

Controlo da Qualidade: Auditorias a métodos de ensaio



Andreia Isabel Costa Martins

Mestrado em Química

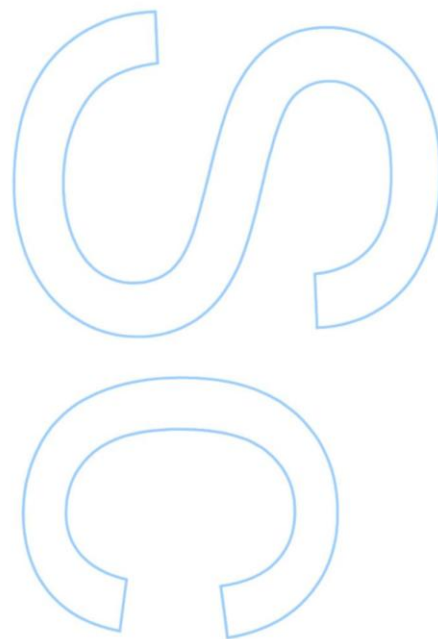
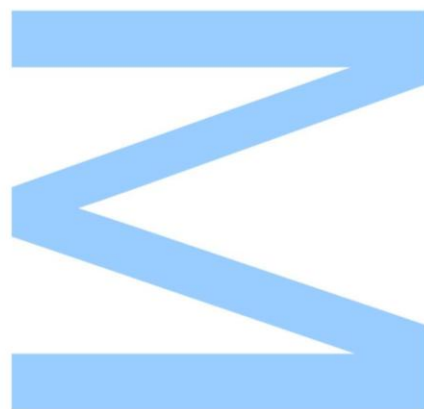
Departamento Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências,
Universidade do Porto
2015

Orientador (Faculdade)

Carlos Rocha Gomes, Professor Auxiliar,
Faculdade de Ciências, Universidade do Porto

Orientador (Empresa)

André Oliveira, Engenheiro Alimentar,
Silliker Portugal S.A.





Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.
O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____

N

S

O

Agradecimentos

Durante a realização deste estágio foi constante o apoio de inúmeras pessoas, que contribuíram com os seus conhecimentos e ideias para solucionar problemas e esclarecer dúvidas. Gostaria de agradecer a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para atingir as metas que aspirei.

Deixo um agradecimento especial ao Eng.º André Oliveira, de reconhecimento e amizade, realçando os seus conselhos, simpatia e ajuda, assim como todo o seu apoio e disponibilidade constantes. Foi assim que consegui a motivação e confiança para dar continuidade a este trabalho.

Agradeço também ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Gomes, a ajuda que me deu para realizar este trabalho tanto a nível científico como psicológico e a motivação e interesse que sempre transmitiu para que os objetivos pudessem ser cumpridos.

À Dr.ª Alice, o incentivo e apoio que me deu ao longo do trabalho e todo o conhecimento que me ajudou a adquirir.

A todos os colaboradores da *Silliker*, dos diversos Departamentos, com os quais tive o prazer de conviver, agradeço o carinho e amizade com que me acolheram ao longo deste período, estando sempre disponíveis para todas as minhas solicitações.

À Ana Ferreira e à Isabel Pontes, que foram incansáveis durante todo o processo e que me ajudaram a sentir em casa.

Aos meus pais, que foram e são o meu pilar, a minha força e que tudo fizeram para eu completar esta etapa.

Aos meus avós, que me ensinaram que é importante sonhar.

Ao Fábio, todo o apoio e carinho.

Resumo

O presente trabalho foi elaborado no laboratório de química da *Silliker Portugal S.A.* e teve como objetivo a realização de auditorias técnicas a métodos de ensaio acreditados e não acreditados.

A *Silliker Portugal, S.A.* é uma empresa independente de prestação de serviços para o setor agroalimentar, numa altura em que a qualidade e a segurança alimentar se tornaram cada vez mais importantes. O laboratório de química da *Silliker* engloba a chamada química clássica e a química dos métodos de análise instrumental.

Atualmente, e com os critérios legais mais restritos no que toca aos alimentos, é necessário que as análises realizadas aos produtos agroalimentares sejam mais rigorosas produzindo resultados fiáveis. Estas análises podem servir tanto para obtenção de informação nutricional como para a determinação do teor de contaminantes nos alimentos.

Uma vez que a *Silliker Portugal S.A.* cumpre os critérios de acreditação para laboratórios de ensaio segundo o referencial normativo, Norma Portuguesa, NP EN ISO/IEC 17025, as análises realizadas na empresa estão sujeitas a um rigoroso controlo de qualidade. Existem critérios específicos, que são necessários cumprir tanto para a obtenção da acreditação de um laboratório de ensaio como para a acreditação de um método de ensaio. Atualmente a *Silliker Portugal S.A.* tem cerca de 160 ensaios acreditados.

A norma NP EN ISO/IEC 17025 está dividida em dois grupos de requisitos: gestão e técnicos. Um dos requisitos de gestão da NP EN ISO/IEC 17025 é a necessidade de realização de auditorias internas. Estas devem ser conduzidas periodicamente de forma a verificar se as atividades realizadas continuam a satisfazer os requisitos do sistema de Gestão e da própria norma. Existem três tipos de auditorias, as de primeira, as de segunda e as de terceira parte. Uma auditoria técnica é uma auditoria de primeira parte direcionada para o método onde além se de verificar se o procedimento é seguido pela analista, são verificados aspetos como a rastreabilidade, as participações em ensaios de comparação interlaboratorial (ECI) e/ou a utilização de *daily process control samples* (DPCS).

Qualquer medição analítica tem como objetivo a obtenção de dados fiáveis e precisos. Existe a necessidade de um método ser validado, segundo a Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, a validação de um método interno de ensaio

serve para demonstrar que o ensaio realizado, nas condições em que é praticado, tem as características necessárias para a obtenção de resultados com a qualidade exigida. A validação de um método de análise, quando executada corretamente, melhora a fiabilidade, a consistência e a precisão dos dados analíticos obtidos.

Ao longo deste estágio foram realizadas 21 auditorias técnicas a métodos de ensaio acreditados e não acreditados realizados tanto no laboratório de química clássica como no laboratório de Métodos Instrumentais de Análise.

No laboratório de química clássica foram auditados os seguintes métodos de determinação de: gordura em amostras alimentares (Cacau e produtos seus derivados); teor de dióxido de carbono em Bebidas alcoólicas e espirituosas; pH a 20°C em Carnes, derivados e produtos cárneos; teor de cinzas e humidade; teor de azoto total e cálculo da proteína bruta; teor de azoto básico volátil total (ABVT), pelo método de Conway, em produtos da pesca e da aquicultura; teor de nitritos e nitratos; atividade da água; acidez em leites e iogurtes; teor de fibra alimentar e proteína.

No laboratório de Métodos Instrumentais de Análise foram auditados os seguintes métodos para determinar: cálcio, cobre, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco; aflatoxinas B1, B2, G1 e G2; açúcares componentes; histamina; chumbo, cádmio, zinco, cobre, ferro e crómio por espectrofotometria de absorção atómica (EAA) e ainda de Manganês por EAA em câmara de grafite (EAA-CG).

Palavras-chave: Controlo da qualidade. Produtos agroalimentares. NP EN ISO/IEC 17025. Auditorias técnicas

Abstract

The present paper was prepared at the chemistry laboratory of *Silliker* Portugal S.A. and had the purpose of carrying out technical audits of accredited test methods and non-accredited.

Silliker Portugal S.A. is an independent company that provides services to the agri-food sector, when quality and food safety are becoming increasingly important. The *Silliker's* chemical Lab includes classical chemistry and chemistry of instrumental analysis methods.

Currently, with the most stringent legal criteria when it comes to food, it is necessary for the analyzes to agri-food products are stricter, producing reliable results. These analyzes can serve both to obtain nutritional information and for determining the content of contaminants in foods.

As *Silliker* Portugal S.A. meets the accreditation criteria for testing laboratories according to the reference standard, Portuguese Standard, NP EN ISO/IEC 17025, the analyzes performed in the company are subject to strict quality control. There are specific criteria that are needed to fulfill both to obtain the accreditation of a testing laboratory as for the accreditation of a test method. *Silliker* Portugal S.A. currently has about 160 methods under the accreditation scope.

NP EN ISO/IEC 17025 is divided into two groups of requirements: management and technical. One of the management requirements of NP EN ISO/IEC 17025 is the need to perform internal audits. These should be regularly conducted in order to verify that activities continue to meet the requirements of the management system and the standard itself. There are three types of audits, first, second and third part. A technical audit is an audit of the first part directed to the method where, in addition to check that the procedure is followed by the analyst, it is checked aspects such as traceability, participation in proficiency tests (PT) and/or the use of daily process control samples (DPCS).

Any analytical measurement aims to produce reliable and accurate data (Huber, 2007). There is a need for a method validation according to Accredited Laboratories Association of Portugal statement, to assure the practical demonstration that the test performed under the conditions in which it is practiced, has the necessary features for getting results with the required quality. The validation of an analysis method, when performed correctly, improves the reliability, consistency and accuracy of analytical data.

During this internship were performed 21 technical audits to accredited and unaccredited test methods, performed both in classical chemistry laboratory and Analysis Instrumental Methods laboratory.

In classical chemistry laboratory have been audited the following methods: Fat determination in food samples (Cocoa products and its derivatives), Determination of carbon dioxide content in alcoholic and spirituous beverages, Determination of the pH value at 20 ° C for meat and meat products and derivatives, Determination of ash and moisture level, Determination of total nitrogen level and calculation of crude protein, Determination of total volatile basic nitrogen level (ABVT). Conway Method in fishery and aquaculture products, Determination of nitrites level, Determination of water activity, Determination of Protein - DUMAS. Determination of acidity in milk and yogurts and Determination of dietary fiber.

In Analysis Instrumental Methods laboratory have been audited the following methods: Determination of calcium, copper, iron, magnesium, manganese, potassium, sodium and zinc, Determination of aflatoxins B1, B2, G1 and G2, Determination of sugar components, Determination of Histamine and Determination of lead, cadmium, zinc, copper, iron and chromium by atomic absorption spectrometry and Determination of manganese by atomic absorption spectrophotometric method with graphite chamber (EAA-CG).

Keywords: Quality control. Food products. NP EN ISO/IEC 17095. technical audits.

Organização da tese

O primeiro capítulo intitula-se **Introdução** e foca-se especialmente no dar a conhecer a empresa *Silliker Portugal S.A.*, onde foi realizado o estágio que permitiu a elaboração desta tese, e o enquadramento do trabalho realizado ao longo deste ano letivo.

O segundo capítulo é uma **Exposição do referencial normativo NP EN ISO/IEC 17025:2005**. Apresenta-se a estrutura da norma e faz-se um resumo dos requisitos da mesma. É, ainda neste capítulo, que são apresentados com detalhe os aspetos considerados mais importantes pelo Instituto Português de Acreditação (IPAC) para a Acreditação de um laboratório de análises químicas.

No terceiro capítulo é feita a descrição do que é uma **Auditoria a um método de ensaio** e são apresentados os resultados das auditorias realizadas.

O quarto capítulo é designado **Validação de métodos de ensaio**, e são resumidos os parâmetros que devem ser verificados e determinados para a elaboração correta de um relatório de validação de um método sendo, por fim, apresentado um exemplo de validação de um método.

No quinto capítulo são apresentadas as **Conclusões** do trabalho realizado ao longo do estágio.

Por fim, são apresentadas as referências bibliográficas e os anexos.

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Abstract	vi
Organização da tese	viii
Índice de figuras	xiii
Índice de tabelas	xv
Lista de símbolos, unidades e abreviaturas	xix
1. Introdução	1
1.1 A empresa	1
1.2 Enquadramento do trabalho realizado	6
2.NP EN ISO/IEC 17025:2005	9
2.1 Organizações internacionais	9
2.1.1 Comité Europeu de Normalização	9
2.1.2 “International Organization for Standardization” e “International Electrotechnical Commission”	10
2.2 Requisitos da NP EN ISO/IEC 17025	10
2.2.1 Organização	13
2.2.2 Sistema de Gestão	14
2.2.3 Controlo dos documentos	17
2.2.4 Análise de consultas, propostas e contratos	17
2.2.5 Subcontratação de ensaios e calibrações	18
2.2.6 Aquisição de produtos e serviços	18
2.2.7 Serviço ao cliente	18
2.2.8 Reclamações	19
2.2.9 Controlo de trabalho de ensaio e/ou de calibração não conforme	19
2.2.10 Melhoria	19

2.2.11 Ações corretivas	20
2.2.12 Ações preventivas	20
2.2.13 Controlo de registos	20
2.2.14 Auditorias Internas	21
2.2.15 Revisões pela gestão	21
2.2.16 Generalidades	22
2.2.17 Pessoal	22
2.2.18 Instalações e condições ambientais	23
2.2.19 Métodos de ensaio e calibrações e validação dos métodos	23
2.2.20 Equipamento	24
2.2.21 Rastreabilidade das medições	24
2.2.22 Amostragem	25
2.2.23 Manuseamento dos itens a ensaiar ou calibrar	25
2.2.24 Garantir a qualidade dos resultados de ensaio e de calibração	25
2.2.25 Apresentação dos resultados	26
2.3. Acreditação	26
2.3.1 Calibração de equipamentos de medição física	28
2.3.2 Calibração analítica	29
2.3.3 Controlo da qualidade em análises químicas	31
2.3.4 Resultados em análises químicas	35
3. Auditorias	37
3.1 Auditorias internas	37
3.2 Resultados das auditorias realizadas	38
3.2.1 Auditorias no laboratório de química clássica	40
3.2.2 Auditorias no laboratório de métodos instrumentais de análise	59
4. Validação de métodos de ensaio	72
4.1 Parâmetros da avaliação indireta	76

4.1.1 Especificidade/Seletividade	76
4.1.2 Quantificação.....	76
4.1.3 Precisão.....	83
4.1.4 Robustez.....	84
4.2 Avaliação direta.....	85
4.2.1 Materiais de Referência Certificados (MRC)	85
4.2.2 Ensaio interlaboratoriais	88
4.2.3 Testes comparativos	89
4.3 Exemplo de validação de um método de ensaio	90
4.3.1 Precisão.....	91
4.3.2 Exatidão.....	99
5. Conclusões	110
6. Referências	115
Anexos	120
Anexo 1 – PAFQ.063.0 – Determinação de azoto total e cálculo da proteína bruta.	120
Anexo 2 – NP 1719 Cacau e produtos seus derivados. Determinação da gordura..	121
Anexo 3 – NP 3260:1988 Bebidas alcoólicas e espirituosas. Determinação do teor de dióxido de carbono. Método volumétrico. Processo de referência.	125
Anexo 4 – PAFQ.129.2 Determinação do valor do pH a 20°C. Método por potenciometria e NP 3441:2008 Carnes e produtos cárneos. Determinação do pH. Processo de referência	130
Anexo 5 – PAFQ. 069.0 Determinação de matéria gorda total.....	137
Anexo 6 – PAFQ. 060.1 Determinação do teor de cinzas	142
Anexo 7 – PAFQ.129.2 Determinação do valor do pH a 20°C. Método por potenciometria.....	146
Anexo 8 – PAFQ. 120.1 – Determinação da humidade	151
Anexo 9 – NP 1846:2006 Determinação do teor de nitritos. Método de referência e ISO 3091:1975 Meat and meat products Determination of nitrate content. Reference method.....	155

Anexo 10 – PAFQ.122.1 Determinação da atividade da água	166
Anexo 11 – PAFQ. 360.1 Determinação de proteína – DUMAS	170
Anexo 12 – NP 2105 Queijos. Determinação do teor de matéria gorda. Técnica de <i>Van Gulik</i> . Processo corrente	174
Anexo 13 – NP 701 Iogurtes. Determinação da acidez e PAFQ.005.0 Determinação da Acidez. Leites e iogurtes.....	179
Anexo 14 – NP 2032 Produtos da pesca e da aquicultura. Determinação do teor de cinza total.	185
Anexo 15 – NP 2930 Produtos da pesca e da aquicultura. Determinação do teor de azoto básico volátil total (ABVT). Método de Conway	190
Anexo 16 – PAFQ.230.2 Determinação de fibra alimentar	196
Anexo 17 – EN14082:2003 <i>Foodstuffs – Determination of trace elements – Determination of lead, cadmium, zinc, copper, iron and chromium by atomic absorption spectrometry (AAS) after dry ashing.</i>	203
Anexo 18 – PAFQ.008.0 Determinação de cálcio, cobre, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco.....	204
Anexo 19 – PAFQ. 018.0 Determinação de aflatoxinas B1, B2, G1 e G2.....	212
Anexo 20 – PAFQ. 084.2 Determinação de açúcares componentes	219
Anexo 21 - PAFQ.214.3 Determinação de histamina	228
Anexo 22 - PAFQ.988.1 Determinação de Manganês. Método espectral de absorção atómica com câmara de grafite	233

