⁶	83

Lista de abreviaturas

a	Ordenada na origem
a_{H^+}	Atividade do ião hidrogénio em solução aquosa
APCER	Associação Portuguesa de Certificação
a_w	Atividade da água
b	Declive
BRCS	<i>British Red Cross Society</i>
CC	Cartas de controlo
CE	Conselho Europeu
C_f	Concentração de ingrediente/aditivo no produto final
C_i	Concentração de ingrediente/aditivo na salmoura
CV	Coefficiente de variação
CV_i	Coefficiente de variação de precisão intermédia
CV_r	Coefficiente de variação de repetibilidade
E249	Aditivo nitrito de sódio
E250	Aditivo nitrito de potássio
E301	Antioxidante ascorbato de sódio
E316	Antioxidante eritorbato de sódio
F_{tabelado}	Parâmetro F de Fisher
H/P	Relação humidade/proteína
HACCP	Análise de Perigos e Controlo de Pontos Críticos, do inglês <i>Hazard Analysis and Critical Control Point</i>
ICM	Indústria de Carnes do Minho
IFS	Padrão Internacional de Destaque, do inglês <i>International Featured Standard</i>
ISO	Organização Internacional de Normalização, do inglês <i>International Organization for Standardization</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LED	Diodo emissor de luz, do inglês <i>Light Emitting Diode</i>

LIA	Limite inferior de aviso
LIC	Limite inferior de controlo
LSA	Limite superior de aviso
LSC	Limite superior de controlo
n	Número de réplicas
NP	Norma Portuguesa
p.e.	Por exemplo
PG	Valor crítico calculado
r	Coeficiente de correlação
s	Desvio padrão
s ²	Variância
s _a	Incerteza associada à ordenada na origem
s _b	Incerteza associada ao declive
SD	Saco direto
SGQ	Sistema de Gestão da Qualidade
s _i	Desvio padrão de precisão intermédia
s _r	Desvio padrão de repetibilidade
STPP	Tripolifosfato de sódio, do inglês <i>Sodium Tripolyphosphate</i>
s _{y/x}	Desvio padrão residual da curva de calibração
t	Parâmetro <i>t student</i>
T _i	Taxa de injeção na salmoura
UE	União Europeia
x _m	Linha central
Y	Peso do produto

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1. Apresentação do Grupo Primor

A Primor Charcutaria- Prima foi fundada em 1961, por Joaquim Moreira Pinto & Filhos, Lda. Uma empresa local pequena, dedicada à transformação e comercialização de produtos de charcutaria. Desde então, já sucederam três gerações onde de geração em geração se preservam os valores de ambição e perseverança como resposta aos mais exigentes desafios. Na figura 1 é apresentada uma fotografia da empresa em Vila Nova de Famalicão.



Figura 1 - Edifício da Primor Charcutaria Prima, em Vila Nova de Famalicão.

A empresa ao longo dos anos, adquiriu empresas próprias em todos os setores da sua atividade, sendo que atualmente o Grupo Primor tem empresas próprias de produção animal, abate, desmancha, produção de transformados e distribuição, cujas empresas estão apresentadas na figura 2. A Primor, apresenta uma mais valia ao nível do controlo e qualidade das suas matérias-primas, essenciais à garantia da excelência de todos os seus produtos, de forma sustentável e de maneira a respeitar o meio ambiente.¹



Figura 2- Diagrama das empresas constituintes do Grupo Primor.²

A **Central Carnes** é a empresa do grupo dedicada ao abate, sendo considerada a maior a nível nacional e, das maiores a nível da Península Ibérica, com a capacidade de abate de trezentos animais por hora. A posse desta empresa pelo Grupo em 2005, assegura um controlo da qualidade rigoroso, dando assim uma garantia da qualidade das carnes aos clientes. A Central Carnes é certificada pela Associação Portuguesa de Certificação – ISO 14001 e ISO 22000.³

A **ICM Pork (ICM)**, adquirida pelo grupo em 2002, é a empresa responsável pela desmancha e comercialização de carne de suíno congelada e fresca do Grupo. É a maior exportadora nacional do segmento, fornecendo para a África, América, Ásia e Europa. Para além de fornecer grandes hipermercados e supermercados, a ICM fornece também a Primor Charcutaria-Prima. A ICM Pork diferencia-se pela qualidade das suas matérias-primas, pelo seu rigor durante todo o processo e pelo seu serviço personalizado, a fim de satisfazer todos os requisitos do cliente. A empresa, tecnologicamente avançada e que satisfaz os exigentes sistemas de qualidade, segurança alimentar e ambiente é certificada pela ISO 14001 e pela *British Red Cross Society Food Safety*.⁴

A **Primor Charcutaria-Prima** é a empresa do grupo responsável pela transformação de carnes de suíno e aves, em diferentes produtos de charcutaria a fim de satisfazer os consumidores, tendo sempre por base um produto inovador e ao mesmo tempo, um produto que mantenha as características de um produto tradicional. Na tabela 1 estão apresentados os produtos de charcutaria produzidos na Primor. Esta empresa, com mais de meio século de história, tem uma permanente procura pela

investigação e inovação, o que auxilia ainda mais o seu crescimento. A Primor tem um processo contínuo de melhoria do sistema de gestão da qualidade, o que a leva a ser certificada pela ISO 14001 e pela *International Food Standard (IFS)*.

A Primor Charcutaria-Prima alcança novos mercados espalhados pelo mundo, com foco principalmente na exportação para três continentes: África, América e Europa.¹

Tabela 1- Produtos de charcutaria divididos pelos cinco grupos de transformados.¹

Grupo	Produtos
Enchidos Fumados	Chouriço, Salpicão, Chourição, etc
Cozidos	Fiambre da Perna, Fiambre da Pá e Fiambre de Perú e Frango
Pasteurizados Ensacados	Mortadelas e Fiambres
Fumados em Peça	Bacon, Cabeça e Pernil
Banha e Torresmo	-

Em 2011 a **Carnes Valinho Angola** foi adquirida a 50 % pelo Grupo Primor com o objetivo da sua internacionalização, sendo esta a única indústria de charcutaria no país.¹

1.2. Objetivos do trabalho

Este trabalho teve como tema a caracterização das salmouras utilizadas pela Primor nos seus produtos. Esta era uma necessidade por parte da empresa, pois a salmoura faz parte de um importante processo de fabrico dos produtos, influenciando diretamente o produto final.

Os principais objetivos deste trabalho foram a elaboração de cartas de controlo da qualidade para a viscosidade e o teor de sal da salmoura, bem como a avaliação do

desempenho do método do refratômetro utilizado para a medição do teor de sal da salmoura.

Neste trabalho, foram analisados os seguintes parâmetros físico-químicos das salmouras: a viscosidade, o pH e o teor de cloreto de sódio em g/100 g – antes e após injeção da salmoura na carne.

Devido à elevada quantidade de produtos produzidos na empresa foram apenas escolhidos, para o presente estudo, quatro fiambres.

1.3. História e Conceito de Charcutaria

As raízes históricas da charcutaria remontam a centenas de anos atrás. É baseada na preservação e na cura da carne, originalmente através de métodos como a salga e o fumo.

A palavra charcutaria deriva do termo *chair cuit* que significa “carne cozida”. Este termo foi utilizado pela primeira vez para identificar lojas na França do século XV, que vendiam produtos derivados de suínos e as suas miudezas.

Apesar de terem sido os romanos que padronizaram a criação, o abate e a preparação da carne de porco, foi o talento dos franceses que elevaram a desmancha como uma forma de arte.⁵ A charcutaria está enraizada na crença de que nada do animal deve ser desperdiçado.

Na atualidade, a charcutaria está presente no nosso dia-a-dia e pode incluir outros tipos de alimentos, como peru, frango, pato, frutas, etc.⁶

1.4. O Fiambre

1.4.1. Definição

O fiambre, segundo a Norma Portuguesa 4393⁷, é um produto à base de carne, preparado exclusivamente a partir de carne de suíno, salmourada, prensada ou não em moldes e que posteriormente é submetida a um tratamento térmico. O courato e a gordura subcutânea da face externa da peça, podem ou não ser removidas. A condimentação, a aromatização e a fumagem são facultativas. Esta definição não inclui os fiambres de aves, e outros novos produtos que vêm surgido no mercado atualmente.

Na formulação do fiambre, existem ingredientes essenciais e ingredientes facultativos, sendo os ingredientes facultativos os que marcam a diferença nos fiambres de empresas distintas.

Os ingredientes essenciais são carne, água potável, gelo e sal refinado. Os ingredientes facultativos, dependem do tipo de fiambre e são eles o açúcar, as substâncias aromatizantes, geleias de cobertura, aroma de fumo, proteínas cárneas ou não cárneas, aditivos e amido.⁷

1.4.2. Classificação dos Fiambres

O fiambre é classificado de acordo com 5 grupos, como se pode ver na figura 3.⁷ Cada grupo é distinguido pelo corte de carne do suíno utilizado e de ingredientes permitidos na sua produção.

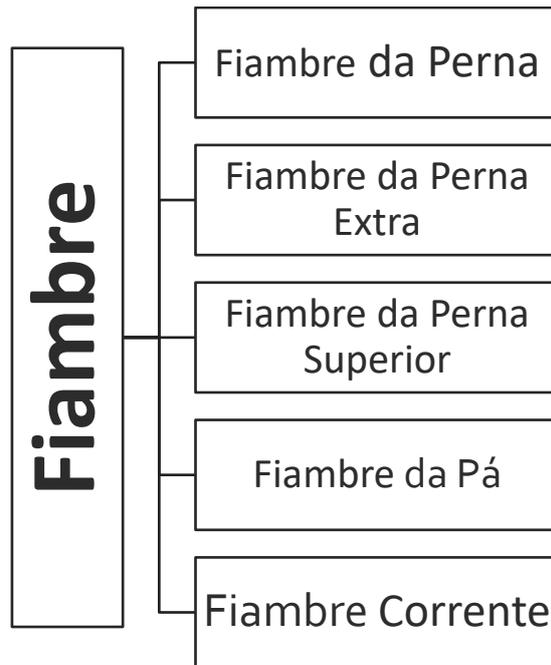


Figura 3- Esquemática da constituição do fiambre.⁷

a) Fiambre da Perna

O fiambre da perna é preparado a partir da carne da perna de suíno, onde são adicionados ingredientes como:⁷

- Açúcares, na dose máxima de 3 % em relação ao produto acabado;
- Aromas: aromatizantes naturais e artificiais, preparação de aromatizantes e aroma de fumo;
- Proteínas cárneas e não cárneas;
- Aditivos, em concordância com a legislação em vigor e com o Regulamento (CE) 1333/2008;⁸
- Geleias de cobertura.

Neste tipo de fiambre, é totalmente excluída a adição de amidos.⁷

b) Fiambre da Perna Extra

O fiambre da perna extra é preparado a partir de carne da perna de suíno, à qual são adicionados os ingredientes seguintes:

- Açúcares, na dose máxima de 2,5 % em relação ao produto acabado;
- Aromas: aromatizantes naturais e artificiais, preparação de aromatizantes e aroma de fumo;
- Proteínas cárneas;
- Aditivos, de acordo com a legislação em vigor e com o Regulamento (CE) 1333/2008;⁸
- Geleias de cobertura.

Este tipo de fiambre não inclui na sua constituição proteínas não cárneas e amidos.⁷

c) Fiambre da Perna Superior

É um fiambre preparado através da carne da perna de suíno, em que se adicionam ingredientes como:

- Açúcares, na dose máxima de 2 % em relação ao produto acabado;
- Aromas: aromatizantes naturais e artificiais, preparação de aromatizantes e aroma de fumo;
- Proteínas cárneas;
- Aditivos, concordantes com a legislação em vigor e com o Regulamento (CE) 1333/2008;⁸
- Geleias de cobertura.

No fiambre da perna superior são excluídas as adições de proteínas estranhas, de amidos e de fosfatos (aditivo).⁷

d) Fiambre da Pá

O fiambre da pá é preparado a partir da carne da pá de suíno, levando na sua constituição ingredientes como:

- Açúcares;
- Aromas: aromatizantes naturais e artificiais, preparação de aromatizantes e aroma de fumo;
- Proteínas cárneas e não cárneas;
- Aditivos, de acordo com a legislação em vigor e com o Regulamento (CE) 1333/2008;⁸
- Geleias de cobertura.

Neste fiambre é excluída a adição de amidos.⁷

e) Fiambre Corrente

O fiambre corrente é um fiambre preparado a partir de carne de suíno, onde são adicionados os seguintes ingredientes:

- Açúcares;
- Aromas: aromatizantes naturais e artificiais, preparação de aromatizantes e aroma de fumo;
- Proteínas cárneas e não cárneas;
- Aditivos, de acordo com a legislação em vigor e com o Regulamento (CE) 1333/2008;⁸
- Amidos;
- Geleias de cobertura.⁷

Em resumo, fiambres da perna apenas podem conter matéria-prima cárnea proveniente da perna e fiambres da pá apenas podem conter matéria-prima proveniente da pá de suíno.

É importante que os produtores de charcutaria, no momento de classificação dos seus fiambres tenham em consideração as recomendações normativas apresentadas na tabela 2 de modo a que o mercado se mantenha regulado no que refere ao tipo de fiambres.

Tabela 2 - Classificação do fiambre de acordo com os ingredientes/aditivos adicionados.⁷

	Fiambre da Perna Superior	Fiambre da Perna Extra	Fiambre da Perna e da Pá	Fiambre Corrente
Fosfatos		X	X	X
Proteína Natural	H/P ≤ 4,2 %	H/P ≤ 4,7 %	> 14 %	> 12 %
Proteína Animal		X	X	X
Proteína Vegetal			X	X
Amidos				X

Nota: H/P corresponde à relação humidade/proteína.

No que refere à produção de de fiambres de aves, não existem normas de especificação de produto como acontece nos fiambre de suíno. Assim, para a produção destes, os produtores de charcutaria devem apenas garantir a clareza da informação passada ao consumidor, seguindo a orientação do Regulamento (UE) 1169/2011.⁹

1.4.3. Características do Fiambre

A norma NP 1393 indica que as características do fiambre devem ser determinadas segundo os métodos de ensaio descritas nas Normas NP 1612, NP 1613, NP 1614, NP1842, NP 1846, NP 1847 e NP 2150.⁷

Comercialmente, o fiambre pode apresentar-se sob a forma de bloco ou sob a forma de fatias. Este, deve manifestar uma superfície ligeiramente húmida, de cor rosada que, pode ser intensa ou não, uma textura compacta e um cheiro e sabor

característico. No caso dos fiambres da perna e no fiambre da pá, a estrutura muscular da carne deve ser indetectável macroscopicamente.¹⁰

No caso das características químicas, está ainda prevista a adição de 5000 mg/kg de P₂O₅, segundo o Regulamento (CE) 1333/2008. No que refere à percentagem de proteína, o fiambre da perna deve ser constituído no mínimo por 14 % e o fiambre corrente por 12 %.¹¹

As características organolépticas do fiambre são influenciadas pelas suas especificações tecnológicas, como é o exemplo da sua cor e sabor, pois deve manter-se rosada durante todo o seu período de conservação; da sua consistência, que se deve manter suculenta e tenra; a ausência de sulcos e ponteados de sal.¹²

A qualidade do fiambre é influenciada por vários fatores e por todas as características mencionadas, sendo que um dos fatores mais importantes é a tecnologia utilizada no seu fabrico – composição e quantidade de salmoura injetada ou adicionada, programa de massagem, tempo e temperatura atingida durante o processamento térmico e arrefecimento.¹³

No fabrico do fiambre é preciso ter em conta critérios diretamente relacionados com a aceitação do produto pelo consumidor, como a consistência, a estabilidade da cor, o sabor e a capacidade de conservação. Para satisfazer tanto o fabricante quanto o consumidor é indispensável uma boa seleção da matéria-prima, correta utilização de aditivos e boas práticas de higiene e de fabrico.¹²

1.5. Principal Matéria-Prima do Fiambre e sua Composição

A carne de suíno é a matéria-prima fundamental para a produção deste tipo de produto e, é constituída por tecido magro (fibras musculares), gordura e tecido conjuntivo. Tanto a sua composição como a qualidade são importantes, uma vez que a composição afeta a qualidade da mesma.¹⁴ A passagem de músculo para carne implica uma série de transformações químicas, tais como a redução gradual da energia disponível, isto é, após o abate do animal ocorre a hidrólise da adenosina trifosfato

(ressintetizada por fosfocreatina e glicogénio). Depois, a metabolização da glicose em condições anaeróbias, produz ácido láctico provocando a descida do pH para valores no intervalo $5,4 \leq \text{pH} \leq 5,8$. Caso os valores de pH sejam superiores a 5,8, podem comprometer a conservação da carne devido à maior facilidade de crescimento de microrganismos. Esta alteração de pH faz com que a carne apresente ainda uma maior capacidade de retenção de água.¹⁵

O músculo é coberto por uma camada fina de tecido conjuntivo - o epimísio. Este é dividido em feixes de fibras musculares e outra camada fina de tecido conjuntivo, o perimísio, que cobre cada feixe de fibras. Por outro lado, cada feixe de fibras é formado por fibras musculares individuais, que são cobertas por uma membrana de tecido conjuntivo - o endomísio. Debaxo do endomísio há outra camada conhecida como sarcolema, que é de estrutura líquida e está diretamente conectada aos filamentos de actina e miosina, os principais componentes de uma fibra muscular (figura 4).

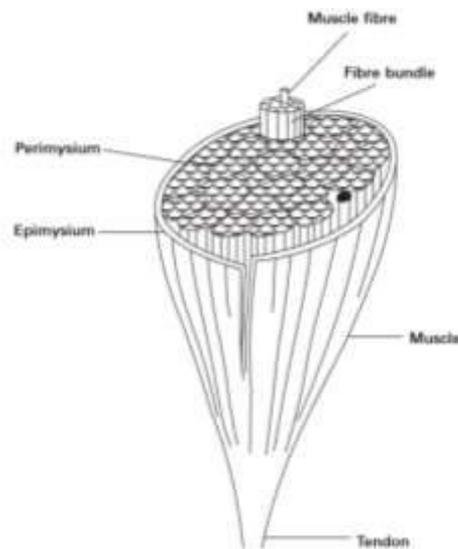


Figura 4- Estrutura do músculo da carne.¹⁶

O citoplasma é o líquido intracelular de uma fibra muscular e é constituído por proteínas, lípidos, enzimas, hidratos de carbono, sais orgânicos e maioritariamente por água. No caso das proteínas, estas podem ser subdivididas em 3 tipos:

Diminuição da
percentagem



- Proteínas miofibrilares – solúveis em sal;
- Proteínas sarcoplasmáticas – solúveis em água ou em baixas concentrações de sal;
- Proteínas estruturais - insolúveis em água e sal.¹⁶

Na tabela 3 são apresentados os componentes que constituem um músculo magro.

