



***Acreditação de Metodologias Analíticas na Área da  
Química Alimentar***

**Joana Filipa Marques Manecas**

**2013**



# ***Acreditação de Metodologias Analíticas na Área da Química Alimentar***

**Joana Filipa Marques Manecas**

Relatório de Estágio para obtenção do Grau de Mestre em Gestão da Qualidade e  
Segurança Alimentar

Dissertação de Mestrado realizada sob a orientação da Doutora Maria Manuel Gil  
de Figueiredo Leitão e Silva e supervisão de Martina Henriques da Costa,  
Licenciada em Biologia

**2013**

Título: Acreditação de Metodologias Analíticas na Área da Química Alimentar

*Copyright* © Joana Filipa Marques Manecas

Escola Superior de Turismo e Tecnologia do Mar – Peniche

Instituto Politécnico de Leiria

2013

A Escola Superior de Turismo e Tecnologia do Mar e o Instituto Politécnico de Leiria têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar este relatório de estágio através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



*À minha orientadora Professora Doutora Maria Manuel Gil de Figueiredo Leitão e Silva  
pelo apoio prestado.*

*Ao Globalab e aos seus colaboradores, em especial à Dr.<sup>a</sup> Martina Costa pelo apoio,  
disponibilidade prestados e saber partilhado.*

*A toda a minha família, amigos, colegas, companheiros de quatro patas e todos os que  
de alguma forma, por vezes sem saberem, tocam a minha vida e a tornam tão especial.*

*Ao meu Amigo Sérgio Paz que me mostrou a forma de avançar até à essência da Vida.*

*À minha Mãe e ao meu Pai, as pessoas que dão sentido à minha existência.*

*Ao meu amor, Nelson, que nunca desistiu de mim e ao seu lado me faz acreditar que  
tudo vale a pena.*

*A todos o meu sincero Obrigado!*



## **RESUMO**

A crescente preocupação dos consumidores relativamente ao consumo de géneros alimentícios seguros e sãos foca a importância das análises laboratoriais. Desta forma surge a necessidade de confiança nos laboratórios que a conseguem pela acreditação das suas técnicas. A acreditação serve para um laboratório transmitir ao mercado confiança acrescida, pois este encontra-se organizado segundo princípios e práticas de gestão e de técnica mais adequados. Este trabalho teve como objetivo principal a concretização do processo de acreditação de metodologias analíticas na área da química alimentar, pela Norma NP EN ISO 17025:2005, levando à extensão do âmbito de acreditação do Laboratório Globalab a esta área técnica.

Os métodos a acreditar foram a determinação do teor em Cinza, do teor de Humidade, do teor de Lípidos e ainda do teor de Proteína Bruta em Géneros Alimentícios. Este processo engloba a seleção e implementação dos métodos, a sua validação pelo estudo da exatidão (Materiais de Referência e Ensaio Interlaboratoriais), avaliação da precisão, recorrendo a duplicados e ou padrões de controlo e avaliação da incerteza. Por fim realiza-se a Auditoria Interna às técnicas analíticas.

Através deste trabalho foi possível verificar que todos os métodos foram corretamente implementados, sendo exatos e precisos. Da realização da Auditoria Interna com um auditor externo ao laboratório foram levantadas três constatações: uma não-conformidade menor e duas oportunidades de melhoria. Face às constatações levantadas o Globalab elaborou o respetivo Plano de Ações Corretivas (PAC) onde são determinadas as causas das constatações e respetivas correções e ações corretivas.

Com este relatório conclui-se que o laboratório está preparado para a realização da Auditoria Externa realizada por auditores do Instituto Português da Acreditação (IPAC).

Palavras-chave: Acreditação; Técnicas laboratoriais; Cinza; Humidade; Lípidos e Proteína Bruta.



## **ABSTRACT**

Consumers concern about safe and healthy food highlights the importance of laboratory analysis. Thus, the need to trust in the laboratories is achieved by the accreditation of their techniques. Accreditation aims at increasing confidence in the laboratory as it is organized according to the most appropriate principles and practices of management and techniques. The main purpose of this study was to complete the accreditation process of analytical methodologies in the food chemistry field, by the European Standard NP EN ISO 17025:2005, leading to the extension of the accreditation scope of the Laboratory Globalab to this technical area.

The methods of accreditation are the Ash, Moisture, Lipids and Protein determination in foodstuffs. This process involves selecting and implementing the methods, their validation by studying their exactitude (Reference Materials and Interlaboratory Tests), by assessing their precision through duplicate or control standards and by assessing uncertainty. Finally, the Internal Audit to those analytical techniques is performed.

This study shows that all methods were correctly implemented being exact and precise. Internal audit with an external auditor to the laboratory presented three findings: a minor non-conformity and two opportunities for improvement. Considering the findings, Globalab prepared the Corrective Action Plan (CAP) in which the causes of findings are determined and corrections and corrective actions are drawn up.

This report concludes that the laboratory is prepared for the External Audit carried out by auditors of the Portuguese Institute of Accreditation (PIAC).

Key Words: Accreditation; laboratory analysis; Ash, Moisture; Lipids and Protein.



## ÍNDICE

Resumo .....	v
Abstract .....	vii
Índice de Figuras .....	xi
Índice de Tabelas .....	xiii
Objetivos .....	1
Capítulo 1 – Introdução .....	3
1.1 Globalab – Ensaios Químicos e Microbiológicos .....	3
1.2 O Sistema Português da Qualidade e a Acreditação .....	5
1.2.1 O Sistema Português da Qualidade .....	5
1.2.2 A Acreditação .....	6
1.3 Implementação da norma NP EN ISO/IEC 17025.....	9
1.3.1 A norma NP EN ISO/IEC 17025 e o caso Globalab.....	9
1.3.1.1 Requisitos de Gestão .....	9
1.3.1.2 Requisitos Técnicos .....	16
1.4 Parâmetros Alvo de Extensão .....	22
1.4.1 Definição de Género Alimentício .....	22
1.4.2 Teor de Cinza .....	23
1.4.3 Teor de Humidade .....	23
1.4.4 Teor de Lípidos .....	25
1.4.5 Teor de Proteína .....	27
1.5 Controlo de Qualidade/Tratamento Estatístico .....	29
1.5.1 Controlo de Qualidade Interno .....	29
1.5.2 Controlo de Qualidade Externo .....	33
1.5.3 Estimativa de Incertezas .....	34
Capítulo 2 – Seleção e Implementação das Metodologias .....	41
2.1 Parâmetros Físico-Químicos .....	41
2.1.1 POQ 4 – Determinação do Teor em Cinza .....	41
2.1.2 POQ 5 – Determinação do Teor de Humidade .....	41
2.1.3 POQ 6 – Determinação do Teor de Lípidos .....	42
2.1.4 POQ 11 – Determinação do Teor de Proteína Bruta .....	42
2.2 Controlo de Qualidade .....	43
2.2.1 Controlo de Qualidade Interno .....	43
2.2.2 Controlo de Qualidade Externo .....	44
Capítulo 3 – Resultados Obtidos e Validação dos Métodos .....	47

3.1 Parâmetros Físico-Químicos .....	47
3.1.1 POQ 4 – Determinação do Teor em Cinza .....	47
3.1.2 POQ 5 – Determinação do Teor de Humidade .....	49
3.1.3 POQ 6 – Determinação do Teor de Lípidos .....	51
3.1.4 POQ 11 – Determinação do Teor de Proteína Bruta .....	53
Capítulo 4 – Auditoria Interna .....	57
Capítulo 5 – Discussão de Resultados .....	61
Capítulo 6 – Conclusão e Perspetivas Futuras .....	63
Capítulo 7 – Referências Bibliográficas .....	65
Anexos .....	69

## **ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 1.1 – Organigrama do Globalab .....	11
Figura 1.2 – Pirâmide da documentação do SG .....	12
Figura 1.3 – Esquema representativo do funcionamento do equipamento Dumas .....	29
Figura 2.1 – Mufla elétrica para incineração de amostras .....	41
Figura 2.2 – Perfil de temperatura de secagem Standard, aplicado na determinação do teor de Humidade à maioria das amostras .....	42
Figura 2.3 – Analisador de Humidade automático .....	42



## **ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 2.1 – Ferramentas de Controlo para a determinação do Teor em Cinza .....	43
Tabela 2.2 – Ferramentas de Controlo para a determinação do Teor de Humidade .....	43
Tabela 2.3 – Ferramentas de Controlo para a determinação do Teor de Lípidos .....	43
Tabela 2.4 – Ferramentas de Controlo para a determinação do Teor de Proteína Bruta .....	44
Tabela 2.5 – Especificações do Material de Teste T2450 .....	45
Tabela 2.6 – Especificações do Material de Teste T0183QC .....	45
Tabela 2.7 – Especificações do Ensaio Interlaboratorial (LGC 772) .....	45
Tabela 3.1 – Amostra LGC 772 – Round 208/QFCS – ensaio realizado a 09/08/2013 por Joana Manecas .....	47
Tabela 3.2 – TM2450 – Ensaio Realizado a 18/06/2013 por Joana Manecas .....	48
Tabela 3.3 – T0183QC – Ensaio realizado a 18/06/2013 por Joana Manecas .....	48
Tabela 3.4 – Avaliação da Incerteza para a determinação do teor em Cinza .....	49
Tabela 3.5 – Conclusões obtidas para a determinação do teor em Cinza .....	49
Tabela 3.6 – Amostra LGC 772 – Round 208/QFCS – ensaio realizado a 07/08/2013 por Joana Manecas .....	50
Tabela 3.7 – TM2450 – Ensaio Realizado a 17/06/2013 por Joana Manecas .....	50
Tabela 3.8 – T0183QC – Ensaio realizado a 17/06/2013 por Joana Manecas .....	50
Tabela 3.9 – Avaliação da Incerteza para a determinação do teor de Humidade .....	51

Tabela 3.10 – Conclusões obtidas para a determinação do teor de Humidade .....	51
Tabela 3.11 – Amostra LGC 772 – Round 208/QFCS – ensaio realizado a 12/08/2013 por Joana Manecas .....	52
Tabela 3.12 – T0183QC – Ensaio realizado a 18/06/2013 por Joana Manecas .....	52
Tabela 3.13 – Avaliação da Incerteza para a determinação do teor de Lípidos .....	53
Tabela 3.14 – Conclusões obtidas para a determinação do teor de Lípidos .....	53
Tabela 3.15 – Amostra LGC 772 – Round 208/QFCS – ensaio realizado a 01/10/2013 por Joana Manecas .....	54
Tabela 3.16 – TM2450 – Ensaio Realizado a 01/10/2013 por Joana Manecas .....	54
Tabela 3.17 – T0183QC – Ensaio realizado a 01/10/2013 por Joana Manecas .....	54
Tabela 3.18 – Avaliação de Precisão intermédia para Padrões de Controlo .....	55
Tabela 3.19 – Avaliação da Incerteza para a determinação do teor de Proteína Bruta ..	55
Tabela 3.20 – Conclusões obtidas para a determinação do teor de Proteína Bruta .....	56

## **OBJETIVOS**

A livre circulação de géneros alimentícios seguros e sãos constitui um aspeto essencial do mercado interno e contribui significativamente para a saúde e o bem-estar dos cidadãos e para os seus interesses sociais e económicos. De forma a garantir a segurança alimentar e a aumentar a confiança dos consumidores, importa assegurar uma informação adequada sobre os alimentos que consomem. Os consumidores podem ser influenciados nas suas escolhas por considerações de saúde, económicas, ambientais, sociais e éticas, entre outras.

É então de salientar a importância das análises laboratoriais feitas aos géneros alimentícios pelos fabricantes. Desta forma surge a necessidade de confiança nos laboratórios que a conseguem pela acreditação das suas técnicas.

Com a realização deste trabalho pretende-se descrever o processo de acreditação, bem como as suas vantagens e dificuldades, sendo o principal objetivo a concretização do processo de acreditação de metodologias analíticas na área da química alimentar, pela Norma NP EN ISO 17025:2005, levando à extensão do âmbito de acreditação do Laboratório a esta área técnica.

Este processo engloba a seleção e implementação dos métodos, a sua validação pelo estudo da exatidão, avaliação da precisão e da incerteza e a realização da Auditoria Interna das técnicas analíticas. Os métodos a acreditar são a determinação do teor em Cinza, do teor de Humidade, do teor de Lípidos e ainda do teor de Proteína Bruta em Géneros Alimentícios.



## **CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO**

### **1.1. GLOBALAB – Ensaio Químicos e Microbiológicos, SA**

O Globalab teve o seu início a 22 de Abril de 2004, tendo como principal objetivo as Análises Microbiológicas e Físico-Químicas de Águas, Alimentos e Ambiente [1].

Este laboratório garante apoio qualificado e personalizado à medida das necessidades de cada cliente, estabelecendo-se uma parceria única no mercado. O trabalho realizado caracteriza-se por um excelente serviço pautado pelo rigor, idoneidade e cumprimento de prazos acima do expectável para o mercado.

Numa aposta clara na qualidade, o Globalab adotou os requisitos da norma NP EN ISO/IEC 17025, tanto ao nível das instalações como no que respeita aos procedimentos técnicos e de controlo de qualidade interno e externo. Esta opção visa oferecer a máxima garantia nos resultados emitidos.

O Laboratório é Acreditado para as seguintes matrizes: Águas de Consumo, Águas Residuais, Efluentes Gasosos, Alimentos, Controlo Higio-sanitário de Superfícies e Superfícies de Carcaças.

Salienta-se ainda a obtenção da acreditação para a Colheita e ensaio na matriz Superfícies (zaragatoas/placa de contacto/superfícies de carcaça).

De seguida, apresentam-se as principais áreas de atividade dos clientes do laboratório:

- Entidades Gestoras de Sistemas Multimunicipais
- Entidades Gestoras de Municípios
- Institutos públicos
- Ramo Hoteleiro
- Piscinas Municipais e privadas
- Health clubs
- Clínicas privadas
- Indústria, Comércio e Distribuição Alimentar
- Laboratórios de Monitorização ambiental
- Empresas prestadoras de serviços na área ambiental
- Empresas de Consultoria em Segurança Alimentar
- Aterros Sanitários
- ETAR

- Indústria Transformadora
- Empresas certificadoras
- Associações
- Cooperativas
- Particulares

Relativamente ao controlo analítico, as áreas de atuação do Globalab são:

#### Águas

- Águas de Piscina;
- Águas Residuais;
- Águas Minerais e de Nascente;
- Águas Termais;
- Águas para Hemodiálise;
- Águas Subterrâneas e Superficiais;
- Águas Balneares e Águas para Rega;
- Avaliação da potabilidade da água (Caracterização Química e Microbiológica de Furos e Poços).