Índice de figuras

Figura 1 – Instalações atuais da <i>Silliker</i> Portugal S.A.	1
Figura 2 – Mapa de laboratórios da <i>Silliker</i>	3
Figura 3 – Organigrama da <i>Silliker</i> Portugal S.A.	5
Figura 4 – Etapas de implementação da NP EN ISO/IEC 17025 (Fujimura)	12
Figura 5 – Estrutura do Sistema de Gestão da Qualidade da <i>Silliker</i> (MQ <i>Silliker</i>).	15
Figura 6 – Diferentes tipos de amostragem (Murray, 2004).	25
Figura 7 – Carta de Controlo de Shewhart para médias (Miller & Miller, 2005).....	33
Figura 8 – Carta de somas cumulativas (Miller & Miller, 2005).	35
Figura 9 – Lista de trabalho relativa ao método PAFQ.063.0 Determinação do teor de azoto total e cálculo da proteína bruta.	48
Figura 10 – Carta de controlo do DPCS <i>Infant Cereal</i> do método PAFQ.063.0 Determinação do teor de azoto total e cálculo da proteína bruta.	49
Figura 11 – Carta de Controlo dos ECI's do método PAFQ.063.0 Determinação do teor de azoto total e cálculo da proteína bruta.	50
Figura 12 – Reta de calibração do chumbo do método <i>EN14082:2003 Foodstuffs - Determination of trace elements - Determination of lead, cadmium, zinc, copper, iron and chromium by atomic absorption spectrometry(AAS) after dry ashing</i>	65
Figura 13 – Controlo dos declives da reta de calibração do método <i>EN14082:2003 Foodstuffs - Determination of trace elements - Determination of lead, cadmium, zinc, copper, iron and chromium by atomic absorption spectrometry(AAS) after dry ashing</i> . .	66
Figura 14 – Carta de Controlo da Mufla 34E.	67
Figura 15 – Tipos de erros em análises químicas (Miller & Miller, 2005).....	73
Figura 16 – Exemplo da organização dos elementos identificadores de um documento de descrição de um método de ensaio.	74
Figura 17 – Exemplo da organização dos descritivos do método de ensaio que devem ser incluídos no documento.....	75
Figura 18 – Representação gráfica do declive quando $p = + 1$ (Miller & Miller, 2005). ..	78
Figura 19 – Representação gráfica do declive quando $p = - 1$ (Miller & Miller, 2005). ...	78

Figura 20 – Tipos de limiares analíticos.....	81
Figura 21 – Definições de linearidade, sensibilidade, limite de quantificação e limite de deteção (Huber, 2007).....	83
Figura 22 – Exemplo de uma tabela de pontuações para avaliação do fator de desempenho Z (Relacre 13).....	87
Figura 23 – Tipos de ensaios interlaboratoriais (Relacre 7).	88
Figura 24 – Curva de calibração da série de trabalho realizada em 2014-10-31 da determinação do sódio para a matriz <i>BIPEA – Wine Flavoured Drink</i>	100
Figura 25 – Carta de controlo do limite de quantificação do método da determinação do sódio.....	105

Índice de tabelas

Tabela 1 – Requisitos da NP EN ISO/IEC 17025 [(ISO/IEC 17025:2005), (GA17025)].	13
Tabela 2 – Matriz de relação entre a norma ISO/IEC 17025 e o Sistema de Gestão da Silliker Portugal S.A (MQ Silliker).	16
Tabela 3 – Exemplo da construção de uma carta de somas cumulativas.	34
Tabela 4 – Apresentação de resultados quando um ou mais dos resultados é inferior ao LQ (Guia ALQ, 2011).	36
Tabela 5 – Apresentação de resultados quando todos os resultados são inferiores ao LQ (Guia ALQ, 2011).	36
Tabela 6 – Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ.063 Determinação do teor de azoto total e cálculo da proteína bruta.	41
Tabela 7 – Relatório da auditoria técnica ao método <i>EN14082:2003 Foodstuffs - Determination of trace elements - Determination of lead, cadmium, zinc, copper, iron and chromium by atomic absorption spectrometry (AAS) after dry ashing</i> .	60
Tabela 8 – Ferramentas para a avaliação indireta e direta (Relacre 13).	73
Tabela 9 – Exemplo para registo de dados para determinar a gama de trabalho de um método.	79
Tabela 10 – Estudo da repetibilidade para o sódio.	92
Tabela 11 – Tabela com os valores do Teste C de <i>Cochran</i> relativos ao estudo da repetibilidade para o sódio.	93
Tabela 12 – Matrizes eliminadas (após execução do teste de <i>Cochran</i>).	94
Tabela 13 – Teste de Grubbs.	95
Tabela 14 – Cálculo da precisão intermédia para a matriz <i>BIPEA – Wine Flavoured Drink</i> .	96
Tabela 15 – Cálculo da precisão intermédia para a matriz <i>BIPEA – Red Wine</i> .	97
Tabela 16 – Cálculo da precisão intermédia para a matriz <i>BIPEA – White Wine</i> .	97
Tabela 17 – Cálculo da precisão intermédia para a matriz <i>BIPEA – Mistelle wine</i> .	98
Tabela 18 – Cálculo da precisão intermédia para a matriz <i>BIPEA – Semi-sparkling wine</i> .	98

Tabela 19 – Comparação dos resultados obtidos para os limites de repetibilidade e de precisão intermédia das matrizes de vinho.....	99
Tabela 20 – Estudo da exatidão (por matriz).	99
Tabela 21 – Tabela de resultados da série de trabalho realizada em 2014-10-31 da determinação do sódio para a matriz <i>BIPEA – Wine Flavoured Drink</i>	101
Tabela 22 – Cálculo do erro relativo dos padrões de controlo da série de trabalho realizada em 2014-10-31 da determinação do sódio para a matriz <i>BIPEA – Wine Flavoured Drink</i>	102
Tabela 23 – Tabela com os dados da determinação dos limiares analíticos da série de trabalho realizada em 2014-10-31 da determinação do sódio para a matriz <i>BIPEA – Wine Flavoured Drink</i>	103
Tabela 24 – Validação dos limiares analíticos do método da determinação do sódio .	104
Tabela 25 – Valores utilizados na construção da carta de controlo do limite de quantificação do método da determinação do sódio	104
Tabela 26 – Tabela com os dados relativos aos certificados de análise das matrizes utilizadas na validação do método da determinação do sódio.	106
Tabela 27 – Tabela com os dados relativos ao cálculo da incerteza do método da determinação do sódio	107
Tabela 28 – Apresentação dos resultados analíticos da incerteza do método da determinação do sódio	108
Tabela 29 – Apresentação dos resultados analíticos da precisão Intermédia do método da determinação do sódio	109
Tabela 30 – Relatório da auditoria técnica ao método NP 1719 Cacau e produtos seus derivados. Determinação da gordura.....	122
Tabela 31 – Relatório da auditoria técnica ao método NP 3260:1988 Bebidas alcoólicas e espirituosas. Determinação do teor de dióxido de carbono. Método volumétrico. Processo de referência.....	126
Tabela 32 – Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ.129.2 Determinação do valor do pH a 20°C. Método por potenciometria e NP 3441:2008 Carnes e produtos cárneos. Determinação do pH. Processo de referência	132
Tabela 33 - Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ. 069.0 Determinação de matéria gorda total.....	138

Tabela 34 – Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ. 060.1 Determinação do teor de cinzas.....	142
Tabela 35 – Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ.129.2 Determinação do valor do pH a 20°C. Método por potenciometria	147
Tabela 36 – Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ. 120.1 Determinação da humidade	152
Tabela 37 – Relatório da auditoria técnica ao método NP 1846:2006 Determinação do teor de nitritos. Método de referência e <i>ISO 3091:1975 Meat and meat products Determination of nitrate content. Reference method</i>	159
Tabela 38 - Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ. 122.1 Determinação da atividade da água.....	167
Tabela 39 – Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ.360.1 Determinação de proteína - DUMAS.....	171
Tabela 40 – Relatório da auditoria técnica ao método NP 2105 Queijos. Determinação do teor de matéria gorda. Técnica de <i>Van Gulik</i> . Processo corrente.....	176
Tabela 41 – Relatório da auditoria técnica ao método NP 701 Iogurtes. Determinação da acidez e PAFQ.005.0 Determinação da Acidez. Leites e iogurtes.....	181
Tabela 42 – Relatório da auditoria técnica ao método NP 2032 Produtos da pesca e da aquicultura. Determinação do teor de cinza total.....	185
Tabela 43 – Relatório da auditoria técnica ao método NP 2930 Produtos da pesca e da aquicultura. Determinação do teor de azoto básico volátil total (ABVT). Método de Conway	191
Tabela 44 – Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ.230.2 Determinação de fibra alimentar	198
Tabela 45 – Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ. 008.0 Determinação de cálcio, cobre, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco	207
Tabela 46 – Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ.018.2 Determinação de aflatoxinas B1, B2, G1 e G2	214
Tabela 47 – Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ. 084.2 Determinação de açúcares componentes.....	221
Tabela 48 – Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ.214 Determinação de histamina.....	229

Tabela 49 – Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ.988.1 Determinação de Manganês. Método espectrofométrico de absorção atómica com câmara de grafite 234

Lista de símbolos, unidades e abreviaturas

AAS	<i>Atomic Absorption Spectrometry (Espectrofotometria de Absorção Atómica)</i>
Aw	Atividade da água
BIPEA	<i>Bureau Interprofessionnel des Etudes Analytiques</i>
CC	Cartas de Controlo
CEN	Comité Europeu de Normalização
CQ	Controlo de Qualidade
DPCS	<i>Daily process control sample</i>
EA	<i>European co-operation for accreditation</i>
ECI's	Ensaio de comparação interlaboratorial.
EGI	Sociedade de Engenharia e Gestão da Qualidade Industrial
EMA	Erros Máximos Aceitáveis
En	Erro Normalizado
EN	<i>European Standard</i>
FAPAS	<i>Food Analysis Performance Assessment Scheme</i>
FQ	Físico – Química
GQ	Garantia da Qualidade
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
IDF	<i>Insoluble Dietary Fiber</i>
IEC -	<i>International Electrotechnical Commission</i>
ILAC	<i>International Laboratory Accreditation Cooperation</i>
IPAC	Instituto Português de Acreditação, I.P
IQ	Impresso da Qualidade
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LIMS	<i>Laboratory Information Management System</i>
MÊS	Ácido 2(N morfolino etanosulfónico)

MQ	Manual da Qualidade
MR	Material de Referência
MRC	Material de Referência Certificado
MRI	Material de Referência Interno
NA	Não aplicável
NC	Não conformidade/ Não conforme
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NP	Norma Portuguesa
PAFQ	Procedimento de Análise Físico-Química
PCE	Procedimento de Calibração/Verificação do Equipamento
PCQ	Procedimento de Controlo da Qualidade
PEQ	Procedimento de Utilização do Equipamento
PGL	Procedimento Geral do Laboratório
PGQ	Procedimento de Gestão da Qualidade
PTFE	Politetrafluoretileno
RSD	<i>Relative Standard Deviation</i>
RTQ	Responsável Técnico de Química
SDF	<i>Soluble Dietary Fiber</i>
SGQ	Sistema de Gestão da Qualidade
TDF	<i>Total Dietary Fiber</i>
TLC	<i>Thin Layer Chromatography</i>
TRIS	Tris(hidroximetil)aminometano
UV/VIS	Ultravioleta/Visível
VIM	Vocabulário Internacional de Metrologia
WFD	<i>Wine Flavoured Drink</i>

1. Introdução

1.1 A empresa

A *Silliker* iniciou a sua atividade em Julho de 1992, no lugar da Rechousa, no concelho de Vila Nova de Gaia com a designação EGI – Sociedade de Engenharia e Gestão da Qualidade, Lda., tendo como objetivo dar resposta às necessidades do mercado. Numa altura em que a prevenção da qualidade e segurança alimentar se acentuava e que a oferta de serviços de análises e assessoria escasseava, a EGI assumiu rapidamente a posição de líder nacional nesses setores.

Integra desde 1993 o Sistema Português da Qualidade através da acreditação do laboratório (certificado de acreditação número L0087).

Como resultado do reconhecimento da importância da avaliação organolética na caracterização de produtos de consumo, em 2000 é criado o laboratório de análise sensorial. Em Março de 2005, como consequência do forte crescimento da empresa, existiu a necessidade de novas instalações, estruturadas numa perspetiva de desenvolvimento futuro, projetadas de raiz para albergar todos os serviços da empresa.

Em 2005, a empresa passou a situar-se na freguesia de Canelas (figura 1), onde construiu novas instalações.



Figura 1 – Instalações atuais da *Silliker* Portugal S.A.

A multinacional norte-americana *Silliker* adquiriu, em Março de 2008, 86% do capital da empresa, dando origem à *Silliker Portugal S.A.*. A antiga EGI passou a integrar um dos maiores grupos mundiais na prestação de serviços na área da qualidade e segurança alimentar.

De forma a ajudar os clientes a estabelecerem o período de validade para os diferentes produtos que comercializam, em 2009 lançou o serviço de Estudos de Vida Útil.

Em Novembro de 2010 obteve a acreditação dos primeiros 8 ensaios de águas de consumo humano (4 ensaios microbiológicos e 4 ensaios físico-químicos), integrados na oferta de serviços analíticos na área ambiental.

Em 2011 a multinacional norte-americana *Silliker* adquiriu mais 10% do capital da empresa.

Em Janeiro de 2012, também na área ambiental, obteve a acreditação das colheitas das amostras de águas para consumo humano e em mais dois ensaios físico-químicos. Nesse mesmo ano alargou o âmbito da acreditação para análises veterinárias, com a pesquisa de *Salmonella* em amostras de material fecal e ambientais provenientes da produção primária.

Em 2013 alargou os seus serviços introduzindo o serviço de análises aos materiais de embalagem que entram em contacto direto com os géneros alimentícios oferecendo, assim, a oportunidade de avaliação de todos os aspetos dos produtos, desde o *design* e fabrico até à utilização final e eliminação.

A *Silliker Portugal S.A.* é um dos muitos laboratórios acreditados do Instituto Mérieux NutriSciences, focados na segurança e qualidade alimentar. O grupo Mérieux NutriSciences está presente em 18 países (figura 2) através de uma rede de mais de 70 laboratórios acreditados segundo a ISO/IEC 17025 e conta com mais de 5.000 colaboradores (Consultado em: <http://www.merieuxnutrisciences.pt/pt/por/Silliker/sobre-a-Silliker/Silliker-Portugal>).

Os mais de 45 anos de experiência do grupo fazem com que os valores como integridade, excelência, responsabilidade e iniciativa estejam bem enraizados (Consultado em: <http://www.merieuxnutrisciences.pt/pt/por/grupo/historia>).



Figura 2 – Mapa de laboratórios da *Silliker*

A equipa da *Silliker* Portugal S.A. é constituída por especialistas de diversas áreas do setor agroalimentar. A competência da equipa, a adequação dos métodos e o sistema de melhoria contínua são alguns dos fatores que garantem a qualidade dos serviços prestados (Consultado em: <http://www.merieuxnutrisciences.pt/pt/por/compromisso/qualidade>). Todo o trabalho realizado na empresa tem como objetivo final a satisfação das exigências do cliente, tendo sido estabelecidas políticas e procedimentos de trabalho que visam assegurar a qualidade do serviço prestado ao cliente (Consultado em: <http://www.merieuxnutrisciences.pt/pt/por/compromisso/qualidade>).

A *Silliker* Portugal S.A. está integrada no Sistema Português da Qualidade desde 1993, através da acreditação do seu laboratório (Certificado nº L0087), e mantém um firme compromisso com a qualidade e com a identificação das necessidades dos seus clientes (Consultado em: <http://www.merieuxnutrisciences.pt/pt/por/Silliker/sobre-a-Silliker/sobre-a-Silliker/acreditacao-e-reconhecimentos>). A empresa está empenhada em garantir que os ensaios realizados são efetuados de acordo com os requisitos dos clientes e segundo o referencial normativo, Norma Portuguesa, NP EN ISO/IEC 17025 (Consultado em: <http://www.merieuxnutrisciences.pt/pt/por/Silliker/sobre-a-Silliker/Silliker-portugal>).

A empresa tem uma política de controlo da qualidade bem instituída, respeitando todas as especificações da NP EN ISO/IEC 17025. Tem implementado um sistema de

qualidade apropriado ao tipo, gama e volume de trabalho que executa e os elementos deste sistema de qualidade estão documentados no Manual da Qualidade (MQ) que se encontra disponível a todo o pessoal do laboratório.

A *Silliker* oferece aos seus clientes uma variada gama de serviços, como o serviço de análises microbiológico, químico e sensorial e a consultadoria. Para a realização das análises físico-químicas tem duas unidades independentes, o laboratório de físico-química, onde se realizam os ensaios de química clássica e o laboratório de métodos instrumentais de análise, onde são executadas ensaios que recorrem a técnicas espectrofotométricas e cromatográficas. As análises no laboratório de química clássica permitem, entre outros:

- ⇒ Determinar e controlar os parâmetros nutricionais dos alimentos;
- ⇒ Controlar a presença de alergénios;
- ⇒ Verificar e controlar organismos geneticamente modificados (OGM);
- ⇒ Determinar/quantificar contaminantes.

Todos os colaboradores da *Silliker* têm consciência da sua importância nas tarefas que realizam e da importância que essas tarefas têm no resultado final. Existe, desse modo, um esforço diário para manter a qualidade pretendida, tendo sempre como meta a melhoria contínua. Atualmente a *Silliker* Portugal tem cerca de 160 ensaios acreditados pelo IPAC (Consultado em: <http://www.merieuxnutrisciences.pt/pt/por/Silliker/sobre-a-Silliker/Silliker-Portugal>).

O organigrama da *Silliker* Portugal (figura 3) traduz uma estrutura organizada em que a autoridade e responsabilidades de cada elemento se encontram perfeitamente definidas.