Tabela 3- Constituição do músculo magro.¹⁶

Componente	Quantidade presente no músculo (%)
Água	70 – 75
Proteína	22
Gordura/Lípidos	2 – 4
Hidratos de Carbono	1
Outros (p.e.: minerais e fosfatos)	2

1.6. Processo Tecnológico de Fabrico do Fiambre

O fiambre pode ser produzido de duas formas distintas, a partir de carne triturada ou através do músculo inteiro. A primeira pode apresentar vantagens visto que há um aumento da superfície de contacto que proporciona uma melhor absorção da salmoura e desenvolvimento da cor.¹¹

A produção de fiambre produzido através do músculo inteiro compreende as seguintes etapas:

- 1- Receção da matéria-prima
- 2- Pesagem de aditivos e ingredientes para a salmoura
- 3- Preparação da salmoura
- 4- Injeção
- 5- Tenderização
- 6- Massagem
- 7- Enchimento

8- Tratamento Térmico

Na figura 5 é apresentada uma representação esquemática de uma linha de produção de fiambres a partir de músculos inteiros.

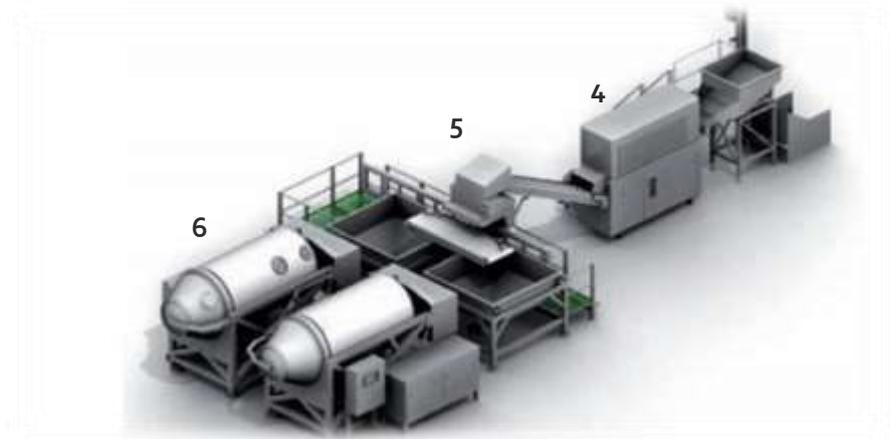


Figura 5- Linha de injeção e massagem de um processo tecnológico do fabrico de fiambre.¹⁷

1.6.1. Receção da matéria-prima

Em primeiro lugar, realiza-se a receção da matéria-prima, a carne de suíno ou aves (frango e peru). Na entrada da matéria-prima são avaliados uma série de parâmetros que estão especificados, destacando-se a temperatura e o pH. Esta é uma das etapas mais importantes, pois as características da carne influenciam todo o processo produtivo. A temperatura à receção, deve estar compreendida entre 0 e 5 °C.

1.6.2. Ingredientes e aditivos para a salmoura

Por ingrediente entende-se toda a substância que existe na natureza e é essencial a um determinado produto, sendo que os aditivos são incorporados intencionalmente como componente de um género alimentício durante o seu fabrico/preparação, de modo a conferir determinadas características ao produto final.

Para a preparação da salmoura, todos os ingredientes e aditivos são pesados consoante o que está definido na fórmula de cada produto. Para determinar quais as quantidades a utilizar de um dado aditivo/ingrediente, tendo por base o que é expectável da sua % no produto final - C_f (%) pode ser utilizada a equação (1):

$$C_i (\%) = \frac{C_f(\%) \times Y(\%)}{T_i(\%)} \quad (1)$$

Em que,

C_i (%) – concentração de ingrediente/aditivo na salmoura, em percentagem;

C_f (%) - concentração de ingrediente/aditivo no produto final, em percentagem;

Y (%) – peso do produto final (%);

T_i (%) – taxa de injeção da salmoura, expressa em percentagem.¹⁶

a) Água

A água é um dos principais ingredientes da salmoura e o que tem maior importância, pois cumpre as principais funções tecnológicas no fabrico de produtos cárneos. As forças atrativas entre moléculas de água ajudam na ligação com a carne e na interação com outras moléculas polares, como é o caso das proteínas da carne.¹⁹

A água apresenta diferentes graus de dureza, em função da sua origem. Este grau é determinado calculando a quantidade de sais de cálcio e magnésio presentes na água e pode ser classificada com dureza temporária ou dureza permanente. A dureza temporária é causada pela presença de hidrogenocarbonato de cálcio ou magnésio, que precipita durante o processamento térmico. A dureza permanente também é causada pela presença de cálcio ou magnésio, mas sob a forma de cloreto, nitrato, fosfato ou sulfato, que permanece na água mesmo depois de submetida a tratamento térmico.¹⁶

Para a preparação da salmoura, a água utilizada não deve conter metais pesados nem catiões como: Mg^{2+} e Ca^{2+} , uma vez que formam complexos com os aniões fosfato (PO_4^{3-}), inativando 20-25 % da sua quantidade total na salmoura e influenciando a capacidade de retenção de água do produto final.¹⁸ Esta água deve ser potável e ter baixa concentração de cloro – este em concentrações elevadas, reage com o nitrito

levando a interferências na formação da coloração final do produto e alteração do seu sabor.¹⁷ A sua temperatura não deve exceder os 3 °C, para que a temperatura da salmoura também se mantenha a temperaturas baixas. Este fator é determinante, pois uma temperatura da salmoura mais baixa contribui para que a extração proteica seja mais eficaz, influenciando deste modo a retenção da água no produto final. Como mantém ainda a temperatura baixa ao longo do processo de massagem diminui a probabilidade de desenvolvimento de microrganismos durante esta etapa do processo.²⁰

b) Sal

O sal (cloreto de sódio) é utilizado para a preservação da carne e é fundamental em produtos de carne curada, não podendo ser excluído da lista de ingredientes.

O catião sódio funciona como um intensificador de sabor.²¹ O cloreto tem um papel fundamental na interação com as proteínas da carne, pois aumenta a sua carga elétrica negativa, emulsiona a gordura e aumenta as propriedades de ligação de água à carne, isto é, o cloreto permite que as proteínas retenham mais água na sua estrutura (deslocação do ponto isoelétrico para zonas de pH mais baixo) tendo impacto no rendimento de cozimento.²⁰

O sal também diminui o valor da atividade da água (a_w), ou seja, reduz a quantidade de água existente no produto levando a uma diminuição de crescimento microbiano e facilitando assim a sua conservação.¹⁸

Quando a carne crua salgada é finamente picada na presença de NaCl, as miofibrilas desintegram-se e dissociam-se, levando à extração de actomiosina solubilizada, miosina, actina e muitas outras proteínas miofibrilares²², um processo conhecido como "salting-in". A solubilização é alcançada por meio de interações iônicas de catiões (Na^+) e aniões (Cl^-) com grupos de proteínas da cadeia lateral de carga oposta (COO^- e NH_3^+) para aumentar as repulsões eletrostáticas entre as proteínas e promover a interação proteína-água. A concentração de NaCl afeta a espessura da camada de

hidratação, que está diretamente relacionada com a dupla camada elétrica em torno de uma proteína, isto é, com a solubilidade da proteína (figura 6).

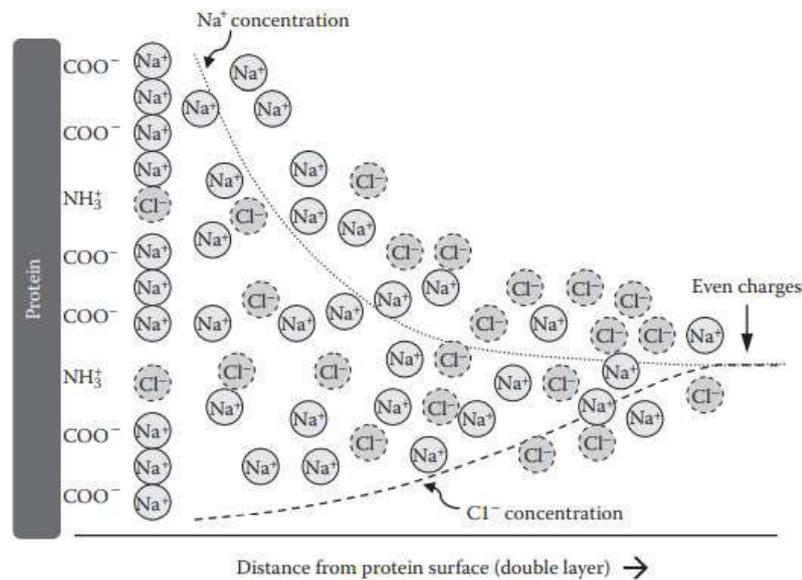


Figura 6- Representação esquemática de uma dupla camada elétrica criada pela presença de NaCl em carnes hidratadas.²³

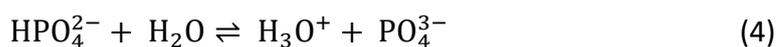
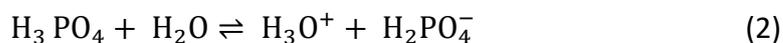
c) Açúcares

Os açúcares funcionam como redutores da atividade da água (a_w) e podem também interferir no sabor do produto final. O açúcar utilizado na preparação da salmoura vai de encontro aos efeitos pretendidos no produto. No caso do fiambre, o açúcar utilizado é a dextrose/glicose, pois causa uma maior pressão osmótica em solução, diminuindo a_w , contribuindo para um maior prazo de validade do produto.¹⁸

d) Fosfatos

Os fosfatos são incluídos em muitas formulações de carne curada devido aos inúmeros efeitos benéficos que trazem aos produtos. Os mesmos podem ser usados na forma polimerizada.

Estes são formados por iões metálicos positivos e aniões fosfato (PO_4^{3-}), que por sua vez têm origem na perda de protões (H^+) por parte do respetivo ácido, como está representado nas equações 2, 3 e 4.²⁴



Os fosfatos aumentam a capacidade de retenção de água e favorecem a solubilidade das proteínas, uma vez que formam complexos com iões cálcio e magnésio levando ao relaxamento da rede de proteínas devido à quebra de ligações.^{18 25}

As propriedades dos fosfatos utilizados na indústria alimentar variam de acordo com o seu grau de polimerização. Os monofosfatos e difosfatos conferem maior capacidade de retenção de água à carne, mas o seu uso é limitado por uma lenta e baixa solubilidade (principalmente a baixas temperaturas). No caso dos trifosfatos verifica-se exatamente o oposto, pois são muito solúveis no entanto a necessidade de serem convertidos em pirofosfato traduz-se numa fraca capacidade de retenção de água conferida ao produto.²⁶

É fundamental conhecer o teor de fósforo de um fosfato, expresso como pentóxido de fósforo, antes de o utilizar no fabrico de um produto cárneo. O teor de P_2O_5 representa o conteúdo real de fósforo sem contar com minerais como sódio, potássio ou cálcio. O tripolifosfato de sódio (STPP) representa um dos fosfatos mais utilizados na produção de fiambre, e apresenta um teor de P_2O_5 de cerca de 58 %. Isto significa que da totalidade da molécula, cerca de 58 % corresponde a fosfato propriamente dito, enquanto os restantes 42 % correspondem a sódio.²⁴

e) Conservantes

Os conservantes são utilizados para estender o tempo de vida útil de um produto.²⁴ Estes, inibem o crescimento microbiano, alguns funcionam até como bactericidas e reduzem a atividade da água.¹⁸

O nitrito de sódio (E 250) é o principal conservante utilizado no fabrico de produtos como o fiambre, embora também possa ser utilizado o nitrito de potássio (E 249). O nitrito de sódio (NaNO_2) é um composto higroscópico, muito solúvel em água e altamente tóxico. Pelo perigo que representa, o nitrito só pode ser utilizado como aditivo sob a forma de sal nitritado em concentrações não superiores a 0,6 %.

O nitrito é utilizado em produtos cárneos, por diversas razões tais como, o desenvolvimento da coloração, das características organoléticas e ainda inibir o desenvolvimento de *Clostridium botulinum*.

f) Antioxidantes

A carne é suscetível à oxidação devido aos ácidos gordos polinsaturados e fosfolipídicos. Além disso, a mioglobina é suscetível à oxidação, que é muito importante no aspeto visual de produtos refrigerados prontos para consumo, uma vez que evita que haja alteração de cor. Nestes sistemas alimentares musculares, o uso de antioxidantes é importante para a preservação do sabor e prevenção da oxidação de lípidos e proteínas.²⁷

Existem duas formas predominantes de incorporar antioxidantes aos produtos. Os antioxidantes sintéticos e os antioxidantes naturais, no entanto, deve-se ter cuidado com o seu uso pois, alguns antioxidantes naturais podem promover sabores amargos.

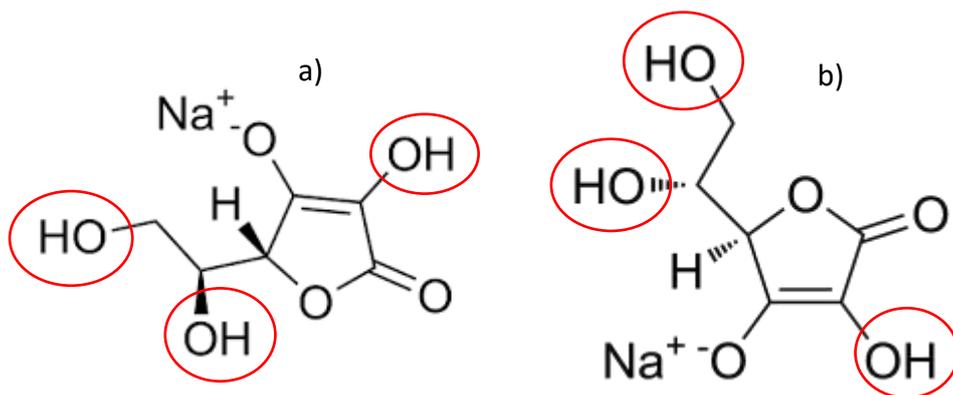


Figura 7- Estrutura química dos antioxidantes a) ascorbato de sódio (E 301) e b) eritorbato de sódio (E 316).

Na figura 7 estão representadas as estruturas químicas dos dois antioxidantes mais utilizados em produtos de charcutaria. Os grupos hidroxilo (rodeado pelo círculo vermelho na figura 7) funcionam como doadores de hidrogénio que se ligam aos peróxidos e retardam as reações de oxidação. Além disso, estes funcionam como quelantes de catiões que induzem a oxidação e hidrólise de ácidos gordos e fosfolipídicos. Os antioxidantes também previnem a oxidação do ferro no anel heme da mioglobina e preservam a cor rosada dos produtos quando armazenados na presença de oxigénio sob luzes em caixas de carne refrigeradas. As cadeias laterais de carbono também são componentes importantes nos antioxidantes em produtos cozidos, porque eles fornecem transporte e permitem que o produto seja aquecido sem perder a eficácia antioxidante. O uso de antioxidantes muitas vezes pode fornecer 2 a 5 dias de extensão do prazo de validade para produtos refrigerados.¹⁸

g) Carragenato

O carragenato (polissacarídeo sulfatado de cadeia linear) é um hidrocolóide produzido a partir de certos tipos de algas vermelhas. Este aditivo tem a capacidade de reter água numa proporção de 1:99, isto é, quando 1 kg de carragenato é adicionado a 99 kg de água forma um gel quando aquecido a cerca de 70 °C.

Existem três tipos de carragenato, sendo estes classificados de acordo com as suas características de gelificação: κ (kappa), ι (iota) e λ (lambda). Na tabela 3 estão apresentadas as características dos três tipos de carragenato. Frequentemente são

utilizados na carne os κ e ι – carragenato pois formam géis, ao contrário do que acontece com o λ .²⁴

O carragenato κ tem um grupo sulfato e forma um gel muito firme, mas frágil, cuja forma mais forte é obtida na presença de iões potássio (K^+). Este aumento de consistência é acompanhado por um aumento da temperatura necessária para a total solubilização do carragenato. O gel deste carragenato exhibe tendência para sinérese (perda de líquido) e apresenta pouca estabilidade durante a descongelação. É estável a um pH acima de 4,2.

O carragenato ι forma um gel fraco, elástico e termoreversível. A sua dissolução total é obtida a 65 °C. O gel de carragenato ι apresenta uma boa estabilidade a processos de congelação e descongelação e pouca tendência para sinérese.²⁸

O carragenato λ contém mais de 35 % de grupos éster sulfato e não apresenta anidro-galactose na sua constituição. É solúvel em água fria e confere grande viscosidade aos produtos alimentares. Apesar de conseguir reter água é incapaz de formar um gel ²⁸, sendo exclusivamente utilizado como espessante.¹⁶

Tabela 4- Diferenças das propriedades dos diferentes tipos de carragenato.¹⁶

Carragenato	Peso Molecular	Viscosidade	Elasticidade	Força do Gel	Sinérese
κ	Reduzido	Reduzida	Reduzida	Elevada	Elevada
ι	Médio	Média	Média	Média	Média
λ	Elevado	Elevada	Reduzida	-	Reduzida

Ao formar um complexo com a água e proteínas da carne, o carragenato aumenta a capacidade de retenção de água ²⁹, diminuindo as perdas por cozedura, aumentando o rendimento, melhorando a textura e facilitando o fatiamento. ²⁸

1.6.3. Preparação da salmoura

É essencial que na salmoura estejam presentes todos os aditivos necessários, em quantidades adequadas às características que se pretende obter no produto final.