#### Área alimentar

O Laboratório tem experiência em várias áreas das Indústria Alimentar, tais como a Restauração, Sector das Carnes (abate, desmancha, transformação), Panificação, Pastelaria, Pescado, Lacticínios, Distribuição e Empresas de Consultoria, estando preparado para dar cumprimento à legislação aplicável ao sector, incluindo:

- Colheita de amostras em superfícies e superfícies de carcaças (ensaios acreditados);
- Controlo analítico de produtos alimentares;
- Estudos de validade dos produtos;
- Valores nutricionais e caracterização para fins de rotulagem.

#### Amostras sólidas

Realização de análises para a Caracterização de Lamas e Solos para valorização agrícola e Caracterização de Resíduos para deposição em aterro sanitário.

## Emissões gasosas

Sendo imposta a obrigatoriedade de caracterizar periodicamente os efluentes gasosos emitidos através de fontes fixas (chaminés), o Globalab efetua a determinação analítica de metais, determinação de NH<sub>4</sub> e doseamento de HCl .

## Ar interior

- Avaliação dos parâmetros ambientais de Qualidade do Ar Interior nos Edifícios: Fungos, Bactérias, Legionella;
- Determinação de Metais.

## Embalagens

São efetuados ensaios sobre embalagens para compatibilidade alimentar:

- Ensaio de Migração Global;
- Ensaio de Migração Específica;
- Controlo Microbiológico.

## Consultoria

Seguindo a legislação aplicável a cada sector de atividade (Produção, Distribuição e Restauração), o Departamento de Consultoria do Globalab acuta na implementação de Sistemas de Gestão da Segurança Alimentar (HACCP) e dá apoio técnico a diversas empresas consultoras da Indústria Alimentar em Portugal.

## **1.2. O Sistema Português da Qualidade e a Acreditação**

### **1.2.1 O Sistema Português da Qualidade (SPQ)**

Com a crescente consciencialização dos direitos dos consumidores e utentes, as organizações e a população no geral procuram Qualidade.

A Qualidade é o conjunto de atributos e características de uma entidade ou produto que determinam a sua aptidão para satisfazer necessidades e expectativas da sociedade [2].

Esta questão evidenciou-se com a entrada de Portugal na Comunidade Europeia, devido às implicações do mercado interno.

Surge então, em 1983, o Sistema Nacional de Gestão da Qualidade (SNGQ), tendo demonstrado uma adequada capacidade de ajustamento à significativa evolução verificada nos domínios da qualidade a nível internacional e, sobretudo, europeu. Da sua evolução surge dez anos mais tarde o SPQ sendo este coordenado pelo Instituto Português da Qualidade (IPQ) [3].

O Sistema Português da Qualidade é o “conjunto integrado de entidades e organizações inter-relacionadas que, seguindo princípios, regras e procedimentos aceites internacionalmente, congrega esforços para a dinamização da qualidade em Portugal e assegura a coordenação dos três subsistemas — da normalização, da metrologia e da qualificação” [3].

O subsistema da normalização – é gerido pelo IPQ, enquanto Organismo Nacional de Normalização (ONN), e enquadra as atividades de elaboração de normas e outros documentos de carácter normativo de âmbito nacional, europeu e internacional;

O subsistema da metrologia – garante o rigor e a exatidão das medições realizadas, assegurando a sua comparabilidade e rastreabilidade, a nível nacional e internacional, e a realização, manutenção e desenvolvimento dos padrões das unidades de medida;

O subsistema da qualificação – enquadra as atividades da acreditação, da certificação e outras de reconhecimento de competências e de avaliação da conformidade, no âmbito do SPQ [4].

### **1.2.2 A Acreditação**

Entende-se por Certificação o “procedimento através do qual uma terceira parte acreditada dá uma garantia escrita de que um produto, processo, serviço ou sistema está em conformidade com requisitos especificados” [5].

Por sua vez, a Acreditação é o “procedimento através do qual o Organismo Nacional de Acreditação (ONA), reconhece, formalmente, que uma entidade é competente tecnicamente para efetuar uma determinada função específica de avaliação da conformidade, de acordo com normas internacionais, europeias ou nacionais, baseando-se, complementarmente, nas orientações emitidas pelos organismos internacionais de acreditação de que Portugal faça parte” [5]. Em Portugal, o IPAC (Instituto Português da

Accreditação), foi designado como o único ONA conforme disposto no Decreto-lei n.º 23/2011, de 11 de Fevereiro.

A avaliação da conformidade consiste na realização de ensaios, calibrações, inspeções e certificações que visam demonstrar que um determinado bem, produto, processo ou serviço cumpre com os requisitos que lhe são aplicáveis. No que respeita à segurança de um determinado produto ou serviço, a avaliação da conformidade pode ser legalmente exigida, como também pode ser uma exigência contratual ou ainda uma garantia que um dado produto ou serviço se adequa ao uso pretendido [6].

De salientar que a acreditação se distingue da certificação relativamente aos critérios e metodologias utilizadas, assim como por haver apenas uma entidade acreditadora, a qual efetua a regulação dos organismos de certificação.

A acreditação serve para um laboratório transmitir ao mercado confiança acrescida, pois este encontra-se organizado segundo princípios e práticas de gestão e de técnica mais adequados. De forma a atenuar a barreira virtual existente no comércio internacional, a acreditação permite ainda que o resultado analítico emitido por um laboratório acreditado seja válido noutro país que adote o mesmo Sistema da Qualidade [7].

O processo de acreditação de um laboratório divide-se em três fases: análise da candidatura, a avaliação e a decisão.

A primeira fase inicia-se pela apresentação de uma candidatura junto ao IPAC. De seguida este organismo reconhece que o processo de candidatura está completo e nomeia a Equipa Avaliadora que acompanha o processo.

Na segunda fase é feita uma análise da documentação técnica, poderá ser realizada uma visita técnica prévia e é agendada e realizada uma auditoria. Deste processo resulta um relatório onde são identificadas as constatações observadas, entre outros pareceres. Perante este relatório o laboratório pode ter que desenvolver correções e ações corretivas perante as constatações levantadas.

Na terceira fase o IPAC analisa o plano de ações corretivas e, se o parecer for positivo, emite o certificado de acreditação.

Apos o laboratório ser reconhecido com a marca da acreditação é desencadeado um ciclo de auditorias de acompanhamento e renovação [6,7].

A norma de referência para a acreditação de laboratórios de ensaio e calibração, a NP EN ISO/IEC 17025:2005, define os requisitos que uma entidade deve cumprir para obter o reconhecimento de competência do organismo avaliador. Apesar da norma ser um documento genérico, alguns requisitos devem ser interpretados de acordo com o âmbito do laboratório.

Associadas à acreditação, existem algumas vantagens e dificuldades. As vantagens são [7]:

- Organizacionais: imposição de uma disciplina no trabalho de gestão acompanhada de uma constante revisão do Sistema da Qualidade, o que leva a uma organização mais sustentável, ao aumento da segurança dos colaboradores e ainda à confiança de potenciais clientes;
- Técnicas: disposição de pessoal competente, instalações e equipamentos adequados, utilização de métodos validados para realizações de ensaios e/ou calibrações, constante revisão dos procedimentos operacionais e capacidade de comprovar a qualidade dos resultados documentando todo o trabalho operacional.
- Éticas: imparcialidade no processo de obtenção de resultados e garantia de confidencialidade dos resultados;
- de Mercado: imagem de qualidade e capacidade de resposta a um mercado mais exigente.

Denominam-se de “dificuldades” e não “desvantagens” pois são condições inerentes ao processo de acreditação e podem ser apontadas três dificuldades principais que são comuns aos vários tipos de laboratórios associadas à implementação de um Sistema da Qualidade [7]:

- Esforço financeiro: recurso a pessoal de qualificação adequada, planos de formação contínua, auditorias, ensaios interlaboratoriais, instalações, controlo ambiental, recurso a materiais certificados, padrões de controlo, duplicados e outras formas de controlo da qualidade;
- Volume documental;
- Rotina de trabalho exigente.

### **1.3. Implementação da norma NP EN ISO/IEC 17025**

Os organismos de acreditação que reconheçam a competência de laboratórios deverão recorrer à norma NP EN ISO /IEC 17025 como base para a acreditação.

#### **1.3.1 A norma NP EN ISO/IEC 17025 e o caso do Globalab**

A Norma NP EN ISO/IEC 17025 especifica os requisitos gerais de competência para realizar ensaios e/ou calibrações, incluindo amostragem. Estes requisitos gerais são divididos em dois grupos: Requisitos de Gestão e Requisitos Técnicos. Abrange os ensaios e as calibrações realizadas segundo métodos normalizados, métodos não normalizados e métodos desenvolvidos pelo próprio laboratório. É aplicável a qualquer laboratório, independentemente do número de pessoas ou da extensão do âmbito da atividade [8,9,20].

##### 1.3.1.1 Requisitos de Gestão

Os requisitos de Gestão subdividem-se em quinze pontos:

###### 1.3.1.1.1 Organização

O laboratório deve comprovar a sua existência legal, provar que é uma entidade com personalidade jurídica própria e cumprir os requisitos legais e regulamentares existentes no âmbito da sua atividade. Deverá também identificar as instalações permanentes e móveis afetas às suas atividades acreditadas.

O Globalab exerce várias atividades constantes do seu objeto social e, nas atividades que possam gerar conflitos de interesse, são criados mecanismos que salvaguardam situações comprometedoras da imparcialidade e independência.

O pessoal afeto ao laboratório deve trabalhar de uma forma íntegra e isenta de pressões internas ou externas, mesmo quando desempenham várias funções. A contratação do pessoal deve cumprir com todos os trâmites legais. No Globalab os colaboradores estão livres de pressões externas e/ou internas, pois:

- as amostras são todas codificadas desde que entram no laboratório
- os seus contratos de trabalho são independentes do número e resultados dos ensaios efetuados bem como dos resultados do Controlo de Qualidade Interno e Externo.

- os objetivos traçados para cada um são definidos de forma a prevenir qualquer pressão sobre o pessoal e a qualidade dos resultados emitidos.

- os colaboradores assinam declarações nas quais se comprometem a trabalhar de forma imparcial e idónea.

A entrada de pessoal novo no Globalab, mesmo que temporariamente, é concomitante com a assinatura de uma declaração de compromisso de confidencialidade e sigilo profissional, isenção e imparcialidade em todas as tarefas que desempenham. O sigilo profissional abrange o trabalho subcontratado uma vez que as amostras que saem do Laboratório para subcontratação de parâmetros têm apenas a codificação do Globalab.

#### 1.3.1.1.2 Sistema de Gestão

Neste ponto pretende-se que o laboratório descreva a estrutura organizacional do seu sistema de gestão de forma a garantir uma maior e melhor sistematização interna, uma maior disciplina de processos e conseqüentemente garantir a qualidade na prestação de serviços. As políticas e procedimentos integrantes do SG devem ser comunicados, compreendidos e implementados por todos os colaboradores. Assim o SG é escrito de uma forma acessível e compreensível por todos.

A implementação do SG diminui variações na prestação de serviços com menores custos em falhas e reclamações. O seu cumprimento dá uma maior transparência nas decisões, maior confiança para a gestão, para os colaboradores e para os clientes. Com tudo isto, o laboratório consegue uma maior credibilidade externa e a satisfação dos clientes.

O SG deve ser revisto no sentido de averiguar a sua aplicabilidade e eficiência e introduzir as alterações ou melhorias necessárias.

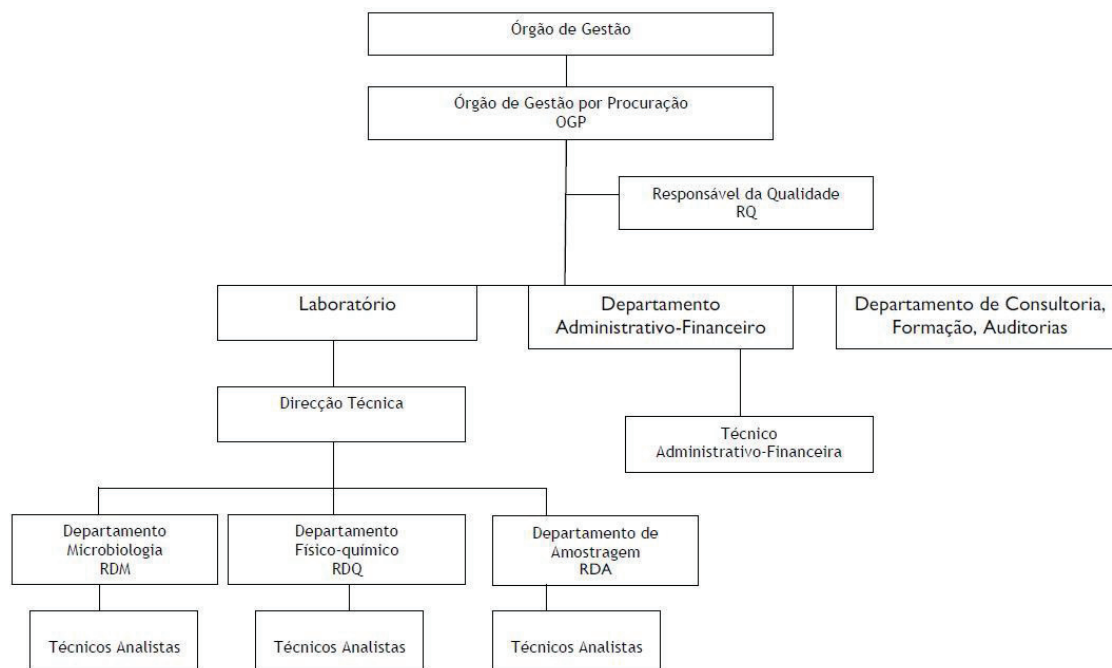
No caso do Globalab existe um Manual da Qualidade (MQ) que inclui todos os procedimentos e processos em vigor e todos os objetivos a que este se propõe seundo o estipulado pela Política de Qualidade (PQ). O MQ é complementado com dois tipos de procedimentos escritos:

Procedimentos Gerais da Qualidade (PG): descrevem processos no âmbito da gestão do Globalab.

Procedimentos Operacionais (PO): documentos técnicos que se designam de POM, quando dizem respeito à atividade desenrolada no Departamento de Microbiologia e POQ, quando descrevem atividades do Departamento Físico-químico. Existem também Instruções de trabalho (ITs) para as atividades normalizadas.

Todas as pessoas afetas ao Globalab estão implicadas no SG. Exercem as suas funções de acordo com o estipulado no MQ e procedimentos que lhe estão diretamente relacionados.

Existe um organigrama que traduz a organização da entidade:



**Figura 1.1** – Organigrama do Globalab [10].

O Responsável da Qualidade (RQ) deverá ter acesso direto à gestão de topo onde são tomadas todas as decisões.