ORGANIGRAMA

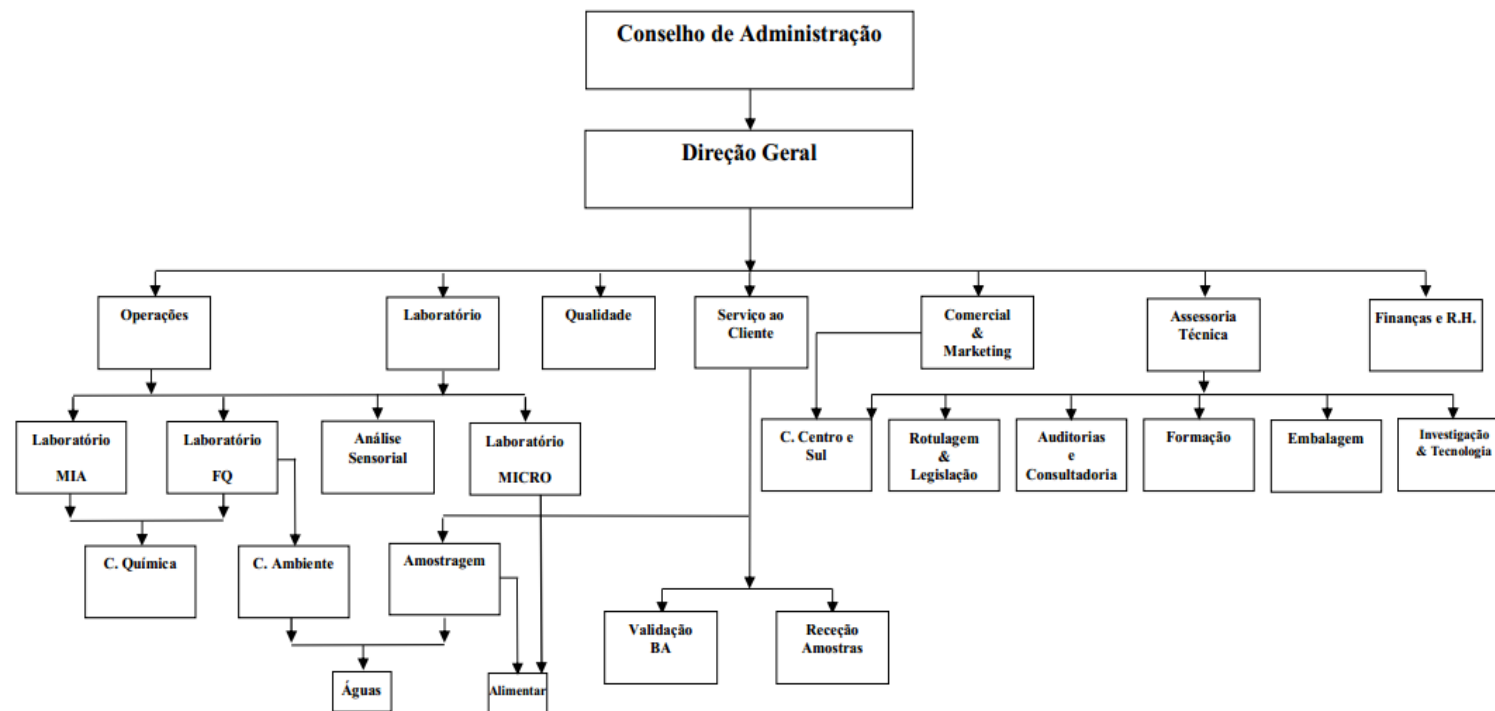


Figura 3 – Organograma da Silliker Portugal S.A.

1.2 Enquadramento do trabalho realizado

A segurança alimentar é, atualmente, um dos principais problemas de saúde pública, uma vez que os alimentos que consumimos têm diferentes e diversas fontes de contaminação, que tanto podem resultar da matéria-prima como do seu processamento. Quando os alimentos contêm bactérias, vírus, parasitas ou substâncias químicas nocivas podem causar doenças como diarreias ou mesmo cancros (Consultado em: [http:// www.merieuxnutrisciences.pt/pt/por/noticias-e-eventos/noticias/dia-mundial-da-saude-do-campo-ao-prato-criando-alimentos-seguros/610](http://www.merieuxnutrisciences.pt/pt/por/noticias-e-eventos/noticias/dia-mundial-da-saude-do-campo-ao-prato-criando-alimentos-seguros/610)).

Por ano ocorrem cerca de 2 milhões de mortes provocadas por água para consumo ou alimentos contaminados e, para 2050, prevê-se que a situação ficará mais crítica (Consultado em: <http://www.merieuxnutrisciences.pt/pt/por/noticias-e-eventos/noticias/dia-mundial-da-saude-do-campo-ao-prato-criando-alimentos-seguros/610>).

Tanto a preocupação com a alimentação como a necessidade de assegurar a qualidade mínima nos alimentos que ingerimos tornam a qualidade e a segurança alimentar tão importantes, numa tentativa de garantir que os alimentos ingeridos são inócuos e estão aptos para consumo (Codex Alimentarius). Antes do seu lançamento para o mercado é preciso garantir que os produtos alimentares estão de acordo com as especificações e com os regulamentos de segurança. Para lançar um produto alimentar no mercado internacional são necessários resultados de testes laboratoriais (Wallin, 1996). Estas regras acarretaram a necessidade da uniformização dos critérios de avaliação de competências dos testes laboratoriais, fazendo assim com que os laboratórios que realizam as análises a alimentos necessitem implementar um sistema de qualidade adequado (Wallin, 1996).

As análises aos alimentos são, por isso, necessárias e têm que ser as mais rigorosas e fiáveis possíveis. Dentro do vasto leque de análises que se podem realizar a um alimento encontram-se a análise nutricional e a identificação e quantificação de aditivos e de contaminantes (Consultado em: <http://www.merieuxnutrisciences.pt/pt/por/servicos/seguranca-e-qualidade-alimentar/os-nossos-servicos>).

Para que os resultados gerados pelas análises efetuadas possam ser utilizados têm que ter a qualidade adequada ao uso pretendido. Segundo o *National Institute of Standards and Technology (NIST)* “*no data is better than bad data*”, ou seja, as análises

efetuadas devem produzir resultados que satisfaçam os clientes assim como o seu propósito.

Se uma análise química gerar resultados incorretos, isso pode acarretar enormes custos. Um exemplo: no caso dos medicamentos, se estes contiverem impurezas e não forem detetadas, quando são lançados para o mercado, isso vai afetar negativamente a saúde da população. No caso de alimentos é necessário que a determinação qualitativa ou quantitativa de contaminantes prejudiciais para os seres vivos seja realizada corretamente, uma vez que resultados incorretos podem ser altamente perigosos para os consumidores (Huber, 2007).

A acreditação de um laboratório químico em Portugal está ao cargo do IPAC. Existe apenas um organismo de acreditação por país, nos estados-membros da União Europeia (Consultado em: <http://www.ipac.pt/ipac/funcao.asp>). O guia do IPAC para a acreditação de laboratórios químicos faz referência a quatro critérios cruciais:

- 1) Calibração de equipamentos de medição física.
- 2) Calibração analítica.
- 3) Controlo da qualidade em análises químicas.
- 4) Resultados das análises químicas.

É necessário que todos estes critérios estejam a ser cumpridos com rigor de forma a obter a acreditação por parte da entidade, sem esquecer que os critérios definidos no referencial normativo NP EN ISO/IEC 17025 têm de ser respeitados e cumpridos.

Uma parte do controlo da qualidade de uma empresa passa pela realização de auditorias. Existem três tipos de auditorias: as de primeira, as de segunda e as de terceira parte. Uma auditoria de primeira parte é realizada por uma organização aos seus próprios sistemas, procedimentos e instalações, podendo recorrer a pessoal próprio qualificado ou a auditores contratados, sendo que é sempre a empresa que toma a iniciativa da realização da auditoria e é sempre a empresa a dona dos resultados da mesma. Uma auditoria de segunda parte é efetuada por um cliente ao fornecedor ou subfornecedores. No caso de uma auditoria de terceira parte, esta é efetuada por um organismo externo e independente e resulta num reconhecimento (MQ *Silliker*). Um exemplo de uma auditoria de terceira parte é uma auditoria realizada pelo IPAC.

Uma auditoria técnica é uma auditoria de primeira parte. É focada no método ou em métodos específicos e tem como objetivo garantir que todos os métodos acreditados

são auditados uma vez a cada ciclo de acreditação e que os restantes são auditados pelo menos uma vez a cada cinco anos (MQ *Silliker*).

2.NP EN ISO/IEC 17025:2005

A NP EN ISO/IEC 17025 é um referencial normativo utilizado pelos laboratórios como diretiva no desenvolvimento do Sistema de Gestão para a qualidade assim como para as atividades administrativas e técnicas (NP EN ISO/IEC 17025:2005). Este referencial divide os requisitos de competência em dois grandes grupos: gestão e técnicos.

Estes dois grupos são depois divididos em vários parágrafos.

A NP EN ISO/IEC 17025 é aplicada a todas as entidades que levem a cabo ensaios e/ou calibrações, não tendo em conta o número de pessoas ou a extensão do âmbito das atividades (NP EN ISO/IEC 17025:2005).

O facto de um laboratório ser acreditado não significa que todos os métodos que utiliza sejam métodos acreditados. Quando um método a realizar não está acreditado, ou seja, não é abrangido pela Norma, os requisitos desta não lhe são aplicados (obrigatoriamente, podendo o laboratório optar pelo seu cumprimento voluntário, como forma de evidência de controlo).

É preciso salientar que na ISO/IEC 17025 não estão abrangidos os requisitos regulamentares e de segurança para o funcionamento de um laboratório (ISO/IEC 17025:2005).

2.1 Organizações internacionais

2.1.1 Comité Europeu de Normalização

O Comité Europeu de Normalização (CEN) é uma organização internacional sem fins lucrativos, que reúne os organismos nacionais de normalização de 33 países europeus (Consultado em: <http://www.cen.eu/Pages/default.aspx>) e com cerca de 50.000 especialistas de diversas áreas técnicas. Contribui para os objetivos da União Europeia com normas técnicas voluntárias sendo responsável pela aprovação final das normas (Consultado em: <http://www.cen.eu/Pages/default.aspx>).

2.1.2 “International Organization for Standardization” e “International Electrotechnical Commission”

A “*International Organization for Standardization*” (ISO) e a “*International Electrotechnical Commission*” (IEC) são organismos internacionais de normalização [(Consultado em: <http://www.iso.org/iso/home.html>), (Consultado em: <http://www.icp.pt/template12.jsp?categoryId=166402I>)]. A primeira é uma organização não-governamental que visa fomentar o desenvolvimento da normalização em todo o mundo. A normalização ajuda na permuta de bens e serviços tornando-os seguros, de qualidade e de confiança. Atualmente já publicou mais de 19 500 normas internacionais (Consultado em: <http://www.iso.org/iso/home.html>). A segunda, fundada em 1906, publica Normas Internacionais no âmbito elétrico e eletrónico (Consultado em: <http://www.icp.pt/template12.jsp?categoryId=166402I>).

2.2 Requisitos da NP EN ISO/IEC 17025

As Normas Internacionais com requisitos de qualidade para laboratórios têm o mesmo intuito, garantir que os resultados obtidos nos laboratórios que trabalham segundo as mesmas normas, são de elevada qualidade (Wallin, 1996).

Para cumprirem com uma norma de qualidade os laboratórios necessitam, entre outras medidas, de implementar um sistema de qualidade apropriado ao tipo, à gama e ao volume de trabalho que realizam, de documentar as medidas de qualidade no Manual da Qualidade do laboratório e os métodos de ensaio utilizados têm que estar validados (Wallin, 1996).

O referencial normativo NP EN ISO/IEC 17025 serve, entre outros assuntos, como guia para a criação ou aprimoramento por parte das empresas/laboratórios de um Sistema de Gestão para a qualidade (NP EN ISO/IEC 17025:2005).

A criação de um Sistema de Gestão tem como objetivos estabelecer, implementar e manter um Sistema de Gestão adequado, de forma a garantir a qualidade dos resultados dos ensaios, bem como a satisfação do cliente. O Sistema de Gestão é aplicado a todas as atividades laboratoriais desenvolvidas na empresa e segue os requisitos da NP EN ISO/IEC 17025 (MQ *Silliker*).

Um Sistema de Gestão da Qualidade (SGQ) tem como fim dirigir e controlar uma empresa/laboratório no que respeita à qualidade, ou seja, é a estrutura organizacional criada para gerir e garantir a qualidade, os recursos necessários, os procedimentos

operacionais e as responsabilidades estabelecidas (MQ *Silliker*). É também objetivo do SGQ que se escreva o que se faz, fazer como está escrito e, ainda mais importante, ter evidências que demonstrem que se faz como está escrito.

Entende-se como gestão da qualidade as atividades coordenadas para dirigir e controlar uma organização no que respeita à qualidade. É o processo de conceber, controlar e melhorar os processos da empresa, quer sejam processos de gestão, de produção ou mesmo de marketing (MQ *Silliker*). É, por exemplo, a conceção dos processos e dos produtos/serviços, é a melhoria dos processos e o controlo da qualidade.

O Controlo da Qualidade (CQ) é parte da gestão da qualidade orientada para a satisfação dos requisitos da qualidade e serve para verificar se os requisitos estão a ser respeitados e se os objetivos da empresa estão a ser atingidos (MQ *Silliker*). Como exemplo de controlo da qualidade pode referir-se o controlo de dados e de documentos.

A Garantia de Qualidade (GQ) é a parte da gestão da qualidade orientada para gerar confiança quanto à satisfação dos requisitos da qualidade, sendo que na prática são as ações tomadas com vista a reduzir os erros, por exemplo, auditorias, ensaios de comparação interlaboratorial (ECI's) e a utilização de material de referência (MR) (MQ *Silliker*).

Um SGQ documentado é um pré-requisito para a obtenção de acreditação. A grande parte dos laboratórios de análises químicas já implementou ou está a implementar um SGQ com o objetivo de manter ou melhorar a qualidade, a consistência e a fiabilidade dos dados produzidos (Huber, 2007).

A implementação de um SGQ com base nos requisitos da NP EN ISO/IEC 17025 segue os passos descritos na figura 4.



Figura 4 – Etapas de implementação da NP EN ISO/IEC 17025 (Fujimura)

O objetivo do SGQ num Laboratório de Físico-Química (FQ) é providenciar os resultados mais precisos e exatos, sendo, para isso, necessário que se tomem medidas específicas. Medidas como a monitorização das temperaturas (banhos, estufas, muflas, frigoríficos,...), utilização de cartas de controlo e curvas de calibração, realização de análise em duplicado e amostras cegas, realização de confirmações e ensaios de recuperação, utilização de uma amostra diária de controlo do processo (DPCS), realização do controlo estatístico do processo de forma a monitorizar os ensaios, início de uma investigação de causas, sempre que um desvio ocorra e a participação periódica em ensaios de comparação interlaboratorial (ECI's) ajudam a cumprir o objetivo do SGQ [(Consultado em: <http://www.merieuxnutrisciences.pt/pt/por/Silliker/sobre-a-Silliker/Silliker-Portugal>), ([NP EN ISO/IEC 17025:2005), (MQ *Silliker*), (GA17025)]]].

Como já foi referido, a NP EN ISO/IEC 17025 está dividida em dois grandes grupos de requisitos. Esses dois grupos são novamente divididos como se verifica na tabela 1.

Tabela 1 – Requisitos da NP EN ISO/IEC 17025 [(ISO/IEC 17025:2005), (GA17025)].

Requisitos de Gestão	Requisitos técnicos
• Organização • Sistema de Gestão • Controlo de documentos • Análise de consultas, propostas e contratos • Subcontratação de ensaios e calibrações • Aquisição de produtos e serviços • Serviço ao cliente • Reclamações • Controlo de trabalhos de ensaio não-conformes • Melhoria • Ações corretivas • Ações preventivas • Controlo de registos • Auditorias internas • Revisões pela gestão	• Generalidades • Pessoal • Instalações e condições ambientais • Métodos de ensaio e validação dos métodos • Equipamento • Rastreabilidade das medições • Amostragem • Manuseamento dos itens a ensaiar • Garantir a qualidade dos resultados de ensaio • Apresentação dos resultados

De forma a conseguir satisfazer cada um dos requisitos apresentados na tabela 1, uma empresa deve tomar as medidas mais adequadas.

2.2.1 Organização

A empresa deve, entre outros aspetos, ter uma identificação jurídica, uma declaração do cumprimento dos requisitos normativos e/ou do cliente e/ou das entidades regulamentadoras e/ou das organizações que efetuam o reconhecimento, declarar sobre eventuais conflitos de interesse, pressões internas/externas e garantia da confidencialidade. Deve definir responsabilidades, autoridades e ter um organograma funcional. É importante que exista proteção da informação e propriedade dos clientes. A empresa deve criar um MQ e deve identificar as unidades técnicas que estão abrangidas pela acreditação, que podem ser todas ou apenas algumas das que a integram [(NP EN ISO/IEC 17025:2005), (MQ *Silliker*), (GA17025)].

2.2.2 Sistema de Gestão

O Sistema de Gestão deve ser implementado e apropriado às atividades da empresa. Deve ser documentado de forma a permitir entender, em qualquer altura, a sua eficácia. É essencial que o Sistema de Gestão seja revisto para ser possível certificar-se que o mesmo permanece eficaz e quando isso não acontecer é importante que se tomem medidas para o melhorar (NP EN ISO/IEC 17025:2005). O Sistema de Gestão deve ter políticas, como por exemplo; de qualidade, de marca ou de confidencialidade, e estas devem estar bem documentadas no MQ do laboratório [(NP EN ISO/IEC 17025:2005), (MQ *Silliker*), (GA17025)].

O MQ deve ser organizado de forma a tornar claro para terceiros a estrutura organizacional do laboratório assim como o seu funcionamento e a sua organização de forma a cumprir os requisitos da NP EN ISO/IEC 17025. A política da qualidade deve ter em conta o compromisso com as boas práticas laboratoriais e qualidade dos resultados gerados [(NP EN ISO/IEC 17025:2005), (MQ *Silliker*)]. Deve ser evidenciado o seu propósito e o compromisso dos colaboradores com o Sistema de Gestão assim como o compromisso no cumprimento dos requisitos da norma. É também importante que sejam bem definidas as funções de cada funcionário [(NP EN ISO/IEC 17025:2005), (MQ *Silliker*), (GA17025)].

2.2.2.1 Sistema de Gestão da *Silliker Portugal S.A.*

Na *Silliker Portugal* as políticas de gestão da qualidade estão bem documentadas no MQ do laboratório. Para o cumprimento do SGQ, existem procedimentos de controlo dos documentos e de registos, existem documentos onde são registadas e tratadas as não conformidades com as respetivas ações corretivas.