A água que é utilizada na salmoura deve ser fria, de preferência refrigerada com antecedência e com uma temperatura entre os 0 e 3 °C. Caso não seja possível a água ser refrigerada, a única opção disponível é substituir 20 a 30 % da água total por gelo, de modo a diminuir a sua temperatura. Parte do gelo deve ser adicionado antes de qualquer aditivo, para promover uma temperatura inicial entre os 6 e os 10 °C. O restante gelo é colocado na salmoura depois de todos os aditivos estarem bem dissolvidos, de modo a diminuir ainda mais a temperatura para os 0 e 2 °C. No final, a salmoura não deve ter qualquer formação de aglomerados, e a sua temperatura não deve ser superior a 6 – 8 °C quando adicionada à carne. É fundamental que a massa total (carne e salmoura) esteja entre os 0 e os 3 °C antes de ser massajada. Este intervalo de temperatura é muito importante para assegurar uma boa extração proteica, pois a actina e a miosina apresentam uma elevada solubilidade entre 0 e 4 °C. Estas temperaturas também interferem com o crescimento e multiplicação bacteriana, reduzindo a probabilidade de desenvolvimento de microrganismos.¹⁶

1.6.4. Injeção

A injeção consiste na difusão homogénea da salmoura na carne, recorrendo a agulhas que possuem orifícios cruzados na extremidade para a saída da solução.³⁰

1.6.5. Tenderização

A tenderização consiste na passagem da carne entre cilindros contendo pequenas lâminas que a cortam, de modo a permitir uma melhor extração da proteína solúvel, a distribuição e a homogeneização da salmoura e também ao aumento da capacidade de absorção de substâncias líquidas nas etapas seguintes.²⁵

1.6.6. Massagem

A massagem constitui uma etapa fulcral no fabrico do fiambre pois influencia a capacidade de retenção de água e conseqüentemente o rendimento do produto.¹⁷ A ação mecânica aplicada na carne provoca danos na sua estrutura, aumentando a absorção da salmoura, a extração de proteína para os espaços intercelulares e a dilatação das fibras musculares.³¹

1.6.7. Enchimento

O enchimento é uma etapa do processo de fabrico do fiambre que consiste em colocar a massa já massajada e maturada no interior de invólucros e/ou moldes apropriados. A utilização de moldes, ou nalguns casos apenas do plástico protetor vai fazer com que a massa ganhe forma e contornos durante o processamento térmico. Os moldes, que geralmente são de alumínio ou aço inoxidável, devem ter uma camada protetora interior de polietileno, não só por razões de higiene, mas também para evitar a aderência da carne. O plástico termo retrátil é o mais utilizado na indústria de produtos cárneos, pois apresenta várias camadas e retrai durante o processamento térmico. Esta retração faz com que o plástico se molde perfeitamente em torno do produto, exercendo a pressão necessária para evitar perdas durante a cozedura. No caso do fiambre feito a partir de carne picada, o enchimento deve ser efetuado com o auxílio de uma enchedora a vácuo para eliminar todo o ar da mistura. A presença de bolhas de ar na massa reduz a firmeza, provoca alteração de cor e pode causar a separação da gordura.

1.6.8. Tratamento Térmico

O tratamento térmico/cozedura pode ser definido como uma fase do fabrico de fiambre na qual a carne passa por uma série de fenómenos físico-químicos, bioquímicos e microbiológicos que vão definir a qualidade do produto, as suas características

organolélicas e assegurar a estabilidade microbiológica.³² O fiambre deve ser submetido a uma temperatura entre os 74 e os 80 °C até que o seu núcleo atinja temperaturas entre 68 e 72 °C, de modo a garantir os benefícios subjacentes ao tratamento térmico.

³³ Apesar de ser geralmente designado de cozedura, o termo mais adequado para esta etapa seria pasteurização, uma vez que se refere a um processamento térmico que atinge temperaturas entre os 72 e os 85 °C, que nos produtos cárneos desnaturam as proteínas, favorecem a estabilização e formação da cor, melhoram a textura, intensificam as características organolélicas e destroem os microrganismos patogénicos. Apesar de temperaturas acima dos 72 °C no interior do produto serem muito mais seguras do ponto de vista microbiológico, têm impacto negativo no rendimento final do produto. Daí a necessidade de aplicar uma temperatura que favoreça simultaneamente a segurança do alimento, mas também o rendimento e as características organolélicas. Os produtos pasteurizados podem ser conservados por longos períodos de tempo em condições de refrigeração, abaixo dos 4 °C. ³⁴ ³³ Existem dois tipos principais de cozedura aplicada aos produtos cárneos, em água e a vapor. A cozedura em água consiste basicamente em colocar o invólucro ou molde com a carne em prateleiras ou gavetas de estufas adequadas, que depois de programadas são atestadas de água que rodeia completamente o produto.³⁵ Este processo tem a grande vantagem de promover excelentes trocas de calor entre a água e a carne, o que permite alcançar as temperaturas necessárias em pouco tempo. Assegura de igual modo uma boa estabilidade microbiológica, textura e rendimento final.³⁶ Os seus principais inconvenientes são ao nível da higiene, pois a água entra em contacto com o produto, e o espaço necessário para colocar o material apropriado. Na cozedura a vapor a grande diferença reside no facto de o vapor ser responsável pela transmissão de calor ao produto. As grandes vantagens deste tipo de cozedura são os seus baixos custos energéticos e fácil manutenção. O seu maior inconveniente é o maior tempo de cozedura pois o vapor nunca consegue envolver a superfície do produto de uma maneira tão homogénea e completa como o banho de água.³⁵

1.7. Sistema de controlo e qualidade da empresa

A Primor Charcutaria-Prima assume um rigoroso controlo de qualidade durante todo o processo de produção. As matérias-primas utilizadas são provenientes de fornecedores qualificados, dos quais exige a máxima segurança e qualidade, bem como toda a informação detalhada para que a rastreabilidade seja assegurada. Na receção é feita uma cuidadosa inspeção das matérias-primas e a respetiva identificação sendo atribuído um lote interno para ser assegurada toda a rastreabilidade da carne. Ao longo de todo o processo de produção, realizam-se diversos controlos internos, bem como pelas entidades competentes, para assegurar as condições de segurança e qualidade dos produtos.

A Primor tem implementado um Sistema de Gestão da Segurança Alimentar baseado na aplicação do Sistema HACCP (Análise de Perigos e Controlo de Pontos Críticos), abrangendo todos os produtos e todos os processos desde a receção de matérias-primas até à distribuição do produto final.

Estão definidos processos e procedimentos para garantia da qualidade dos produtos, sendo elaborados testes aos produtos produzidos, de modo a avaliar vários parâmetros de qualidade, nomeadamente o tempo de prateleira, englobando análises microbiológicas e sensoriais. Pretende-se assim, ir de encontro às necessidades e expectativas do consumidor no que respeita ao produto.

O Sistema de Gestão da Qualidade da Primor abrange toda a organização incluindo os processos de produção do produto e os de perceção das necessidades dos clientes e consumidores. A contínua preocupação com a Segurança Alimentar foi reconhecida com a certificação IFS Food.

1.8. Controlo da Qualidade e Métodos de Ensaio

O Controlo da Qualidade é parte da gestão da qualidade orientada para a satisfação dos requisitos da qualidade e serve para verificar se os requisitos estão a ser

respeitados e se os objetivos da empresa estão a ser atingidos. Como exemplo de controlo da qualidade pode referir-se o controlo de dados e de documentos.³⁷

O objetivo do Sistema de Gestão da Qualidade (SGQ) num laboratório é providenciar os resultados mais precisos e exatos, sendo, para isso, necessário que se tomem medidas específicas. Medidas essas, como a monitorização das temperaturas (refrigeradores, estufas, banhos, etc), utilização de cartas de controlo (CC) e curvas de calibração, realização de análise em duplicado e amostras cegas, realização de confirmações e ensaios de recuperação, utilização de uma amostra diária de controlo do processo, realização do controlo estatístico do processo de forma a monitorizar os ensaios, início de uma investigação de causas, sempre que um desvio ocorra e a participação periódica em ensaios de comparação interlaboratorial ajudam a cumprir o objetivo do SGQ.³⁸

As análises físico químicas são importantes uma vez que consistem em determinar uma ou mais características de um produto de acordo com um processo específico que permitem avaliar alterações que não são detetadas visualmente. Para controlo de qualidade dos diferentes produtos são analisados parâmetros como viscosidade, pH e teor de sódio.

1.8.1. Viscosidade

A viscosidade de um líquido é uma medida da sua resistência ao escoamento e é avaliada através da medição da resistência de um material para fluir. O tempo de escoamento depende da fricção entre moléculas em camadas adjacentes que limitam o seu escoamento, isto é, quanto maior a resistência de um líquido para fluir, maior é a sua viscosidade.³⁹

A viscosidade é útil na avaliação e no controlo da qualidade de uma vasta gama de produtos, uma vez que depende das características físico-químicas e da temperatura do produto. Este parâmetro fornece informação sobre o comportamento do produto em estudo, ao longo do tempo. Os métodos mais comuns para determinar a viscosidade

baseiam-se no uso de diferentes tipos de viscosímetros, como se apresenta resumidamente em seguida:⁴⁰

- Viscosímetro rotativo: consiste na medição de uma torção exercida por uma agulha imersa diagonalmente num dado fluido, a uma temperatura estável, isenta de bolhas e nivelado até à marca da haste da agulha.
- Viscosímetro capilar (Ostwald): consiste na medição do tempo de escoamento do líquido, a uma dada temperatura, num tubo capilar da marca superior de referência até à marca inferior de referência. Esta medição é comparada com o tempo de escoamento da água.
- Viscosímetro de orifício: consiste na medição do tempo de escoamento do líquido, a uma temperatura estável, isento de bolhas e nivelado até à superfície da amostra. Utiliza-se um copo Ford (em forma de cone) com um orifício na parte inferior por onde escoar o líquido.

O viscosímetro rotativo (apresentado na figura 8) é a classe mais indicada para avaliar fluídos não-Newtonianos, como é o caso da água. Num fluído não-Newtoniano, a tensão de cisalhamento não é diretamente proporcional à taxa de deformação.

A determinação da viscosidade com um viscosímetro rotativo está descrita na norma EN 13302. Através do torque que é necessário para manter a rotação, pode determinar-se a viscosidade aparente do fluído.⁴¹

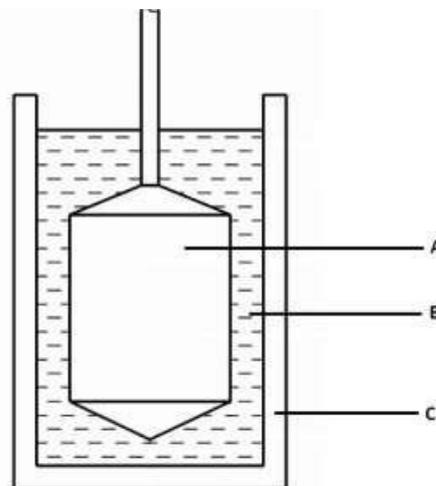


Figura 8- Representação de um viscosímetro rotativo, A- agulha, B- fluído e C- câpsula de ensaio.⁴¹

1.8.2. pH

O pH é definido pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) em “função da atividade de iões hidrogénio em solução”. Este parâmetro é característico de todas as soluções e corresponde ao logaritmo negativo da atividade dos iões hidrogénio numa solução (a_{H^+}). O valor de pH é obtido através da equação 5:⁴²

$$\text{pH} = -\log a_{H^+} \quad (5)$$

O valor de pH mede a alcalinidade ou a acidez de uma solução.⁴³ Este parâmetro é quantificado por potenciometria e baseia-se na medição da diferença de potencial entre dois elétrodos - elétrodo de referência e elétrodo indicador - imersos na solução em estudo. Dada a dependência desta medida da temperatura, esta variável deve ser controlada. Alguns equipamentos dispõem de uma sonda de temperatura e corrigem as leituras para uma temperatura fixa.

A célula eletroquímica é formada por um elétrodo indicador de membrana de vidro e por dois elétrodos de referência de prata/cloreto de prata. Um destes elétrodos encontra-se na parte interior da membrana de vidro- elétrodo de referência interno - formando juntamente com a membrana o elétrodo indicador. O segundo elétrodo de referência - o elétrodo de referência externo - está em contacto direto com a solução de medida através de uma junção líquida. Os dois elétrodos estão normalmente combinados num único corpo, o elétrodo combinado de vidro, que se liga a um potenciómetro.⁴³

1.8.3. Teor de Cloreto de Sódio

Existem várias metodologias para a determinação de sódio em alimentos, sendo que os métodos mais utilizados são a espectroscopia de emissão de chama e o método de Mohr. Também é possível determinar o teor de cloreto de sódio através do índice refrativo de uma solução.

Espetroscopia de emissão de chama

É uma técnica analítica quantitativa que se baseia em espectroscopia atômica. Este método analítico permite quantificar os íons sódio.

Na espectroscopia de emissão atômica com chama é introduzida uma amostra que contém cátions metálicos numa chama do espectrofotômetro, na qual esta vai excitar espécies atômicas ou iônicas. Estas espécies quando recebem energia da chama, passam para um estado excitado e quando esses mesmos voltam para o estado fundamental emitem radiação, sendo que cada elemento químico emite radiação a um comprimento de onda específico que vai ser detectada e quantificada.⁴⁴

Método de Mohr

A titulação pelo método de Mohr permite determinar indiretamente o sódio que foi adicionado na forma de cloreto de sódio.⁴⁵

O método baseia-se na titulação da solução que contém os íons cloreto com nitrato de prata, usando uma solução de cromato de potássio como indicador. Ao titular com íons Ag^+ a solução que contém Cl^- e CrO_4^{2-} , irá primeiramente precipitar o AgCl (coloração branca) e somente depois precipita o cromato de prata (coloração vermelho tijolo) por ser mais solúvel. O aparecimento desta coloração indica o ponto final da titulação (equações 6 e 7).⁴⁶



Índice refrativo de uma solução

O índice refrativo é uma característica ótica de uma substância e do número de partículas dissolvidas em si e é definido como o rácio da velocidade da luz num espaço vazio, em relação à velocidade da luz na substância. Um dos resultados desta propriedade está representada na figura 9 - refração, onde a luz muda de direção quando viaja através de uma substância com índice refrativo diferente.

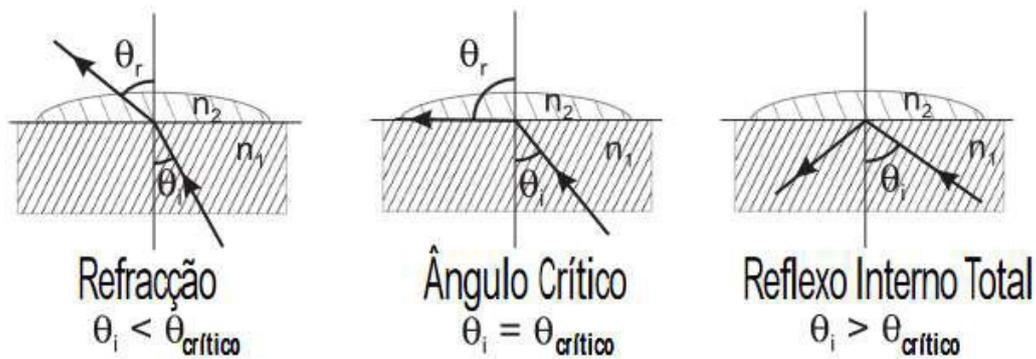


Figura 9 - Refracção da luz.⁴⁷

Quando a luz passa do material n_1 (índice refrativo do material com maior densidade) para o n_2 (índice refrativo do material com menor densidade), existe um ângulo crítico no qual um feixe de luz já não pode refratar, mas sim, é refletido na interface.⁴⁷

Na determinação do NaCl aquoso por meio do índice refrativo de uma solução, a luz LED passa através de um prisma em contacto com a amostra (figura 10). Um sensor de imagem determina o ângulo crítico, onde a luz já não é refratada através da amostra e os algoritmos especializados convertem o índice refrativo para concentração de NaCl.⁴⁷

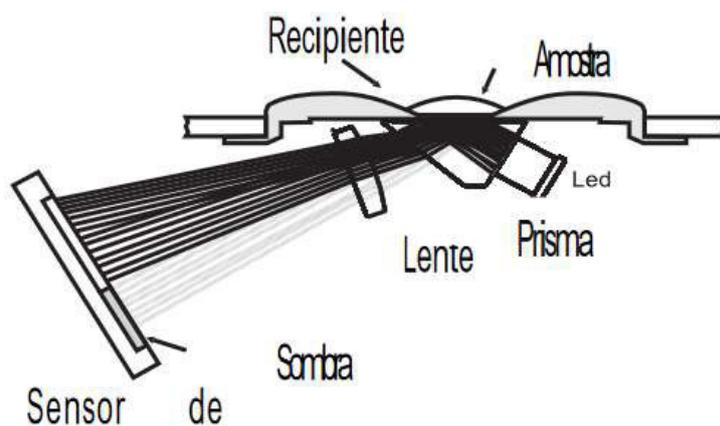


Figura 10 - Representação esquemática de um refratómetro utilizado para a determinação do teor de NaCl.⁴⁷

CAPÍTULO 2

Materiais e Métodos

Neste capítulo descrevem-se os procedimentos utilizados para a caracterização físico-química das salmouras do fiambre da Pá Extra, fiambre da perna extra A, fiambre da perna extra B e fiambre da perna, bem como os materiais e reagentes necessários para a sua análise.

2.1. Materiais, equipamentos e reagentes

Os testes efetuados recorreram à utilização de materiais de uso geral e volumétrico (tabela 5), equipamentos de medição (tabela 6). Foi utilizado cloreto de sódio anidro, com um grau de pureza de 99 %. O solvente utilizado neste trabalho foi, água destilada desmineralizada por processo de permuta iónica, e este solvente foi adquirido a um fornecedor externo, cuja marca é Prolar (condutividade < 5µS/CM).

Tabela 5 – Materiais utilizados e respetiva capacidade.

Material	Capacidade (mL)	Incerteza associada (mL)
Balão volumétrico	100	± 0,1
Pipeta de Pasteur	-	-
Gobelé	600	-
Espátula	-	-
Copo esterilizado	-	-

Tabela 6 - Equipamento de medição e respetivas características.

Equipamento	Marca e Modelo	Incerteza associada
Viscosímetro	BROKFIELD AMETEK DV-1	± 0,1 cP
Medidor de pH	HANNA®instruments HI99163	± 0,01 pH
Refratómetro	HANNA®instruments HI96821 e elétrodo FC 232D	± 0,1 g/100g
Balança analítica	KERN _{ADB}	± 0,0001g
Termómetro	HANNA®instruments Checktemp 4	± 0,1°C

2.2. Amostragem: recolha, caracterização e armazenamento das amostras

A recolha das amostras é uma etapa delicada e necessita de cuidados, pois pode condicionar os resultados analíticos e, mais tarde, a interpretação realizada sobre os mesmos. Deste modo, a amostragem é a etapa mais crítica de todo o processo analítico, devendo recorrer-se a um procedimento que não comprometa a exatidão da análise.

Para que o controlo de qualidade dos produtos finais seja bem-sucedido é importante desenvolver e adotar técnicas de amostragem adequadas, de modo a garantir que a amostra recolhida seja homogénea e representativa de todo o ambiente amostral. Uma amostra que não seja representativa ou, que seja contaminada durante ou após a sua recolha pode conduzir a desvios significativos no resultado final. Assim, para reduzir os desvios da etapa de amostragem é necessário recolher corretamente a amostra.⁴⁸

Foram selecionadas amostras de salmoura, de acordo com o fluxo produtivo, de diferentes fiambres para realizar os ensaios apresentados neste trabalho.

As amostras para análise foram recolhidas com o auxílio de um recipiente adequado para a recolha no exterior do depósito da preparação da salmoura e, no exterior da injetora, após injeção da salmoura na carne. Estas amostras foram recolhidas antes e após injeção da salmoura na matéria cárnica, respetivamente.