#### 1.3.1.1.3 Controlo de Documentos

No Globalab o SG é suportado por um sistema documental interno hierarquizado da seguinte forma:



**Figura 1.2** – Pirâmide da documentação do SG [10].

Neste ponto, o laboratório deve salvaguardar que tem mecanismos para controlar os documentos que integram o SG produzidos interna e externamente. No caso do Globalab, todos os documentos são revistos e aprovados antes da sua emissão e sempre que há uma alteração aos documentos estas são devidamente assinaladas. Este processo é a responsabilidade do RQ e visa assegurar a circulação de documentos válidos e atualizados bem como a recolha dos obsoletos.

Os documentos originais obsoletos, devidamente identificados como tal, são arquivados e o seu acesso é limitado.

#### 1.3.1.1.4 Análise de Consultas, Propostas e Contratos

A proposta de serviços solicitada deve ser apresentada ao cliente, por escrito, via e-mail ou fax, de forma inequívoca quanto ao preço, prazos de entrega, condições gerais da proposta, condições de colheita da amostra, quando solicitada, método de ensaio e seu estado de acreditação e necessidade de subcontratação.

Qualquer desvio ao estabelecido contratualmente deve ser devidamente registado, e a informação passada ao cliente. Os ensaios só serão retomados após a aceitação do cliente.

O laboratório deve manter registos dos pedidos de propostas, da proposta e dos contratos.

#### 1.3.1.1.5 Subcontratação de Ensaios e Calibrações

O cliente deve ser informado por escrito da situação de subcontratação, aquando da proposta/ contrato.

O laboratório é responsável, perante o cliente, pelo trabalho efetuado pelo subcontratado, nomeadamente pelo cumprimento de prazos, uso de métodos acordados ou cumprimento de requisitos contratuais.

No Globalab, a seleção do laboratório subcontratado baseia-se na sua competência técnica dando-se preferência aos Laboratórios Acreditados pelo referencial normativo NP EN ISO/IEC 17025 ou que tenham um Sistema da Qualidade baseado neste referencial. No caso da subcontratação de ensaios no âmbito da acreditação do Globalab, obrigatoriamente, esta é feita a laboratórios acreditados para os mesmos parâmetros.

O RQ tem uma lista onde constam os Laboratórios subcontratados a que se recorre. São mantidos registo de subcontratações.

#### 1.3.1.1.6 Aquisição de Produtos e Serviços

Apresenta-se como exemplo de produtos relevantes: consumíveis (quando tenham influencia na qualidade dos ensaios ou calibrações), padrões, Materiais de Referência Certificados (MRC), equipamentos de medição e ensaio. Apresenta-se como exemplo de serviços relevantes: subcontratações, calibrações, manutenções, formação, auditorias internas, comparações interlaboratoriais.

O Globalab efetua uma seleção escrupulosa e criteriosa de materiais e consumíveis, bem como dos seus fornecedores. Antes da aquisição de materiais e consumíveis necessários para a realização das suas atividades, o Globalab certifica-se que esses fornecedores têm capacidade para lhe fornecer o produto ou serviço pretendido. Os fornecedores são avaliados e qualificados no sentido de rastrear possíveis falhas ou mais valias que comprometam ou beneficiem os serviços prestados.

Concomitantemente o controlo da gestão de stocks funciona no sentido de assegurar a atividade do Globalab dentro do estipulado pelo SG, evitando sobretudo ruturas de stocks que comprometam prazos de entrega e a qualidade dos serviços.

#### 1.3.1.1.7 Serviço ao Cliente

Entende-se como cliente não só o cliente direto do laboratório mas também o utilizador final dos resultados emitidos pelo Laboratório.

O Globalab tem em conta as necessidades do cliente de forma a satisfazer total e inequivocamente o seu pedido e possibilitando todo e qualquer esclarecimento necessário. Para tal o Globalab mantém uma relação aberta com os seus clientes possibilitando a sua presença nos ensaios por ele requisitados salvaguardando sempre a confidencialidade e a segurança de dados relativos a outros clientes.

As amostras a ensaiar são pertences do cliente, por isso, qualquer solicitação no sentido da sua devolução é tida em consideração.

Com base na análise de dados resultantes dos inquéritos de Satisfação dos Clientes, Livro de Reclamações, e do contacto diário com os clientes, o Globalab identifica os fatores críticos de sucesso/insucesso para a sua satisfação.

Estes fatores críticos são objeto de planeamento e acompanhamento ao longo do ano.

#### 1.3.1.1.8 Reclamações

O Globalab encara as reclamações dos clientes ou terceiros como oportunidades de melhoria, assim todas as manifestações verbais ou escritas por parte dos clientes são registadas e devidamente tratadas, para que sejam implementadas as Correções e as Ações Corretivas necessárias.

#### 1.3.1.1.9 Controlo de Trabalho Não conforme

O Globalab trata o trabalho não conforme para que este sirva como garantia da qualidade dos serviços. Assim, o trabalho não conforme é registado referenciando as possíveis causas. É avaliado se houve ou não repercussões nas amostras ensaiadas até essa data.

Sempre que necessário o cliente é notificado e o trabalho reavaliado.

Este registo culmina na implementação de Correções e Ações corretivas, sendo avaliada a sua eficácia.

Estão estipuladas Ações Preventivas de forma a evitar a ocorrência de Não conformidades.

#### 1.3.1.1.10 Melhoria Contínua

A melhoria contínua é encarada como um “estado de espírito” inerente a todas as atividades realizadas. Nas reuniões do sistema são traçados objetivos mensuráveis com vista à melhoria contínua do trabalho realizado no Globalab. O processo de estabelecer

objetivos e identificar oportunidades de melhoria é contínuo e poderá ter por base as constatações e conclusões de auditorias, análise de dados, formações, análises críticas pela Direção ou outros, inquéritos de satisfação, etc.

As ações de melhoria contínua traçadas são monitorizadas e é feita a sua avaliação em reuniões e o resultado obtido comunicado a todos os colaboradores.

#### 1.3.1.1.11 Ações Corretivas

São empreendidas ações corretivas para eliminar a causa das não conformidades de forma a evitar a sua repetição.

As ações corretivas surgem na sequência de não conformidades detetadas por qualquer colaborador. As possíveis causas da não conformidade são evidenciadas de forma a sustentar a seleção da ação corretiva a adotar. A eficácia destas ações é avaliada periodicamente.

#### 1.3.1.1.12 Ações Preventivas

As ações preventivas são desencadeadas na sequência de indicadores que indiciam potenciais não conformidades.

Estes planos de ação de forma a garantir a qualidade dos serviços prestados.

#### 1.3.1.1.13 Controlo de Registos

A documentação do Globalab é baseada em princípios de normalização de consistência e coerência e de fácil compreensão para quem os utiliza.

Estão definidos os procedimentos para a identificação, recolha, indexação, acesso, arquivo, manutenção e eliminação de registos técnicos e da qualidade.

A gestão de documentos segue critérios estritos desde a sua elaboração até ao seu arquivo, assegurando a circulação de documentos atualizados e apropriados ao trabalho a desenrolar.

A documentação permite a reconstituição de todo o processo desde a amostragem e requisição até à emissão do Relatório de Ensaio.

Um registo é inalterável e a sua integridade e conservação é assegurada por períodos de tempos determinados.

A proteção informática dos documentos é uma prioridade, tornando estes documentos invioláveis. A sua conservação é assegurada por cópias de segurança.

#### 1.3.1.1.14 Auditoria Interna

Recomenda-se que o laboratório dedique particular importância a esta atividade para detetar e corrigir as deficiências, assim como para melhorar continuamente o SG.

O ciclo de auditoria interna deve ser completado em intervalos de 12 meses.

As auditorias internas podem ser feitas por auditores do próprio laboratório ou por auditores de uma entidade externa, estes devem ser independentes, qualificados e treinados.

O Globalab tem estabelecidos os requisitos mínimos a cumprir para que um auditor externo possa realizar auditorias internas ao Sistema de Gestão da Qualidade.

#### 1.3.1.1.15 Verificação pela Gestão

O SG deve ser revisto anualmente ou sempre que hajam motivos que forcem a revisão.

O propósito desta revisão é verificar a eficiência e a adequação do SG às necessidades da sua organização e o que a envolve. Os temas abordados nas reuniões de revisão do SG deverem incidir sobre vários pontos que refletem a qualidade dos serviços.

No Globalab o relatório da revisão é escrito sob a forma de ata, onde consta a avaliação no que toca ao cumprimento da NP EN ISO/IEC 17025. Os resultados da reunião da Revisão do SG são dados a conhecer todos os colaboradores.

### 1.3.1.2 Requisitos Técnicos

Os requisitos Técnicos subdividem-se em dez pontos:

#### 1.3.1.2.1 Generalidades

Existem muitos fatores que determinam a exatidão e fiabilidade dos ensaios/calibrações realizados por um laboratório.

A extensão com que estes fatores contribuem para a incerteza total da medição varia consideravelmente consoante os ensaios e as calibrações. O laboratório deve ter em conta estes fatores no desenvolvimento de métodos e procedimentos de ensaio e calibração, na formação e qualificação do pessoal e na seleção e calibração do equipamento utilizado.

#### 1.3.1.2.2 Pessoal

O Globalab assegura que os ensaios são realizados por pessoal competente e qualificado, para isso antes de ter autonomia na realização dos ensaios, o pessoal é supervisionado de forma a receber a formação adequada. A perícia do pessoal é avaliada regularmente e atualizada a matriz de competência, que reflete a qualificação do pessoal para todas as atividades/ensaios efetuados. São estabelecidas qualificações mínimas para o acesso e desempenho de cada tarefa no Laboratório. Toda a documentação do pessoal relativa à sua qualificação é devidamente guardada e tratada. Os estagiários são considerados pessoal em formação, cumprindo o plano de estágio estabelecido e são supervisionados pelo orientador pré definido.

Existe um plano de Formação anual de forma a dar cumprimento às necessidades do Pessoal e objetivos do Laboratório. Recorre-se a entidades externas e internas para a formação do pessoal afeto ao Laboratório, de forma a tornar aptos os técnicos para a realização dos ensaios e correta utilização dos equipamentos. Os certificados de formação são arquivados no dossier do pessoal.

O Globalab estabelece vínculos laborais para que a disponibilidade presencial do pessoal responsável garanta a qualidade dos ensaios e serviços no laboratório.

A atribuição de funções pode ser feita:

- diretamente, identificando pessoalmente os funcionários em causa;
- indiretamente, identificando os cargos/posto de trabalho.

Os Técnicos Analistas, por exemplo, desempenham as seguintes funções:

- Colheita e Marcação de amostras;
- Elaboração de Relatórios de colheita;
- Inserção de Resultados no software, para posteriormente serem validados;
- Realização de ensaios e todas as tarefas inerentes;
- Preenchimento dos Registos inerentes à atividade do Departamento;
- Preparação e Lavagem de material.

#### 1.3.1.2.3 Instalações e Condições Ambientais

O Globalab realiza os ensaios na sua sede social (instalações permanentes) e no exterior, onde estão reunidas as condições para a correta realização de todos os ensaios.

Este laboratório tem áreas distintas, fisicamente, para a realização dos ensaios microbiológicos e físico-químicos. O Departamento de Microbiologia está desenhado para o cumprimento da “marcha em frente”. No Departamento Físico-químico foi tido em conta a realização dos diversos ensaios, subdividindo as diferentes áreas, entre as quais a zona de análise de metais. Existe igualmente, uma zona de lavagem de material, armazenamento de reagentes e zona de receção e marcação de amostras.

O acesso ao Laboratório é controlado de forma a evitar a perturbação dos ensaios e comprometer a confidencialidade das amostras que estão a ser tratadas.

As instalações são mantidas nas devidas condições de higiene e conservação, sendo estas verificadas regularmente.

O tratamento de resíduos é um ponto prioritário e todos os requisitos legais são cumpridos.

#### 1.3.1.2.4 Métodos de Ensaio

O Globalab utiliza métodos e procedimentos apropriados para a realização de cada ensaio. A estimativa das incertezas e as técnicas estatísticas a eles associados são consideradas.

As instruções dos equipamentos estão disponíveis aquando da sua utilização para que sejam seguidas todas as diretrizes na correta execução do ensaio.

A seleção dos métodos de ensaio é feita de forma a satisfazer inteiramente as necessidades do cliente sendo apropriada ao ensaio a executar. O cliente é informado de cada vez que o laboratório considere inadequado o método por ele proposto. Quando o método a utilizar não é especificado por parte do cliente, o laboratório assume que está autorizado a utilizar o método por si selecionado. O Globalab seleciona, sempre que possível métodos normalizados, especificações técnicas de organismos reconhecidos, bibliografia de referência ou especificações do fornecedor do equipamento. Outros métodos são devidamente validados e executados por pessoal qualificado e são apenas uma opção aos anteriormente citados. Quando os métodos acreditados são alvo de alterações no seu conteúdo, o Organismo de Acreditação é imediatamente informado para que autorize a mudança.

O Globalab valida e confirma qualquer método utilizado na realização dos ensaios. Sempre que aplicável é elaborado um relatório de validação onde constam, estudos de precisão, exatidão, linearidade, cálculos de limites de deteção e quantificação, de onde resulta uma conclusão sobre a adequação do método em uso.

Existe um procedimento estipulado para a estimativa de incertezas e os respetivos cálculos estão registados informaticamente. A estimativa da incerteza de um resultado permite avaliar a confiança a atribuir aos resultados de ensaio.

Recorre-se a software comercial para efetuar cálculos e a transferência de dados é verificada sistematicamente. As condições de acesso aos dados, à sua transferência, transmissão e armazenamento são restringidas por palavras passe.

Exceto indicação em contrário, os registos do Globalab são guardados até ao final do 3º ano civil no arquivo do laboratório.

No caso dos registos em suporte informático são feitos back-ups diários para o servidor. No final do cumprimento do período de conservação a eliminação dos registos em suporte de papel é efetuada mecanicamente e os registos em suporte informático são apagados da memória do computador.

#### 1.3.1.2.5 Equipamento

A escolha adequada de cada equipamento reflete-se na qualidade dos resultados obtidos com a exatidão e precisão requeridas.

Devem ser definidas responsabilidades para a escolha, aquisição, manuseamento e gestão dos equipamentos.

Todos os equipamentos e respetivo software devem estar devidamente registados e identificados para que assim figurem no plano de gestão, manutenção e calibração.

No Globalab estão definidos planos de manutenção e de calibração anuais para os equipamentos.

Antes dos ensaios é assegurado que o equipamento a utilizar está conforme as especificações, foi verificado e calibrado como planeado e é capaz de atingir a exatidão requerida.

Sempre que é necessário recorrer a equipamento externo, é certificada a aptidão do equipamento antes da sua utilização.

#### 1.3.1.2.6 Rastreabilidade das Medições

Consideram-se como equipamentos sujeitos a calibração aqueles:

- que sejam suscetíveis de influenciar significativamente os resultados dos ensaios a apresentar;
- cuja calibração seja requerida nomeadamente nas normas ou especificações de ensaios.