Sempre que necessário, são realizadas ações de sensibilização ou de formação, dependendo da necessidade, de forma a fortalecer o conceito de qualidade e o espírito de equipa. São relembrados os objetivos e as metas que se pretendem atingir.

Todos os colaboradores sabem, com clareza, qual o papel que desempenham e a importância que tem nos resultados que geram. Os colaboradores têm consciência que a qualidade está diretamente relacionada com a satisfação do cliente.

A figura seguinte representa a estrutura documental do SGQ da *Silliker*.

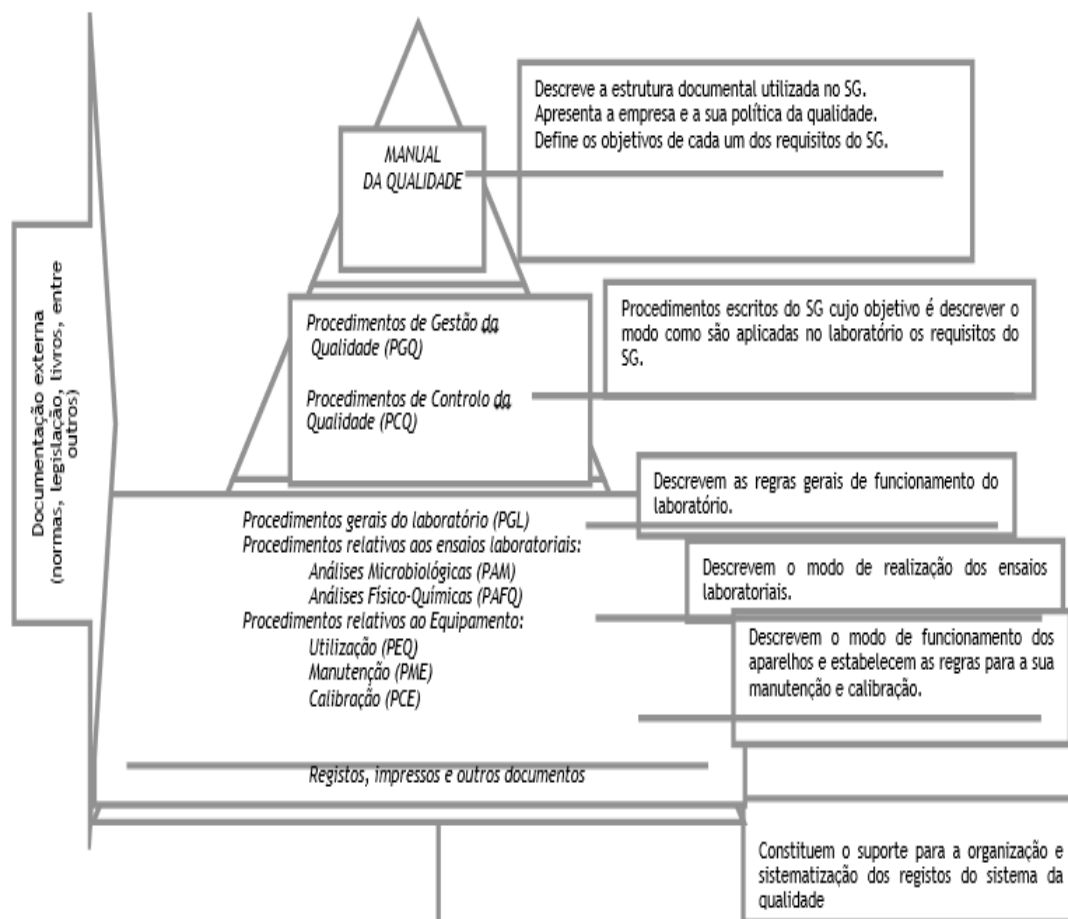


Figura 5 – Estrutura do Sistema de Gestão da Qualidade da *Silliker* (MQ *Silliker*).

Na tabela 2, encontra-se a Matriz de relação entre a norma ISO/IEC 17025 e o Sistema de Gestão da *Silliker* Portugal S.A.

Tabela 2 – Matriz de relação entre a norma ISO/IEC 17025 e o Sistema de Gestão da Silliker Portugal S.A (MQ Silliker).

Requisito da norma	Documentação de suporte do Sistema de Gestão
Requisitos de gestão	
Organização	MQ
Sistema de Gestão	MQ, PGQ.01, PGQ.03
Controlo dos documentos	MQ, PGQ.03, PCQ.03
Análise de consultas, propostas e contratos	MQ, PGQ.06
Subcontratação de ensaios e calibrações	MQ, PGQ.11
Aquisição de produtos e serviços	MQ, PGQ.02, PCQ.23
Serviço ao cliente	MQ, PGQ.05, PGQ.06
Reclamações	MQ, PGQ.05
Controlo de trabalho de ensaio e/ou de calibração não conforme	MQ, PGQ.10
Melhoria	MQ, PGQ.18
Ações corretivas	MQ, PGQ.10
Ações preventivas	MQ, PGQ.10
Controlo de registos	MQ, PGQ.07
Auditorias internas	MQ, PGQ.13
Revisões pela gestão	MQ, PGQ.18
Requisitos técnicos	
Generalidades	-
Pessoal	MQ, PGQ.01, PGL.19
Instalações e condições ambientais	MQ, PGQ.14, PGL.03, PGL.20, PGL.32
Métodos de ensaio e validação dos métodos	MQ, PGQ.04, PCQ.33, PCQ.34
Equipamento	MQ, PGQ.02, PGQ.16, PCQ.29
Rastreabilidade das medições	MQ, PGQ.16, PCQ.29
Amostragem	MQ, PGL.12, PGL.13
Manuseamento dos itens a ensaiar	MQ, PGQ.08
Garantir a qualidade dos resultados de ensaio	MQ, PGQ.08, PCQ.02, PCQ.04, PCQ.11, PCQ.13, PCQ.25, PCQ.29, PCQ.32, PCQ.33, PCQ.34
Apresentação dos resultados	MQ, PGQ.17

Um SGQ é um Sistema de Gestão que abrange qualquer atividade susceptível de afetar qualidade do serviço prestado. (NP EN ISO/IEC 17025:2005)

Ao desenvolver e implementar um SGQ com base nos requisitos do referencial Normativo NP EN ISO/IEC 17025:2005 a organização passa a ter mais confiança nos resultados que gera, ou seja, aumenta a fiabilidade do que produz, ganhando o reconhecimento por parte dos clientes e das entidades regulamentadoras.

A Política da Qualidade é estabelecida pela própria organização devendo ser adaptada às necessidades desta. Ao definir uma Política da Qualidade deve ser assegurado o compromisso da gestão de topo e a participação de todos os colaboradores. (Pinto, 2010).

2.2.3 Controlo dos documentos

No que respeita ao controlo dos documentos é necessário que todos os documentos passem por um processo de aprovação e posterior emissão. Os documentos emitidos devem estar disponíveis, atualizados e a sua utilização deve ser apenas por pessoal autorizado. A identificação de um documento deve ser única, referir a data de emissão, a revisão e a rubrica do responsável pela aprovação do documento. Deve ser realizada uma revisão periódica sendo que todas as alterações devem estar bem identificadas. Quando um documento fica fora de uso, ou seja, se torna obsoleto, é necessário a sua identificação como tal e a sua retirada dos locais de uso. A empresa deve estabelecer uma política de gestão das emendas manuscritas. O controlo documental deve ser aplicável tanto a documentos em suporte físico (papel) e em suporte informático quer sejam documentos internos ou externos [(NP EN ISO/IEC 17025:2005), (MQ *Silliker*), (GA17025)].

2.2.4 Análise de consultas, propostas e contratos

É necessário que a empresa garanta a compreensão e interpretação dos requisitos, necessidades e expectativas do cliente, que tenha a capacidade de cumprir com o estabelecido com o cliente e que assegure que todas as diferenças entre a consulta/proposta e o contrato são devidamente validadas por ambas as partes. A empresa tem que fazer um registo das alterações antes, durante e após a prestação do serviço. É também importante que haja a garantia da comunicação interna a todos os colaboradores afetos ao trabalho. Não deve ser omissa o trabalho realizado por

subcontratação. Sempre que ocorram alterações ao contrato efetuado, o cliente deve ser informado desses desvios. Se for necessário efetuar alterações ao contrato, devem ser seguidos os mesmos procedimentos de análise do contrato e todo o pessoal relacionado com o processo deve ser avisado [(NP EN ISO/IEC 17025:2005), (MQ *Silliker*), (GA17025)].

2.2.5 Subcontratação de ensaios e calibrações

As subcontratações de ensaios e calibrações devem ser realizadas apenas a laboratórios acreditados para esse ensaio, no âmbito da sua acreditação. A empresa deve informar o cliente e, quando possível, obter a sua aprovação antes da realização do trabalho. Assim como nos ensaios realizados na empresa, é necessário manter todos os registos dos subcontratos [(NP EN ISO/IEC 17025:2005), (MQ *Silliker*), (GA17025)].

2.2.6 Aquisição de produtos e serviços

Relativamente à aquisição de produtos e serviços é necessário efetuar uma avaliação e uma qualificação com vista à seleção dos fornecedores. É preciso avaliar também os produtos adquiridos e garantir a sua correta aquisição, receção, armazenamento e, sempre que aplicável, verificação/inspeção antes do uso. Os produtos a que deve ser dada especial importância são os reagentes, os Materiais de Referência Certificados (MRC), os padrões e os consumíveis de laboratório. Relativamente aos serviços são importantes as calibrações, manutenções e os ensaios interlaboratoriais [(NP EN ISO/IEC 17025:2005), (MQ *Silliker*), (GA17025)].

2.2.7 Serviço ao cliente

Este serviço deve basear-se numa política de cooperação com os clientes e de elevada qualidade. Deve dar especial importância ao diálogo com o cliente e deve estar disponível para o esclarecimento das suas dúvidas, em todas as etapas do trabalho em conjunto (início, durante e fim do trabalho). Deve dar importância à satisfação dos clientes, obtendo para isso o retorno de informação utilizando, por exemplo, inquéritos de avaliação da satisfação dos mesmos (NP EN ISO/IEC 17025:2005), (MQ *Silliker*). O retorno dos clientes assim como as reclamações devem ser encaradas como

oportunidades de melhoria. O laboratório deve tentar obter uma opinião dos serviços que prestou ao cliente e tratar essa informação tendo em vista a melhoria contínua [(NP EN ISO/IEC 17025:2005:), (GA17025)].

2.2.8 Reclamações

Devem considerar-se reclamações todas as expressões de desagrado relativamente ao serviço prestado, quer sejam verbais ou escritas. As reclamações devem ser tidas em conta como sendo sempre oportunidades de melhoria. É necessário que esteja estabelecida uma política de registo e tratamento de reclamações que deve incluir os seguintes passos: registo, investigação (análise de causas) e conclusões (correções e ações corretivas). A comunicação com o cliente deve ser atempada e adequada [(NP EN ISO/IEC 17025:2005), (MQ *Silliker*), (GA17025)].

2.2.9 Controlo de trabalho de ensaio e/ou de calibração não conforme

Nos requisitos de controlo de trabalho de ensaio e/ou de calibração não conforme é demonstrada a importância de efetuar o registo de uma não conformidade, de realizar a investigação, ou seja, fazer uma análise de causas e de registar as conclusões com as respetivas correções e ações corretivas. É importante definir as responsabilidades de quem conduz a investigação, de quem pode tomar decisões no caso de ser necessário a interrupção do trabalho e a suspensão da emissão de boletins analíticos e ainda do reinício do trabalho. Sempre que necessário os clientes devem ser informados do impacto do trabalho não conforme, nomeadamente das amostras afetadas [(NP EN ISO/IEC 17025:2005), (MQ *Silliker*), (GA17025)]. As não conformidades devem ser tratadas do início ao fim, de forma a tornar mais fácil analisar as frequências e as tendências destas, o que permite tomar as medidas corretivas ou preventivas mais adequadas.

2.2.10 Melhoria

Este requisito tem como objetivo garantir uma melhoria contínua da eficácia do Sistema de Gestão com a utilização dos dados da qualidade (auditorias, controlo do processo, ações corretivas e preventivas, reclamações, controlo da qualidade,...) [(NP EN ISO/IEC 17025:2005), (MQ *Silliker*), (GA17025)].

2.2.11 Ações corretivas

As ações corretivas devem ter um responsável pela sua aplicação e devem ser registadas e investigadas, ou seja, deve ser feita uma análise de causas. Devem ser implementadas ações corretivas adequadas à dimensão do problema. É necessário definir o método para a avaliação da eficácia da ação corretiva, fazer o acompanhamento da implementação, a avaliação da eficácia e o fecho e conclusões da mesma [(NP EN ISO/IEC 17025:2005), (MQ *Silliker*), (GA17025)].

2.2.12 Ações preventivas

No que respeita às ações preventivas é importante que seja feito o registo e investigação, ou seja a análise de potenciais causas dos potenciais problemas. Devem ser definidas e implementadas ações preventivas adequadas à dimensão do potencial problema. É importante definir o método para a avaliação da eficácia da ação preventiva, fazer o acompanhamento da implementação da mesma, a avaliação da eficácia da ação preventiva e o fecho da mesma. [(NP EN ISO/IEC 17025:2005), (MQ *Silliker*), (GA17025)].

2.2.13 Controlo de registos

O laboratório deve definir um procedimento relativo ao controlo de registos onde deve estar estabelecido a identificação dos registos, a recolha, a indexação, o acesso, o arquivo, o armazenamento, a manutenção, a conservação (características ambientais), os períodos de retenção e a eliminação dos registos. Os registos devem ser legíveis, estar guardados num local seguro e que garanta a confidencialidade. Devem ser feitas cópias de seguranças de registos eletrónicos. A empresa tem que ter definida uma política de alteração de registos que deve ser aplicável a registos em suporte físico (papel) e em suporte informático [(NP EN ISO/IEC 17025:2005), (MQ *Silliker*), (GA17025)].

2.2.14 Auditorias Internas

As auditorias internas são uma ferramenta importante na identificação de falhas do Sistema de Gestão e na verificação da eficiência da política de qualidade. Quando as auditorias internas são realizadas corretamente e por pessoal qualificado, é natural que não existam muitas disparidades entre o trabalho não conforme encontrado por estas e o trabalho não conforme encontrado nas auditorias de terceira parte.

A empresa deve elaborar um programa de auditorias, anual para os requisitos normativos e até 4 anos para ensaios do âmbito da acreditação. O programa de auditorias deve englobar todos os elementos do Sistema de Gestão, como as atividades de ensaio e/ou as calibrações. As auditorias devem ser realizadas, sempre que os recursos o permitam, por colaboradores qualificados, treinados e independentes das áreas a auditar. O auditor, finda a auditoria, tem que apresentar um relatório da mesma, referindo os aspetos observados que podem ser melhorados ou que não se encontram conformes. Todas as não conformidades ou oportunidades de melhoria detetadas durante uma auditoria interna devem ser registadas [(NP EN ISO/IEC 17025:2005), (MQ *Silliker*), (GA17025)].

2.2.15 Revisões pela gestão

Estas revisões devem ser efetuadas, no mínimo, uma vez por ano e devem ser conduzidas pela gestão de topo. Têm como objetivo avaliar a adequação e eficácia do Sistema de Gestão implementado, ou seja, é uma oportunidade de se fazer uma avaliação do funcionamento do Sistema, reconhecendo os seus pontos fortes e pontos fracos. Na revisão pela gestão devem ser tratados os seguintes pontos, de um grupo mais alargado: (i) adequação das políticas e procedimentos. (ii) relatórios do pessoal dirigente. (iii) resultados das auditorias internas. (iv) ações corretivas e preventivas. (v) avaliações efetuadas por organismos externos. (vi) resultados de comparações interlaboratoriais. (vii) alterações do volume e do tipo de trabalho. (viii) retorno da informação dos clientes. (ix) reclamações. (x) recomendações de melhoria. (xi) controlo da qualidade, (xii) recursos, (xii-a) orçamentos, (xii-b) instalações (xii-c) equipamentos, (xiii) recursos humanos, (xiv) condições ambientais e (xv) objetivos da qualidade, etc... [(NP EN ISO/IEC 17025:2005), (MQ *Silliker*), (GA17025)].

Sempre que se realiza uma reunião de revisão pela gestão é elaborada uma ata. O objetivo da ata da Revisão pela gestão é formalizar a revisão do Sistema de Gestão da

Qualidade implementado de acordo com os requisitos da norma NP EN NP EN ISO/IEC 17025:2005.

A revisão do SGQ é avaliada pela evolução e atualização dos procedimentos escritos e pelos registos das reuniões realizadas (Relacre 2). Esta revisão é realizada pela gestão de topo que analise os resultados do desempenho da organização. Nesta revisão avalia-se a eficiência do SGQ, ou seja, constata-se quais os objetivos que foram atingidos e os que ficaram por atingir. É durante esta revisão que é possível estabelecer novos objetivos e identificar oportunidades de melhoria. Pretende-se, também, verificar a aplicação efetiva dos procedimentos e outros documentos de importância e relevância para as atividades desenvolvidas pelo laboratório.

2.2.16 Generalidades

No primeiro grupo de requisitos técnicos da norma, são enumerados os fatores que podem influenciar a exatidão e fiabilidade dos resultados gerados durante uma análise. Estes fatores são depois tratados com maior atenção nos requisitos seguintes. O laboratório deve prestar maior atenção a esses fatores de forma a minimizar a sua influência no resultado final e ter em conta que a influência de cada um deles varia consoante o ensaio e o equipamento em questão [(NP EN ISO/IEC 17025:2005), (MQ *Silliker*), (GA17025)].