Em seguida, as amostras foram levadas para o laboratório onde foram armazenadas a temperaturas de refrigeração, identificadas e efetuados todos os ensaios pretendidos.

2.3. Procedimentos experimentais

Quando um método de ensaio é implementado no laboratório, este deverá ser descrito e caracterizado num documento o mais detalhado possível, de forma a garantir

a sua execução por qualquer pessoa com a capacidade adequada. A descrição e caracterização de um método de ensaio aplicado no laboratório deve seguir, sempre que possível, normas já existentes. A seguir são descritos os métodos de ensaio aplicados no laboratório para o controlo da qualidade interno das salmouras da Primor Charcutaria Prima.

2.3.1. Determinação da viscosidade

A viscosidade da salmoura foi determinada usando um viscosímetro rotacional que permite avaliar fluídos Newtonianos, os que não mudam em função da taxa de cisalhamento, tanto fluídos Não Newtonianos, os quais mudam a sua viscosidade em função da taxa de cisalhamento.

Os ensaios foram realizados com recurso ao viscosímetro de *Brookfield* (modelo DV-1), com um medidor para o controlo de temperatura incorporado. Na figura 11 é possível ver o equipamento e acessórios utilizados na realização dos ensaios.

Foi utilizada agulha 61, pois é o fuso mais indicado para realizar o ensaio nesta tipologia de salmouras.



Figura 11 - Equipamento utilizado na determinação da viscosidade.

Para a realização da medição da viscosidade, a amostra de salmoura é transferida para um gobelé até à sua capacidade máxima (600 mL), desaperda-se o orifício onde é colocada a agulha para a medição e submerge-se a mesma até à marca, a fim de se executar a correta medição da viscosidade.

Após esta etapa, são anotados os dados da viscosidade, do torque e da temperatura da amostra de um em um minuto, durante cinco minutos consecutivos. O procedimento anterior é repetido duas vezes, uma vez que para a caracterização de uma salmoura, são analisadas três tomas de amostras. Após a análise calcula-se a média dos parâmetros obtidos nas três medições.

2.3.2. Determinação de pH

A determinação do pH foi realizado com um medidor de pH/temperatura portátil de uma linha específica para a indústria de transformação de carne.⁴⁹ O pH é um parâmetro crítico medido neste tipo de indústrias, para assegurar a qualidade do produto. Na figura 12 está apresentado o equipamento utilizado no laboratório.

a) Procedimento de calibração

Para a calibração do eletrodo, com lâmina em aço inoxidável, são usadas três soluções tampão comerciais – pH 4,01, pH 7,01 e pH 10,01. As soluções tampão de pH 4,01 e pH 7,01 são utilizadas para ajuste na gama ácida e, as soluções tampão de pH 7,01 e pH 10,01 são utilizadas para ajuste na gama alcalina.

Antes de iniciar o processo de calibração, lava-se o eletrodo com água destilada e, em seguida escolhe-se a primeira solução tampão e espera-se até que o valor de pH estabilize e seja reconhecido e guardado automaticamente pelo equipamento. Em seguida, retira-se o eletrodo e lava-se novamente com água destilada e o processo é repetido com as restantes soluções tampão.

b) Procedimento de medição

Como as soluções aquosas de salmoura têm um pH compreendido entre 1 e 13, a medição é realizada diretamente sobre a amostra.

Antes da medição de pH, enxagua-se o eletrodo com água destilada ou água desionizada. Liga-se o equipamento e aguarda-se 10 segundos até que esteja apto para efetuar a medição. Em seguida, imerge-se o eletrodo na solução/produto que se pretende medir e espera-se que o medidor digital indique uma leitura estável, sendo o valor de pH apresentado, compensado automaticamente pela temperatura.

Após a medição, remove-se o eletrodo da solução/produto e lava-se muito bem com água destilada a fim de eliminar todos os resíduos presente à sua superfície.

Para garantir a fiabilidade dos resultados, repete-se o processo com mais duas medições e no final, o eletrodo de pH fica armazenado numa solução de armazenamento.

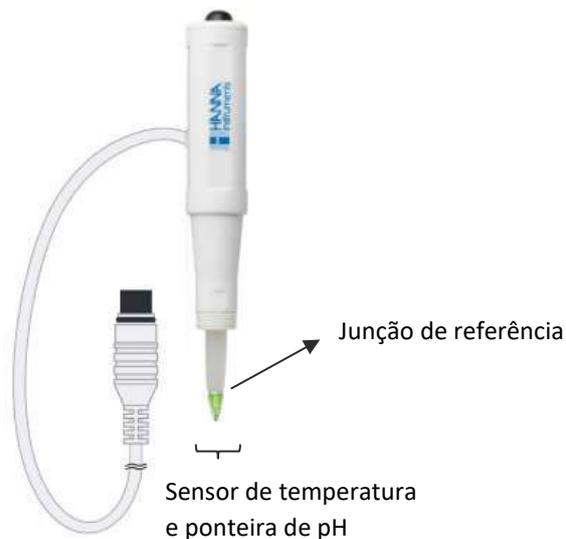


Figura 12 - Medidor de pH HI99163.

2.3.3. Determinação do teor de cloreto de sódio

A determinação do teor de cloreto de sódio é determinada utilizando um refratômetro portátil, o refratômetro digital HI 96821 que está representado na figura 13.



Figura 13 - Refratômetro digital HI 96821 para medições de NaCl.

a) Procedimento de calibração

A calibração deve ser executada diariamente, antes de serem realizadas medições.

Para proceder à calibração do refratômetro deve-se ligar o equipamento e aguardar até que apareça no mostrador um tracejado. Encher o recipiente de amostra com água destilada, com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, assegurando sempre que o prisma está completamente coberto. Seguidamente, pressionar a tecla “ZERO”, estando assim o equipamento calibrado.

Para realizar as medições, deve-se utilizar um tecido suave para absorver a água destilada (branco), tendo cuidado para não riscar a superfície do prisma.

b) Procedimento de medição

A medição é realizada diretamente nas amostras aquosas de salmoura.

Após a calibração, com a ajuda de uma pipeta de Pasteur, deitar duas gotas de amostra sobre a superfície do prisma até o recipiente estar completamente cheio. Depois, pressionar a tecla “READ” e a medição é expressa em unidades de g/100 g.

Para terminar, é necessário remover a amostra do recipiente (com tecido macio) e enxaguar o mesmo com água destilada. O instrumento está pronto para a próxima medição.

c) Preparação de soluções padrão para avaliação do desempenho do método

Foram preparadas oito soluções padrão de NaCl de concentrações distintas, em balões volumétricos de $100,0 \pm 0,1$ mL. Estas soluções foram preparadas para a avaliação de parâmetros de desempenho do refratômetro digital para a determinação do teor de NaCl das salmouras (Fiambre da Pá, Fiambre da Perna e Fiambres da Perna Extra).

O NaCl foi pesado numa balança analítica e as soluções preparadas em balões volumétricos usando água destilada. As massas de NaCl pesadas e os correspondentes valores de concentração em mol/L e em g/100 g são apresentados na tabela 7.

Nesta fase, foi medida a temperatura da água destilada uma vez que a sua densidade varia com a temperatura. A concentração de NaCl em g/100 g foi determinada a partir da concentração em mol/L e da densidade de cada solução de NaCl.

Tabela 7 - Massa de NaCl a utilizar para preparação das soluções padrão, em balões volumétricos de 100 mL e respectiva concentração em mol/L e g/100 g.

Padrão	Temperatura água destilada (°C)	Massa NaCl (g)	[NaCl] (mol/L)	[NaCl]* (g/100 g)
1	22,0	3,4923	0,5976	3,390
2	22,0	6,9846	1,195	6,636
3	21,0	10,4790	1,793	9,749
4	21,0	13,9733	2,391	12,74
5	21,0	17,5015	2,995	15,63
6	21,0	20,9588	3,586	18,36
7	21,0	24,4595	4,185	21,01
8	21,0	27,9607	4,784	23,57

*valor calculado considerando a densidade de cada solução de NaCl.

CAPÍTULO 3

Resultados e discussão

O trabalho que se desenvolve num laboratório de controlo de qualidade é fundamental para garantir a qualidade do produto final, desempenhando a salmoura um papel essencial nas características do produto acabado. Para garantir essa qualidade é necessário avaliar e definir limites para que, ao longo de todo o processo produtivo sejam averiguados se os resultados obtidos estão dentro dos limites que se especificou.

Ao longo deste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para as análises quantitativas de três parâmetros essenciais (viscosidade, pH e teor de cloreto de sódio) para a qualidade dos produtos produzidos na Primor que foram utilizados para especificar os limites de controlo em quatro salmouras de fiambres diferentes – Fiambre da Pá Extra, Fiambre da Perna Extra A, Fiambre da Perna Extra B e Fiambre da Perna.

Serão também apresentados os resultados da avaliação de alguns parâmetros de desempenho do método utilizado para a medição do teor de cloreto de sódio das salmouras, tais como a avaliação da justeza do método, a gama de trabalho, a precisão em condições de repetibilidade e da precisão intermédia.

3.1. Análises de controlo da qualidade

Pretende-se definir controlos diários à viscosidade, pH e teor de cloreto de sódio para a avaliação da qualidade das salmouras. Para isso foram realizados um conjunto de ensaios para definir a especificação dos limites de controlo das salmouras.

3.1.1. Viscosidade

A determinação da viscosidade foi realizada com um viscosímetro rotativo e todos os resultados são expressos em centipoise (cP).

Nas tabelas 8 a 11 são apresentados os valores médios obtidos para a viscosidade das salmouras utilizadas nos quatro fiambres (Fiambre da Pá Extra, Fiambre da Perna Extra A, Fiambre da Perna Extra B e Fiambre da Perna). Estas foram analisadas diariamente antes e após a injeção na matéria-prima carnea. Estes resultados são

apresentados na forma de intervalo de confiança, para uma probabilidade de 95 % considerando o parâmetro t de *student* e o número de ensaios realizados.

Para cada lote de salmoura foram realizados cinco ensaios, sendo feitas três réplicas de cada ensaio.

Sendo que se denomina por ensaio, uma operação a fim de determinar uma ou mais características de um produto, serviço ou processo, segundo um modo operativo especificado (NP EN 45001) e, entende-se por réplica, porções de um material que possuem o mesmo tamanho e que são tratadas por um procedimento analítico da mesma forma e ao mesmo tempo.⁵⁰

Tabela 8 - Valores de viscosidade obtidos para a salmoura do Fiambre da Pá Extra, antes e após injeção, apresentados na forma de intervalo de confiança, para uma probabilidade de 95 %.

Lote Produto	Viscosidade “antes injeção” (cP)	Viscosidade “após injeção” (cP)
7087153	46,4 ± 3,9	34,0 ± 3,6
7087177	51,1 ± 2,5	36,8 ± 1,6
7087178	49,0 ± 1,8	32,4 ± 7,3
7087152	51,1 ± 2,5	36,8 ± 1,6
7087179	61,8 ± 5,0	34,8 ± 5,1
7087259	44,00 ± 0,80	22,8 ± 1,7
7087870	51,07 ± 0,04	37,00 ± 0,80
7092604	69,1 ± 2,6	27,2 ± 3,0
7092622	41,6 ± 3,3	35,0 ± 3,2
7112932	45 ± 13	27,190 ± 0,050

Para o Fiambre da Pá Extra (tabela 8), os valores obtidos para a viscosidade da salmoura não variam muito entre lotes. Em todos os lotes verificou-se uma diminuição da viscosidade após injeção, relativamente ao valor antes da injeção e, em concordância com a viscosidade obtida antes da injeção.

A viscosidade da salmoura do lote 7112392 apresentou um desvio padrão, antes da injeção, mais elevado, que pode ser explicado pelo facto de algum ingrediente/aditivo adicionado à salmoura não estar bem dissolvido. No entanto este lote é o que apresenta o menor desvio padrão de viscosidade após injeção.

Tabela 9 - Valores de viscosidade obtidos para a salmoura do Fiambre da Perna Extra A, antes e após injeção, apresentados na forma de intervalo de confiança, para uma probabilidade de 95 %.

Lote Produto	Viscosidade “antes injeção” (cP)	Viscosidade “após injeção” (cP)
7087153	46,4 ± 3,9	34,0 ± 3,6
7087149	46,0 ± 2,0	19,9 ± 3,3
7087201	23,7 ± 1,6	10,41 ± 0,70
7087175	20,1 ± 3,7	20,5 ± 3,3
7087255	29,9 ± 1,2	15,3 ± 1,0
7087431	23,2 ± 2,5	15,40 ± 0,30
7089160	29,70 ± 0,40	21,4 ± 3,6

Em relação à viscosidade da salmoura do Fiambre da Perna Extra A (tabela 9), os resultados antes da injeção são muito semelhantes para os diferentes lotes, com a exceção dos lotes 7087153 e 7087149. Após a injeção, os valores de viscosidade diminuíram apresentando uma viscosidade de cerca de 20 cP em média.

Tabela 10 - Valores de viscosidade obtidos para a salmoura do Fiambre da Perna Extra B, antes e após injeção, apresentados na forma de intervalo de confiança, para uma probabilidade de 95 %.

Lote Produto	Viscosidade “antes injeção” (cP)	Viscosidade “após injeção” (cP)
7087150	44,8 ± 2,6	38,6 ± 4,4
7087562	88,0 ± 2,5	70 ± 46
7087505	91,5 ± 3,7	65 ± 64
7087887	117,6 ± 3,4	64,4 ± 6,2
7087908	131 ± 10	82,6 ± 7,3
7087947	142,2 ± 5,9	103 ± 29
7089016	122 ± 22	61 ± 49

A salmoura do Fiambre da Perna Extra B, foi a que apresentou uma maior variação da viscosidade, tanto antes como após injeção da salmoura na matéria-prima carne (tabela 10). Para três lotes de salmoura (lotes 7087562, 7087505 e 7089016), foram detetadas grandes variações durante a medição da viscosidade após a injeção, traduzidas pelos elevados valores das incertezas associadas. Isto deve-se ao facto de ser uma salmoura mais viscosa, sendo por vezes difícil de penetrar na carne.

Tabela 11 - Valores de viscosidade obtidos para a salmoura do Fiambre da Perna, antes e após injeção, apresentados na forma de intervalo de confiança, para uma probabilidade de 95 %.

Lote Produto	Viscosidade “antes injeção” (cP)	Viscosidade “após injeção” (cP)
7087176	28,7 ± 2,6	23,90 ± 0,80
7087231	29 ± 23	21,2 ± 8,3
7087437	34,20 ± 0,50	24,4 ± 1,4
7087465	26,7 ± 3,8	15,5 ± 1,4
7087888	24,2 ± 6,0	26,2 ± 3,6
7087982	15,90 ± 0,80	19,3 ± 4,8
7088122	18,10 ± 0,40	24,5 ± 5,3

Por fim, a salmoura do Fiambre da Perna apresentou uma viscosidade bastante semelhante antes e após injeção, não se detetando diferenças significativas nos valores obtidos (tabela 11). No caso dos lotes 7087888, 7087982 e 7088122 foi detetado um aumento de viscosidade média após injeção, que não seria expectável. No entanto se considerarmos a incerteza associada aos dois valores, podemos concluir que as viscosidades são equivalentes. A salmoura do lote 7087231 apresentou uma viscosidade com um desvio padrão muito elevado, o que pode estar relacionado com uma má dissolução dos ingredientes/aditivos durante a preparação da salmoura.

Comparando os valores de viscosidade obtidos para as diferentes salmouras (tabelas 8 a 11), de uma forma geral, verifica-se que a salmoura do Fiambre da Perna apresenta uma viscosidade mais baixa que as restantes salmouras. A salmoura do Fiambre da Perna Extra A e a salmoura do Fiambre da Perna Extra B apresentam viscosidade no mesmo intervalo de valores, resultado expectável pelo facto das formulações serem muito semelhantes.

Como a viscosidade da salmoura depende dos ingredientes/aditivos adicionados, podemos analisar também os resultados obtidos considerando a formulação das diferentes salmouras. No caso das salmouras estudadas, podemos agrupá-las em dois grupos – salmouras dos Fiambres da Perna e da Pá e salmouras dos Fiambres da Perna Extra. Em relação à constituição a nível de formulação das salmouras, as diferenças observadas podem estar relacionadas com a utilização de proteína vegetal em detrimento de outras proteínas, dependendo do tipo de produto.

Como as salmouras dos Fiambres da Perna e da Pá apresentam uma viscosidade mais reduzida indicando que, a proteína vegetal não incrementa a viscosidade da salmoura de forma significativa.

Para as diferentes salmouras, constatou-se que a viscosidade da salmoura após injeção é de um modo geral mais reduzida que a viscosidade antes da injeção. Isto deve-se ao facto da salmoura ao ser injetada na carne, provocar a libertação de fluídos da carne (água + proteína) que diluem a salmoura e diminuem a sua viscosidade. Esta diminuição está também relacionada com o facto do sistema de lavagem do filtro, que incorpora uma pequena percentagem de água no sistema.

3.1.2. pH

Nas tabelas 12 a 15 são apresentados os valores de pH obtidos para as salmouras do Fiambre da Pá Extra, Fiambre da Perna Extra A, Fiambre da Perna Extra B e Fiambre da Perna e o respetivo intervalo de confiança. Para todas as salmouras foram realizadas três ensaios e três réplicas de cada ensaio.

Tabela 12 - Valores de pH obtidos para da salmoura do Fiambre da Pá Extra, antes e após injeção, apresentados na forma de intervalo de confiança, para uma probabilidade de 95 %.

Lote Produto	pH “antes injeção”	pH “após injeção”
7087153	6,5 *	6,5 *
7087177	6,50 ± 0,05	6,6 *
7087178	6,60 ± 0,02	6,5 *
7087152	6,54± 0,05	6,6 *
7087179	6,5 *	6,6 *
7087259	6,6 *	6,80 ± 0,07
7087870	6,5 *	6,6 *
7092604	6,20 ± 0,01	6,2 *
7092622	6,60 ± 0,02	6,60 ± 0,01
7112932	6,6 *	6,60 ± 0,01

*os valores de pH obtidos foram iguais.

Tabela 13 - Valores de pH obtidos para a salmoura do Fiambre da Perna Extra A, antes e após injeção, apresentados na forma de intervalo de confiança, para uma probabilidade de 95 %.

Lote Produto	pH “antes injeção”	pH “após injeção”
7087153	6,5 *	6,5 *
7087149	6,3 ± 0,1	6,40 ± 0,05
7087201	6,40 ± 0,04	6,5 *
7087175	6,3 *	6,40 ± 0,07
7087255	6,30 ± 0,02	6,5 *
7087431	6,30 ± 0,09	6,4 *
7089160	6,2 ± 0,3	6,5 ± 0,3

*os valores de pH obtidos foram iguais.