A aptidão dos equipamentos para a realização dos ensaios e a garantia dos resultados é assegurada por calibrações externas anuais e calibrações e verificações internas, pelo uso de Materiais de Referência e Ensaio de Comparação Interlaboratorial.

As calibrações externas são efetuadas por entidades externas ao laboratório, reconhecidas pelo IPAC e cuja incerteza associada cumpra os requisitos impostos pelo Globalab.

#### 1.3.1.2.7 Amostragem

A designação de amostragem não se refere à preparação da amostra para ensaio, mas sim à sua recolha de forma representativa – pode abranger as atividades de conceção do plano de amostragem, recolha de amostras e seu transporte até ao laboratório que efetua a determinação.

O Globalab considera este passo de extrema importância na garantia da qualidade e da fiabilidade de resultados, por isso, existem planos e procedimentos estipulados que os operadores seguem criteriosamente.

No caso de a amostragem ser efetuada pelo cliente, são dadas todas as indicações para que a colheita da amostra seja realizada adequadamente.

#### 1.3.1.2.8 Manuseamento dos Itens a Ensaiar

O Globalab possui planos estipulados para o correto manuseamento das amostras a ensaiar, desde a sua recolha até à eliminação, passando pelo transporte, receção e

codificação no laboratório, manuseamento, armazenamento, conservação e/ou eliminação.

A receção das amostras no laboratório é feita de um modo crítico relativamente à sua integridade antes de ensaiada, de forma a cumprir os critérios de aceitação do laboratório. Caso a integridade da amostra esteja comprometida o cliente é alertado para o facto e o ensaio só prosseguirá após o consentimento por parte deste.

O Globalab possui as instalações, condições de armazenamento e segurança que permitem manter a integridade da amostra durante o seu manuseamento.

#### 1.3.1.2.9 Garantia da Qualidade dos Resultados de Ensaio

Qualquer ensaio está sujeito a erro, pelo que é essencial, por um lado prevenir o seu aparecimento (Garantia da Qualidade), e por outro, controlar a sua ocorrência (Controlo da Qualidade) de modo a garantir e melhorar a eficácia do Sistema da Qualidade.

O Globalab assegura a garantia da qualidade através de procedimentos específicos que visam monitorizar a validação dos ensaios recorrendo a materiais de referência, a ensaios de comparação interlaboratorial, replicados, análise de brancos, ensaios de recuperação, entre outros. Sempre que praticável, os dados resultantes do controlo da qualidade são registados, tratados e elaboradas cartas de controlo de forma a detetar tendências.

#### 1.3.1.2.10 Apresentação de Resultados

O Globalab possui um procedimento onde está definido o formato e o conteúdo do Relatório de Ensaio.

Quando relevante é emitido uma interpretação de resultados devidamente documentada e fundamentada.

Quando não é detetado valor no ensaio, o valor é expresso dizendo que está abaixo do Limite de Quantificação, indicando-se o valor para este último, ou o estipulado pela norma de referência.

O cliente é informado sempre que o laboratório recorrer a subcontratações para a realização dos ensaios.

Quaisquer correções ou aditamentos a um Relatório de Ensaio já emitido são feitas através de novo documento, suplemento ao Relatório de Ensaio, devidamente identificado como Emenda ou Errata.

A Marca de Acreditação será utilizada de acordo com o estipulado no DRC002, sendo assinalados os ensaios fora do âmbito de Acreditação.

#### Extensão do âmbito de Acreditação à área da química alimentar:

Face às exigências dos clientes e a obrigatoriedade da aplicação do Regulamento (EU) n.º 1169 de 25 de Outubro de 2011 relativo à prestação de informação aos consumidores sobre os géneros alimentícios, o Globalab entendeu ser prioritário a extensão do seu âmbito de acreditação a esta área. Aplicando os Requisitos Técnicos de química clássica e instrumental à nova área técnica, o laboratório entendeu prosseguir com o pedido de extensão junto do IPAC [11].

Esta tarefa veio complementar todo o Sistema de Qualidade implementado, visto que o laboratório se encontra acreditado desde 2006.

## **1.4. Parâmetros Alvo de Extensão**

### **1.4.1 Definição de Géneros Alimentícios**

Segundo o Regulamento (CE) Nº 178/2002 do Parlamento Europeu e do Conselho de 28 de Janeiro de 2002 que determina os princípios e normas gerais da legislação alimentar, cria a Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos e estabelece procedimentos em matéria de segurança dos géneros alimentícios, Capítulo I, Artigo 2º:

“Género alimentício (ou alimento para consumo humano) é qualquer substância ou produto, transformado, parcialmente transformado ou não transformado, destinado a ser ingerido pelo ser humano ou com razoáveis probabilidades de o ser. Este termo abrange bebidas, pastilhas elásticas e todas as substâncias, incluindo a água, intencionalmente incorporadas nos géneros alimentícios durante o seu fabrico, preparação ou tratamento. O termo não inclui: alimentos para animais; animais vivos, a menos que sejam preparados; plantas; medicamentos; produtos cosméticos; tabaco e produtos do tabaco; estupefacientes ou substâncias psicotrópicas para colocação no mercado para consumo humano; resíduos e contaminantes” [12].

#### 1.4.2 Teor de Cinza

Cinza é o resíduo inorgânico que resulta da combustão ou total oxidação da matéria orgânica de um alimento. A análise de cinzas pode ser realizada por dois métodos, o método das cinzas secas e o método das cinzas húmidas [13].

O método das cinzas secas é o utilizado para determinar o teor de cinzas e realizar análise de alguns minerais específicos. Na obtenção de cinzas secas ocorre a vaporização de água e de compostos voláteis e os compostos orgânicos são degradados, na presença de oxigênio do ar, a dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e óxidos de azoto.

As cinzas secas são obtidas por incineração a  $525^\circ\text{C}$ , ou mais, recorrendo a uma mufla capaz de atingir  $500\text{-}600^\circ\text{C}$ , existindo vários tipos de recipientes para o efeito, dependendo do tipo de amostra. Devido ao baixo preço, os recipientes de porcelana são os mais utilizados, contudo, tendem a quebrar com variações bruscas de temperatura. Outros recipientes que podem ser utilizados são: quartzo, Vycor, Pyrex, aço, platina ou fibra de quartzo (descartáveis). Após incineração, os recipientes devem ser arrefecidos num exsiccador, antes de pesados.

O método das cinzas húmidas, oxidação de material orgânico, serve de preparação para a análise de diversos minerais.

Existem outros métodos com cinzas aplicáveis à análise de alimentos, para além das cinzas secas e húmidas:

- Cinzas solúveis e insolúveis, aplicadas a frutos;
- Cinzas insolúveis em ácido, para determinação de contaminantes insolúveis em ácido;
- Alcalinidade das cinzas, para distinguir entre cinzas de frutos e legumes (alcalinas) e de carnes e alguns cereais (ácidas);
- Cinzas sulfatadas, aplicadas a açúcares, xaropes e corantes.

#### 1.4.3 Teor de Humidade

A água é a molécula mais abundante na superfície da Terra e é o principal constituinte de muitos alimentos, influenciando diretamente a sua degradação e textura. É o meio em que ocorrem variadas reações químicas e é um reagente nos processos hidrolíticos.

Medir a quantidade de água em algumas matrizes pode ser muito difícil devido à complexidade das moléculas de água e à sua forte capacidade de ligação intermolecular. Na maioria dos casos, a melhor forma de medir a água de um alimento é através da

medição do teor de humidade desse alimento. O teor de humidade é então definido como a massa de água por unidade de massa de material seco [13].

O controlo do teor de humidade é importante a vários níveis, a nível industrial podem ser apresentados alguns exemplos: estabilidade microbiana e estabilidade a reações enzimáticas durante o tempo de prateleira; funcionalidade de ingredientes e do produto final; funcionalidade do processo; requisitos de embalamento; propriedades de textura, viscosidade e concentração.

O teor de humidade apresenta variações conforme a estrutura física, a composição química, a temperatura e a capacidade de retenção de água do alimento. Em função disto, também são vários os métodos disponíveis para a sua determinação. Consoante a forma em que a água se apresenta no alimento (livre, adsorvida ou água de hidratação) o método seleccionado poderá medir mais ou menos humidade presente [13].

É necessário minimizar perdas de humidade aquando a preparação de uma amostra para determinação do seu teor de humidade, nomeadamente, reduzir a exposição atmosférica, minimizar aquecimento por fricção durante a trituração da amostra, reduzir o espaço de cabeça no recipiente de armazenamento e reduzir variações de temperatura.

Os métodos utilizados na determinação do teor de humidade podem ser agrupados como Termogravimétricos, Químicos, Espectroscópicos e outros. Os métodos Termogravimétricos englobam a Secagem em Estufa, Secagem por Infravermelhos, Secagem por Halogénio e Secagem por Micro-ondas. Por sua vez, os métodos Químicos são os métodos de Karl Fisher, Carbureto de Cálcio ( $\text{CaC}_2$ ) e determinação por Destilação. Já os métodos Espectroscópicos referem a Espectroscopia de Infravermelhos, Espectroscopia de Micro-ondas, e a Espectroscopia RMN (Ressonância Magnética Nuclear). Outros métodos podem ser referidos: medição da condutividade eléctrica, medição da constante dieléctrica, medição do índice de refração e métodos acústico [14].

Um dos métodos mais simples para a determinação do teor de humidade tem por base a secagem em estufa e medição da perda de peso, esta depende do tipo de estufa, das condições no interior da mesma, do tempo e temperatura de secagem. Estes métodos baseiam-se no ponto de ebulição da água que é inferior, no geral, aos dos outros componentes alimentares. Contudo, alguns componentes como os hidratos de carbono degradam a  $100^\circ\text{C}$ , libertando água [14].

No método termogravimétrico, nomeadamente, a secagem por Halogénio o teor de humidade é definido como a perda de peso da massa que ocorre assim que o material é aquecido. A amostra é pesada antes do aquecimento e, novamente, depois de atingir um estado de equilíbrio de massa, após secagem. A análise termogravimétrica pode ser aplicada à maioria das matrizes com um teor de humidade superior a 0,1%. Deve-se ter em consideração a composição dos materiais, incluindo a presença de outros compostos voláteis e compostos potencialmente inflamáveis. Este método é vantajoso pois é simples, não requer elevados investimentos nem custos de manutenção e consoante a tecnologia de secagem aplicada, o tempo de análise pode ser muito curto. A termogravimetria apresenta também algumas limitações: não distingue a perda de peso relativa à evaporação de água proveniente de outros compostos voláteis que podem ser libertados pelo processo de aquecimento; óleos, álcoois, solventes orgânicos e outros constituintes voláteis serão registados como percentagem de humidade; se a temperatura de secagem for demasiado elevada pode resultar na decomposição da amostra [14].

Nesta técnica o aquecimento é feito por radiador de halogénio, este é baseado na tecnologia de aquecimento de infravermelhos. O radiador é composto por um elemento de aquecimento de tungsténio contido num tubo preenchido com gás halogénio para o preservar. O radiador de halogénio emite radiação de Infravermelhos num curto intervalo de comprimento de onda de 0,75 – 1,5 $\mu$ m (750 – 1500nm). O facto de o radiador de halogénio ser compacto melhora o tempo de resposta aquecimento/arrefecimento, diminuindo o tempo para unidade de aquecimento atingir a potência máxima e, por fim, reduz os requisitos de tempo para completar a secagem da amostra.

No caso de se pretender determinar se um alimento é perecível, a medição do teor de humidade não dá uma boa indicação, pois a água associa-se de diferentes formas com alimentos. A água mais fortemente ligada não está disponível para o crescimento microbiano, ao contrario da menos ligada. O cálculo da atividade da água ( $a_w$ ) é uma melhor indicação dessa disponibilidade da água para crescimento microbiano [14].

#### **1.4.4 Teor de Lípidos**

As gorduras ou lípidos são substâncias naturais constituídas por carbono, hidrogénio e oxigénio, formadas por ácidos gordos de diversos pesos moleculares e os seus derivados naturais (ésteres) ou compostos que têm ligações com eles. Os lípidos podem ser descritos como substâncias solúveis em solventes orgânicos e incluem gorduras, óleos,

ceras, colesterol, esteróis e as quatro vitaminas lipossolúveis (A,D,E e K). As gorduras, no corpo humano, distribuem-se pelas células, tecidos e órgãos, acumulando-se no chamada tecido adiposo, constituído pelos adipócitos e em nutrição (o termo “lipos” vem do grego e significa gordo) correspondem à parte gorda dos alimentos.

O valor biológico das gorduras está ligado aos efeitos dos ácidos gordos e outros constituintes, incluindo os ácidos gordos essenciais e colesterol, e ainda o fato de serem o veículo de vitaminas lipossolúveis. Servem de isolador térmico no tecido celular subcutâneo e de almofada à volta dos órgãos [13,15].

Relativamente aos alimentos, encontram-se em produtos vegetais sob a forma de “gorduras visíveis” ou alimentares – azeite, óleos, manteigas e outras gorduras utilizadas em culinária – e de “gorduras invisíveis” – gorduras que fazem parte da decomposição dos próprios alimentos tal como são consumidos.

O teor lipídico total de um alimento pode ser determinado tendo por base as propriedades físicas e químicas dos alimentos, porém é normalmente determinado a partir de métodos de extração com solventes orgânicos. A polaridade destes influencia a solubilidade dos lípidos e a quantificação dos mesmos.

Antes da extração dos lípidos os alimentos devem ser sujeitos a uma hidrólise ácida, de modo a quebrar ligações covalentes e iónicas.

Um solvente para extração de gorduras deve apresentar uma elevada capacidade de dissolver lípidos e baixa ou nula para proteínas, aminoácidos e hidratos de carbono. O solvente a usar deve evaporar rapidamente e não deixar resíduos, possuir um ponto de ebulição relativamente baixo, não ser inflamável nem tóxico, tanto em estado líquido como no gasoso, não ser higroscópico e ser barato.

O éter etílico é um melhor solvente que o éter de petróleo, contudo é relativamente mais caro e apresenta maior risco de explosão e incêndio, é higroscópico e forma peróxidos. O éter de petróleo é uma mistura de compostos (pentano e hexano), é mais hidrofóbico que o éter etílico, é seletivo para lípidos mais hidrofóbicos, é mais barato, menos higroscópico e menos inflamável [13].

A extração pelo método de Soxhlet é uma das técnicas analíticas mais amplamente utilizadas. Adaptações da técnica foram introduzidas ao longo do tempo, de forma a reduzir os tempos de extração longos, por exemplo aumentar a temperatura do solvente usado. As modificações introduzidas pelo químico Americano Edward L. Randall são algumas das mais eficazes para esta finalidade.