2.2.17 Pessoal

Os trabalhadores são uma componente muito importante do trabalho numa empresa. Este requisito refere medidas a tomar de forma a tirar proveito das capacidades dos elementos integrantes da empresa. São eles que estão envolvidos na execução e controlo das atividades da empresa. É importante que lhes seja dada a devida atenção, tentando incutir espírito de qualidade, garantir a sua competência, qualificação contínua e manutenção das competências [(Consultado em: <http://www.merieuxnutrisciences.pt/pt/por/Silliker/sobre-a-Silliker/Silliker-Portugal>), (NP EN ISO/IEC 17025:2005)]. Todos os colaboradores devem ser devidamente treinados e formados para irem ao encontro dos requisitos de desempenho estabelecidos. É importante que exista um registo da descrição das funções de cada colaborador e que os mesmos estejam disponíveis para consulta. São importantes as ações de formação, que devem ser adequadas às funções de cada elemento e as iniciativas que fomentem

a atividade e o bem-estar conjunto. É importante que a empresa tenha evidenciada a qualificação de todos os elementos e que esta seja adequada ao desempenho da sua função. Quando é admitido um novo colaborador é importante dar a conhecer a orgânica da empresa e dar a formação necessária para a aquisição das competências pretendidas [(NP EN ISO/IEC 17025:2005), (MQ *Silliker*), (GA17025)].

2.2.18 Instalações e condições ambientais

Relativamente às instalações e condições ambientais é importante que as condições, tanto de iluminação como de temperatura e desinfeção, sejam as corretas de forma a não afetar os resultados gerados. Para evidenciar o controlo das condições adequadas o laboratório deve monitorizar, controlar e registar as condições ambientais como pressão, temperatura, humidade, etc...No caso de um laboratório de Microbiologia é importante que todo o processo siga a “marcha em frente” de forma a evitar contaminações cruzadas. O laboratório deve assegurar que foram tomadas todas as medidas de forma a garantir a proteção contra variações excessivas de temperatura, humidade, radiações, poeiras, vapores, ruídos, vibrações e perturbações eletromagnéticas [(NP EN ISO/IEC 17025:2005), (MQ *Silliker*), (GA17025)].

2.2.19 Métodos de ensaio e calibrações e validação dos métodos

Nestes requisitos são referidas as considerações a ter em cada um dos seguintes três aspetos: (i) métodos de ensaio, (ii) calibrações e (iii) validação dos métodos. A empresa deve optar por métodos e procedimentos apropriados para a sua atividade. Os métodos de amostragem, manuseamento, transporte, armazenamento, preparação das amostras e de análise devem satisfazer as exigências dos clientes. Na escolha dos métodos de ensaio utilizados devem ser considerados os que foram publicados por normas, tanto internacionais como nacionais, em textos ou revistas científicas e mesmo métodos publicados por um organismo reconhecido. Quando não existe um método que satisfaça as necessidades do cliente, o laboratório pode utilizar um método desenvolvido internamente, desde que esteja devidamente validado. É então necessário demonstrar que o método de ensaio interno, nas condições em que é praticado, gera resultados com a qualidade exigida (Relacre 13). A validação de um método pode ser feita através de uma avaliação direta ou indireta (GA17025). A empresa tem ainda que estimar a incerteza da medição, com exceção nos casos em que os resultados sejam

qualitativos ou semi-quantitativos e em casos de ensaios normalizados em que o laboratório siga o método e a apresentação de resultados descrita na norma. O laboratório deve ainda fazer um controlo dos dados [(NP EN ISO/IEC 17025:2005), (MQ Silliker), (GA17025)].

2.2.20 Equipamento

Relativamente ao equipamento este deve ser adequado ao uso pretendido. A empresa deve fazer o registo e identificação de cada equipamento e elaborar um programa de calibrações, verificações e manutenções, apropriadas tanto a cada equipamento como ao uso de cada um. Devem existir instruções de utilização, verificação/calibração e manutenção de todos os equipamentos. Tanto o equipamento como o respetivo *software* têm que satisfazer as especificações importantes para os ensaios e devem ser protegidos contra possíveis ajustes que invalidem os resultados. Os equipamentos utilizados podem ser calibrados interna ou externamente. No caso de calibrações externas, o laboratório que efetua a calibração tem que ser acreditado (laboratório metrológico acreditado) uma vez que o equipamento pode ter um impacto significativo na exatidão do resultado. Devem ser ainda determinados os erros máximos aceitáveis (EMA), segundo os requisitos das normas de ensaio [(NP EN ISO/IEC 17025:2005), (GA17025)].

2.2.21 Rastreabilidade das medições

A rastreabilidade das medições deve ser assegurada pelos padrões utilizados nas calibrações/verificações dos equipamentos e nos padrões de referência do laboratório, utilizados nas verificações intermédias, tanto de equipamentos como de padrões e no transporte, armazenamento, manuseamento e utilização, como forma de manter a segurança e a integridade destes. No caso das calibrações de equipamentos a rastreabilidade deve ser feita ao Sistema Internacional de Unidades, utilizando comparações a padrões primários do Sistema Internacional de Unidades. No caso da rastreabilidade das medições químicas, a comparabilidade dos resultados é entre materiais de referência certificados (MRC), participações em ensaios de comparação interlaboratorial (ECI's) ou recorrendo a métodos de referência. Quando não existem MRC, uma forma de controlar a exatidão é participando em ECI's [(NP EN ISO/IEC 17025:2005), (GA17025)].

2.2.22 Amostragem

A amostragem refere-se à recolha de forma representativa de amostras (substâncias, materiais ou produtos). Quando não for possível garantir que a recolha seja representativa, deve-se recorrer a testes estatísticos (garantia da representatividade da população) [(NP EN ISO/IEC 17025:2005), (GA17025)]. Os métodos estatísticos de análise dos dados podem ser invalidados se a amostragem não for representativa do sistema. Existem dois grupos de amostragem, como se verifica na figura 6:

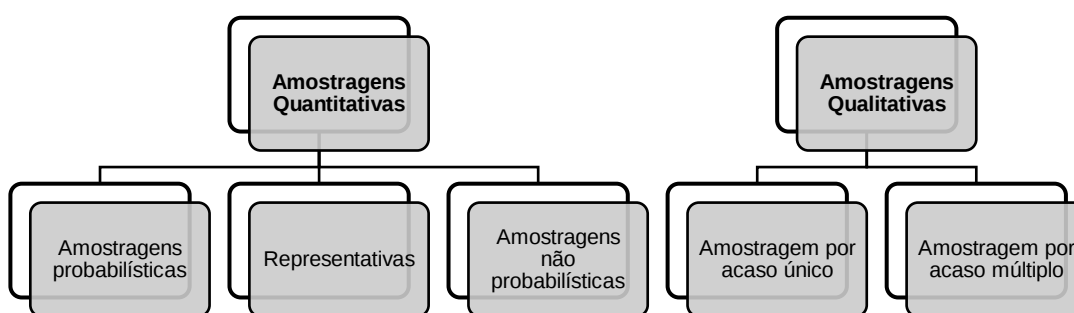


Figura 6 – Diferentes tipos de amostragem (Murray, 2004).

2.2.23 Manuseamento dos itens a ensaiar ou calibrar

O manuseamento dos itens a ensaiar ou calibrar deve estar claro tanto nos planos como nos procedimentos que o laboratório teve que elaborar relativos aos diferentes tipos de amostras e etapas ao longo do processo de análise. Estes documentos devem estar disponíveis para os colaboradores que efetuam essas atividades. Deve, por isso, existir um procedimento que estabeleça as condições para o transporte, receção, manuseamento, armazenamento/conservação das amostras de forma a garantir a integridade das mesmas. As amostras devem também ser identificadas de forma clara/inequívoca [(NP EN ISO/IEC 17025:2005), (MQ Silliker), (GA17025)].

2.2.24 Garantir a qualidade dos resultados de ensaio e de calibração

Para garantir a qualidade dos resultados de ensaio e de calibração o laboratório deve fazer uma análise estatística dos dados e uma análise de tendências. Deve

verificar e avaliar tanto a exatidão como a precisão dos resultados. A exatidão deve ser determinada e controlada, como ferramenta de controlo da qualidade externo, através da participação em ECI's ou recorrendo a MRC. Quando não é possível a participação em ECI's ou a utilização de MRC, o laboratório deve comparar os resultados dos seus métodos com métodos de referência e realizar ensaios de recuperação. A prática regular do controlo da qualidade interno, como por exemplo a realização de ensaios em duplicado em cada série de trabalho, permite evidenciar a variabilidade dos resultados ao longo do tempo. As amostras ou os padrões de controlo internos são materiais de referência internos e devem ser utilizados em cada série de trabalho. Devem ser utilizados na construção de cartas de controlo estatístico [(NP EN ISO/IEC 17025:2005), (MQ Silliker), (GA17025)].

2.2.25 Apresentação dos resultados

O último requisito é a apresentação dos resultados. Tanto os resultados como a apresentação dos mesmos deve ser exata, clara, inequívoca e objetiva [(NP EN ISO/IEC 17025:2005), (GA17025)]. Os resultados devem ser apresentados em Relatórios de Ensaio ou em Boletins Analíticos. Estes devem conter:

- ⇒ Título.
- ⇒ Identificação (do laboratório, do local das análises, do boletim analítico, do cliente, do método, da amostra, plano e procedimento de amostragem, ensaios subcontratados, função, nome e assinatura do responsável pela aprovação).
- ⇒ Datas (amostragem, receção, análise, validação), resultados, unidades, declaração que os resultados dizem respeito apenas à amostra analisada.
- ⇒ Desvios, adições ou exclusões ao método utilizado, declaração de conformidade, incerteza, opiniões e interpretações (se aplicável e/ou apropriado), informação complementar.

Todas as emendas efetuadas no boletim analítico obrigam a uma nova emissão do mesmo (GA17025).

2.3. Acreditação

Entende-se como acreditação a avaliação e o reconhecimento da aptidão técnica de entidades na realização de áreas específicas de avaliação da conformidade, como por exemplo para ensaios, calibrações e certificações (Consultado em:

<http://www.ipac.pt/>). Assim sendo, uma das principais razões para seguir a acreditação segundo a Norma NP EN ISO/IEC 17025:2005 é provar a competência e a fiabilidade técnicas dos laboratórios aos clientes e às entidades regulamentadoras (NP EN ISO/IEC 17025:2005). A acreditação segundo este referencial normativo é um requisito da União Europeia (UE) para os laboratórios oficiais que realizam ensaios compreendidos no controlo alimentar (Vlachos, 2002). Nos restantes casos, a acreditação torna-se apenas uma mais-valia para os laboratórios de ensaio, aumentando desse modo a confiança nos seus resultados.

A acreditação de um laboratório é um reconhecimento de terceira parte da sua competência técnica (Wallin, 1996). Um laboratório acreditado pela NP EN ISO/IEC 17025:2005 tem que demonstrar habilitações na realização de ensaios, tanto de métodos normalizados como de métodos não normalizados (Huber, 2007). Os requisitos de competência técnica abrangidos no referencial normativo não estão referidos na NP EN ISO 9001, no entanto, um laboratório que cumpra os requisitos da NP EN ISO/IEC 17025:2005 está de acordo com a NP EN ISO 9001 (NP EN ISO/IEC 17025:2005).

A NP EN ISO/IEC 17025, de Maio de 2005 é a versão portuguesa da Norma Europeia (EN ISO/IEC 17025:2005).

Existe apenas um organismo nacional de acreditação em cada Estado-Membro da União Europeia e, no caso de Portugal, esse organismo é o IPAC (Consultado em: <http://www.ipac.pt/>). O guia para a acreditação de laboratórios químicos do IPAC, estabelece, como já foi referido anteriormente, quatro parâmetros que são cruciais para a acreditação de um laboratório químico:

- 1) Calibração de equipamentos de medição física.
- 2) Calibração analítica.
- 3) Controlo da qualidade em análises químicas.
- 4) Resultados de análises químicas.

A calibração pode ser instrumental ou analítica, sendo que a primeira é realizada no próprio equipamento de medição e é relativa a grandezas físicas. Já a segunda é realizada através de materiais de referência (MR) ou de padrões químicos (Guia ALQ).

O controlo da qualidade em análises químicas pode ser interno ou externo. Como exemplo de controlo da qualidade interno temos a utilização de cartas de controlo de forma a fazer a verificação estatística dos resultados obtidos. Relativamente ao controlo da qualidade externo estão incluídas as participações em ensaios de comparação

interlaboratorial (ECI) e a utilização de materiais de referência certificados (MRC) (Guia ALQ).

2.3.1 Calibração de equipamentos de medição física

Segundo o Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM) de 2012, entende-se como calibração a “operação que estabelece, sob condições especificadas, num primeiro passo, uma relação entre os valores e as incertezas de medição fornecidos por padrões e as indicações correspondentes com as incertezas associadas; num segundo passo, utiliza esta informação para estabelecer uma relação visando a obtenção dum resultado de medição a partir duma indicação”.

A calibração de equipamentos pode ser realizada interna ou externamente, sendo que as empresas de calibração têm que ser igualmente acreditadas (GA17025). Consideram-se equipamentos de medição física todos os equipamentos utilizados na determinação de grandezas físicas (Guia ALQ).

É necessário que existam critérios para a aceitação/rejeição dos equipamentos, sendo de particular importância definir os valores máximos ou mínimos aceitáveis (GA17025).

No caso das calibrações externas, a periodicidade das calibrações não deve ser estabelecida pelo laboratório de calibração e deve ter em conta as características do equipamento, as recomendações do fabricante, o grau de exatidão pretendido assim como as características de utilização, ou seja, a frequência e o tipo de utilização (GA17025). Na categoria de equipamentos de medição física temos as balanças, o material volumétrico e os termómetros ou controladores de temperatura (Guia ALQ).

Todos os equipamentos calibrados devem ser codificados, ou seja, devem ter um código associado, devem ser etiquetados, identificando o certificado de calibração, a data de emissão deste, a entidade que o calibrou e devem ainda indicar a data da próxima calibração (NP EN ISO/IEC 17025:2005).

De forma a garantir o estado da calibração é oportuno que o laboratório realize verificações intermédias, utilizando para isso, equipamentos de referência (GA17025).

Um equipamento de referência necessita de ter uma calibração rastreável e uma incerteza suficientemente baixa e considerada aceitável para a respetiva medição. Estes equipamentos são calibrados externamente por um laboratório competente e são

acompanhados por um certificado de calibração onde é estabelecida a incerteza e o erro da medição.

Quando se verifica uma anomalia no equipamento, este deve ser retirado de serviço até se verificar que se encontra novamente apto para voltar ao serviço (GA17025).

As monitorizações dos equipamentos de medição física são realizadas utilizando equipamentos calibrados. Os equipamentos utilizados nas monitorizações necessitam também de uma verificação periódica, utilizando padrões. Os padrões utilizados para essas verificações são equipamentos de referência (GA17025).

Nestas calibrações, enquadram-se ainda as calibrações instrumentais. É necessário realizar uma calibração analítica quando esta pode ter influência direta ou significativa no resultado (Guia ALQ).

2.3.2 Calibração analítica

Entende-se como calibração analítica toda a calibração realizada com recurso tanto a materiais de referência (MR) como a padrões químicos (Guia ALQ).

Assim como nas calibrações de equipamentos de medição física, nas calibrações analíticas também é necessário estabelecer limites/critérios de aceitação, como por exemplo a linearidade e o coeficiente de correlação (Guia ALQ).

Dependendo do tipo de método instrumental, podem ser utilizadas diferentes formas de calibração analítica:

- ⇒ Reta de calibração.
- ⇒ Adição de padrão.
- ⇒ Padrão interno/padrão externo.
- ⇒ Fator de resposta.

Os reagentes químicos, os solventes e os gases estão disponíveis numa enorme variedade de graus de pureza. O grau de pureza necessário varia com o tipo de análise realizada (Handbook, 1979). Nas calibrações analíticas todos os reagentes utilizados devem ser de pureza e estabilidade conhecidas e adequadas à qualidade exigida dos resultados (Guia ALQ).

Na calibração analítica de um instrumento têm que ser utilizadas matrizes conhecidas e estáveis (Guia ALQ).

Antes de cada análise, e sempre que aplicável, é necessário verificar diversos parâmetros, como por exemplo a estabilidade da linha de base. A calibração analítica, por si só, não é suficiente sendo, por isso, necessário combinar outras técnicas de controlo da qualidade. A utilização de amostras diárias de controlo de processo (DPCS) é uma das ferramentas que pode ser utilizada em conjunto com uma técnica de calibração analítica (Guia ALQ).

Quando um sistema é muito estável, não é necessária a realização da calibração sempre que se realiza uma análise, no entanto é preciso evidências dessa estabilidade assim como ter em conta que mudanças de colunas, lâmpadas ou reagentes pode afetar significativamente os resultados (Guia ALQ).

O limite de deteção (LD) e limite de quantificação (LQ) constituem os limiares analíticos de um método (Barreira, 2009). Estes limiares são fundamentais na determinação da capacidade analítica das determinações qualitativas e quantitativas de substâncias químicas (Imoto, 2008).

Considera-se o limite de deteção (LD) como o início do intervalo a partir do qual é possível detetar a presença do analito com uma certeza estatística razoável, e o limite de quantificação (LQ) como o início da gama onde o coeficiente de variação e o erro relativo se reduzem para se quantificar uma substância com um nível aceitável de precisão e exatidão [(Guia ALQ), (Cunha, 2007), (Ribani, 2004)].

Podem ser utilizadas três métodos para determinar os limiares analíticos (Guia ALQ):

- 1) A partir da razão sinal/ruído.
- 2) A partir de ensaios com um branco/padrão representativo e calculando a respetiva média e desvio padrão.
- 3) A partir da estatística dos mínimos quadrados da reta de calibração, nomeadamente do erro aleatório associado ao sinal analítico, $S_{y/x}$ (Miller & Miller, 2005).

2.3.3 Controlo da qualidade em análises químicas

A garantia e o controlo da qualidade são as medidas tomadas para garantir que os resultados gerados são aceitáveis (Harvey, 2000), sendo que um dos objetivos da acreditação é a comparabilidade dos resultados (Guia ALQ).