Tabela 14 - Valores de pH obtidos para a salmoura do Fiambre da Perna Extra B, antes e após injeção, apresentados na forma de intervalo de confiança, para uma probabilidade de 95 %.

Lote Produto	pH “antes injeção”	pH “após injeção”
7087150	8,0 *	7,6 *
7087562	7,8 *	7,5 *
7087505	7,9 ± 0,2	7,4 *
7087887	6,8 *	6,7 *
7087431	6,4 *	6,4 *
7087947	6,5 *	6,60 ± 0,09
7089016	7,40 ± 0,05	7,4 *

*os valores de pH obtidos foram iguais.

Tabela 15 - Valores de pH obtidos para a salmoura do Fiambre da Perna, antes e após injeção, apresentados na forma de intervalo de confiança, para uma probabilidade de 95 %.

Lote Produto	pH “antes injeção”	pH “após injeção”
7087176	6,90 ± 0,04	6,20 ± 0,04
7087231	6,20 ± 0,02	6,20 ± 0,04
7087437	6,2 *	6,2 *
7087465	6,2 *	6,2 *
7087888	6,8 *	6,8 *
7087982	6,5 *	6,5 *
7088122	6,6 *	6,6 *

*os valores de pH obtidos foram iguais.

Verifica-se que os resultados obtidos para os valores de pH das diferentes salmouras antes e após injeção são muito semelhantes, não se observando uma tendência nos resultados, como foi o caso do estudo do parâmetro viscosidade. Com isto, conclui-se que não se verificam diferenças consideráveis de pH entre o antes e o após injeção da salmoura, o que é expectável. Para a maioria das determinações de pH os valores obtidos para as várias réplicas foram iguais.

Analisando os resultados obtidos para as salmouras dos diferentes tipos de fiambre verifica-se que a salmoura do Fiambre da Perna Extra B (tabela 14) apresenta valores de pH ligeiramente superiores relativamente às restantes salmouras, tanto antes como após injeção. Os valores médios de pH dos diferentes lotes desta salmoura variam entre 6,4 e 8, apresentando alguns dos lotes pH alcalino.

O pH das salmouras deve ser próximo de 7, de modo que a reação (consumo) de nitrito não inicie, evitando assim a produção de óxido de nitrogénio, que consequentemente leva ao consumo de nitrito antes de entrar na carne. A retenção da água é também promovida nestes valores de pH e, consequentemente a redução das perdas durante a cozedura.²³

Como o pH é um parâmetro fulcral no processo tecnológico do fiambre, é possível balancear o pH da salmoura com o pH da carne, através da combinação dos vários aditivos na salmoura.

3.1.3. Teor de Cloreto de Sódio

A determinação do teor de cloreto de sódio das salmouras foi realizada com um refratômetro e todos os resultados são expressos em g NaCl/100 g de solução. Nas tabelas 16 a 19 estão apresentados os valores da concentração de cloreto de sódio obtidos para as diferentes salmouras e respetivo intervalo de confiança.

Para a salmoura do Fiambre da Perna Extra A, como a concentração de NaCl era muito elevada e excedia a gama de trabalho do refratômetro, procedeu-se a uma diluição de 1:2. Para todas as salmouras foram realizadas três ensaios e três réplicas para cada ensaio.

Tabela 16 - Concentração de NaCl (g/100 g) obtida para a salmoura do Fiambre da Pá Extra, antes e após injeção, apresentados na forma de intervalo de confiança, para uma probabilidade de 95 %.

Lote Produto	[NaCl] “antes injeção” (g/100g)	[NaCl] “após injeção” (g/100g)
7087153	20,30 *	20,60 *
7087177	20,60 ± 0,50	18,90 *
7087178	21,40 *	20,10 ± 0,40
7087152	20,60 ± 0,50	18,90 *
7087179	21,50 *	19,00 *
7087259	20,30 ± 0,60	15,80 *
7087870	20,30 ± 0,30	18,30 ± 0,30
7092604	20,60 ± 0,20	17,40 ± 0,10
7092622	20,60 *	18,90 *
7112932	20,70 ± 0,20	19,00 *

*os valores de [NaCl] obtidos foram iguais.

Tabela 17 - Concentração de NaCl (g/100 g) obtida para a salmoura do Fiambre da Perna Extra A, antes e após injeção, apresentados na forma de intervalo de confiança, para uma probabilidade de 95 %.

Lote Produto	[NaCl] “antes injeção” (g/100g)	[NaCl] “após injeção” (g/100g)
7087153	20,30 *	20,60 *
7087149	19,80 *	23,90 *
7087201	25,20 ± 0,90	23,0 ± 1,5
7087175	28,00 *	26,00 *
7087255	30,00 ± 0,70	21,30 ± 0,20
7087431	30,30 *	25,40 *
7089160	27,30 *	23,80 ± 0,10

*os valores de [NaCl] obtidos foram iguais.

Tabela 18 - Valores de NaCl obtidos para a salmoura do Fiambre da Perna Extra B, antes e após injeção, apresentados na forma de intervalo de confiança, para uma probabilidade de 95 %.

Lote Produto	[NaCl] “antes injeção” (g/100g)	[NaCl] “após injeção” (g/100g)
7087150	21,20 *	18,50 *
7087562	21,70 *	20,20 *
7087505	20,80 *	19,30 ± 0,20
7087887	21,10 ± 0,30	19,10 *
7087431	20,60 *	19,20 *
7087947	21,20 *	19,50 *
7089016	21,80 *	18,90 ± 0,50

*os valores de [NaCl] obtidos foram iguais.

Tabela 19 - Valores de NaCl obtidos para a salmoura do Fiambre da Perna, antes e após injeção, apresentados na forma de intervalo de confiança, para uma probabilidade de 95 %.

Lote Produto	[NaCl] “antes injeção” (g/100g)	[NaCl] “após injeção” (g/100g)
7087176	27,90 *	25,70 *
7087231	27,20 *	24,70 ± 0,50
7087437	26,2 *	23,4 ± 2,2
7087465	25,40 *	26,70 ± 0,30
7087888	25,90 ± 0,30	24,10 *
7087982	25,50 *	24,20 *
7088122	27,5 ± 2,7	23,90 *

*os valores de [NaCl] obtidos foram iguais.

Os resultados obtidos mostram que após injeção, em geral todas as salmouras apresentam uma concentração menor de NaCl que antes injeção. Esta diminuição é esperada uma vez que o cloreto de sódio cumpre a sua função de ingrediente essencial adicionado às salmouras. Isto é, durante o processo de injeção, há interação dos íons cloreto com as proteínas da carne e, os íons sódio penetram na matéria-prima para intensificar o sabor e aumentar o tempo de vida útil do produto. Quando após injeção, a concentração de NaCl aumenta comparativamente à concentração de NaCl antes injeção, como é o caso da salmoura do Fiambre da Perna Extra A - lote 7087149, conclui-se que o ingrediente adicionado à salmoura não cumpriu com a sua função durante o processo de injeção.

Através dos resultados obtidos nos diferentes tipo de salmoura, verifica-se que a salmoura da Perna Extra A é a que apresenta uma maior concentração de NaCl e a salmoura do Fiambre da Perna Extra B é a que apresenta a menor concentração NaCl, antes injeção.

Este ingrediente é adicionado aos fiambres, sendo considerado como essencial na sua constituição quer ao nível tecnológico (impacto direto na retenção da água) quer ao nível da conservação.

3.2. Elaboração de Cartas de Controle

As cartas de controle (CC) são uma das ferramentas estatísticas mais usuais e efetivas para a monitorização de um processo produtivo, como controle da qualidade interno através da representação gráfica de uma determinada característica da qualidade, ao longo do tempo.⁵¹

Esta ferramenta no controle e melhoria do processo mostra a evolução ao longo do tempo de uma determinada característica da qualidade, permitindo assim identificar a presença de causas de variação e, melhoria contínua da capacidade de produzir de acordo com as especificações desse processo de fim de o manter controle estatístico.⁵²

Um processo está sob controle quando só existem causas aleatórias de variação e está fora de controle quando se verifica a presença de causas assinaláveis. As causas para o descontrolo do processo são identificadas e são tomadas ações corretivas de forma a tornar o processo estável e melhorar a sua qualidade.⁵²

O tipo de CC mais utilizada é a de indivíduos ou médias, sendo que neste trabalho vão ser traçadas CC de médias. Ao ser utilizada uma CC de médias, parte-se do princípio que a ocorrência de erros é aleatória e que a distribuição dos pontos segue uma distribuição normal.⁵³

Nesta tipologia de CC dos parâmetros em estudo existem cinco linhas de apoio: a linha central (\bar{x}_m) que corresponde ao valor médio do parâmetro, os limites superior (LSA) e inferior de aviso (LIA) e os limites superior (LSC) e inferior de controle (LIC) que são calculados utilizando as equações 8 e 9, respetivamente:⁵⁴

- Limite superior e inferior de aviso (LSA e LIA)

$$\bar{x}_{m\pm} \pm \frac{2s}{\sqrt{n}} \quad (8)$$

- Limite superior e inferior de controle (LSC e LIC)

$$\bar{x}_{m\pm} \pm \frac{3s}{\sqrt{n}} \quad (9)$$

Em que,

s: desvio padrão dos valores utilizados para determinar x_m

n: número de ensaios utilizados para determinar x_m

Existe 5 % de probabilidade de um método estar sob controlo e sair fora dos limites de aviso e existe 0,3 % de probabilidade de um método estar sob controlo e um ponto sair fora dos limites de ação.⁵⁵

Foram elaboradas cartas de controlo da viscosidade, do pH e do teor de NaCl a fim de especificar os limites mínimos e máximos para estes parâmetros, definindo um intervalo de aceitação para cada salmoura, antes e após a injeção.

3.2.1. Viscosidade

Para a elaboração das CC de médias da viscosidade das diferentes salmouras, foram realizadas dez análises para a salmoura do Fiambre da Pá Extra e sete análises para as dos Fiambres da Perna Extra A, Perna Extra B e Perna, antes da injeção e após a injeção. As recolhas e análises das salmouras apresentadas, foram efetuadas durante o processo produtivo ao longo de um período de tempo tendo sido necessário realizar ajustes posteriormente. Os valores de viscosidade obtidos estão apresentados na tabela 20.

Com estes resultados foram calculados os valores da linha central (valor médio) e os limites de aviso e de controlo para as quatro salmouras (tabela 20). Para o cálculo dos limites de controlo, foram utilizadas as equações 8 e 9. Foram então traçadas as CC correspondentes que estão representadas nas figuras 14 a 17.

Tabela 20 – Definição da linha central e limites de aviso e controlo para as CC da viscosidade das salmouras.

		Viscosidade (cP)	Viscosidade Média (cP)	LIA (cP)	LSA (cP)	LIC (cP)	LSC (cP)
Pá Extra	Antes Injeção	46,35	51	36	66	41	61
		51,11					
		48,99					
		51,11					
		61,84					
		43,99					
		51,07					
		69,09					
	Após Injeção	41,57	32	24	41	27	38
		45,13					
		33,96					
		36,82					
		32,40					
		36,82					
		34,80					
		22,76					
Perna Extra A	Antes Injeção	37,00	31	13	50	19	44
		27,19					
		34,99					
		27,19					
		46,35					
	Após Injeção	45,95	18	13	23	14	21
		23,69					
		20,09					
		29,58					
		23,19					
29,65							
33,96*							
19,91							
10,40							
20,47							
15,28							
15,40							
21,38							

Perna Extra B		44,83					
		87,99					
	Antes Injeção	91,49					
		117,63	105	48	162	67	143
		130,63					
		142,15					
		121,80					
		38,60					
		69,69					
	Após Injeção	64,59					
64,44		69	35	103	46	92	
82,59							
102,87							
		61,39					
Perna		28,71					
		29,01					
	Antes Injeção	34,20					
		26,68	25	14	36	18	33
		24,16					
		15,92					
		18,11					
		23,93					
		21,23					
	Após Injeção	24,42					
		15,53	22	16	28	18	26
		26,19					
		19,34					
			24,46				

*valores rejeitados pelo teste de Grubbs.

Para o cálculo do valor médio do parâmetro e das linhas de referência apresentados na tabela 20, foram realizados testes de Grubbs para detetar valores discrepantes (*outliers*), os quais são rejeitados caso o valor calculado seja superior ao valor crítico tabelado.⁵⁵

Na viscosidade da salmoura do Fiambre da Pá Extra e da salmoura do Fiambre da Perna Extra A, foram rejeitados um valor após injeção, para cada uma das salmouras.

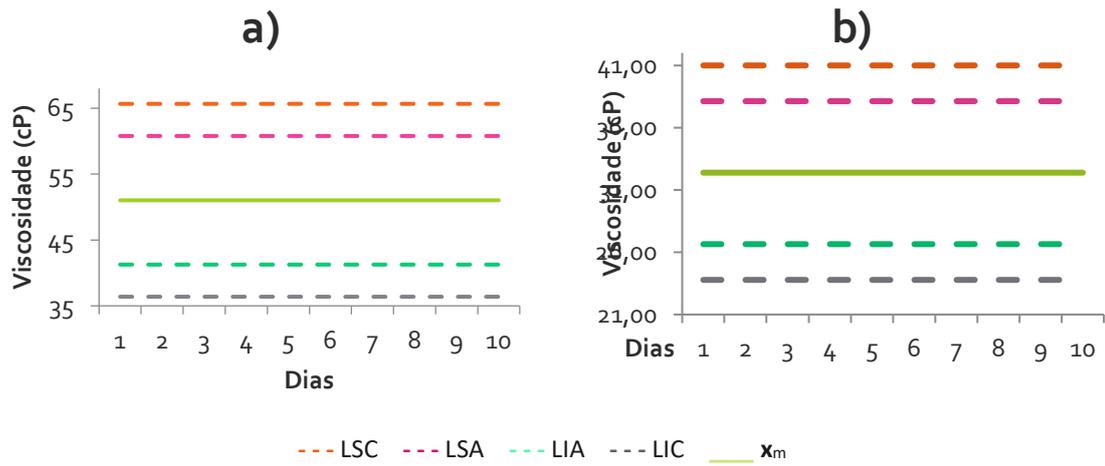


Figura 14 - Cartas de controlo da viscosidade da Salmoura do Fiambre da Pá Extra. a) Antes injeção; b) Após injeção.

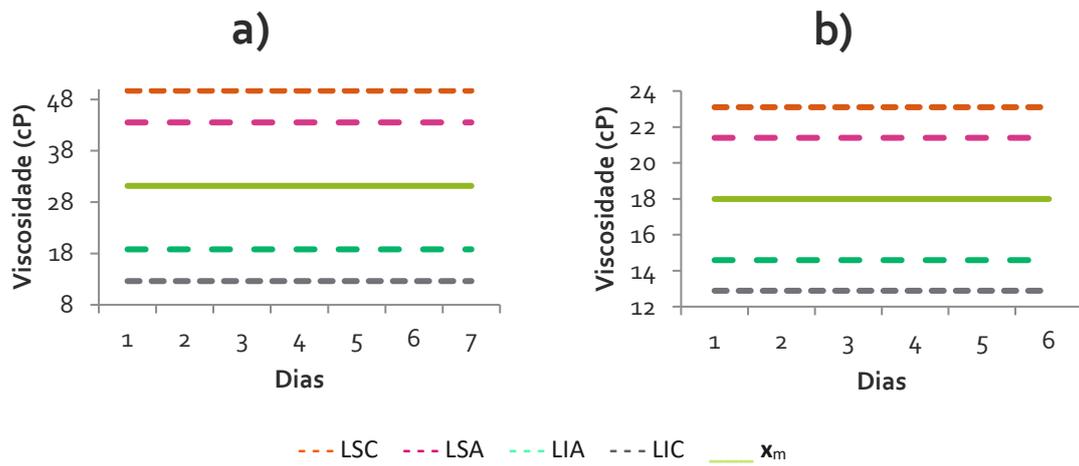


Figura 15 - Cartas de controlo da viscosidade para a Salmoura do Fiambre da Perna Extra A. a) Antes injeção; b) Após injeção.

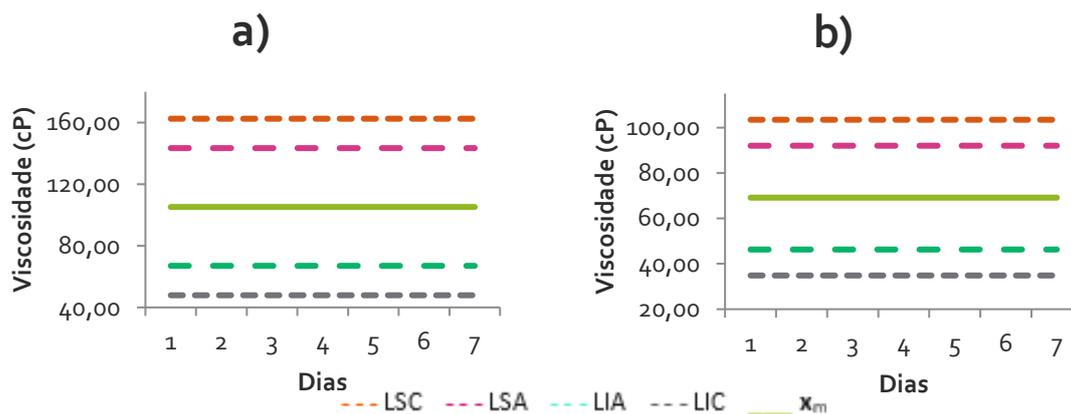


Figura 16 - Cartas de controlo da viscosidade da Salmoura do Fiambre da Perna Extra B. a) Antes injeção; b) Após injeção.

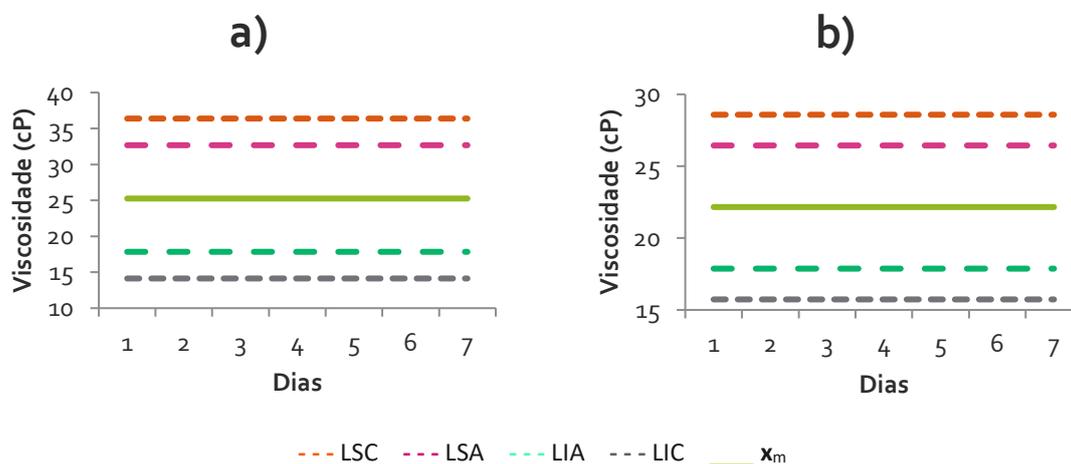


Figura 17 - Cartas de controlo da viscosidade da Salmoura do Fiambre da Perna. a) Antes injeção; b) Após injeção.