No método de Soxhlet a solubilização dos componentes extraíveis é realizada por refluxo de solvente frio que goteja de um condensador. Conseqüentemente, uma extração completa dura muitas horas. Por sua vez, na técnica de Randall a primeira fase da extração é realizada mergulhando um cartucho de extração com a amostra no solvente em ebulição, seguido de uma lavagem com refluxo de solvente frio. A solubilização rápida conseguida pelo solvente quente resulta numa redução acentuada do tempo de extração. Esta técnica apresenta três principais vantagens em relação ao método de Soxhlet: até cinco vezes mais rápido (solvente quente contra solvente frio); baixo consumo de solvente (recuperação de solvente); menores custos por análise.

O teor de gordura é medido a partir do peso da amostra inicial, subtraindo a gordura perdida ou por pesagem da gordura extraída [16].

#### **1.4.5 Teor de Proteína**

As proteínas, ou prótidos (palavras originárias do grego “protos” e “proteios”, que significam o primeiro, mais importante e o que muda de forma), são constituídas por carbono, hidrogénio, oxigénio e azoto, e, como termo geral, englobam as proteínas, forma em que se encontram nos organismos e alimentos, mas também as formas de degradação ou síntese de novas proteínas, como peptonas, polipéptidos, péptidos e ácidos aminados.

Sendo as proteínas o constituinte básico estrutural das células dos tecidos, delas dependem as três funções básicas da matéria viva: a reprodução (e o crescimento), a nutrição e a adaptação das reações ao ambiente [13].

As proteínas são moléculas compostas por aminoácidos ligados entre si por ligações peptídicas formadas entre os grupos carboxilo e amino de dois aminoácidos adjacentes. Dos cerca de 500 aminoácidos encontrados na natureza, apenas 20 aminoácidos diferentes são capazes de formar proteínas. O valor biológico das proteínas é determinado pela composição em aminoácidos.

Cerca de metade dos 20 aminoácidos não são sintetizados pelo organismo humano, sendo adquiridos através da dieta, sendo então classificados como aminoácidos essenciais.

As proteínas costumam classificar-se pela composição química (holoproteínas e heteroproteínas), pela solubilidade (albuminas, globulinas, prolaminas, histonas, gluteninas e escleroproteínas), pela forma (globulares e fibrosas) e pela sua estrutura molecular.

As diferentes características químicas destes aminoácidos estão na base da estrutura tridimensional das proteínas e da sua função. A estrutura molecular pode ser classificada como primária (uma sequência de aminoácidos), secundária (estruturas repetidas estabilizadas por ligações de hidrogénio com conformação de hélice alfa ou folha beta), terciária (formação de um núcleo hidrofóbico) e quaternária (interação entre várias proteínas).

Quando expostas a temperaturas elevadas, alterações de pH, de força iónica ou de solvente e ainda manipulações intensas, por exemplo no processamento de alguns alimentos, as proteínas sofrem desnaturação que consiste na perda da sua estrutura.

As proteínas dos alimentos só começam a ser digeridas no estômago e prosseguem no intestino onde é feita a decomposição até que sejam libertados os aminoácidos que as constituem. A análise de proteínas nos alimentos é importante para a correta rotulagem das embalagens, para investigação das suas propriedades funcionais e para determinar a sua atividade biológica.

São diversos os métodos analíticos aplicáveis na determinação do teor proteico total, o teor de uma dada proteína, o teor proteico durante o isolamento e purificação de uma dada proteína, o teor de azoto não proteico, a composição em aminoácidos e o valor nutritivo de uma proteína [13].

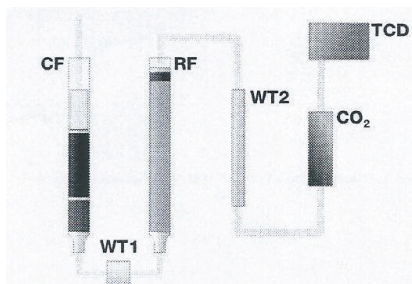
O método Dumas é um método para a determinação quantitativa de azoto em substâncias químicas baseado num método primeiramente descrito por Jean-Baptiste Dumas.

O químico Jean-Baptiste Dumas introduziu o método de combustão para a análise de azoto em 1831, mas o método original não foi aceite para análises de rotina devido a várias dificuldades (resultados imprecisos, falta de disponibilidade dos gases especiais e de catalisadores necessários para a análise). Desde 1831 o método de combustão original tem sido modificado e automatizado para melhorar a técnica.

Uma técnica instrumental automatizada foi desenvolvida a qual é capaz de medir rapidamente a concentração de proteína total em amostras alimentares. Este método começa a competir com o método Kjeldahl como método padrão para determinar o teor de proteína em amostras alimentares assim como outro tipo de amostras.

A amostra (líquida, sólida ou pastosa) é aquecida num forno de alta-temperatura (CF) e a combustão ocorre rapidamente a mais de 1000°C na presença de oxigénio puro. Isto produz maioritariamente água, dióxido de carbono, dióxido de azoto e gás azoto. As cinzas (minerais) são recolhidas no coletor de cinzas que se encontra no CF. A mistura de gás (a maioria da água é removida por um separador de água físico, WT1) passa por

uma câmara de redução (RF) que contém cobre aquecido a cerca de 650°C. Isto cataliticamente converte NO<sub>x</sub> em azoto elementar N<sub>2</sub> e remove todo o oxigénio. A água e carbono residuais são removidos por separadores físicos (WT2 e CO<sub>2</sub>). O teor total de azoto é medido por um detetor de condutividade térmica (TCD) [17].



**Figura 1.3** – Esquema representativo do funcionamento do equipamento Dumas [17].

Toda a informação relativa às condições de trabalho, funcionamento e análises é mostrado em apenas uma tabela. No final da análise a janela principal apresenta a % de azoto e daqui o programa de computador automaticamente calcula a % de proteína na amostra [17].

O método Dumas apresenta várias vantagens em relação ao método Kjeldahl [17]:

- Análises extremamente rápidas, 3-4min. dependendo do teor de azoto da amostras;
- Menor custo por análise;
- Não são usados reagentes perigosos ou corrosivos;
- Simplicidade de uso e elevado nível de automação;
- Ausência de resíduos tóxicos ou perigosos;
- Operação e manutenção económicas e simples

## 1.5. Controlo de Qualidade/Tratamento Estatístico

### 1.5.1 Controlo de Qualidade Interno

#### 1.5.1.1 Método Operacional - Rotina

As Ferramentas de Controlo (FC), nos Ensaio Físico-Químicos, variam em função do método analítico. De forma geral, e sempre que aplicável, pode-se considerar como FC [18]:

- Brancos;

- Padrões de Controlo;
- Ensaio de Recuperação;
- Duplicados;
- Declive e Ordenada na Origem.

Nos Procedimentos Operativos da Química do Globalab e respetivos impressos estão definidos em quadro resumo [18]:

- Ferramenta de Controlo a efetuar;
- Frequência;
- Critérios de Aceitação;

A Monitorização das FC poderá ser feita por meio de Carta de Controlo, Carta de Aceitação ou simplesmente por meio de valores tabelados, definidos com base no historial/especificações do método [18].

#### 1.5.1.1.1 Branco

Deverá ser realizado sempre que o método apresente esse requisito e de acordo com o especificado no seu protocolo [18].

#### 1.5.1.1.2 Réplicas

Os ensaios realizados em duplicado ou outro número de réplicas permite avaliar a precisão do método e detetar a ocorrência de erros acidentais. Sempre que a diferença de entre duplicados seja superior ao Critério de Aceitação definido para o método deverá repetir-se o ensaio.

De forma geral, o Globalab efetua réplicas em 5% por serie de amostras [18].

#### 1.5.1.1.3 Ensaio de Recuperação

Este tipo de ensaio permite avaliar a ocorrência ou não de interferências por parte da matriz da amostra numa determinação analítica. Contribui para eliminar erros sistemáticos, melhorando a exatidão do método.

Consiste na adição de uma porção conhecida de analito a uma amostra (previamente analisada), e conseqüente cálculo da recuperação do analito.

É aconselhável estudar a percentagem de recuperação para várias concentrações [19].

#### 1.5.1.1.4 Material de Referência Interno (MRI)

Os MRI são materiais de referência utilizados pelo laboratório e podem apresentar as seguintes características [18]:

- Padrões produzidos pelas firmas comerciais;
- Padrões preparados no Globalab;
- Padrões de matriz ajustada com a composição da amostra (composição química semelhante à das amostras).

Estes padrões devem ter estabilidade a médio/longo prazo, ter um grau de homogeneidade igual ou superior à repetibilidade exigida pelo método e deve ser-lhe atribuído o valor de referência de forma a garantir a sua exatidão (ou por aferição com um Material de Referência Certificado (MRC), ou através de Ensaio de Comparação Interlaboratorial (ECI), ou por comparação de técnicas).

Os padrões de Controlo/Verificação são preparados à parte dos padrões de calibração, i.e. utilizando diferentes lotes, permitindo assim o controlo destes de uma forma independente e complementar.

Os valores obtidos na análise dos padrões de controlo/verificação podem ser usados e representados em Cartas de Controlo. Estas possibilitam informações sobre a estabilidade de resposta do equipamento, estado dos reagentes, desempenho dos analistas.

As concentrações a ensaiar devem ser as especificadas no método (primeiro e último padrão da curva de calibração) ou a correspondente ao ponto médio da curva de calibração.

Estatisticamente o seu valor é alvo de revisão periódica, devendo este cumprir os critérios definidos, sendo o Coeficiente de Variação (CV) e o Erro Relativo (ER) médio na ordem dos 10%, no entanto, podem variar e ser superiores a 10% consoante as metodologias e os parâmetros a analisar [19].

#### 1.5.1.1.5 Calibração Analítica – Declive e Ordenada na Origem

Sempre que aplicável são efetuadas, em cada sessão trabalho, a calibração analítica do método usando pelo menos 3 padrões e 1 Branco. O controlo do Declive e da Ordenada na Origem permitirá avaliar a estabilidade de cada nova calibração face às anteriores calibrações.

Sempre que se considere exequível é possível optar pela realização de Calibrações Periódicas. Essa opção será tomada sempre que se verificarem as seguintes situações:

- Matrizes conhecidas e estáveis;
- Historial prévio de pelo menos 5 calibrações sucessivas que demonstram estabilidade do sistema analítico;
- Verificação da validade da calibração, a cada sessão de trabalho, nos 2 pontos extremos da reta; verificação do branco e do LQ.

No caso de uma metodologia em que, na mesma matriz, os valores das amostras se encontram sistematicamente abaixo do LQ poder-se-á utilizar a análise com base na resposta obtida por comparação com um padrão de controlo independente situado no LQ e tratado da mesma forma que as amostras [19].

#### 1.5.1.1.6 Cartas de Controlo / Critérios de Aceitação

As cartas de controlo são um meio para apresentar os resultados das ações de Controlo de Qualidade. Apresentam-se esquematicamente como um gráfico que mostra ao longo do tempo as características dos parâmetros colocados sob controlo.

Existem vários tipos de cartas de controlo. A escolha da carta a utilizar deve estar de acordo com o que se pretende calcular e as ações de Controlo de Qualidade adaptadas.

Para um primeiro cálculo dos limites da carta de controlo, utilizam-se habitualmente 20 pontos. Continua-se a recolher mais dados e ao fim de cerca de mais 20 pontos recalculam-se e verificam-se os limites, partindo agora de 40 pontos e retirando todos aqueles que estejam fora dos limites calculados inicialmente. Estes limites são revistos ao fim de no mínimo 60 pontos estabelecendo-se os limites definitivos. Faz-se uma nova carta com os limites definitivos [20].

Para o cálculo dos Limites de Aviso (LA) e de Controlo (LC) utilizam-se as seguintes fórmulas:

$$LA = Média \pm 2s; LC = Média \pm 3s$$

Em que:

s: desvio padrão dos 60 valores.

Se, na revisão dos 60 pontos se verificar 1 a 6 casos (inclusive) fora dos LA, não é necessário proceder à revisão dos respetivos Limites mantendo-se os limites já estipulados.

Caso tal não aconteça pode-se afirmar que a precisão do método foi alterada devendo-se tomar as devidas medidas de ação e proceder a nova revisão dos Limites [20].

#### 1.5.1.1.6.1 Avaliação das Cartas de Controlo

Ponto a considerar na avaliação das cartas:

- 1 valor fora do LC;
- 2 valores consecutivos fora do mesmo LA;
- 7 valores consecutivos com tendência crescente;
- 7 valores consecutivos com tendência decrescente;
- 10 em 11 valores consecutivos do mesmo lado da média.

Na ocorrência de alguma das situações acima descritas será aberto folha de Trabalho não conforme.

No entanto, considera-se que Cartas de Controlo com mais de 100 a 150 ensaios podem corresponder a uma distribuição normal, cujo desempenho já não varia. Nestes casos o Globalab poderá optar por substituir as cartas de controlo por critérios de aceitação correspondentes a aproximadamente: Média  $\pm$  2s [20].

#### 1.5.2 Controlo de Qualidade Externo

As ações de CQ Externo englobam o uso de MRC, ou padrões equivalentes, e a participação em Ensaio Interlaboratoriais (EIL) apropriados, nomeadamente de aptidão, permitindo evidenciar um dos objetivos da acreditação, a comparabilidade de resultados. A periodicidade do uso em rotina deve ser estabelecida em função da complexidade e

dificuldade das análises, sua frequência, experiência anterior e nível de confiança exigido aos resultados; recomenda-se a conjugação da frequência de participação em EIL com o uso de MRC [19].

#### 1.5.2.1 Material de Referência Certificado (MRC)

Os MRC estabelecem a rastreabilidade das medições químicas simulando uma amostra vulgar e permitem controlar a exatidão do ensaio. Assim, desde que disponíveis, devem ser usados quer durante a fase inicial de validação ou implementação dos métodos, quer depois na sua utilização quotidiana.

Devem ser adquiridos MRC produzidos por entidades de reconhecida credibilidade [19].

#### 1.5.2.2 Ensaio Interlaboratoriais (EIL)

De forma a avaliar a qualidade dos resultados participa-se em EIL e/ou de Aptidão avaliando, sistematicamente, o seu desempenho de forma a assegurar a rastreabilidade dos resultados e a melhoria contínua.

Considera-se que o desempenho é satisfatório sempre que o *z-score* obtido, para cada parâmetro é inferior a  $\pm 3$  ou dentro dos critérios definidos pela entidade organizadora. Sempre que tal situação não se verifica são avaliadas as causas do seu mau desempenho mediante abertura de Relatório de Trabalho não conforme [19].