Por garantia de qualidade (GQ) entende-se as medidas que são realizadas de forma a garantir que o método está controlado, o controlo da qualidade (CQ) inclui as ações realizadas de forma a garantir que o método está sob controlo estatístico (Harvey, 2000). Pode dizer-se que a diferença entre garantia da qualidade e controlo da qualidade é que a primeira tem como intuito a minimização do erro e o segundo visa o controlo da ocorrência do mesmo (Guia ALQ).

Todas as medições analíticas têm como finalidade obter dados fiáveis e precisos (Huber, 2007). Para garantir a qualidade dos resultados gerados é necessário fazer uma avaliação tanto da precisão como da exatidão dos resultados obtidos (Guia ALQ).

Na maioria das análises analíticas é importante saber quão longe está o resultado obtido do valor verdadeiro. Essa diferença entende-se como exatidão da análise (Miller & Miller, 2005). Segundo o VIM, exatidão é definida como “a aproximação entre um valor medido e um valor verdadeiro de uma mensuranda” (VIM 2012).

A precisão está relacionada com a proximidade entre vários resultados obtidos em condições específicas, ou seja através do mesmo procedimento, em amostras semelhantes [(Relacre 3), (Guia ALQ)]. No entanto, o termo precisão foi diferenciado em repetibilidade e reprodutibilidade (Relacre 3).

Para determinar estes parâmetros e verificar a qualidade dos resultados obtidos existem dois tipos de controlo da qualidade: externo e interno (Guia ALQ).

O controlo da qualidade interno é importante uma vez que dá ao analista um feedback imediato sobre os resultados obtidos (Harvey, 2000). Este controlo deve ser efetuado recorrendo a materiais de referência internos (MRI), cartas de controlo (tratamento estatístico dos resultados), amostras em duplicado, brancos, amostras padrão, ensaios de recuperação/fortificação, amostras cegas, entre outros [(Guia ALQ), (Miller & Miller, 2005)].

⇒ Duplicados:

Quando são realizadas análises a uma amostra em duplicado pretende-se avaliar perícia do analista, determinar a precisão do método de análise e detetar a ocorrência de erros (acidentais) [(Relacre 3), (Guia ALQ)].

A utilização deste tipo de controlo da qualidade interno não garante que o resultado gerado possua um erro menor uma vez que em caso da ocorrência de erro sistemático, este estará presente nos duplicados (Relacre 3).

Esta ferramenta deve ser usada tanto para a deteção de erros acidentais como para controlo da repetibilidade, sendo particularmente importante em métodos com vários passos e fontes de erro. Em cada série de trabalho 5 a 10% das amostras devem ser analisadas em duplicado [(Relacre 3), (PCQ.04)].

⇒ Amostras cegas:

As amostras cegas podem ser materiais de referência, certificados ou internos, ou amostras (de clientes, por exemplo) que se conheça o teor do analito que se vai analisar (Relacre 3).

O analista não tem conhecimento que se trata de uma amostra cega e a mesma é tratada como se fosse uma amostra vulgar. Esta ferramenta tem como finalidade determinar a precisão ou a exatidão de um método e verificar o desempenho dos analistas. Em casos em que não existam circuitos de ensaios interlaboratoriais, esta ferramenta é útil para se verificar o desempenho do analista e o controlar o método. Deve existir um plano anual de uso de amostras cegas (Relacre 3).

⇒ Materiais de Referência Internos (MRI):

Estes materiais devem ser estáveis e homogéneos, de forma a permitir controlar a exatidão e a precisão/fidelidade ao longo do tempo, sendo que a exatidão apenas pode ser avaliada quando os MRI são calibrados recorrendo a MRC ou a padrões semelhantes. É também recorrendo a MRC que deve ser atribuído um valor de referência ao MRI de forma a garantir a exatidão deste valor [(Relacre 3), (Guia ALQ)]. Assim como as amostras cegas, os materiais de referência internos devem ser utilizados com maior frequência quando não existam circuitos de ensaios interlaboratoriais para um método de ensaio (Relacre 3). Os MRI podem ser utilizados como amostras diárias de controlo de processo (*daily process control samples* - DPCS).

⇒ Brancos:

A utilização de brancos é fundamental quando um método é suscetível de sofrer contaminações. Esta ferramenta serve para controlo da qualidade interna como técnica complementar, devendo ser realizada em paralelo com a análise das amostras (Guia ALQ). Em cada série de trabalho, deve ser incluído um branco (PCQ.04).

⇒ Cartas de Controlo (CC):

As cartas de controlo permitem fazer o controlo da qualidade dos resultados, utilizando uma representação gráfica, sendo necessário que os métodos estejam sob controlo estatístico. Esta ferramenta é uma forma fácil, clara e eficiente de controlar os resultados, ajuda a detetar erros e tendências e ainda evidenciar as situações de “fora-de-controlo” (Relacre 3).

Existem várias cartas de controlo, entre elas: (i) as cartas de Shewhart de médias ou indivíduos, (ii) as cartas de amplitude e (iii) as cartas de somas cumulativas (CUSUM). A escolha de um tipo de CC deve ter em conta as exigências e as características do que se pretende controlar (Relacre 3).

O tipo de carta de controlo mais utilizado é a carta de Shewhart de médias ou indivíduos (figura 7) (Miller & Miller, 2005).

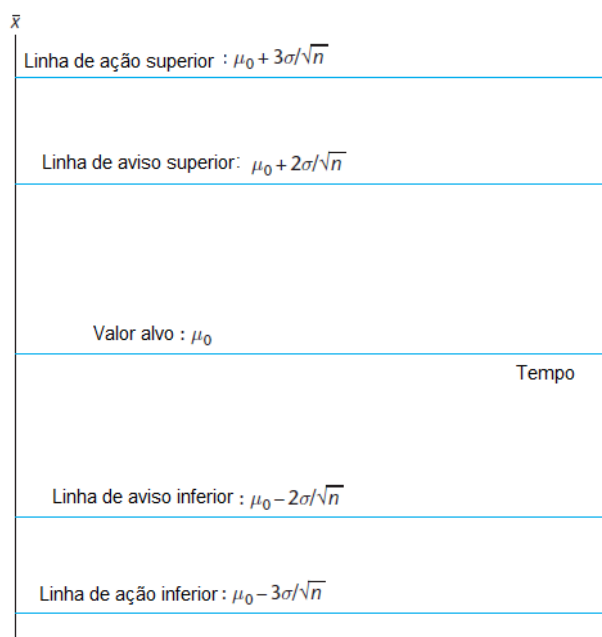


Figura 7 – Carta de Controlo de Shewhart para médias (Miller & Miller, 2005).

Ao utilizar uma carta de controlo de médias ou indivíduos, parte-se do princípio que a ocorrência de erros é aleatória e que a distribuição dos pontos segue uma distribuição normal (Relacre 3).

A linha central corresponde ao tido como verdadeiro (valor alvo - μ_0) e as restantes têm a função indicada. Existe 5% de probabilidade de um método estar sob controlo e sair fora de uma linha de aviso e existe 0,3% de probabilidade de um método estar sob controlo e um ponto sair fora de uma linha de ação. (Miller & Miller, 2005).

Para se determinar o valor alvo (μ_0) e o desvio padrão do método é necessário realizar, pelo menos, 10 ensaios (Relacre 3).

Os limites de confiança de 95% são calculados recorrendo à equação 1 e os limites de confiança de 99,7% recorrendo à equação 2.

$$\text{Para um limite de confiança de 95\%} \quad \mu = \bar{x} \pm \frac{2\sigma}{\sqrt{n}} \quad (1)$$

$$\text{Para um limite de confiança de 99,7\%} \quad \mu = \bar{x} \pm \frac{3\sigma}{\sqrt{n}} \quad (2)$$

Em que $\bar{x}$ corresponde à média dos valores obtidos, σ corresponde ao desvio padrão e n é o número resultados obtidos.

As cartas de controlo de somas cumulativas (CUSUM) detetam desvios e tendências mais cedo do que as de Shewhart (Miller & Miller, 2005).

Para se construir uma carta de CUSUM tem-se que, em primeiro lugar, determinar um valor alvo e, posteriormente, realizar a soma cumulativa das diferenças algébricas entre a amostra e o valor alvo (Miller & Miller, 2005).

Tabela 3 – Exemplo da construção de uma carta de somas cumulativas.

Valor alvo	Valor obtido	Desvio	Soma Cumulativa
35	40	40 - 35 = 5	5
	31	31 - 35 = -4	5 - 4 = 1
	39	39 - 35 = 4	1 + 4 = 5
	45	35 - 35 = 0	5 + 0 = 5
	33	33 - 35 = -2	5 - 2 = 3

Depois é construída uma máscara em “V” que vai controlar os desvios, como se pode ver na figura 8. O ponto mais antigo que não estiver dentro do cone indica o momento em que o processo ficou fora de controlo (Miller & Miller, 2005).

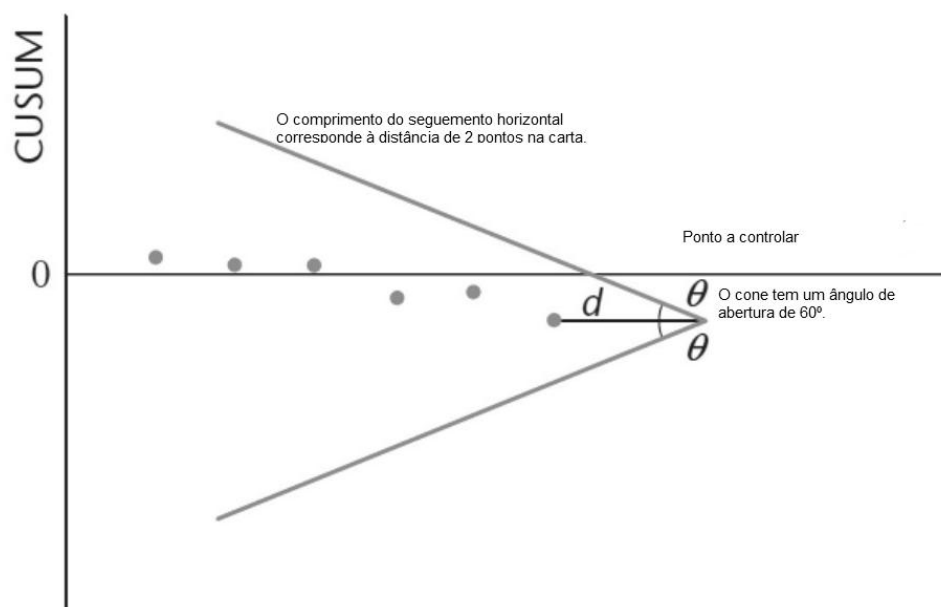


Figura 8 – Carta de somas cumulativas (Miller & Miller, 2005).

2.3.4 Resultados em análises químicas

O produto final, ou seja, o que o laboratório vende, são os resultados obtidos (Bartram, 1996), dessa forma existe a necessidade de qualificar pessoal competente para a validação de resultados gerados (Guia ALQ). Esta validação inclui a fase final de elaboração de relatórios e interpretação dos resultados obtidos (Bartram, 1996).

Os resultados devem ser apresentados num boletim de análise ou num relatório de ensaio. Os resultados finais devem refletir com precisão os resultados e devem ser de fácil compreensão (Bartram, 1996), ou seja, devem ser tecnicamente claros e exatos [(Guia ALQ), (NP EN ISO/IEC 17025:2005)].

As unidades de medida devem ser apresentadas tendo em conta a legislação em vigor (Guia ALQ). Devem ainda ser definidos os números de algarismos significativos a apresentar (Guia ALQ). Os critérios para definir o número de algarismos significativos devem ter em conta os seguintes princípios (Relacre 3):

- ⇒ Indicações expressas na norma usada.
- ⇒ Incerteza associada ao resultado.

Quando os resultados obtidos são inferiores ao limite de quantificação do método, é necessário que tal facto seja expressamente referido (Guia ALQ).

Quando o resultado final é a soma de vários resultados podem ocorrer duas situações: um dos resultados é inferior ao limite de quantificação e nesse caso existem três formas de apresentar o resultado (tabela 4) ou quando todos são inferiores ao limite de quantificação, sendo que neste caso existem duas formas de apresentação de resultados (tabela 5) (Guia ALQ).

Tabela 4 – Apresentação de resultados quando um ou mais dos resultados é inferior ao LQ (Guia ALQ, 2011).

$A = X + Y + Z$ $X = 2 \text{ mg/L} \quad Y = 10 \text{ mg/L} \quad Z < 5 \text{ mg/L (LQ)}$	
Não considerar os resultados inferiores ao limite de quantificação	$A (= 2 + 10) = 12 \text{ mg/L}$
Apresentar o resultado sob forma de intervalo	$12 \text{ mg/L} < A \leq 17 \text{ mg/L}$
Considerar o valor inferior ao limite de quantificação	$A (= 2 + 10 + 5) = 17 \text{ mg/L}$

Tabela 5 – Apresentação de resultados quando todos os resultados são inferiores ao LQ (Guia ALQ, 2011).

$B = X + Y + Z$ $X < 1 \text{ mg/L(LQ)} \quad Y < 1 \text{ mg/L (LQ)} \quad Z < 5 \text{ mg/L(LQ)}$	
Considerar a somas dos três resultados	$B (= 1 + 2 + 5) < 8 \text{ mg/L}$
Considerar apenas o resultado individual maior	$B < 5 \text{ mg/L}$

Sempre que seja necessário efetuar uma emenda num boletim de análise/relatório de ensaio, tem que ser emitido um novo documento.

3. Auditorias

Como já foi referido no capítulo 2.2.14, uma parte importante do controlo da qualidade de uma empresa passa pela realização de auditorias. As auditorias servem, entre outros aspetos, para determinar a conformidade dos elementos do sistema com os requisitos especificados e, quando possível, desenvolver formas para melhorar o sistema e para identificar atividades que necessitem de ações corretivas. Ao realizar uma auditoria avalia-se também se o Sistema de Gestão cumpre com eficácia a política e os objetivos definidos (NP EN ISO/IEC 17025:2005).

Existem três tipos de auditorias: (i) as de primeira parte, (ii) segunda parte e (iii) as de terceira parte. Uma auditoria de primeira parte é realizada por uma organização aos seus próprios sistemas, procedimentos e instalações, podendo recorrer a pessoal próprio qualificado ou a auditores contratados. Uma auditoria de segunda parte é efetuada por um cliente ao fornecedor ou subfornecedores. Uma auditoria de terceira parte é efetuada por um organismo externo e independente. As auditorias de segunda e terceira parte são conhecidas como auditorias externas (MQ *Silliker*).

3.1 Auditorias internas

As auditorias internas são auditorias de primeira parte e, como já referido, são efetuadas pela organização aos seus próprios sistemas. Deve existir um plano anual de auditorias internas que abranja todos os requisitos da NP EN ISO/IEC 17025:005 para que as auditorias sejam realizadas periodicamente e segundo um programa e procedimento pré-determinados (PGQ.13). As auditorias devem ser realizadas por pessoal devidamente qualificado e, sempre que os recursos o permitam, independente da atividade que auditam (NP EN ISO/IEC 17025:2005).

O auditor deve ter conhecimentos na área da qualidade e conhecimento e/ou experiência na área que vai auditar (PGQ.13). Tem como responsabilidade a elaboração de um plano da auditoria e da elaboração do relatório da mesma (NP EN ISO/IEC 17025:2005).

O laboratório deve ter evidências de que todos os requisitos da NP EN ISO/IEC 17025 e todas as áreas técnicas de ensaios/calibrações abrangidas ou a abranger pela acreditação são auditadas anualmente (GA17025).

As auditoria técnica são auditorias de primeira parte, uma vez que parte da organização a intenção da sua realização. Como o nome indica é uma auditoria realizada ao método, ou a métodos específicos, que tem como principal objetivo verificar se a analista segue tudo como definido na norma/procedimento.

Este tipo de auditoria tem como objetivo garantir que os métodos acreditados são auditados uma vez a cada ciclo de acreditação e os restantes (não acreditados) pelo menos uma vez a cada 5 anos (PGQ.13).

No final da auditoria a equipa auditora deve elaborar um relatório onde são registadas todas as constatações identificadas na auditoria, que tanto podem ser registos de não-conformidades como oportunidades de melhoria. Um relatório de auditoria interna deverá ter os seguintes elementos (PGQ.13):

- 1) Data da realização da auditoria e elaboração do relatório.
- 2) Identificação da equipa auditora.
- 3) Identificação e registo dos analistas auditados.
- 4) Documentos, ensaios e equipamentos auditados.

Todas as constatações verificadas durante a auditoria (não conformidades e/ou oportunidades de melhoria) devem ser registadas e analisadas de modo a promover as ações corretivas adequadas para prevenir a sua recorrência.

3.2 Resultados das auditorias realizadas

Para auditar um método de ensaio é necessário conhecer o método, ter consciência dos pontos críticos e dos procedimentos de controlo da qualidade deste. Foi importante presenciar o modo de funcionamento de cada método, passando aproximadamente uma semana com cada analista.

Após a realização de uma auditoria quando as constatações da mesma levantem questões sobre a eficácia das operações realizadas, ou sobre o rigor ou a validade dos resultados de ensaio e/ou calibração do laboratório, deve ser implementada uma ação corretiva e, se necessário, informar os clientes (no caso dos resultados terem sido afetados). (NP EN ISO/IEC 17025:2005)

Ao realizar uma auditoria vertical completa, repete-se, teoricamente, o ensaio desde a preparação da amostra até à emissão do Boletim Analítico. Este tipo de auditoria

serve para se demonstrar tanto a robustez do Sistema de Gestão implementado como do sistema de rastreabilidade dos dados produzidos.

Foram realizadas 21 auditorias a métodos tanto do laboratório de química clássica como do laboratório de métodos instrumentais de análise, tendo sido sempre auditada a analista principal e não a analista substituta.