3.2.2. pH

Para a elaboração das CC de médias do pH das quatro salmouras, procedeu-se do mesmo modo que as CC relativas à viscosidade. Na tabela 21 estão representados os valores de pH medidos para as salmouras, o valor médio e os limites de controlo e aviso (equações 8 e 9) utilizados para a elaboração das CC para os valores de pH das diferentes salmouras. As cartas de controlo traçadas estão apresentadas nas figuras 18 a 21).

Tabela 21 – Definição da linha central e limites de aviso e controlo para as CC do pH das salmouras.

	pH	pH Médio	LIA	LSA	LIC	LSC	
Pá Extra	6,50						
	6,54						
	6,55						
	6,54						
	Antes Injeção	6,49	6,54	6,48	6,59	6,50	6,58
		6,59					
		6,51					
		6,22*					
		6,55					
		6,57					
		6,49					
		6,57					
		6,51					
		6,57					
	Após Injeção	6,57	6,55	6,40	6,70	6,45	6,65
	6,76*						
	6,55						
	6,20*						
	6,57						
	6,55						
Perna Extra A	6,50						
	6,38						
	6,34						
	Antes Injeção	6,34	6,34	6,18	6,49	6,23	6,44
		6,28					
		6,32					
		6,19					
		6,49					
		6,41					
		6,49					
	Após Injeção	6,42	6,47	6,39	6,54	6,42	6,51
		6,53					
		6,45					
		6,48					

Perna Extra B		7,97					
		7,80					
	Antes Injeção	7,93					
		6,78	7,26	6,09	8,44	6,48	8,05
		6,43					
		6,51					
		7,43					
	Perna		7,62				
		7,49					
Após Injeção		7,42					
		6,72	7,09	6,22	7,97	6,51	7,68
		6,43					
		6,55					
		7,43					
Perna			6,91				
		6,17					
	Antes Injeção	6,18					
		6,20	6,38	5,94	6,83	6,09	6,68
		6,80					
		6,53					
		6,60					
	Perna		6,24				
		6,20					
Após Injeção		6,22					
		6,17	6,38	5,98	6,79	6,11	6,65
		6,77					
		6,50					
		6,58					

À semelhança dos cálculos efetuados para estabelecer as linhas de referência apresentados para a viscosidade das salmouras, foram realizados testes de Grubbs para detetar valores discrepantes de pH. Foram rejeitados dois valores de pH obtidos para a Salmoura da Pá Extra antes da injeção.

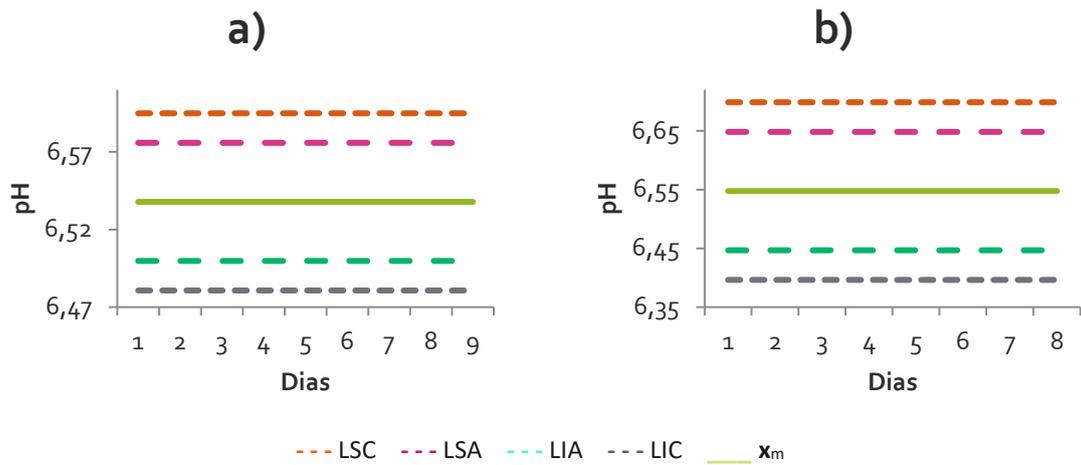


Figura 18 - Cartas de controlo do pH da Salmoura do Fiambre da Pá Extra. a) Antes injeção; b) Após injeção.

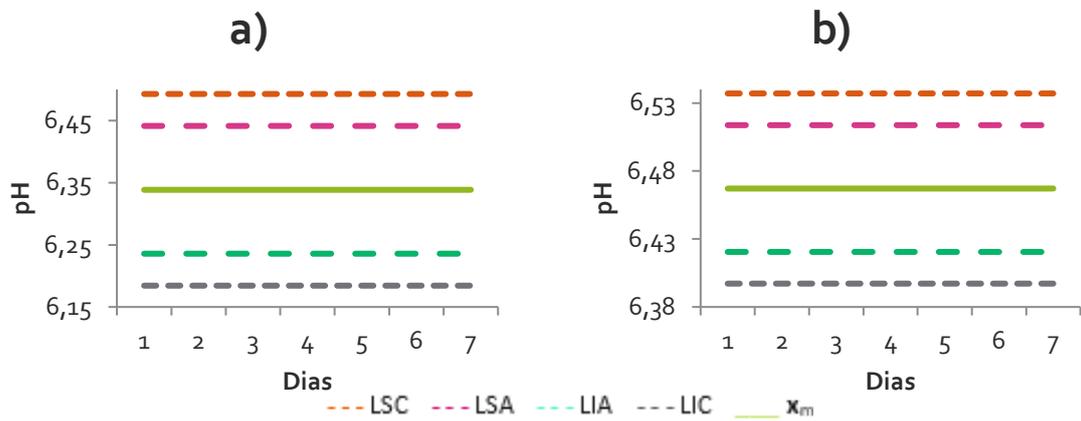


Figura 19 - Cartas de controlo do pH da Salmoura do Fiambre da Perna Extra A. a) Antes injeção; b) Após injeção.

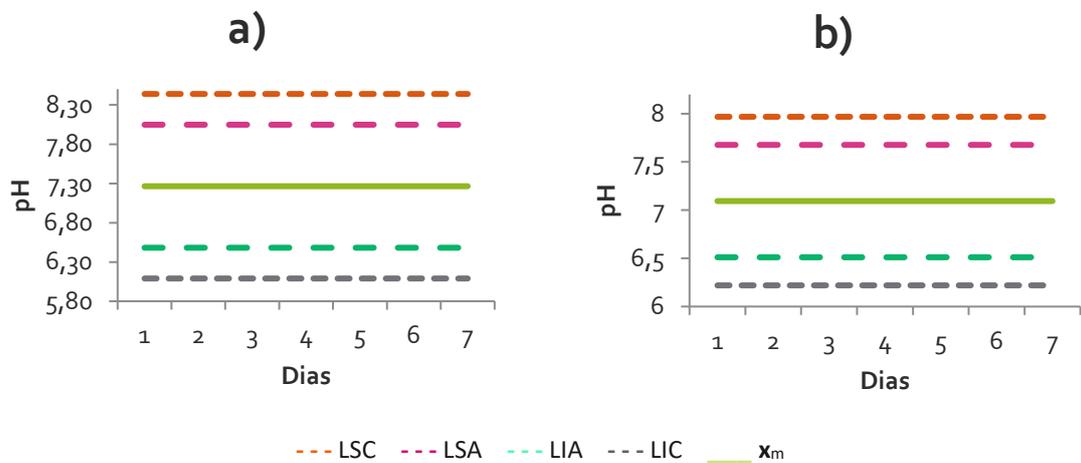


Figura 20 - Cartas de controlo do pH da Salmoura do Fiambre da Perna Extra B. a) Antes injeção; b) Após injeção.

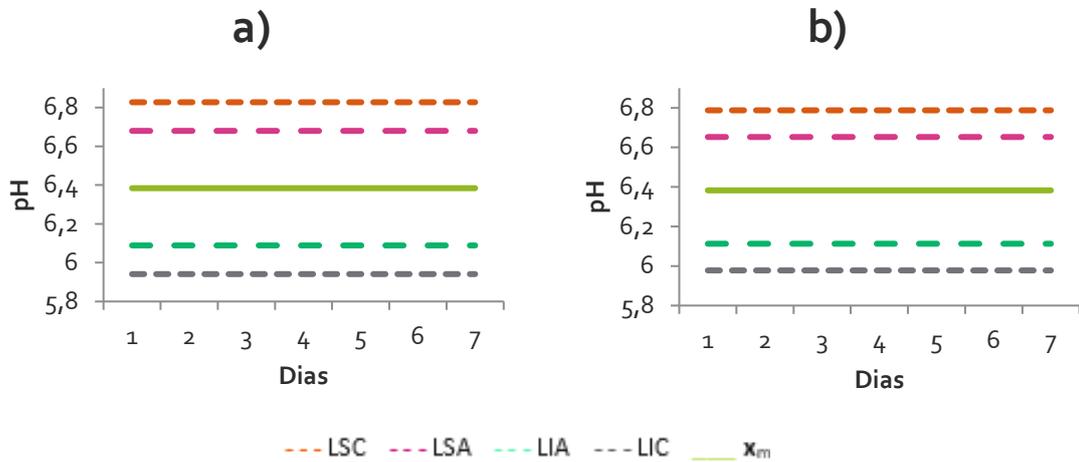


Figura 21 - Cartas de controlo do pH da Salmoura do Fiambre da Perna. a) Antes injeção; b) Após injeção.

3.2.3. Teor de Cloreto de Sódio

Foram também elaboradas CC de médias do teor de NaCl para as quatro salmouras. Tal como para as CC da viscosidade e do pH, foi determinado o teor de NaCl das salmouras e foram calculadas as linhas de referência (tabela 22). Foram também efetuados testes de Grubbs para eliminar valores discrepantes. As representações gráficas das cartas de controlo para especificar os limites internos do teor de NaCl das salmouras estão apresentadas nas figuras 22 a 25.

Tabela 22 – Definição da linha central e limites de aviso e controlo para as CC do teor de cloreto de sódio das salmouras.

	[NaCl] (g/100g)	[NaCl] Médio (g/100g)	LIA (g/100g)	LSA (g/100g)	LIC (g/100g)	LSC (g/100g)
Pá Extra	20,30					
	20,60					
	21,40					
	20,60					
	21,50	20,69	19,83	21,54	20,11	21,26
	20,26					
	20,30					
	20,60					
	20,60					
	20,70					
	20,60					
	18,90					
	20,10					
	18,90					
19,40	18,73	16,06	21,39	16,95	20,50	
15,80						
18,25						
17,40						
18,90						
19,00						
Perna Extra A	20,30					
	25,20					
	28,00					
	29,99	25,84	18,50	33,19	20,94	30,74
	29,90					
	30,30					
	27,30					
	20,60					
	22,98					
	26,00					
	21,28	23,43	19,98	26,87	21,13	25,72
	21,63					
	25,40					
	23,82					

Perna Extra B		21,20					
		21,70					
	Antes Injeção	20,80					
		21,10	21,20	20,44	21,96	20,70	21,70
		20,60					
		21,20					
		21,80					
	Após Injeção	18,5					
		20,20					
		19,28					
19,10		19,24	18,32	20,16	18,62	19,85	
19,20							
19,50							
18,87							
Perna		27,90					
		27,20					
	Antes Injeção	26,20					
		25,40	26,52	24,76	29,16	25,35	27,69
		25,90					
		25,50					
		27,53					
	Após Injeção	25,70					
		24,72					
		23,40					
26,71		24,68	22,68	26,67	23,34	26,01	
24,10							
24,20							
23,90							

Para os cálculos dos limites de aviso e controlo das CC para o teor de cloreto de sódio, foi rejeitado um único valor de uma salmoura – salmoura do Fiambre da Perna Extra B.

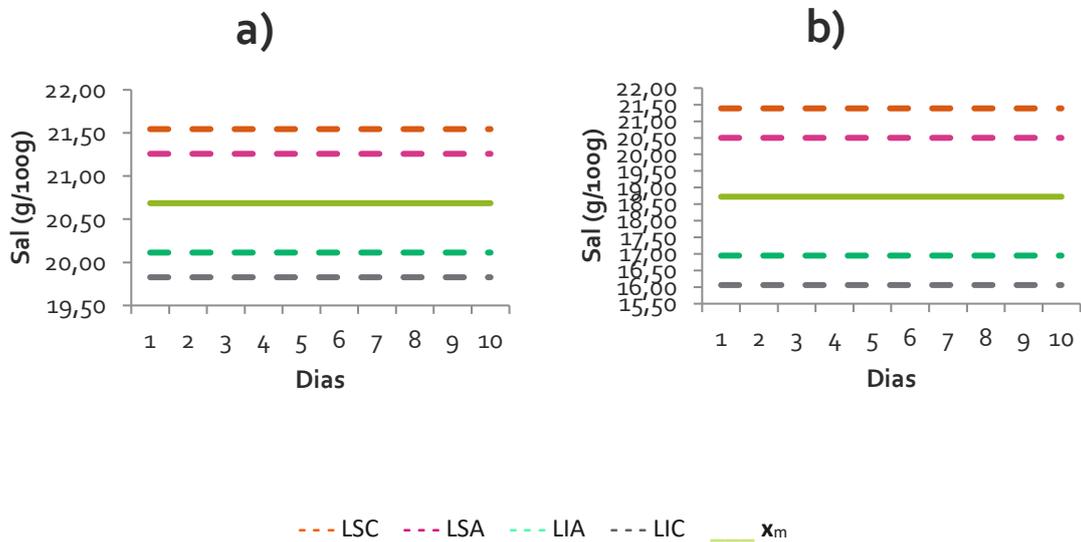


Figura 22 - Cartas de controlo do teor de sódio da Salmoura do Fiambre da Pá Extra. a) Antes injeção; b) Após injeção.

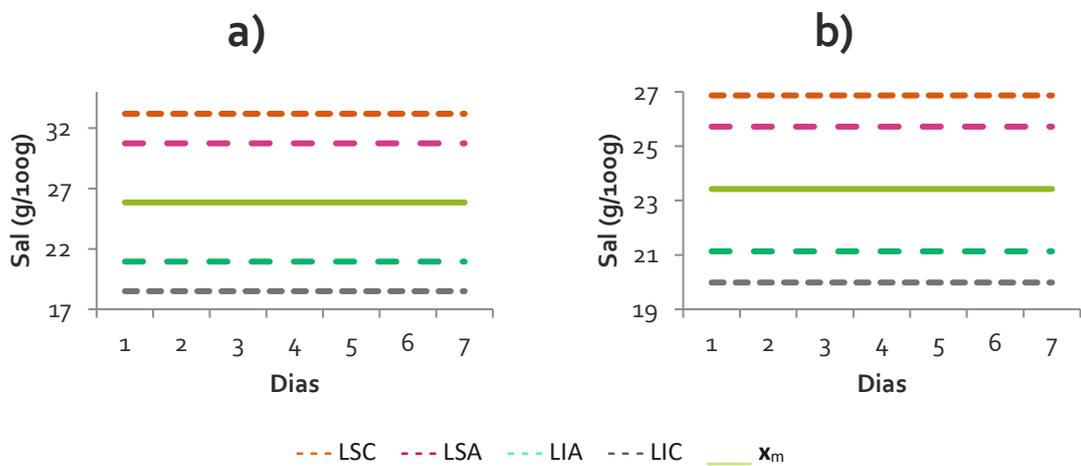


Figura 23 - Cartas de controlo do teor de sódio da Salmoura do Fiambre da Perna Extra A. a) Antes injeção; b) Após injeção.

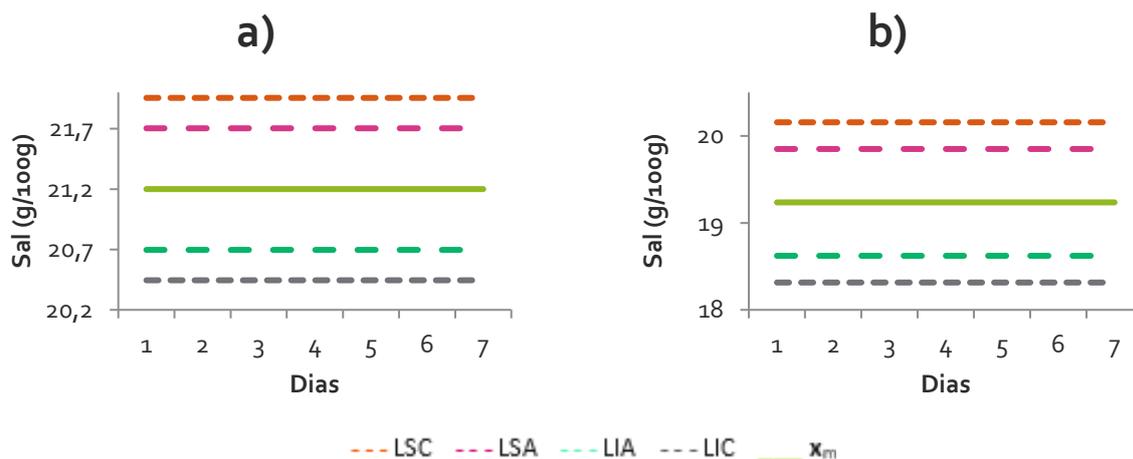


Figura 24 - Cartas de controlo do teor de sódio da Salmoura do Fiambre da Perna Extra B. a) Antes injeção; b) Após injeção

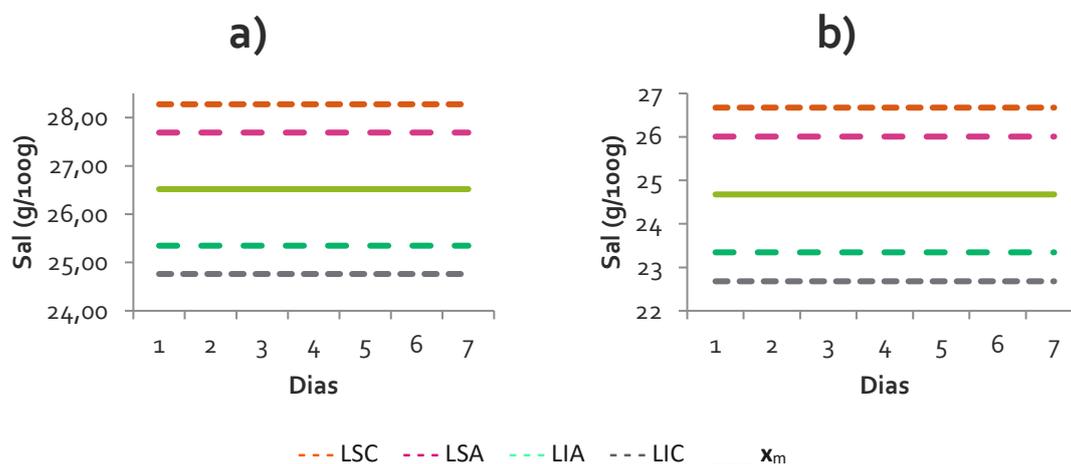


Figura 25 - Cartas de controlo do teor de sódio da Salmoura do Fiambre da Perna. a) Antes injeção; b) Após injeção.