### **1.5.3 Estimativa de Incertezas**

A Incerteza é um parâmetro associado ao resultado de uma medição que caracteriza a dispersão de valores que se pode razoavelmente atribuir a mensurada. Por sua vez, a Incerteza expandida (U) é a quantidade que define um intervalo de um resultado de uma medição no qual é esperado que inclua uma grande fração da distribuição dos valores que podem razoavelmente ser atribuídos à mensurada. A incerteza expandida é igual à incerteza padrão combinada afetada de um coeficiente ou fator de expansão, normalmente situado entre 2 e 3. Normalmente utiliza-se o fator de expansão igual a 2 ( $k=2$ ) de forma a converter uma incerteza padrão, relativa a uma distribuição normal, num incerteza expandida combinada, com um nível de confiança de cerca de 95%.

A estimativa da incerteza de um resultado permite avaliar a confiança a atribuir aos resultados de ensaio. O laboratório deve utilizar métodos e procedimentos apropriados

para estimar a incerteza de medição. Qualquer ensaio está sujeito a incertezas de medição. O laboratório deve tentar identificar todos os componentes da incerteza e fazer uma estimativa dessa incerteza [21].

O grau de rigor necessário para uma estimativa da incerteza de medição depende de fatores como [21]:

- Os requisitos do método de ensaio;
- Os requisitos do cliente;
- A existência de limites de acordo com uma especificação.

#### 1.5.3.1 Especificação do Mensurado

Definir de forma clara o que se pretende medir [21].

#### 1.5.3.2 Identificação das Fontes de Incerteza

Deve-se fazer um estudo detalhado do ensaio para se poder identificar todos os componentes de incerteza que tenham importância em cada situação, como por exemplo [21]:

- Incerteza proveniente dos padrões usados;
- Incerteza devida ao equipamento usado;
- Incerteza devida ao método de obtenção do resultado (fórmula de cálculo);
- Incerteza devida às condições ambientais;
- Incerteza devida à variabilidade das operações.

As abordagens mais vulgarmente usadas são [21]:

- Abordagem “passo a passo”;
- Abordagem baseada em dados de validação e do Controlo Interno da Qualidade do método analítico, (incertezas associadas à precisão e à exatidão do método).

#### 1.5.3.3 Quantificação da Incerteza

##### 1.5.3.3.1 Associada à Precisão – Padrão de Controlo

De modo a que a incerteza associada à precisão seja o mais realista possível, o laboratório avalia a sua incerteza em condições de precisão intermédia. Assume desta

forma que se os ensaios forem efetuados em dias diferentes faz variar grande parte dos parâmetros experimentais não controlados que afetam o desempenho do método (efetua o seu cálculo com pelo menos 15 medições).

A incerteza será então quantificada a partir do desvio padrão de resultados de um padrão de controlo. Assim esta incerteza absoluta associada à precisão é estimada diretamente pelo desvio padrão absoluto que quantifica a precisão do método [21]:

$$u_{\text{precisão}} = s_{\text{precisão}}$$

Em que:

$u_{\text{precisão}}$ : incerteza absoluta associada à precisão;

$s_{\text{precisão}}$ : desvio padrão absoluto.

#### 1.5.3.3.2 Associada à Precisão – Duplicados de amostra

O laboratório poderá avaliar a sua incerteza a partir do desvio padrão de resultados replicados de uma amostra (duplicados). Assim esta componente da incerteza poderá ser estimada a partir do desvio padrão das diferenças dos duplicados [21]:

$$s_{\text{precisão}} = \frac{s_{\text{Dif D}}}{\sqrt{2}}$$

Em que:

$s_{\text{Dif D}}$ : desvio padrão das diferenças dos duplicados.

#### 1.5.3.3.3 Associada à Exatidão

##### 1.5.3.3.3.1 Associada à Exatidão – Fortificação de Amostras

Recorre-se à fortificação, no laboratório, de amostras sem analito nativo. Nesta situação a Recuperação média,  $R_m$ , do método é calculada pela expressão [21]:

$$R_m = \frac{C_{\text{Obs}}}{C_{\text{Fortificada}}}$$

Em que:

$R_m$ : recuperação média;

$C_{\text{Obs}}$ : concentração média de um série de análises de amostras fortificadas;

$C_{\text{Fortificada}}$ : concentração da amostra fortificada.

A incerteza padrão,  $u(Rm)$ , associada a  $Rm$ , é função da incerteza associada à fortificação da amostra e é calculada através da expressão [21]:

$$u(Rm) = Rm \times \sqrt{\left[ \frac{S_{Obs}^2}{n \times C_{Obs}^2} + \left( \frac{u(C_{Fortificada})}{C_{Fortificada}} \right)^2 \right]}$$

Em que:

$u(Rm)$ : incerteza padrão;

$S_{Obs}$ : desvio padrão de uma série de análises de amostras fortificadas;

$n$ : número de análises da amostra fortificada;

$u(C_{Fortificada})$ : incerteza padrão associada à fortificação da amostra.

Recorre-se à fortificação, no laboratório, de amostras com analito nativo. Nesta situação a Recuperação média,  $Rm$ , do método é calculada pela expressão [21]:

$$Rm = \frac{C_{Obs} - C_{Nativa}}{C_{Fortificação}}$$

Em que:

$C_{Nativa}$ : concentração média do analito nativo.

Neste caso,  $u(Rm)$ , é calculada através da expressão:

$$u(Rm) = Rm \times \sqrt{\left( \frac{\frac{S_{Obs}^2}{n} + S_{Nativa}^2}{C_{Obs} - C_{Nativa}} \right) + \left( \frac{u(C_{Fortificada})}{C_{Fortificada}} \right)^2}$$

Avaliação da exatidão do método:

Uma vez estimada a incerteza associada à exatidão do método é necessário avaliar se os resultados são afetados por desvios sistemáticos relevantes que necessitam de correção. Proceder-se a essa avaliação através da realização de um teste t-student. Assim, após a quantificação de  $Rm$  e da respetiva incerteza padrão,  $u(Rm)$ , é estimado se a recuperação é significativamente diferente de 1. Efetua-se o cálculo de um valor  $t$  [21]:

$$t = \frac{|1 - Rm|}{u(Rm)}$$

Uma vez calculado,  $t$  é comparado com um valor  $t_{\text{crítico}}$  extraído da tabela t-Student bilateral, para o nº de graus de liberdade (gl) em causa e um nível de confiança igual a 95%.

Se  $t \leq t_{\text{crítico}}$ , a recuperação do método,  $R_m$ , não é significativamente diferente de 1, e não se procede à correção dos resultados dos ensaios em termos de exatidão.

#### 1.5.3.3.3.2 Associada à Exatidão – Dados dos EIL

Dado que as amostras ensaiadas nos EIL apresentam matrizes e níveis de concentração representativos do tipo de amostras ensaiadas em rotina e visto que o laboratório possui já um historial de participação suficiente (mais de 6 ensaios), recorre-se, sempre que possível, à dispersão das diferenças (relativas) entre o resultado obtido e o valor de referência para estimar a incerteza associada.

Visto que os resultados dos EIL são relativos a vários níveis de concentração, a incerteza padrão é estimada em termos relativos [21]:

$$u'(y) = s'_{DV}$$

Em que:

$u'(y)$ : incerteza padrão relativa;

$s'_{DV}$ : desvio padrão das diferenças relativas .

#### 1.5.3.4 Cálculo da Incerteza Combinada

Depois de estimadas as incertezas individuais, associada à precisão e à exatidão, expressando-as como incertezas-padrão, calcula-se a incerteza padrão combinada [21].

$$z = x + y$$

$$u_c(z) = \sqrt{u_x^2 + u_y^2}$$

Em que:

$u_c(z)$ : incerteza-padrão combinada de um valor  $z$ ;

$u_x$  e  $u_y$ : incertezas dos parâmetros independentes.

#### 1.5.3.5 Cálculo da Incerteza Expandida

Multiplica-se a incerteza padrão combinada pelo fator de expansão (k) selecionado de modo a obter a incerteza expandida alargada.

O valor do fator de expansão, depende de vários aspetos [21]:

- Deve ser usado normalmente o  $k = 2$ , que corresponde a um intervalo de confiança de 95% quando se aplica o Teorema do Limite Central;
- Quando a incerteza combinada é baseada em observações estatísticas relativa a poucos graus de liberdade ( $< 6$ ) a escolha de K depende dos graus de liberdade, usando o fator t -Student correspondente a 95% de confiança.

#### 1.5.3.6 Apresentação do Resultado

Deve-se apresentar o resultado da incerteza associada usando um máximo de dois algarismos significativos para a incerteza, e deve ser indicado o facto de expansão usado [21].

#### 1.5.3.7 Avaliação das Incertezas

Os responsáveis pelo cálculo de incertezas devem validar cada método fazendo uma avaliação deste:

- Os valores de precisão obtidos no laboratório (ex.: duplicados, cartas de controlo) devem ser iguais ou inferiores aos dos valores de incerteza;
- Na análise de materiais de referência certificados, o valor certificado deve estar englobado pela incerteza global estimada;
- Em EIL de aptidão, o valor de referência deve ser englobado pela incerteza do resultado do laboratório.

A apresentação de incertezas sistematicamente subestimadas deve ser considerada como uma não conformidade.

O Laboratório deverá fazer uma validação interna do modelo de cálculo de incertezas usado, durante, no mínimo 3 meses. Neste período as incertezas são calculadas e validadas mas não são apresentadas nos relatórios de ensaio [21].



## **CAPÍTULO 2 – SELEÇÃO E IMPLEMENTAÇÃO DAS METODOLOGIAS**

### **2.1 Parâmetros Físico-químicos**

Os parâmetros físico-químicos a acreditar são denominados por POQ, Procedimentos Operacionais da Química e encontram-se em Anexo

#### **2.1.1. POQ 4 – Determinação do Teor em Cinza**

O teor em Cinza é determinado por gravimetria. A amostra é pesada para cadinho de porcelana previamente estabilizado e tarado, é incinerada em Mufla a uma temperatura de  $550^{\circ}\text{C}\pm 25^{\circ}\text{C}$  até combustão completa da matéria orgânica e obtenção de uma massa constante (resíduo de coloração uniforme branca ou quase branca). (Anexo I)

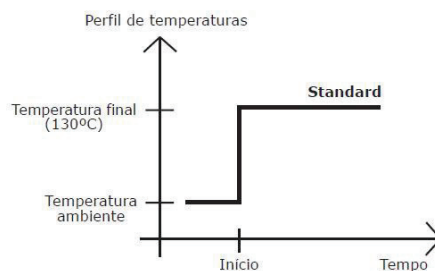


**Figura 2.1** – Mufla elétrica para incineração de amostras [22] .

#### **2.1.2. POQ 5 – Determinação do Teor de Humidade**

O teor de Humidade é determinado por termogravimetria onde a amostra é pesada antes do aquecimento e, novamente, depois de atingir um estado de equilíbrio de massa. O aquecimento é feito por radiação Infravermelha por radiador de halogénio.

É selecionado o perfil de temperatura de secagem “Standard” (Fig. 4), a temperatura de secagem para  $130\pm 3^{\circ}\text{C}$  e o tempo de secagem como “AUTO”, ou seja, o teste finaliza quando o analisador de humidade deteta que a perda de massa é inferior a 1mg em 60 segundos. (Anexo II)



**Figura 2.2** – Perfil de temperatura de secagem Standard, aplicado na determinação do teor de humidade à maioria das amostras [13].



**Figura 2.3** – Analisador de Humidade automático [23].

### 2.1.3. POQ 6 – Determinação do Teor de Lípidos

A determinação de Lípidos tem por base o tratamento da amostra com ácido clorídrico diluído fervente por forma a libertar as frações lipídicas (Hidrólise ácida), seguida de filtração da massa resultante, secagem e extração de lípidos retidos no filtro com éter de petróleo, segundo a técnica de Randall. Eliminação do solvente por evaporação, secagem e pesagem do extrato. (Anexo III)

### 2.1.4. POQ 11 – Determinação do Teor de Proteína Bruta

No método Dumas, as amostras são convertidas em gases por aquecimento num tubo de combustão. Todos os componentes interferentes são removidos da mistura final de gases. Os compostos de azoto presentes na mistura de gases, ou uma parte representativa dos mesmos, são convertidos em azoto molecular, o qual é quantitativamente determinado por um detetor de condutividade térmica. O teor de azoto é calculado por um microprocessador. (Anexo IV)

## 2.2. Controlo de Qualidade

### 2.2.1. Controlo de Qualidade Interno

#### 2.2.1.1 Determinação do Teor em Cinza

**Tabela 2.1** – Ferramentas de Controlo para a determinação do Teor em Cinza.

Ferramenta de controlo a Efetuar	Frequência	Critérios de Aceitação	
		g/100g	%
<u>Duplicado</u>	1 Duplicado por cada 5 Amostras	0,1 – 1,0	10
		1,0 – 10	5
		> 10	2

#### 2.2.1.2 Determinação do Teor de Humidade

**Tabela 2.2** – Ferramentas de Controlo para a determinação do Teor de Humidade.

Ferramenta de controlo a Efetuar	Frequência	Critério de Aceitação
<u>Duplicado</u>	1 Duplicado por cada 5 Amostras	10%

#### 2.2.1.3 Determinação do Teor de Lípidos

**Tabela 2.3** – Ferramentas de Controlo para a determinação do Teor de Lípidos.

Ferramenta de controlo a Efetuar	Frequência	Critério de Aceitação		
		g/100g	Tolerância	%
<u>Duplicado</u>	1 Duplicado por cada 5 Amostras	<10	± 1,5 g	± 15%
		10-40	± 20%	± 20%
		>40	± 8g	± 20%

#### 2.2.1.4 Determinação do Teor de Proteína Bruta

**Tabela 2.4** – Ferramentas de Controlo para a determinação do Teor de Proteína Bruta.

Ferramentas de controlo a Efetuar	Frequência	Critério de Aceitação		
		g/100g	Tolerância	%
<u>Duplicado</u>	1 Duplicado por cada 10 Amostras	<10	± 2g	± 20%
		10 - 40	± 20%	
		>40	± 8g	
<u>Padrão de Controlo</u>	1 Padrão de Controlo por cada 10 Amostras	g/100g	Alvo (%N)	%
		EDTA	9,59	90-110%
		Ácido Glutâmico	9,52	

#### **2.2.2. Controlo de Qualidade Externo**

O Globalab procedeu à aquisição de 2 MRC disponibilizados pela entidade internacional FAPAS<sup>®</sup> (Food Analysis Performance Assessment Scheme) e participou num EIL do Esquema QFCS (Quality in Food Chemistry PT Scheme) promovido pela entidade LGC Standard.

##### 2.2.2.1 Materiais de Referência Certificados

###### 2.2.2.1.1 Material de Teste T2450

Matriz “Pão” com validade até 31 de Janeiro de 2014.