No laboratório de química clássica foram auditados os seguintes métodos:

- ⇒ PAFQ.063.0 Determinação do teor de azoto total e cálculo da proteína bruta.
- ⇒ NP 1719 Cacau e produtos seus derivados. Determinação da gordura.
- ⇒ NP 3260:1988 Bebidas alcoólicas e espirituosas. Determinação do teor de dióxido de carbono. Método volumétrico. Processo de referência.
- ⇒ Procedimento de Análise Físico-Química (PAFQ).129.2 Determinação do valor do pH a 20°C. Método por potenciometria e NP 3441:2008 Carnes e produtos cárneos. Medição do pH. Processo de referência.
- ⇒ PAFQ. 069.0 Determinação de matéria gorda total.
- ⇒ PAFQ. 060.1 Determinação do teor de cinzas.
- ⇒ PAFQ. 120.1 - Determinação da humidade.
- ⇒ NP 1846:2006 Carnes e produtos cárneos. Determinação do teor de nitritos. Método de referência e *ISO 3091:1975 Meat and meat products. Determination of nitrate content. Reference method.*
- ⇒ PAFQ. 122.1 Determinação da atividade da água.
- ⇒ PAFQ.360.1 Determinação de proteína – DUMAS.
- ⇒ NP 2105 Queijos. Determinação do teor de matéria gorda. Técnica de *Van Gulik*. Processo corrente.
- ⇒ NP 701 Iogurtes. Determinação da acidez e PAFQ.005.0 Determinação da Acidez. Leites e iogurtes.
- ⇒ NP 2032 Produtos da pesca e da aquicultura. Determinação do teor de cinza total.
- ⇒ NP 2930 Produtos da pesca e da aquicultura. Determinação do teor de azoto básico volátil total (ABVT). Método de Conway.
- ⇒ PAFQ.230.2 Determinação de fibra alimentar.

No laboratório de Métodos Instrumentais de análise foram auditados os seguintes métodos:

- ⇒ *EN14082:2003 Foodstuffs - Determination of trace elements - Determination of lead, cadmium, zinc, copper, iron and chromium by atomic absorption spectrometry (AAS) after dry ashing.*
- ⇒ PAFQ.008.0 Determinação de cálcio, cobre, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco.
- ⇒ PAFQ.018.2 Determinação de aflatoxinas B1, B2, G1 e G2.
- ⇒ PAFQ.084.2 Determinação de açúcares componentes.
- ⇒ PAFQ.214.3 Determinação de histamina.
- ⇒ PAFQ.988.1 Determinação de Manganês. Método espectrofométrico de absorção atómica com câmara de grafite.

O método PAFQ.129.2 foi auditado duas vezes, com o objetivo de se observar a implementação das ações corretivas.

Para todos os desvios aos procedimentos, tanto de ensaio como de controlo da qualidade foram abertas notas de não conformidades, tendo sido implementada, sempre que aplicável, uma ação corretiva. Ao definir a ação corretiva é estipulado um tempo definido para se avaliar a eficácia da mesma.

Durante a realização das auditorias são avaliados diversos parâmetros de modo a verificar a validação da qualidade dos resultados obtidos, nomeadamente, rastreabilidade, realização de duplicados, ensaios em branco e a utilização de DPCS.

3.2.1 Auditorias no laboratório de química clássica

3.2.1.1 Auditoria ao método PAFQ.063.0 Determinação do teor de azoto total e cálculo da proteína bruta.

De seguida é apresentado um exemplo de um relatório de uma auditoria técnica efetuada ao método PAFQ.063 - Determinação do teor de azoto total e cálculo da proteína bruta.

O resumo do processo, reagentes e equipamentos utilizados encontram-se apresentados no Anexo 1.

Durante a auditoria foram avaliados determinados parâmetros que serão apresentados a seguir com as respetivas conclusões.

As siglas C, NC e NA representam conforme, não conforme e não aplicável

Tabela 6 – Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ.063 Determinação do teor de azoto total e cálculo da proteína bruta.

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 19 a 24 de Fevereiro de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.063.0 Determinação do teor de azoto total e cálculo da proteína bruta.
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Método/norma: ⇒ Existe? ⇒ Está devidamente controlado?	X			PAFQ.063 (pasta dos PAFQ de FQ e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos). Cópia controlada com data de 2013-03-15 e registada no impresso IQ.11.5 Fotocópias de documentos e/ou registos originais com data de 2013-03-15.
As analistas têm acesso a uma cópia integral?	X			PAFQ.063 (pasta dos PAFQ de FQ e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos).
O método/norma está atualizado?	X			PAFQ.063.0 (2013-03-15).
O procedimento é seguido pelas analistas?	X			Verificado durante a auditoria.
Rastreabilidade: 1) - Amostra com ensaio concluído (identificar o número da amostra e boletim analítico).	X			Amostra n.º 2015/8488, boletim analítico n.º 7988/EGI/15.
Rastreabilidade: 2) - Verificar e registar o número da lista de trabalho.	X			Amostra n.º 2015/8488, lista de trabalho n.º 2015/4878.
Rastreabilidade: 3) - Registos de equipamentos.	X			Balanças 38 A e 2F Digestor 118 B Sonda de temperatura 123E associada ao equipamento 118B Destilador 50 Dispensador 49D
Rastreabilidade: 4) - Lista de trabalho corretamente preenchida (rúbrica da analista e sem emendas não controladas).	X			Lista de trabalho n.º 2015/4878, para a amostra n.º 2015/8488 (Matéria prima) e para o DPCS. Lista de trabalho n.º 2015/4300, para as amostras n.º 2015/7638 (queijo), n.º 2015/7640 (queijo) e para o DPCS.

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 19 a 24 de Fevereiro de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.063.0 Determinação do teor de azoto total e cálculo da proteína bruta.
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Rastreabilidade: 5) - Registos de controlo de reagentes/soluções/consumíveis (inclusive os certificados de lote).		X		a) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de ácido bórico (lote 13E080011). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de impressão de 19-02-2015. b) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de hidróxido de sódio (lote 14B280004). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de impressão 31-07-2014. c) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de sulfato de amónio (lote 11H030011). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de impressão de 19-02-2015. d) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de etanol absoluto (lote 14K270510). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de 19-12-2014. e) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de acetanilida (lote BCBL9993V). Verificado o certificado de análises SIGMA-ALDRICH deste lote, com data de 14-10-2013. f) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de ácido clorídrico (HCL) (lote 14J170514). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de 17-12-2014. g) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de sacarose (lote 12H060025). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de impressão de 19-02-2015. h) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de verde de bromocresol (lote 10173754). Verificado o certificado de análises ALFA AESAR deste lote. i) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes das pastilhas Kjeltabs (lote 121523). <u>Não foi possível verificar certificado de análises. A analista fez o pedido do certificado no impresso IQ. 139 Pedido dos certificados de lote em falta. O pedido foi feito a 18/02/2015 e o lote foi aberto a 22/12/2014.</u> j) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de vermelho de metilo

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 19 a 24 de Fevereiro de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.063.0 Determinação do teor de azoto total e cálculo da proteína bruta.
ITEM	C	NC	NA	Comentários
				(lote 000239157). Verificado o certificado de análises PANREAC deste lote, com data de 04-2010. k) Verificado o impresso IQ.210 Controlo da preparação das soluções. <u>Não existe registo da preparação da solução de ácido bórico nem da solução de hidróxido de sódio (NaOH), uma vez que a analista não rejeita a solução quando volta a preparar uma nova.</u>
Rastreabilidade: 6) - Registos de controlo da qualidade indicados na lista de trabalho (duplicados, DPCS, curvas de calibração, registos gerados pelos equipamentos - quando aplicável).	X			a) A analista realiza ensaios em duplicado como definido no procedimento PCQ.04, ponto 6.3 Duplicados - São realizadas em duplicado entre 5 a 10% do total das análises. b) DPCS na lista de trabalho n.º 2015/4878 e na lista de trabalho n.º 2015/4300. c) A analista realiza os ensaios em branco definido no procedimento PCQ.01 Controlo dos digestores e destilador de proteínas.

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 19 a 24 de Fevereiro de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.063.0 Determinação do teor de azoto total e cálculo da proteína bruta.
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Os cálculos estão corretos (verificar o teste de fórmulas - LIMS)?	X			O teor de azoto total, expresso em g/100 g é dado por: Teor de azoto = $0,14 \cdot 10 \cdot V_{2848} \cdot V_{2847} / V_{2846}$, onde: V2846 - Massa da toma. V2847 - Título do HCl. V2848 - Volume de HCl gasto no ensaio. Amostra n.º 8488: $0,14 \cdot 10 \cdot 34,6528 \cdot 0,1013 / 1,0561 = 4,65 \text{ g/100 g}$ Amostra n.º 8488 (duplicado): $0,14 \cdot 10 \cdot 35,6720 \cdot 0,1013 / 1,0752 = 4,71 \text{ g/100 g}$ Teor de proteína bruta = $0,14 \cdot 10 \cdot 6,25 \cdot V_{3169} \cdot V_{3170} / V_{3168}$, onde: V3168 - Massa da toma. V3169 - Título de HCl. V3170 - Volume de HCL gasto no ensaio. Amostra n.º 8488: $0,14 \cdot 10 \cdot 6,25 \cdot 34,6528 \cdot 0,1013 / 1,0561 = 29,08 \text{ g/100 g}$ Amostra n.º 8488 (duplicado): $0,14 \cdot 10 \cdot 6,25 \cdot 35,6720 \cdot 0,1013 / 1,0752 = 29,41 \text{ g/100g}$ Como o resultado apresentado é a média dos dois ensaios: $29,08 + 29,41 / 2 = 29,24 \text{ g/100 g}$. Amostra n.º 2015/8488: 29,24 g/100 g. O resultado no boletim analítico 7988/EGI/15 é 29,24 g/100 g.
Arredondamento e apresentação dos resultados.	X			Resultado apresentado arredondado às centésimas no boletim analítico n.º 7988/EGI/15.
Registos da qualificação das analistas e descrição das funções.	X			A analista qualificada para esta determinação. IQ.25 Descrição de funções, FS (2013-09-16). IQ.257 Manutenção das competências. IQ.26 Lista de competências (2014-04-04).
A documentação dos recursos humanos está	X			Pasta de recursos humanos 1C. Toda a documentação referida no PGQ.01 Gestão de

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 19 a 24 de Fevereiro de 2015 Auditor: Andreia Martins Método: PAFQ.063.0 Determinação do teor de azoto total e cálculo da proteína bruta.
ITEM	C	NC	NA	Comentários
atualizada, para a analista em questão?				recursos humanos, encontra-se neste dossier.
Equipamentos: Os registos estão atualizados? Ver se existem etiquetas de identificação, calibração e verificação (se aplicável).	X			Todos os equipamentos estão devidamente identificados e com as etiquetas de calibração/verificação afixados (quando aplicável).
Temperaturas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?		X		a) Verificado o impresso IQ.195 Registo dos ensaios em branco - proteínas. <u>Os registos não estão atualizados.</u> b) <u>Não foi verificado o impresso IQ. 263 Registo dos ensaios em branco - proteína - fibra alimentar.</u> c) Verificado o impresso IQ.176 A Verificação analítica - digestor. d) Verificado o impresso IQ.176 B Verificação analítica - digestor - confirmação. <u>Não foi feita a confirmação da posição do tubo (ensaio acetanilida).</u> e) Verificado o impresso IQ. 35 Manutenção do equipamento do digestor. f) Verificado o impresso IQ.112.5 Carta de Controlo (B) do equipamento 118 B. <u>Os registos não estão atualizados.</u> Nota: A sonda 123E é verificada diariamente mas não é verificada semestralmente como definido no PCE.08 Medição e monitorização das temperaturas.
Volumes: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?		X		Dispensador (49D) Verificado o impresso IQ. 227 - Verificação dos dispensadores. <u>O registo não se encontra atualizado.</u>

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 19 a 24 de Fevereiro de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.063.0 Determinação do teor de azoto total e cálculo da proteína bruta.
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Massas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Balança (38A) - Calibração no dia 19-03-2014, pelo CATIM, certificado de calibração n.º 20144000322/10. Registos das verificações diárias OK (IQ.199). Registos das verificações mensais OK (IQ.43. último registo - 2015-02-10). Balança (2F) - Calibração no dia 21-03-2014, pelo CATIM, certificado de calibração n.º 20144000322/30. Registos das verificações diárias OK (IQ.199). Registos das verificações mensais OK (IQ.43. último registo - 2015-02-10).
Outros: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?		X		a) Verificado o impresso IQ. 264 A Verificação analítica do destilador. <u>Não foi realizada a verificação analítica do destilador no mês de Fevereiro.</u> b) Verificado o impresso IQ. 35 Manutenção do equipamento do destilador.
DPCS Existem amostras diárias de controlo de processo (DPCS)? Registos são corretamente efetuados?	X			Os DPCS utilizados foram o Spam Spread e o Infant Cereal. O valor obtido para o Spam Spread foi de 15,52 g/100 g e o valor obtido para o Infant Cereal foi de 13,82 g/100 g. A analista introduziu corretamente os resultados de DPCS obtidos no ZETA.
DPCS As não conformidades geradas por DPCS fora de limites/tendências estão registadas e tratadas?	X			Não existem DPCS fora dos limites.
ECI'S Existem ensaios de comparação interlaboratorial (ECI's)? Duas participações por ano?	X			Sim. Desde Maio de 2013 e Fevereiro de 2015 foram registadas 21 participações em ECI's.
ECI'S As não conformidades geradas por ECI fora de limites estão registadas e tratadas?	X			Não existem ECI's fora dos limites.

No decorrer da auditoria verificaram-se algumas não conformidades (NC), nomeadamente nos registos do controlo da qualidade. No item de rastreabilidade 5 constatou-se que a analista não possuía o registo da preparação das soluções de ácido bórico e de hidróxido de sódio. A ausência de registos foi justificada pela analista, uma vez que não era rejeitada a solução antiga aquando da preparação da nova solução. Outra não conformidade registada foi o fato de não existir o certificado de análise das pastilhas Kjeltabs.

Verificou-se que os registos dos ensaios em branco não estavam atualizados bem como os registos relacionados com o digestor, ao analisar o impresso IQ.176 B Verificação analítica - digestor – confirmação faltava a confirmação da posição do tubo correspondente ao ensaio da acetanilida. Os registos do dispensador também não se encontravam atualizados.

Relativamente ao destilador, constatou-se que a verificação mensal correspondente ao mês de Fevereiro ainda não tinha sido efetuada.

De seguida são apresentadas as evidências desta auditoria.

EGI
 DATA : 2015/06/04 às 16:21
 NOME :

Lista de Trabalho Nº 2015/019302
 CÓDIGO : 000046

AMOST.	MÉTODO	DESCRIÇÃO	RESULTADO	UNID.
37623 ✓ CYNOSBAH, FLEDO	PAFQ 063.0	Det de proteína bruta (F=6.25) (2015/06/18)		g/100g
		Masa da toma	<u>1.2488</u>	g
		Título HCl	<u>0.0978</u>	N
		Vol HCl gasto ensaio	<u>33.7551</u>	ml
37626 ✓ CYNOSBAH, FLEDO	PAFQ 063.0	Det de proteína bruta (F=6.25) (2015/06/18)		g/100g
		Masa da toma	<u>1.0541</u>	g
		Título HCl	<u>0.0978</u>	N
		Vol HCl gasto ensaio	<u>29.6587</u>	ml
37627 ✓ CYNOSBAH, FLEDO	PAFQ 063.0	Det de proteína bruta (F=6.25) (2015/06/18)		g/100g
		Masa da toma	<u>1.0143</u>	g
		Título HCl	<u>0.0978</u>	N
		Vol HCl gasto ensaio	<u>20.1216</u>	ml
37628 ✓ CYNOSBAH, FLEDO	PAFQ 063.0	Det de proteína bruta (F=6.25) (2015/06/18)		g/100g
		Masa da toma	<u>1.0785</u>	g
		Título HCl	<u>0.0978</u>	N
		Vol HCl gasto ensaio	<u>27.8006</u>	ml
37680 ✓ MUTILARMA	PAFQ 063.0	Det de proteína bruta (F=6.25) (2015/06/18)		g/100g
		Masa da toma	<u>1.1446</u> <u>1.1442</u>	g
		Título HCl	<u>0.0978</u> <u>0.0978</u>	N
		Vol HCl gasto ensaio	<u>8.8513</u> <u>8.2437</u>	ml

⑥ Br c / sac:

③ Acetabulato

0.1512

0.0978

125087

B. 22

B. 22

⑧ Br c / sac:

⑨ Padm: stom speed

1.1002

0.0978

20.11025

15.87%

Página nº 1 de 1 Rub. Analista: FS Rub Responsável: _____

Figura 9 – Lista de trabalho relativa ao método PAFQ.063.0 Determinação do teor de azoto total e cálculo da proteína bruta.

Os registos dos DPCS são efetuados numa plataforma mundial (ZETA life). Foi verificada a introdução destes e depois foi analisada a carta de controlo respetiva. Na figura 10 pode verificar-se que não existem resultados fora dos limites (limite superior 14,55% e limite inferior 13,40%). Por outro lado, constata-se a existência de uma tendência, uma vez que existem mais de 8 pontos consecutivos abaixo da média. Isto pode dever-se a vários fatores, nomeadamente avarias no equipamento, ao DPCS ser “velho”, no entanto ainda não foi possível determinar a causa para este problema. É, portanto necessário atualizar a carta, procedendo-se para isso ao cálculo de novos limites, nomeadamente uma nova média e um novo desvio padrão.