3.2.4. Verificação das cartas de controlo construídas

Após construção e análise das cartas de controlo para a viscosidade (figuras 14 a 17), para o pH (figuras 18 a 21) e para o teor de cloreto de sódio (figuras 22 a 25) das salmouras, conseguiu-se definir limites que permitem decidir quando uma salmoura está fora dos limites de controlo e não cumpre os requisitos definidos na empresa.

Com estes resultados foram definidos limites de modo a criar especificações de qualidade para os três parâmetros estudados, para as quatro salmouras mais utilizadas no processo produtivo da Primor Charcutaria-Prima.

Após a elaboração das CC foram realizados testes de lotes distintos da Salmoura do Fiambre da Pá Extra para verificar se estão dentro dos limites definidos, e assim verificar se estas CC podem ser utilizados no controlo interno das salmouras produzidas.

Tendo as CC para os três parâmetros em estudo construídas, foram realizadas cinco novas medições para a salmoura do Fiambre da Pá Extra. Estas medições servem para verificar se a viscosidade, o pH e o teor de cloreto de sódio se encontram de acordo com os limites definidos nas cartas de controlo elaboradas e apresentadas na secção 3.2.1 a 3.2.3.

Nas figuras 26 a 28 estão representados os valores obtidos para os três parâmetros, viscosidade, pH e teor de NaCl nos controlos internos realizados para verificar se, estes parâmetros da salmoura do Fiambre do Pá Extra, se encontram de acordo com os limites implementados. Estas medições serviram para detetar se as mesmas estavam fora de controlo interno.

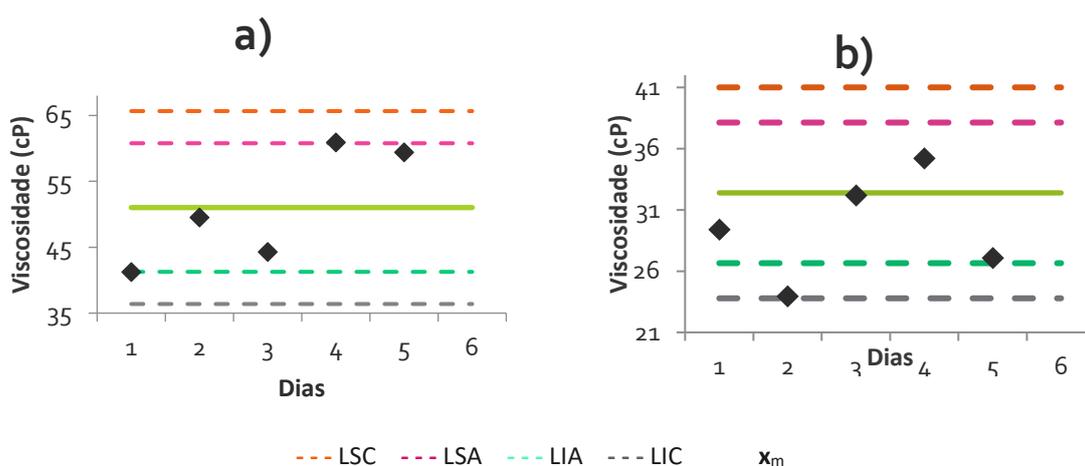


Figura 26 - Controlo interno da viscosidade da Salmoura do Fiambre da Pá Extra a) antes injeção b) após injeção.

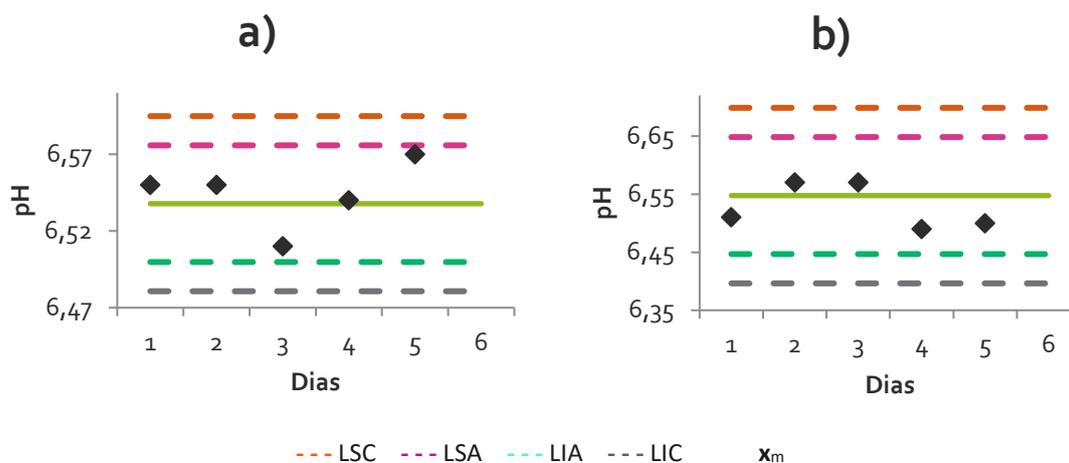


Figura 27 - Controlo interno do pH da Salmoura do Fiambre da Pá Extra a) antes injeção b) após injeção.

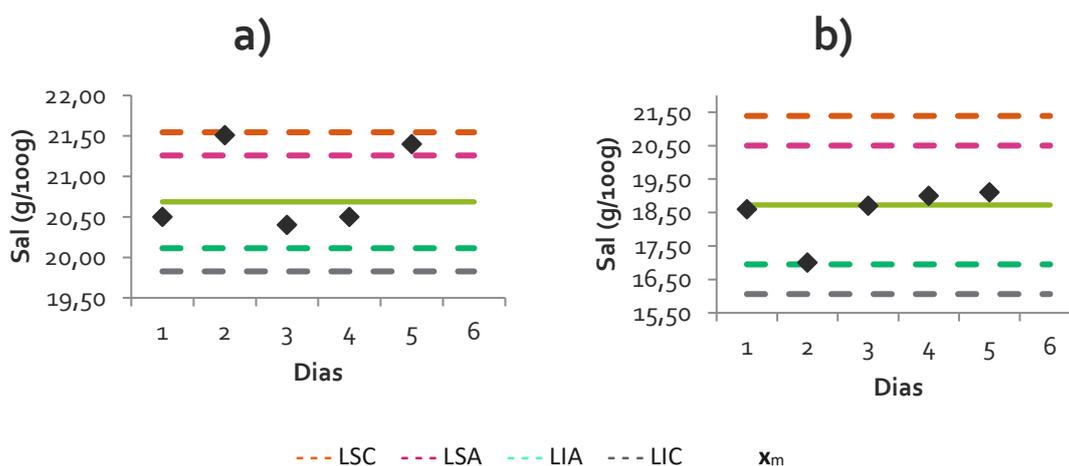


Figura 28 - Controlo interno do teor de sal da Salmoura do Fiambre da Pá Extra a) antes injeção b) após injeção.

De acordo com as representações gráficas acima (figuras 26 a 28), constata-se que nenhuma das medições se encontra fora de controlo, em nenhum dos parâmetros estudados, uma vez que nenhum dos pontos se encontra acima ou abaixo dos limites de controlo (LSC e LIC, respetivamente) nem dois em três pontos consecutivos se encontram fora dos limites de aviso. Não se verifica também, nenhuma tendência nos resultados (resultados ascendentes ou descendentes consecutivos). Posto isto, os resultados sugerem que os limites de controlo internos definidos para a viscosidade do Fiambre da Pá Extra, encontram-se bem especificados. No entanto, para validar estes limites e as correspondentes cartas de controlo será necessário realizar mais ensaios,

não só com esta salmoura, mas também com as restantes salmouras utilizadas na Primor.

3.4. Avaliação de parâmetros de desempenho do método da determinação de cloreto de sódio

A avaliação dos parâmetros de desempenho de um método analítico é crucial para a implementação de um sistema de controlo de qualidade num laboratório analítico, uma vez que os métodos internos podem acumular erros, que de forma significativa podem alterar o resultado final. Esta avaliação consiste num processo estabelecido no laboratório, onde as características de desempenho do método atendem a requisitos das aplicações analíticas pretendidas.

Para a validação de um método interno é necessário que o laboratório disponha de critérios e meios objetivos, a fim de levar a resultados fidedignos e credíveis à qualidade pretendida.

Para esta avaliação, é necessário recorrer a estudos de parâmetros de desempenho do método. Neste trabalho foram estudados os seguintes parâmetros de desempenho do método de determinação do teor de cloreto de sódio com o refratómetro:

- Justeza;
- Gama de trabalho;
- Precisão, em condições de repetibilidade e precisão intermédia.

Estes parâmetros são definidos abaixo e os respetivos resultados, apresentados e discutidos.

3.4.1. Avaliação da justeza do método

A justeza mede o grau de concordância entre a média de um número infinito de valores medidos repetidos e um valor de referência. Para avaliar a justeza do método foi medida a concentração de NaCl nas soluções padrão deste sal, utilizando um refratômetro, sob as mesmas condições das amostras a analisar.

Os valores medidos no refratômetro são expressos em g NaCl/100 g de solução. Para ser possível a comparação dos valores determinados experimentalmente com a concentração das soluções padrão de NaCl preparadas (em mol/L) foi necessário converter estes valores de concentração para g/ 100 g.

Para efetuar esta conversão, foram utilizados valores tabelados das densidades das soluções de NaCl a 20 °C – Anexo 1.⁵⁶

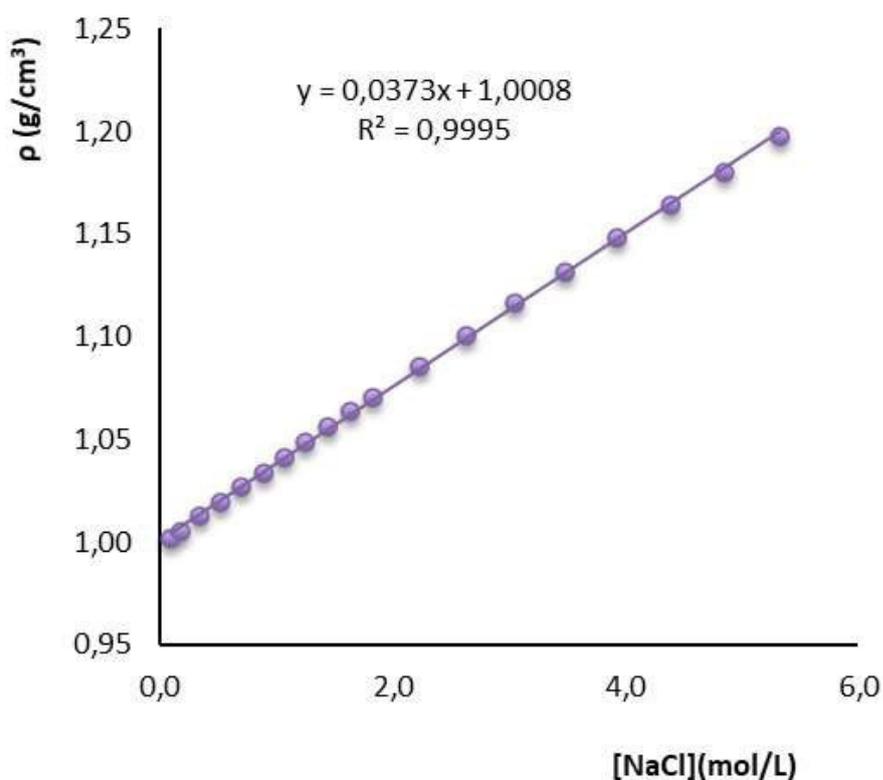


Figura 29- Variação da densidade da solução com a concentração de NaCl.⁵⁶

Através da interpolação dos valores da concentração de NaCl (em mol/L) das soluções padrão preparadas, na reta apresentada na figura 29, obteve-se o valor da densidade das soluções padrão preparadas. Posteriormente, utilizando os valores de densidade obtidos, foi calculado o valor da massa de cada solução padrão e, por último calculou-se a concentração de NaCl das soluções padrão em g/100 g. Dados apresentados na tabela 23.

Tabela 23- Dados para a conversão da concentração de NaCl das soluções padrão de mol/L para g/100 g.

Padrão	[NaCl]_{padrão} (mol/L)	$\rho_{\text{solução}}$ (g/cm³)	$m_{\text{solução}}$ (g)	[NaCl]_{padrão} (g/100 g)
1	0,5976	1,030	103,0	3,390
2	1,195	1,053	105,2	6,636
3	1,793	1,075	107,5	9,749
4	2,391	1,097	109,7	12,74
5	2,995	1,120	112,0	15,63
6	3,586	1,142	114,2	18,36
7	4,185	1,164	116,4	21,01
8	4,784	1,186	118,6	23,57

Para todas as soluções padrão de NaCl preparadas, foram realizadas três medições da concentração da solução com o refratômetro.

Através dos dados apresentados na tabela 23 e dos valores obtidos para a concentração da solução medida no refratômetro, traçou-se o gráfico da resposta lida pelo refratômetro em função da concentração da solução padrão de NaCl, que está apresentado na figura 30.

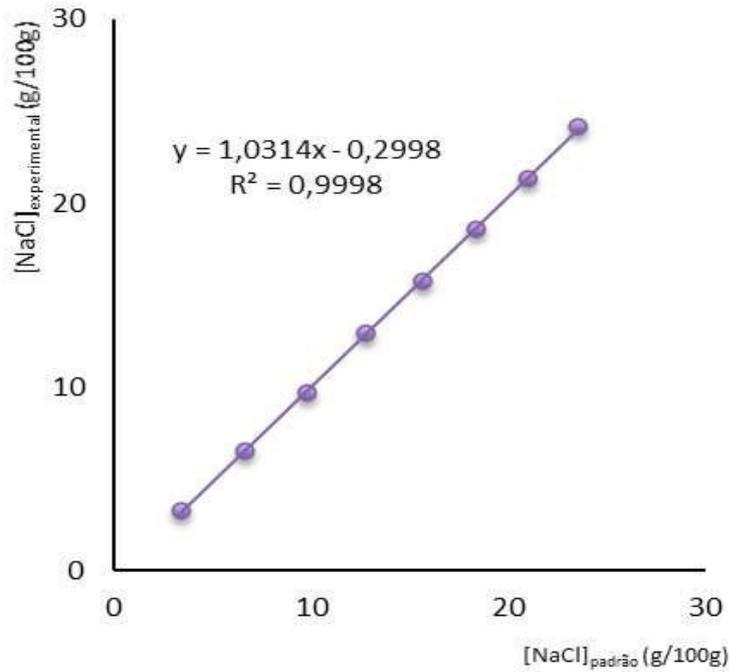


Figura 30 - Concentração de NaCl determinada com o refratômetro $[NaCl]_{\text{experimental}}$, em função da concentração da solução padrão, $[NaCl]_{\text{padrão}}$.

Foram determinados os parâmetros da reta otida na representação gráfica da resposta dada pelo refratômetro em função da concentração da solução padrão de NaCl. Foi calculada a incerteza associada à ordenada na origem, S_a , a incerteza associada ao declive, s_b , recorrendo às equações 10, 11 e 12, bem como o coeficiente de correlação da representação linear. Os parâmetros da reta estão apresentados na tabela 24 com as incertezas associadas, para uma probabilidade de 95 %.

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-2}} \quad (10)$$

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \quad (11)$$

$$S_a = S_{y/x} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2}{N \times \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \quad (12)$$

Em que,

\hat{y}_i : estimativa calculada do sinal medido. Este valor obtém-se substituindo os valores da concentração do analito na reta obtida, $\hat{y}_i = a + b \cdot x_i$

y_i : justeza do método

N: número de pontos utilizados para traçar a reta

x_i : concentração do analito em cada solução padrão

\bar{x} : média das concentrações das soluções padrão

Tabela 24 - Parâmetros da reta apresentada na figura 30, sendo os valores de incerteza apresentados para um nível de confiança de 95 %.

Analito	Equação da reta	r
NaCl	$[\text{NaCl}]_{\text{experimental}} = (1,031 \pm 0,014) [\text{NaCl}]_{\text{padrão}} + (-0,30 \pm 0,21)$	0,9999

O coeficiente de correlação da representação anterior (tabela 23) é bastante próximo de um (0,9999) indicando que há uma relação linear entre as concentrações de NaCl determinadas com o refractometro e as concentrações das soluções padrão.

O declive da reta não é igual a um (considerando a incerteza associada) sugerindo que as concentrações de NaCl determinadas com o refractómetro não são equivalentes às concentrações das soluções padrão. Em relação à incerteza calculada para a ordenada na origem, verifica-se que esta é inferior ao correspondente valor da ordenada na origem, indicando que a reta apresentada não passa pelo ponto (0,0). Estes resultados mostram que há um ligeiro desvio dos valores da concentração de NaCl determinados com o refractómetro relativamente aos valores das concentrações da solução padrão correspondente.

Para avaliar a grandeza deste desvio foram calculados os erros relativos das concentrações determinadas (tabela 25). Verifica-se que todos os erros relativos são inferiores a 5 %, valor definido como o desvio máximo nos resultados permitido pela empresa. Assim, pode-se considerar que os valores do teor de NaCl determinados com

o refratômetro não apresentam desvios relativamente aos valores de referência, mostrando que o método apresenta justeza adequada às análises efetuadas no laboratório.

Tabela 25- Erro relativo das concentrações de NaCl determinadas com o refratômetro.

Padrão	[NaCl] _{padrão} (g/100 g)	[NaCl] _{experimental} (g/100 g)	E _r (%)
1	3,390	3,30	-2,6
2	6,636	6,50	-2,0
3	9,749	9,70	-0,50
4	12,14	12,90	1,3
5	15,63	15,73	0,64
6	18,36	18,57	1,2
7	21,01	21,30	1,4
8	23,57	24,17	2,6

3.4.2. Avaliação da Gama de Trabalho

A gama de trabalho escolhida teve por base, os dados referenciados na ficha técnica do refratômetro.