**Tabela 2.5** – Especificações do Material de Teste T2450.

<b>Analito</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valor Alvo</b>	<b>Intervalo Satisfatório</b>
Humidade a 105°C	g/100g	6,90	6,49 – 7,31
Humidade a 130°C	g/100g	7,33	6,90 – 7,77
Cinza	g/100g	3,07	2,87 – 3,28
Proteína (N)	g/100g	1,91	1,77 – 2,05

#### 2.2.2.1.2 Material de Teste T0183QC

Matriz “Refeição de Carne” com validade até 7 de Agosto de 2017.

**Tabela 2.6** – Especificações do Material de Teste T0183QC.

<b>Analito</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valor Alvo</b>	<b>Intervalo Satisfatório</b>
Humidade	g/100g	76,4	75,1 – 77,8
Cinza	g/100g	1,28	1,18 – 1,37
Lípidos	g/100g	6,55	6,07 – 7,04
Proteína (N)	g/100g	1,54	1,48 – 1,60

#### 2.2.2.2 Ensaio Interlaboratorial

Ensaio Interlaboratorial Round 208, amostra n.º 772, matriz heterogénea “*Mixed Matrix*”. Os valores apresentados na tabela 2.7 apenas foram conhecidos após o envio dos resultados obtidos à entidade promotora do EIL. O parâmetro Proteína Bruta não foi testado neste EIL pois o equipamento para a sua determinação ainda não estava operacional.

**Tabela 2.7** – Especificações do Ensaio Interlaboratorial (LGC 772).

<b>Analito</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valor Alvo</b>	<b>Incerteza</b>
Humidade	%	63,74	0,15
Cinza	%	1,32	0,01
Lípidos	%	9,26	0,12



## CAPÍTULO 3 – RESULTADOS OBTIDOS E VALIDAÇÃO DOS MÉTODOS

### 3.1 Parâmetros Físico-químicos

Ao longo do ano 2013 o Globalab reuniu todos os resultados e CQ associado obtido para os diferentes parâmetros. Os ensaios foram realizados sobre diferentes géneros alimentícios chegados ao laboratório. Desta forma foi possível validar de forma robusta os métodos inicialmente implementados.

#### 3.1.1. POQ 4 – Determinação do Teor em Cinza

##### 3.1.1.1 Estudo da Exatidão: Ensaio Interlaboratoriais. Cálculo da repetibilidade e da exatidão

**Tabela 3.1** – Amostra LGC 772 – Round 208/QFCS – Ensaio realizado a 09/08/2013 por Joana Manecas.

Observações	Valor de Referência (%)	Valor Obtido (%)	Erro Relativo (%)
1	1,32	1,34	1,5
2		1,32	0,0
Média		1,33	0,8
Desvio Padrão		0,01414	1,07
Coeficiente de Variação		1,06%	
Média Erro Relativo			0,8%

$z$ -score = -0,1; o valor de referência foi obtido a partir do relatório de QFCS – Round 208/ LGC 772.

### 3.1.1.2 Estimativa da Exatidão – MRC

**Tabela 3.2 – TM 2450 –Ensaio realizado a 18/06/2013 por Joana Manecas.**

<b>Observações</b>	<b>Valor de Referência (%)</b>	<b>Valor Obtido (%)</b>	<b>Erro Relativo (%)</b>
1		3,20	2,9
2	3,07	3,20	2,9
3		3,00	-1,0
Média		3,12	1,68
Desvio Padrão		0,06928	2,26
Coeficiente de Variação		2,2%	
Média Erro Relativo			1,6%

**Tabela 3.3 – T0183QC – Ensaio realizado a 18/06/2013 por Joana Manecas.**

<b>Observações</b>	<b>Valor de Referência (%)</b>	<b>Valor Obtido (%)</b>	<b>Erro Relativo (%)</b>
1		1,22	-4,7
2	1,28	1,2	-6,3
Média		1,21	-5,5
Desvio Padrão		0,01414	1,10
Coeficiente de Variação		1,2%	
Média Erro Relativo			-5,5%

### 3.1.1.3 Avaliação da Precisão intermédia

Na avaliação da Precisão Intermédia (Duplicados) os ensaios foram realizados por Joana Manecas e para n=21, a média foi de 1,97%. (Tabela no Anexo V)

### 3.1.1.4 Avaliação da Incerteza

**Tabela 3.4 – Avaliação da Incerteza para a determinação do Teor em Cinza.**

Critérios de Aceitação		
0,10	0,1–1,0	0,0577
0,05	1,0–10	0,0289
0,02	>10	0,0115
u exatidão (EIL)		0,0071
u comb		0,058
<b>Uexp</b>	0,1-1,0	<b>12%</b>
u comb		0,030
<b>Uexp</b>	1,0-10	<b>6%</b>
u comb		0,014
<b>Uexp</b>	>10	<b>3%</b>

LGC 772			
	R1	R2	
EIL	1,34	1,32	
Média	1,33	s	0,01414
Alvo	1,32	n	2
ER	1,007576	s <sup>2</sup>	0,0002
u (Rm)		0,0071	

### 3.1.1.5 Conclusões

**Tabela 3.5 – Conclusões obtidas para a determinação do Teor em Cinza.**

<b>Exatidão</b>	Os resultados obtidos na participação em EIL (LGC, bem como os estudos realizados com MRC (FAPAS) apresentam erros relativos inferiores a 10%.
<b>Precisão</b>	O método apresenta valores de precisão intermédia inferiores a 10% para a gama de 0,1 a 1,0g/100g e inferiores a 5% para a gama de 1,0 a 10g/100g.
<b>Incerteza</b>	O método apresenta valores de incerteza de 12% para a gama de 0,1 a 1,0g/100g e 6% para a gama de 1,0 a 10g/100g.

## 3.1.2. POQ 5 – Determinação do Teor de Humidade

### 3.1.2.1 Estudo da Exatidão: Ensaios Interlaboratoriais. Cálculo da repetibilidade e da exatidão

**Tabela 3.6** – Amostra LGC 772 – Round 208/QFCS – Ensaio realizado a 07/08/2013 por Joana Manecas.

Observações	Valor de Referência (%)	Valor Obtido (%)	Erro Relativo (%)
1	63,74	62,63	-1,7
2		62,42	-2,1
Média		62,53	-1,9
Desvio Padrão		0,14849	0,23
Coeficiente de Variação		0,24%	
Média Erro Relativo			-1,9%

z-score = -2,42; o valor de referência foi obtido a partir do relatório de QFCS – Round 208/ LGC 772.

### 3.1.2.2 Estimativa da Exatidão – MRC

**Tabela 3.7** – TM 2450 –Ensaio realizado a 17/06/2013 por Joana Manecas.

Observações	Valor de Referência (%)	Valor Obtido (%)	Erro Relativo (%)
1	6,90	7,1	3,5
2		6,9	-0,3
3		6,9	0,0
Média		6,97	1,1
Desvio Padrão		0,14468	2,10
Coeficiente de Variação		2,1%	
Média Erro Relativo			1,1%

**Tabela 3.8** – T0183QC –Ensaio realizado a 17/06/2013 por Joana Manecas.

Observações	Valor de Referência (%)	Valor Obtido (%)	Erro Relativo (%)
1	76,40	74,47	-2,5
2		75,52	-1,2
3		74,80	-2,1
Média		74,93	-1,9
Desvio Padrão		0,53694	0,70
Coeficiente de Variação		0,7%	
Média Erro Relativo			-1,9%

### 3.1.2.3 Avaliação da Precisão intermédia

Na avaliação da Precisão Intermédia (Duplicados) os ensaios foram realizados por Joana Manecas e para n=28, a média foi de 3,18%. (Tabela no Anexo V)

### 3.1.2.4 Avaliação da Incerteza

**Tabela 3.9** – Avaliação da Incerteza para a determinação do Teor de Humidade.

Critérios de Aceitação		LGC 772	
0,10	0,058	R1	R2
u exatidão (EIL)	0,00114	EIL 62,63	62,42
u comb	0,058	Média 62,525	s 0,14849
<b>Uexp</b>	<b>10%</b>	Alvo 63,74	n 2
	<b>12%</b>	ER 0,0154	s <sup>2</sup> 0,02205
		u (Rm)	0,00114

### 3.1.2.5 Conclusões

**Tabela 3.10** – Conclusões obtidas para a determinação do Teor de Humidade.

<b>Exatidão</b>	Os resultados obtidos na participação em EIL (LGC, bem como os estudos realizados com MRC (FAPAS) apresentam erros relativos inferiores a 10%.
<b>Precisão</b>	O método apresenta valores de precisão intermédia inferiores a 10% para toda a gama.
<b>Incerteza</b>	O método apresenta valores de incerteza de 12%

## 3.1.3. POQ 6 – Determinação do Teor de Lípidos

### 3.1.3.1 Estudo da Exatidão: Ensaio Interlaboratoriais. Cálculo da repetibilidade e da exatidão

**Tabela 3.11** – Amostra LGC 772 – Round 208/QFCS – Ensaio realizado a 12/08/2013 por Joana Manecas.

Observações	Valor de Referência	Valor Obtido	Erro Relativo
	(%)	(%)	(%)
1	9,26	8,44	-8,9
2		8,42	-9,1
Média		8,43	-9,0
Desvio Padrão		0,01414	0,15
Coeficiente de Variação		0,17%	
Média Erro Relativo			-9,0%

z-score = -1,95; o valor de referência foi obtido a partir do relatório de QFCS – Round 208/ LGC 772.

### 3.1.3.2 Estimativa da Exatidão – MRC

**Tabela 3.12** – T0183QC –Ensaio realizado a 18/06/2013 por Joana Manecas.

Observações	Valor de Referência	Valor Obtido	Erro Relativo
	(%)	(%)	(%)
1	6,55	6,17	-5,8
2		6,71	2,4
Média		6,44	1,1
Desvio Padrão		0,38184	2,10
Coeficiente de Variação		5,9%	
Média Erro Relativo			-1,7%

### 3.1.3.3 Avaliação da Precisão intermédia

Na avaliação da Precisão Intermédia (Duplicados) os ensaios foram realizados por Joana Manecas e para n=14, a média foi de 2,79%. (Tabela no Anexo V)

### 3.1.3.4 Avaliação da Incerteza

**Tabela 3.13** – Avaliação da Incerteza para a determinação do Teor de Lípidos.

Critérios de Aceitação			LGC 772			
0,15		0,0866	R1	R2		
0,20		0,1155	EIL	62,63	62,42	
u exatidão (EIL)		0,0025	Média	62,525	s	0,14849
u comb		0,0866	Alvo	63,74	n	2
<b>Uexp</b>	15%	<b>17%</b>	ER	0,0154	s <sup>2</sup>	0,02205
u comb		0,115				
<b>Uexp</b>	20%	<b>23%</b>	u (Rm)	0,00114		

### 3.1.3.5 Conclusões

**Tabela 3.14** – Conclusões obtidas para a determinação do Teor de Lípidos.

<b>Exatidão</b>	Os resultados obtidos na participação em EIL (LGC, bem como os estudos realizados com MRC (FAPAS) apresentam erros relativos inferiores a 10%.
<b>Precisão</b>	O método apresenta valores de precisão intermédia inferiores a 15% para a gama inferior a 10g/100g e inferior a 20% para a gama superior a 10g/100g.
<b>Incerteza</b>	O método apresenta valores de incerteza de 17% para a gama inferior a 10g/100g de 23% para a gama superior a 10g/100g.

## 3.1.4. POQ 11 – Determinação do Teor de Proteína Bruta

### 3.1.4.1 Estudo da Exatidão: Ensaio Interlaboratoriais. Cálculo da repetibilidade e da exatidão

**Tabela 3.15** – Amostra LGC 772 – Round 208/QFCS – Ensaio realizado a 01/10/2013 por Joana Manecas.

Observações	Valor de Referência (%)	Valor Obtido (%)	Erro Relativo (%)
1	3,46	3,33	-3,6
2		3,39	-2,1
Média		3,36	-2,9
Desvio Padrão		0,03748	1,08
Coeficiente de Variação		1,12%	
Média Erro Relativo			-2,9%

z-score (calculado) = -0,33; o valor de referência foi obtido a partir do relatório de QFCS – Round 208/ LGC 772.

#### 3.1.4.2 Estimativa da Exatidão – MRC

**Tabela 3.16** – TM2450 –Ensaio realizado a 01/10/2013 por Joana Manecas.

Observações	Valor de Referência (%)	Valor Obtido (%)	Erro Relativo (%)
1	1,91	1,868	-2,2
2		1,868	-2,2
Média		1,87	-2,2
Desvio Padrão		0	0
Coeficiente de Variação		0,0%	
Média Erro Relativo			-2,2%

**Tabela 3.17** – T0183QC –Ensaio realizado a 01/10/2013 por Joana Manecas.

Observações	Valor de Referência (%)	Valor Obtido (%)	Erro Relativo (%)
1	1,54	1,462	-5,1
2		1,458	-5,3
Média		1,46	-5,2
Desvio Padrão		0,00283	0,18
Coeficiente de Variação		0,2%	
Média Erro Relativo			-5,2%

### 3.1.4.3 Avaliação da Precisão intermédia

Na avaliação da Precisão Intermédia (Duplicados) os ensaios foram realizados por Joana Manecas e para n=26, a média foi de 7,09%. (Tabela no Anexo V)

**Tabela 3.18 – Avaliação da Precisão Intermédia para Padrões de Controlo.**

<b>Padrão de EDTA de 9,59 %N</b>		<b>Padrão de Ácido Glutâmico de 9,52 %N</b>	
Data	Valor Obtido (mg/L)	Data	Valor Obtido (mg/L)
20-09-2013	9,45	04-10-2013	9,23
24-09-2013	9,32	10-10-2013	9,29
25-09-2013	9,51	10-10-2013	9,35
27-09-2013	9,44	10-10-2013	9,40
01-10-2013	9,48	10-10-2013	9,48
04-10-2013	9,43		
10-10-2013	9,45		
10-10-2013	9,67		
Média	9,47	Média	9,35
Desvio Padrão	0,097245	Desvio Padrão	0,095671
Coeficiente de Variação	1,03	Coeficiente de Variação	1,02
Erro Relativo	-1,3%	Erro Relativo	-1,8%

### 3.1.4.4 Avaliação da Incerteza

**Tabela 3.19 – Avaliação da Incerteza para a determinação do Teor de Proteína Bruta.**

<b>Critérios de Aceitação</b>			<b>LGC 772</b>	
0,15		0,0866	R1	R2
0,20		0,1155	EIL	3,33
u exatidão (EIL)		0,0060	Média	3,36
u comb		0,0866	Alvo	3,46
<b>Uexp</b>	15%	<b>17%</b>	ER	0,28066
u comb		0,115		s <sup>2</sup> 0,00018
<b>Uexp</b>	20%	<b>23%</b>	u (Rm)	0,00595

### 3.1.4.5 Conclusões

**Tabela 3.20** – Conclusões obtidas para a determinação do Teor de Proteína Bruta.

<b>Exatidão</b>	Os resultados obtidos na participação em EIL (LGC), bem como os estudos realizados com MRC (FAPAS) apresentam erros relativos inferiores a 10%.
<b>Precisão</b>	O método apresenta valores de precisão intermédia inferiores a 10% em toda a gama.
<b>Incerteza</b>	O método apresenta valores de incerteza de 17% e de 23%.

## **CAPÍTULO 4 – AUDITORIA INTERNA**

A Auditoria Interna foi realizada a 29 e 30 de outubro de 2013 por Auditor externo Eng. João Seabra cujo relatório se encontra no Anexo VI com a seguinte conclusão:

“CONCLUSÃO:

A avaliação interna foi efetuada de acordo com o Anexo Técnico de 2013-06-07 (retirado do site do IPAC, em 2013-10-29).

Os ensaios objeto de extensão, estavam validados ou em fase final de validação.

O Laboratório evidenciou bom desempenho no controlo da qualidade interno e externo para os ensaios acreditados e objeto de extensão e ainda na amostragem de águas de consumo humano.

Participava nos ensaios Interlaboratoriais Relacre, águas limpas, ensaios de campo, colheita, preservação e transporte. Participava ainda em EILs LGC, IELAB para águas residuais e alimentos.

Foram registadas 2 Não Conformidades (NC) e 2 Oportunidades de Melhoria (OM) que correspondem à validação dos métodos objeto de extensão.

As incertezas estavam calculadas para a generalidade dos ensaios.

Os responsáveis e técnicos evidenciaram bom conhecimento dos métodos de ensaio objeto de extensão, do respetivo controlo da qualidade, das metodologias de Colheita de Amostras de Águas e do controlo da qualidade associado.

Agradece-se a todos a colaboração prestada.”

Para uma mais fácil identificação das não conformidades estas encontram-se numeradas e classificadas como Maiores (M), Menores (N). Uma Não conformidade categoria Maior é ausência ou falha sistemática na implementação de um requisito de acreditação, pondo em causa a confiança na entidade, com implicações diretas na qualidade dos resultados da atividade desenvolvida (prática incorreta), no correto funcionamento do Sistema de

Gestão ou nas obrigações para a acreditação; uma Não conformidade categoria menor é falha isolada de um requisito de acreditação que não coloca em causa de modo significativo a confiança da entidade ou na qualidade dos resultados da atividade desenvolvida. Trata-se de uma falha documental ou falha isolada e sem gravidade.

De igual modo foram identificadas Oportunidades de Melhoria (OM), situações constatadas que não pondo em causa a capacidade do Sistema de Gestão auditado para satisfazer adequadamente os requisitos aplicáveis, poderão ser objeto de ações por parte da entidade auditada com vista à melhoria do seu Sistema de Gestão.

Constatações da área Química Alimentar:

N01 – O estava inscrito num EIL LGC, mas ainda não tinha os resultados.

OM02 - Sugere-se que o Laboratório prepare 2 MRIs rastreados aos MRCs existentes.

OM03 – Sugere-se que o Laboratório prepare um MRI, rastreado a um MRC.

Face às constatações levantadas o Globalab elaborou o respetivo Plano de Ações Corretivas (PAC):

N01:

Causa: O Laboratório estava inscrito num EIL LGC, mas ainda não tinha os resultados.

Correção: O Laboratório tinha já participado com a metodologia anteriormente implementada (LGC – agosto 2013) e não participou com o novo equipamento porque este em Agosto ainda não estava operacional, devido ao período de férias do fabricante e técnicos de manutenção. Desde que a metodologia funciona na rotina, o Globalab executou em cada sessão de trabalho um MRC e ou o LGC da distribuição de Agosto 2013. O Globalab já está inscrito na próxima distribuição do EIL de Novembro.

Ação Corretiva: O Globalab tentará no futuro que as aquisições de novos equipamentos não seja efetuada próximo dos meses de encerramento dos fabricantes, de modo a que o processo de entrega e colocação em funcionamento seja mais célere, permitido assim um tempo mais alargado para execução de todo o controlo de qualidade interno e externo necessário à validação interna dos métodos.

OM02 e OM03:

Causa: O Laboratório usava por rotina, apenas o MRC existente.

Correção: O laboratório procedeu à realização de ensaios em condições de repetibilidade de um MRI rastreável ao MRC existente de modo a poder usar o MRI por rotina.

Ação Corretiva: Sempre que o Globalab implementar uma nova metodologia procederá sempre à utilização de MRI rastreáveis.



## **CAPÍTULO 5 – DISCUSSÃO DE RESULTADOS**

Aquando da realização dos critérios de validação definidos pelo Globalab quanto à exatidão e precisão, verifica-se que os métodos cumprem todos os requisitos.

No estudo da exatidão o Erro Relativo (ER) deve ser inferior a 10% e o *z-score* inferior a 3, sendo o *z-score* ideal igual a 0 (zero). Os valores podem apresentar-se positivos ou negativos, o sinal – (menos) apenas indica que os valores obtidos apresentam um desvio inferior ao valor obtido. Neste estudo com o EIL (LGC 772), para a determinação da cinza, o Erro Relativo foi de 0,8% e o *z-score* foi de -0,1, cumprindo os requisitos. Para a determinação de Humidade, o ER foi de -1,19% e o *z-score* de -2,42. Apesar de este parâmetro cumprir os requisitos o *z-score* encontra-se muito perto de 3, devendo ser feitas repetições para evitar desvios. Relativamente à determinação de Lípidos, o ER foi de -9% e o *z-score* de -1,93, este parâmetro cumpre com o estipulado, contudo, o ER encontra-se perto de 10% e ambos os valores apresentam sinal menos, o que pode significar uma baixa recuperação de lípidos. Por fim, para a determinação de Proteína o *z-score* foi calculado posteriormente à realização do EIL pois o equipamento Dumas não se encontrava operacional. O ER foi de -2,9% e *z-score* de -0,33%. O estipulado é cumprido e o valor de *z-score* é satisfatório pois encontra-se perto de zero.

Todos os parâmetros cumprem com as condições de exatidão definidas pelo Globalab, devendo-se dar especial atenção às metodologias dos parâmetros que apresentaram *z-score* próximo de 3 e ER próximo de 10%, de modo a identificar possíveis melhorias.

Na estimativa da exatidão com os Materiais de Referência Certificada T2450 e T0183QC o ER deve ser inferior a 10%. Na determinação da Cinza, para o T2450, obteve-se um ER de 0,16% e para o T0183QC -5,5%, cumprindo assim o limite dos 10%. Relativamente à determinação da Humidade para o T2450, obteve-se um ER de 1,1% e para o T0183QC -1,9%, este método cumpre com o estabelecido apresentando baixo erros relativos. Na determinação de Lípidos apenas foi utilizado o T0183QC, obtendo-se um ER de -1,7% cumprindo também com o valor estipulado. Relativamente à determinação da Proteína para o T2450, obteve-se um ER de -2,2% e para o T0183QC de -5,2%, ou seja, cumpre com o estipulado.

Na avaliação da Precisão Intermédia (Duplicados) verificou-se que em todas as metodologias cumpriam com o estipulado pois os valores de precisão intermédia são inferiores a 10%. Pois para a determinação de Cinza, para n=21, a média foi de 1,97%. No que respeita à determinação de Humidade, para n=28, a média foi de 3,18%. Na determinação de Lípidos, para n=14, a média foi de 2,79%. Por fim, para a determinação de Proteína, para n=26, a média foi de 7,09% para os duplicados. Para os padrões de controlo de EDTA (Etilenodiaminotetracético) e de Ácido Glutâmico os Erros Relativos foram de -1,3 e -1,8 respetivamente. Pode-se concluir que todos os métodos são precisos.

Na avaliação da Incerteza pode-se verificar que para a gama de 0,1 a 1,0g/100g de Cinza o método apresenta valores de incerteza de 12%, 6% para a gama de 1,0 a 10g/100g e 3% para a gama >10g/100g. Estas gamas correspondem a uma percentagem de 10, 5 e 2%, respetivamente. A avaliação da incerteza na determinação de Humidade é de 12%, este método apresenta uma tolerância de 10% para os duplicados. Relativamente à determinação de Lípidos método apresenta valores de incerteza de 17% para a gama inferior a 10g/100g de 23% para a gama superior a 10g/100g. Finalmente, para a determinação de Proteínas o método apresenta valores de incerteza de 17% e de 23%, para os respetivos critérios de aceitação de 15 e 20%. A análise destes resultados podem levar a concluir que este método pode ter intervalos muito restritos, contudo verifica-se que todos os critérios têm sido cumpridos.

## **CAPÍTULO 6 – CONCLUSÃO E PERSPETIVAS FUTURAS**

A principal conclusão a retirar do projeto desenvolvido é a de que a acreditação de técnicas analíticas é uma mais valia diferenciadora para o Globalab perante o mercado de ensaios de química alimentar, de forma a cumprir com a legislação nacional e internacional e aumentar a confiança do cliente.

Relativamente aos objetivos definidos para este trabalho, pode-se concluir que foram alcançados, nomeadamente no que respeita ao cumprimento dos requisitos da Norma NP EN ISO IEC 17025:2005.

Os métodos a acreditar são a determinação do teor em Cinza, a determinação do teor de Humidade, a determinação do teor de Lípidos e a determinação do teor de Proteína Bruta em Géneros Alimentícios. No que respeita à seleção e implementação deste métodos e à sua validação pelo estudo da exatidão (Materiais de Referência e Ensaios Interlaboratoriais), avaliação da precisão, recorrendo a duplicados e ou padrões de controlo e avaliação da incerteza, conclui-se que esta implementação foi conseguida pois todos os resultados estavam dentro do estipulado, ou seja, os métodos são exatos e precisos.

Da realização da Auditoria Interna às técnicas analíticas apenas foram levantadas três constatações podendo-se referir que as metodologias estão aptas à realização da Auditoria Externa por auditores do IPac. Esta auditoria realizar-se-á após a conclusão deste projeto.

Como melhorias futuras o laboratório compromete-se a cumprir o estabelecido no Plano de Ações Corretiva e também pretende implementar e validar novas técnicas na área estudada neste projeto, a química alimentar, tais como, Fibra alimentar, Hidratos de Carbono e Valor Energético.



## **CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

[1] Globalab – Ensaios Químicos e Microbiológicos. Laboratório. Disponível em: [www.globalab.pt](http://www.globalab.pt). Consultado a 12 de Julho de 2013.

[2] Ministério da Economia e do Emprego. 2012. Decreto-Lei n.º 71/2012. Diário da República, 1.ª Série, n.º 58, 21 de Março de 2012.

[3] Ministério da Indústria e Energia. 1993. Decreto-Lei n.º 234/93. Diário da República, Série I-A, 153, 2 de Julho de 1993.

[4] Instituto Português da Qualidade. Sistema Português de Qualidade. Disponível em: [www.ipq.pt](http://www.ipq.pt). Consultado a 16 de Fevereiro de 2013

[5] Ministério da Economia. 2004. Decreto-Lei n.º 140/2004. Diário da República, Série I-A, 134, 8 de Junho de 2004.

[6] Instituto Português da Acreditação. A Acreditação. Disponível em: [www.ipac.pt](http://www.ipac.pt). Consultado a 11 de Fevereiro de 2013.

[7] Almeida, J. A. S & Pires, A. C. (2006). Acreditação: Vantagens e dificuldades na implementação de um sistema da qualidade num laboratório de ensaio e/ou calibração. Química, 101, pp 34-39

[8] Norma Portuguesa NP EN ISO IEC 17025 2005. Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração. 2.ª Edição. Instituto Português da Qualidade. Portugal.

[9] OGC 001. Guia para a aplicação da NP EN ISSO/IEC 17025. 30 de Março de 2010. Instituto Português da Qualidade. Portugal.

[10] Manual da Qualidade. Procedimento interno do Globalab. Edição 17. 23 de Outubro de 2012.

[11] União Europeia (UE). 2011. Regulamento (UE) N.º 1169/2011 do Parlamento Europeu e do Conselho. Prestação de informação aos consumidores sobre os géneros alimentícios. Jornal Oficial. L 304, 22.11.2011.

[12] Comissão Europeia (CE). 2002. Regulamento (CE) N.º 178/2002 do Parlamento Europeu e do Conselho. Princípios e normas gerais da legislação alimentar. Jornal Oficial. L 31, 1.2.2002.

[13] Introdução à Química Alimentar. Paulo Figueiredo. (2009). Disponível em: [www.pfigueiredo.org](http://www.pfigueiredo.org). Consultado a 20 de Março de 2013.

[14] Manual do Equipamento Analisador de Humidade, Marca: OHAUS, Modelo: MB25.

[15] Ferreira, F. A. G. (1994). Nutrição Humana. Serviço de Educação. Fundação Calouste Gulbenkian. 2.ª Edição. Lisboa.

[16] Manual do Equipamento Extrator de Gorduras Randall, Marca: BEHR, Modelo: EF.

[17] Manual do Equipamento Analisador de Azoto Dumas, Marca: Velp Scientifica, Modelo: NDA 701.

[18] PG 20 – “Controlo de Qualidade dos Resultados de Ensaio”. Procedimento interno do Globalab. Edição 13. 24 de Outubro de 2012.

[19] OGC 002. Guia para a acreditação de laboratórios químicos. 18 de Maio de 2011. Instituto Português da Qualidade. Portugal.

[20] Guia Relacre 3. Validação de resultados em laboratórios químicos. Janeiro de 1996. Relacre. Portugal. ISBN: 972-96727-2-5

[21] OGC 007. Guia para a quantificação de incerteza em ensaios químicos. 31 de Janeiro de 2007. Instituto Português da Qualidade. Portugal.

[22] Imagem de Mufla. Nabertherm. Disponível em: [www.nabertherm.com/produkte/details/ps/labordental\\_muffeloefen](http://www.nabertherm.com/produkte/details/ps/labordental_muffeloefen). Consultado a 22 de Março de 2013.

[23] Imagem de Analisador de Humidade. PH Científica – Equipamentos Científicos. Disponível em: [www.phcientifica.com.br/balancas-1/analizador-de-umidade-basico-ohaus-mb25.html](http://www.phcientifica.com.br/balancas-1/analizador-de-umidade-basico-ohaus-mb25.html). Consultado a 22 de Março de 2013.



## **Lista de Anexos**

Anexo I – POQ 4 – Determinação do Teor em Cinza

Anexo II – POQ 5 – Determinação do Teor de Humidade

Anexo III – POQ 6 – Determinação do Teor de Lípidos

Anexo IV – POQ 11 – Determinação do Teor de Proteína Bruta

Anexo V – Tabelas da Avaliação da Precisão intermédia para os Diferentes Métodos

Anexo VI – Relatório da Auditoria Interna