De modo a avaliar a gama de trabalho, analisou-se a solução padrão mais diluída e uma das mais concentradas (padrão 1 e padrão 7, respetivamente). Verificou-se que a solução padrão 8 apresentava uma concentração fora da gama de trabalho do refratômetro, pelo que não foi analisada. Foram efetuadas 10 réplicas independentes das duas soluções e, realizou-se o teste de homogeneidade das variâncias. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 26.

Tabela 26 - Valores da [NaCl] obtidos nos ensaios para avaliar a gama de trabalho.

Ensaio	Padrão 1 (g/100 g)	Padrão 7 (g/100 g)
1	3,3	21,2
2	3,2	21,2
3	3,3	21,2
4	3,3	21,3
5	3,3	21,3
6	3,3	21,2
7	3,3	21,3
8	3,2	21,3
9	3,3	21,3
10	3,3	21,3
s	0,042	0,052
s²	0,0018 (g/100 g) ²	0,0027 (g/100 g) ²

Por fim, foi calculado o PG, sendo que na tabela 27 está apresentado o valor de PG obtido e o valor tabelado da distribuição de F de Fisher, para 95 % de probabilidade e 9 graus de liberdade (n-1) utilizado para comparação.

Tabela 27 - Valores obtidos para o teste da homogeneidade das variâncias.

PG	F_{tabelado}
1,5	4,026

O valor de PG é igual a 1,5 e inferior ao valor F tabelado para um grau de confiança de 95 % ($PG < F_{\text{tabelado}}$), assim conclui-se que as duas variâncias não diferem significativamente. Posto isto, pode afirmar-se que a gama de trabalho está bem ajustada e os desvios padrão das respostas obtidas para o padrão de concentração mais baixa (padrão 1) e o padrão 7, são equivalentes.

3.4.3. Avaliação da Precisão em condições de Repetibilidade e da Precisão intermédia

A precisão avalia a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos sobre uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas. Essa dispersão pode ser avaliada em diferentes condições, nomeadamente condições de repetibilidade ou de precisão intermédia.⁵⁰

A repetibilidade exprime a precisão de um método de ensaio avaliada em condições idênticas, ou seja, ensaios efetuados sobre a mesma amostra, pelo mesmo analista, mesmo laboratório, mesmo equipamento, entre outros.⁵⁰

Para determinar a repetibilidade de um método, são analisados uma série de padrões, em condições de repetibilidade. Segundo o Guia Relacre 13⁵⁰, devem ser efetuadas no mínimo 10 réplicas.

Através da equação 13 e dos resultados obtidos, é calculado o coeficiente de variação da repetibilidade – CV_r .

$$CV_r = \frac{s_r}{\bar{x}} \quad (13)$$

Em que,

s_r : desvio padrão da repetibilidade

\bar{x} : média dos resultados obtidos

De forma a avaliar a precisão em condições de repetibilidade, analisou-se os padrões 1, 5 e 7, onde foram analisados em 10 réplicas independentes (valores apresentados na tabela 28). Para avaliar a repetibilidade determinou-se o desvio padrão da repetibilidade (s_r) e o coeficiente de variação da repetibilidade (CV_r) para cada solução padrão, valores apresentados na tabela 29.

Tabela 28 – Valores do teor de NaCl (g/100g) obtidos para a análise das 10 réplicas dos padrões 1, 5 e 7, para avaliação da precisão em condições de repetibilidade.

Ensaio	Padrão 1 (g/100 g)	Padrão 5 (g/100 g)	Padrão 7 (g/100 g)
1	3,3	15,7	21,2
2	3,3	15,7	21,3
3	3,3	15,8	21,3
4	3,4	15,7	21,2
5	3,3	15,7	21,3
6	3,2	15,6	21,3
7	3,3	15,7	21,3
8	3,3	15,7	21,3
9	3,3	15,8	21,2
10	3,3	15,8	21,3

Tabela 29 – Desvios padrão (s_r) e coeficiente de variação (CV_r) obtidos no estudo da repetibilidade.

	Padrão 1	Padrão 5	Padrão 7
s_r (g/100 g)	0,047	0,063	0,048
CV_r (%)	1,4	0,40	0,23

Analisando os valores dos coeficientes de variação de repetibilidade obtidos verifica-se que dependem da concentração do analito, aumentando a precisão com o aumento da concentração da solução de NaCl, como esperado. Dado que os coeficientes de variação de repetibilidade são inferiores a 5 % (valor definido pelo laboratório da Primor como o CV_r máximo permitido) pode-se concluir que o método é preciso em condições de repetibilidade.

A precisão intermédia exprime a precisão de um método de ensaio avaliada variando uma condição, ou seja, avalia ensaios efetuados sobre a mesma amostra, mas alterando o analista, o equipamento ou a altura da análise.⁵⁰ Para avaliar a precisão em condições de precisão intermédia variando o tempo de análise, analisou-se as soluções padrão 1, 5 e 7, em 6 réplicas ao longo de 4 dias. Em seguida determinou-se o desvio

padrão da precisão intermédia (s_i) e o coeficiente de variação da precisão intermédia (CV_i) para cada solução padrão.

Os valores obtidos estão apresentados na tabela 30.

Tabela 30 - Valores do teor de NaCl (g/100 g) obtidos para a análise, ao longo de 4 dias, dos padrões 1, 5 e 7 para avaliação da precisão intermédia.

Padrão	[NaCl] média (g/100g)	s_i	CV_i (%)
1	3,2	0,087	2,7
5	15,7	0,064	0,40
7	21,3	0,051	0,24

Com base nos resultados obtidos, verifica-se que o coeficiente de variação da precisão intermédia é superior no padrão 1 (2,7 %) e menor no padrão 7 (0,24%). Todos os valores de CV_i (%) são inferiores a 5 % (valor definido pela PrimorLab como CV_i máximo permitido), indicando que o método é preciso em condições de precisão intermédia.

Por fim, comparando o coeficiente de variação da repetibilidade com o coeficiente de variação da precisão intermédia, verifica-se que para o padrão de concentração mais baixa (padrão 1), o coeficiente de variação da precisão intermédia é superior ao coeficiente de variação de repetibilidade. Para os padrões de concentração superior, padrões 5 e 7, os coeficientes de variação de precisão intermédia são semelhantes aos coeficientes de variação de repetibilidade.

Como todos os valores de CV_r (%) e CV_i (%) são inferiores a 5 %, pode-se assim afirmar que o método é preciso tanto em condições de repetibilidade como de precisão intermédia.

CAPÍTULO 4

Conclusão

No âmbito do trabalho desenvolvido era pretendido obter ferramentas para realizar um controlo de qualidade interno através da caracterização físico-química das salmouras, numa das etapas mais importantes no processo tecnológico de fabrico do fiambre – a preparação das salmouras.

Para efetuar este controlo foram estudados três parâmetros das salmouras dos fiambres que têm um maior impacto para a empresa. Foram estudados: a viscosidade, o pH e o teor de cloreto de sódio das salmouras. Os parâmetros selecionados são os que mais impactam o produto final a nível tecnológico.

Foram construídas cartas de controlo para a viscosidade, o pH e o teor de cloreto de sódio das salmouras. Estas CC servem para complementar o controlo de qualidade interno, da Primor Charcutaria Prima.

O controlo interno através das cartas de controlo elaboradas, permite à empresa detetar facilmente qualquer desvio ou resultado fora de controlo, levando a mesma a tomar decisões e medidas imediatas. Com as CC construídas, foi possível avaliar se as mesmas eram adequadas ao controlo da qualidade da empresa e, com isso verificar se algum dos valores medidos para a salmoura do Fiambre da Pá Extra estava fora de controlo. No entanto, constatou-se que nenhum dos valores obtidos se encontrava fora de controlo.

Para além da construção das cartas de controlo, foram também avaliados três parâmetros de desempenho do método utilizado, para a medição do cloreto de sódio – a justeza, a gama de trabalho, a precisão em condições de repetibilidade e de precisão intermédia. Com a avaliação da justeza do método verifica-se que, a resposta lida pelo equipamento apresenta um erro relativo inferior a 2,5 % (limite máximo), a gama de trabalho está bem ajustada ($PG < F_{\text{tabelado}}$) e que o método é preciso uma vez que apresenta coeficientes de variação de repetibilidade e de precisão intermédia inferiores a 5 %. Conclui-se assim que, o método utilizado para as determinações da concentração de NaCl das salmouras produzidas e utilizadas nos produtos de charcutaria da Primor, é adequado.

Os objetivos propostos para este trabalho foram atingidos, uma vez que foi respondida uma das maiores necessidades de controlo de qualidade interno, na etapa de fabrico mais importante numa empresa de charcutaria.

De modo a dar continuidade a este estudo, seria interessante realizar cartas de controlo para as restantes salmouras produzidas na empresa e, validar as CC referentes à Salmoura do Fiambre da Perna Extra A, à Salmoura do Fiambre da Perna Extra B e à Salmoura do Fiambre da Perna. Para além disto, irão ser incorporados nas CC valores de ensaios obtidos posteriormente, a fim de que as CC construídas sejam mais representativas no processo.

O presente trabalho apresenta um breve resumo das atividades realizadas no laboratório da empresa – o PrimorLab. Este projeto, integrado numa empresa de grande importância no mercado que atua, foi muito enriquecedora devido à grande diversidade de tarefas realizadas. Por outro lado, foi também mantido um contacto com outros departamentos da empresa o que permitiu enriquecer a visão empresarial e produtiva.

CAPÍTULO 5

Bibliografía

1. "Reinvento o teu dia". <https://primor.pt/>., visitado em 17 de junho de 2021.
2. "We Make It Together". <https://grupoprimer.pt/>, visitado em 17 de junho de 2021.
3. "Central Carnes". <https://grupoprimer.pt/portfolio/central-carnes/>, visitado em 17 de junho de 2021.
4. "Meat Solutions". <https://icm.pt/>, visitado em 17 de junho de 2021.
5. Baldinelli, M. "Teaching Charcuterie" UCCE Master Food Preserver Program. University of California. 2015.
6. "What is Charcuterie?". <https://www.webrestaurantstore.com/blog/2318/what-is-charcuterie.html>, visitado em 6 de julho de 2020.
7. NP 4393/2001. "Fiambre: Definição e Características". Instituto Português da Qualidade. Lisboa. 2001.
8. Regulamento 1333/2008. Parlamento europeu e do Conselho de 16 de dezembro. Jornal Oficial da União Europeia. L354. 2008.
9. Regulamento 1169/2011. Parlamento europeu e do Conselho de 25 de outubro. Jornal Oficial da União Europeia. L304. 2011.
10. NP588/2008. "Carnes e produtos cárneos: Definição e classificação". Instituto Português da Qualidade. Lisboa. 2008.
11. Orvalho, R. "Redução do teor de sódio em fiambre. Implicações tecnológicas, organolépticas e de prazo de validade". Tese de Mestrado em Mestrado Integrado em Medicina Veterinária. Faculdade de Medicina Veterinária, Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa. 2010.
12. Frey, W. "Fabricación fiable de embutidos: guía para el técnico". Acribia, Espanha.1985.
13. Válková, V., Saláková, A., Butchová, H. and Tremlová, B. "Chemical, instrumental and sensory characteristics of cooked pork ham". Meat Science. 77. 608-615. 2007.

14. Kerry, J., Kerry, J. and Ledward, D. "Meat Processing – Improving Quality". Woodhead Publishing Limited. Cambridge, England. 2002.
15. Toldrá, F. "Handbook of Meat Processing". Blackwell Publishing. EUA. 2010.
16. Feiner, G. "Meat products handbook: Pratical Science and Technology". Woodhead Publishing Limited. Cambridge, England. 2006.
17. Xargayó, M. "Proceso de fabricación de productos cárnicos cocidos de músculo entero III: Masage". Metalquimia. 100-105.
18. Freixanet, L. "Aditivos e ingredientes en la fabricación de productos cárnicos cocidos de músculo entero". Metalquimia. 28-41.
19. Tarté, R. "Ingredients in Meat Products: Properties, Functionality and Applications". Springer. EUA. 2009.
20. Lawrie, R. A. and Ledward, D. A. "Lawrie's Meat Science". 7th Edition. Woodhead Publishing Limited. Cambridge, England. 2006.
21. Sebranek, J. G. and Fox, J. B. "A Review of Nitrite and Chloride Chemistry: Interactions and Implications for Cured Meat". Journal of the Science of Food and Agriculture. 36. 1169-1182. 1985.
22. Offer, G. and Trinick, J. "On the mechanism of water holding in meat: The swelling and shrinking of myofibrils". Meat Science. 8. 245-281. 1983.
23. Hui, Y. H. "Handbook of Meat and Meat Processing" 2th Edition. CRC Press. EUA. 2012.
24. Branen, A. L., Davidson, P. M., Salminen, S. and Thorngate, J. "Food Additives". 2th Edition. CRC Press. 2001.
25. Ganhão, F. "Evolução do teor de nitritos e de nitratos e da concentração de pigmentos no fiambre e na mortadela ao longo do seu processo produtivo e do seu prazo de vida útil". Tese de Mestrado em Mestrado em Tecnologia e Segurança Alimentar. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa. Lisboa. 2011.

26. Dušek, M., Kvasnička, F., Lukášková, L. and Krátá, J. "Isotachophoretic determination of added phosphate in meat products". *Meat Science*. 65. 765-769. 2003.
27. Hui, Y. H. "Handbook of Food Science, Technology, and Engineering". CRC Press. EUA. 2005.
28. Cierach, M., Modzelewska-Kapituła, M. and Szacilo, K. "The influence of carrageenan on the properties of low-fat frankfurters". *Meat Science*. 82. 295-299. 2009.
29. Verbeken, D., Neirinck, N., Meeren, P. V. and Dewettinck, K. "Influence of ι -carrageenan on the thermal gelation of salt-soluble meat". *Meat Science*. 70. 161-166. 2005.
30. Freixanet, L. "Proceso de fabricación de productos cárnicos cocidos de músculo entero IV : Embutición y moldeo.". *Metalquimia*. 125-133.
31. Findik, O. And Andiç, S. "Some chemical and microbiological properties of the butter and the butter oil produced from the same raw material". *LWT - Food Science and Technology*. 86. 233-239. 2017.
32. Tornberg, E. "Effects of heat on meat proteins – Implications on structure and quality of meat products". *Meat Science*. 70. 493-508. 2005.
33. Varnam, A. And Sutherland, J.M. "Meat and Meat Products: Technology, Chemistry and Microbiology". Springer. EUA. 1995.
34. Ranken, M. D. "Manual de industrias de la carne". Mundi-Prensa. Madrid, Espanha. 2003.
35. Lagares, J. "Proceso de fabricación de productos cárnicos cocidos de músculo entero V: Cocción". *Metalquimia*. 162-169.
36. Cheng, Q. and Sun, D. W. "Effect of cooking bag and netting packaging on the quality of pork ham during water cooking". *Meat Science*. 75. 243-247. 2007.
37. Martins, A. "Controlo da Qualidade: Auditorias a métodos de ensaio". Tese de Mestrado em Mestrado em Química. Faculdade de Ciências, Universidade do

- Porto. Porto. 2015.
38. Sierra, S. "Gestão da qualidade num laboratório com acreditação: relatório de estágio na Silliker Portugal, s.a". Tese de Mestrado em Mestrado em Gestão da Qualidade e Segurança Alimentar". Instituto Politécnico de Viana do Castelo. Viana do Castelo. 2017.
 39. Fontana, É. "Determinação da Viscosidade de Flúidos Newtonianos". 2012
 40. Moussavou, U. P. A. and Dutra, V. C. "Controle de Qualidade de Produtos Cosméticos". Rede de Tecnologia e Inovação do Rio de Janeiro – REDETEC. Brasil. 2012.
 41. EN 13302:2010. "Bitumen and bituminous binders - Determination of dynamic viscosity of bituminous binder using a rotating spindle apparatus". Comité Europeu de Normalização. 2010.
 42. McNaught, A. D. and Wilkinson, A. "Compendium of Chemical Terminology: IUPAC Recommendations". 2nd Edition. Blackwell Science. EUA. 1997.
 43. Webster, J. G. and Eren, H. "Measurement, Instrumentation, and Sensors Handbook". 2nd Edition. CRC Press. 2014.
 44. Catani, R. A. And Neto, J. K. P. "Dosagem do potássio e sódio pelo "fotômetro de chama": Sua aplicação em análise de solo". Bragantia. 9. 9-12. 1949.
 45. Gaubeur, I., Guekezan, M. and Bonetto, N. C. F. "Laboratório de Química Analítica Quantitativa". Universidade Presbiteriana Mackenzie. São Paulo. 2004.
 46. Vogel, A. "Química Analítica Qualitativa" Editora Mestre Jou. São Paulo. 1981.
 47. Manual de instruções. "HI 96821 Refractómetro para Medições de Cloreto de Sódio". Hanna Instruments. Portugal. 2009.
 48. Settle, F. A. "Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry". Prentice Hall PTR. EUA. 1997.
 49. Manual de instruções. "HI 99163 Medidor de pH e Temperatura para Carne, à prova de água". Hanna Instruments. Portugal. 2014.

50. Augusto, C. (coordenador). "Guia RELACRE 13 - Validação de métodos internos de ensaio em análise química". Relacre. 2000.
51. Neubauer, D. V. "Manual on Presentation of Data and Control Chart Analysis" 8th Edition. ASTM International. EUA. 2010.
52. Pires, A. R. "Sistemas de Gestão da Qualidade" 2ª Edição. Edições Sílabo, Lda. Portugal. 2016.
53. Cortez, L. (coordenador). "Guia RELACRE 3 - Validação de resultados em laboratórios químicos". Relacre. 1996.
54. Franco, N. S. (coordenador). "Guia RELACRE 9 - Alguns exemplos de cartas de controlo em laboratórios de análise química". Relacre. 1998.
55. Miller, J. N. and Miller, J. C. "Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry". 5th Edition. Pearson Education Limited. England. 2005.
56. "Concentrative Properties of Aqueous Solutions: Density, Refractive Index, Freezing Point Depression and Viscosity", in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th Edition (Internet Version 2009), David R. Lide, ed., CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL.

CAPÍTULO 6

Anexos

Anexo 1 – Concentração de NaCl (mol/L) e densidade a 20 °C

Tabela 31- Dados da concentração de NaCl (mol/L) e a densidade a 20 °C.⁵⁶

[NaCl] (mol/L)	ρ (g/cm ³)
0,086	1,0018
0,172	1,0053
0,346	1,0125
0,523	1,0196
0,703	1,0268
0,885	1,0340
1,069	1,0413
1,256	1,0486
1,445	1,0559
1,637	1,0633
1,832	1,0707
2,229	1,0857
2,637	1,1008
3,056	1,1162
3,486	1,1319
3,928	1,1478
4,382	1,164
4,847	1,1804
5,326	1,1972