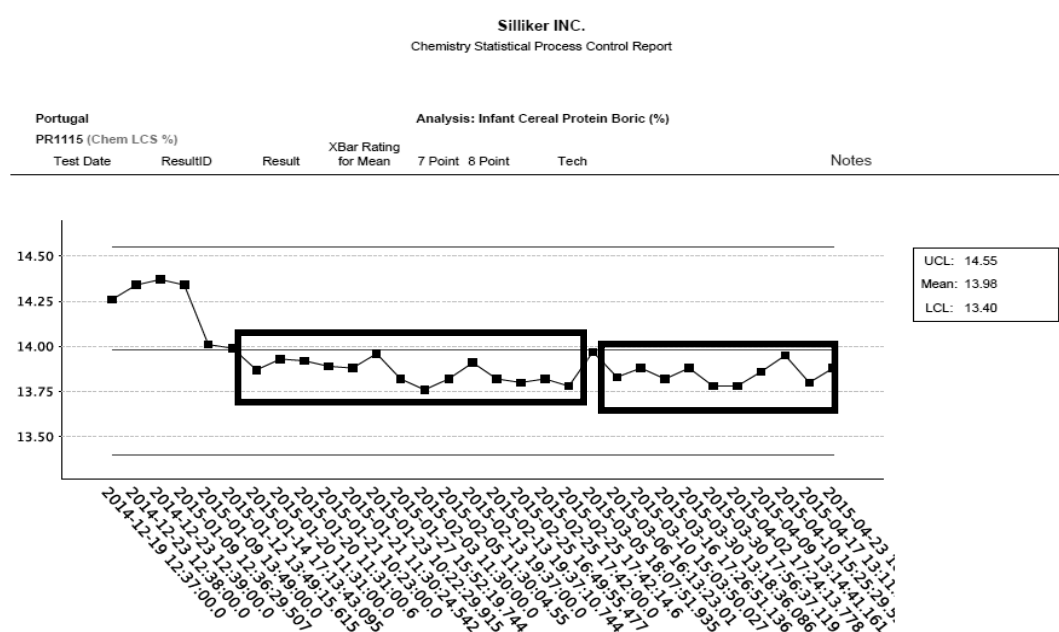


Figura 10 – Carta de controlo do DPCS *Infant Cereal* do método PAFQ.063.0 Determinação do teor de azoto total e cálculo da proteína bruta.

Relativamente a ensaios de comparação interlaboratoriais, verificou-se o registo de 21 participações, num período compreendido entre Maio de 2013 e Fevereiro de 2015. Durante este período não foram registados ECI's fora dos limites estabelecidos, como se pode verificar na carta de controlo apresentada na figura 11.

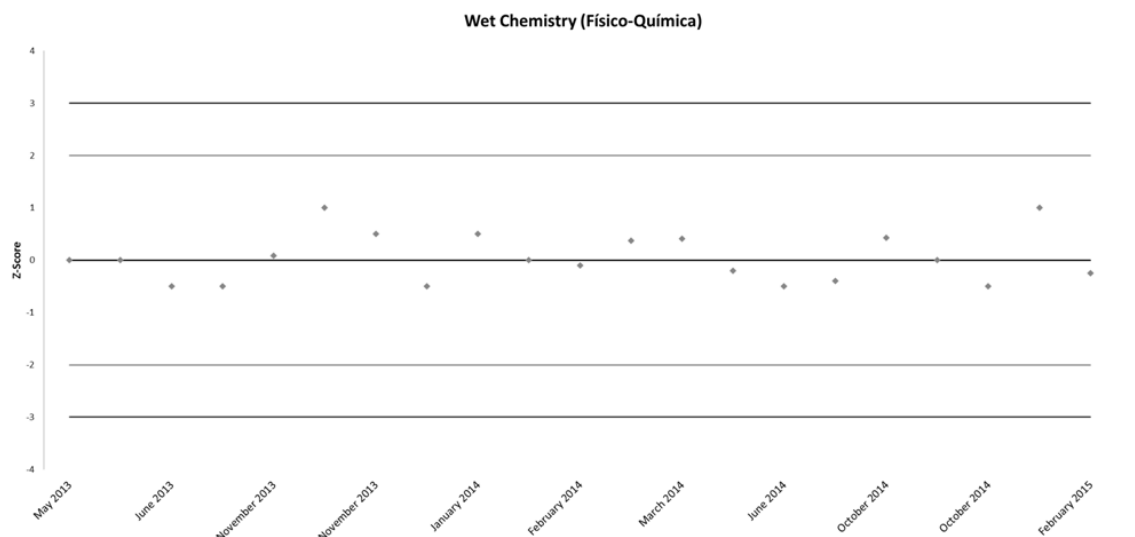


Figura 11 – Carta de Controlo dos ECI's do método PAFQ.063.0 Determinação do teor de azoto total e cálculo da proteína bruta.

3.2.1.2 – Auditoria ao método NP 1719 Cacau e produtos seus derivados. Determinação da gordura

O resumo da norma, reagentes e equipamentos utilizados encontram-se apresentados no Anexo 2 assim como o relatório completo da auditoria.

Ao longo da auditoria observou-se uma discrepância entre o descrito na norma e o realizado.

Verificou-se que o tempo de ebulição moderada (15 minutos exatos) não foi cumprido para a totalidade das amostras, uma vez que a analista utiliza uma bateria de placas de aquecimento espera que todas as soluções entrem em ebulição para baixar a temperatura das placas. Durante o processo verificou-se a existência de matrizes em ebulição forte entre 6 a 9 minutos até se baixar a temperatura.

Constatou-se também que a suspensão foi filtrada com recurso a um filtro de pregas que não foi previamente embebido em água e não foi verificado no fim da lavagem se o filtrado estava neutralizado. O pH do filtrado tem que ser verificado com papel de tornesol. A analista lavava o filtro com 500 ml de água apenas. Como o ácido utilizado aquando da hidrólise é HCl 25% é necessário que a lavagem seja feita com mais de 500 ml de água morna, verificando sempre a neutralização do filtrado com papel de tornesol. A Equipa Auditora constatou que os filtrados, após a lavagem com os 500 ml de água, ainda se encontravam ácidos.

A norma refere ainda que os filtros devem ser colocados em caixas de petri, tapados com lã de vidro e colocadas em estufa a 100-103°C para secarem. No entanto,

os filtros foram colocados à temperatura ambiente, expostos ao ar em caixas de Petri, durante a noite.

No parágrafo 9.2 da norma, é referido que a placa de petri deverá ser lavada com algodão e éter de petróleo. Esse algodão deverá ser inserido no copo de extração, também este passo não foi verificado.

3.2.1.3 Auditoria ao método NP 3260:1988 Bebidas alcoólicas e espirituosas. Determinação do teor de dióxido de carbono. Método volumétrico. Processo de referência

O resumo da norma, reagentes e equipamentos utilizados encontram-se apresentados no Anexo 3 assim como o relatório completo da auditoria.

Apesar de se ter confirmado, durante a auditoria, que o procedimento é seguido na íntegra pela analista, suspeita-se que a fase de degaseificação da amostra pode não ser suficiente para retirar todo o gás existente. Esta fase do processo baseia-se em levar a amostra ao evaporador rotativo a 25°C durante 3 minutos, no entanto, como as amostras têm muito gás, no final dos 3 minutos é possível verificar a existência de gás.

Verificou-se também que a sonda de temperatura, 86CH, se encontrava sem a verificação semestral efetuada.

3.2.1.4 Auditoria ao método PAFQ.129.2 Determinação do valor do pH a 20°C. Método por potenciometria e NP 3441:2008 Carnes e produtos cárneos. Determinação do pH. Processo de referência.

O resumo do procedimento e da norma, reagentes e equipamentos utilizados encontram-se apresentados no Anexo 4 assim como o relatório completo da auditoria.

Constatou-se, durante o decorrer da auditoria, que a amostra auditada não era analisada no dia da sua preparação.

Verificou-se que a analista, ao introduzir os resultados do DPCS utilizado, *Powdered Beverage pH*, introduziu um dos resultados de DPCS obtidos e não a média das duas medições realizadas. Ao analisar uma amostra é feita a leitura em duplicado e o resultado apresentado é a média aritmética das duas leituras, desde que cumpram com o critério de repetibilidade (0,05 unidades de pH). Verificou-se, no entanto, que o valor obtido (3,17) encontra-se dentro dos limites da carta de controlo (de 3,09 a 3,21)

Ao analisar as evidências da auditoria, verificou-se que a lista de trabalho n.º 2014/041463 tinha emendas manuscritas sem assinatura nem data de realização dessas emendas. Foi possível verificar o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes, do cloreto de potássio (lote V1C335151D) assim como o certificado de análises CARLO ERBA deste lote da solução de cloreto de potássio, com data de 24-03-2011. Como a solução de cloreto de potássio é preparada e rejeitada no próprio dia não é necessário que a analista preencha o impresso IQ.210 Controlo da preparação de soluções/placas de *Thin Layer Chromatography* (TLC), no entanto esta instrução não está definida no Procedimento de Gestão do Laboratório (PGL).06.

Foi ainda possível detetar uma falha nos registos bi-diários (IQ.112) da estufa 125. Este impresso não se encontrava atualizado, sendo o último registo de 12 de Novembro.

3.2.1.5 Auditoria ao método PAFQ. 069.0 Determinação de matéria gorda total.

O resumo do procedimento, reagentes e equipamentos utilizados encontram-se apresentados no Anexo 5 assim como o relatório completo da auditoria.

Foi possível verificar que a analista não realiza o ponto 6.4.3.6 do procedimento onde se refere que é necessário reduzir o aquecimento para a posição 1 da placa e deixar ferver suavemente durante uma hora, agitando duas ou três vezes durante a hidrólise para evitar a aderência da amostra às paredes do matraz.

3.2.1.6 Auditoria ao método PAFQ. 060.1 Determinação do teor de cinzas.

O resumo do procedimento, reagentes e equipamentos utilizados encontram-se apresentados no Anexo 6 assim como o relatório completo da auditoria.

Durante a auditoria detetou-se que a analista não seguia o definido no ponto 5.5.2 do procedimento onde é dito que se a carbonização for incompleta se deve colocar algumas gotas de peróxido de hidrogénio e colocar a cápsula novamente na mufla para prosseguir a incineração até à obtenção de cinzas cinzentas e esponjosas.

Quando questionada sobre a utilização do reagente, a analista disse que utiliza apenas água quando a carbonização não é completa.

3.2.1.7 Auditoria ao método PAFQ.129.2 Determinação do valor do pH.

O resumo do processo, reagentes e equipamentos utilizados encontram-se apresentados no Anexo 7 assim como o relatório completo da auditoria.

O procedimento menciona o procedimento PEQ.12 Utilização do potenciómetro de pH, no entanto constatou-se que este documento não está atualizado, não contendo a informação sobre o potenciómetro 24E. Quando verificados os impressos IQ.50 Controlo dos parâmetros da reta de calibração – Potenciómetro e IQ.268 Controlo do declive da reta de calibração - Potenciómetro constatou-se que não se encontram atualizados para o potenciómetro 24E.

Relativamente ao potenciómetro 24E verificou-se que este foi calibrado em 01-09-2014 pela SOQUÍMICA e o certificado de calibração (n.º 14.09.0803) foi emitido em 01-09-2014.

3.2.1.8 Auditoria ao método PAFQ. 120.1 - Determinação da humidade.

O resumo do procedimento, reagentes e equipamentos utilizados encontram-se apresentados no Anexo 8 assim como o relatório completo da auditoria.

Durante a realização da auditoria constatou-se que o procedimento necessitava de uma revisão uma vez que não é claro em vários aspetos e está desatualizado. De seguida são apresentados os aspetos que necessitam de ser revistos:

- 1) O parágrafo relativo à expressão de resultados é omissivo quanto às unidades e ao número de casas decimais na apresentação dos resultados

No ponto Cálculos e expressão dos resultados do procedimento, é indicado que "os resultados são registados diretamente no Laboratory Information Management System (LIMS)", apesar disso, no ponto relativo aos Impressos aparece como impresso necessário o IQ.02 Lista de trabalho do laboratório de físico-química. O registo do valor da humidade deve ser feito no impresso IQ.02 Lista de trabalho do laboratório de físico-química no entanto verificou-se que a analista regista o valor diretamente no LIMS.

- 2) O ponto 7.2 Procedimentos refere o PCE. 01, no entanto este procedimento encontra-se obsoleto e foi substituído pelo PEQ. 36.
- 3) Este ensaio não tem definido, nem no procedimento nem no LIMS, o critério para a aceitação dos duplicados.
- 4) O resultado obtido para a amostra n.º 2014/88512 foi de 14,47 g/100 g, sendo o resultado apresentado no boletim analítico de 14,5 g/100 g.
- 5) O equipamento apresenta o resultado com duas casas decimais e este é registado no LIMS com duas casas decimais, no entanto o resultado é apresentado no boletim analítico arredondado às décimas.

Foi ainda possível detetar que a analista ficou desqualificada, depois de obter 2 resultados consecutivos questionáveis em ECI'S (amostra nº 2014/026661 e amostra nº 2014/032556), em Maio e Junho, respetivamente. Em Setembro obteve novamente um resultado questionável (amostra nº 2014/59300). E não foram preparadas amostras cegas para proceder novamente à sua qualificação.

3.2.1.9 Auditoria aos métodos NP 1846:2006 Determinação do teor de nitritos. Método de referência e ISO 3091:1975 Meat and meat products. Determination of nitrate content. Reference method

O resumo da norma, reagentes e equipamentos utilizados encontram-se apresentados no Anexo 9 assim como o relatório completo da auditoria.

Constatou-se que as normas são seguidas na íntegra, no entanto, verificou-se que apesar de se acertar o caudal no início da utilização das colunas, não foi evidenciado que se garantia o caudal de 3 ml/min ao longo da série de trabalho.

Apesar de se ter verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de tetraborato de sódio decahidratado (lote 27727.297), não foi possível verificar certificado de análises do mesmo. Constatou-se que a analista não fez o pedido do certificado no impresso IQ. 139 Pedido dos certificados de lote em falta.

3.2.1.10 Auditoria ao método PAFQ. 122.1 Determinação da atividade da água

O resumo do procedimento, reagentes e equipamentos utilizados encontram-se apresentados no Anexo 10 assim como o relatório completo da auditoria.

Ao longo da realização da auditoria verificou-se que a analista cumpre com o definido tanto no procedimento PAFQ.122.1 Determinação da atividade da água como com o definido nos procedimentos de controlo da qualidade.

Constatou-se que a analista realiza ensaios em duplicado como definido no procedimento PCQ.04, ponto 6.3 Duplicados. Foi possível verificar o impresso IQ.141 Padrão Diário para o padrão 0,760 e 0,984.

Verificou-se também que a não conformidade n.º 107/FQ/JUL2014 foi aberta mas não foi tratada.

3.2.1.11 Auditoria ao método PAFQ.360.1 Determinação de proteína – DUMAS

O resumo do procedimento, reagentes e equipamentos utilizados encontram-se apresentados no Anexo 11 assim como o relatório completo da auditoria.

Durante a auditoria constatou-se que a analista realiza corretamente tanto a parte prática como os registos de controlo de qualidade. São realizados ensaios em duplicado como definido no procedimento PCQ.04, ponto 6.3 Duplicados.

Verificou-se o certificado de manutenção n.º 2015521TRUSPECSN4371, emitido em 2015/05/21 após a manutenção/verificação externa realizada pela LECO. A próxima manutenção/verificação está agendada para 2015/11/21. Verificou-se que foi efetuada a calibração interna mensal em 2015/04/28.

Detetou-se que a foi aberta e tratada uma não conformidade gerada por DPCS fora dos limites (NC 342/FQ/MAR2015), no entanto apesar de existirem tendências ao longo da carta de controlo não foram abertas notas de não conformidade.

Verificou-se ainda que desde Outubro de 2014 a Maio de 2015 foram registadas 25 participações em ECI's, sendo que nenhum dos resultados se encontrava fora dos limites estabelecidos.

3.2.1.12 Auditoria ao método NP 2105 Queijos. Determinação do teor de matéria gorda. Técnica de *Van Gulik*. Processo corrente.

O resumo da norma, reagentes e equipamentos utilizados encontram-se apresentados no Anexo 12 assim como o relatório completo da auditoria.

Verificou-se, ao longo da auditoria que a analista cumpre com descrito no procedimento. Não foram detetados erros nem ao nível da técnica nem erros relacionados com os procedimentos de controlo da qualidade.

A norma encontra-se disponível fisicamente na pasta dos Laticínios, Normas Portuguesas e eletronicamente na pasta eletrónica de documentação.

A analista tem em sua posse a cópia controlada na capa das cópias dos procedimentos. Esta cópia controlada foi registada no impresso IQ.11 Fotocópias de documentos e/ou registos originais com data de 2012-05-21.

O DPCS utilizado foi o *Processed Cheese*, e o valor obtido foi de 30,0 g/100 g e o resultado foi introduzido corretamente no ZETA.

Para este método não existem DPCS fora dos limites nem se verificam tendências.

3.2.1.13 Auditoria ao método NP 701 iogurtes. Determinação da acidez e PAFQ.005.0 Determinação da Acidez. Leites e iogurtes

O procedimento PAFQ. 005 Determinação da Acidez. Leites e iogurtes é um complemento à norma NP 701 iogurtes. Determinação da acidez.

O resumo da norma e do procedimento, reagentes e equipamentos utilizados encontram-se apresentados no Anexo 13 assim como o relatório completo da auditoria.

A norma NP 701:1982 encontra-se na pasta dos Laticínios, Normas Portuguesas e na pasta eletrónica de documentação. O procedimento PAFQ.005.0 está disponível na pasta dos PAFQ de físico-química e na pasta eletrónica de documentação. A analista tem uma cópia controlada da norma e do procedimento na capa das cópias dos procedimentos.

Não foram detetadas discrepâncias entre a execução e o descrito na norma NP 701, assim como não se detetaram falhas nos registos da qualidade.

Relativamente ao Potenciómetro (equipamento 24A), foi calibrado pela SOQUILAB em 2014-12-03, com certificado de calibração n.º 14.12.1003, emitido em 2014-12-03. O equipamento ficou apto em 2014-12-15 e a próxima calibração está agendada para 2015-12.

Foi possível verificar o impresso IQ. 213 Verificação do potenciómetro - Verificação intermédia, o impresso IQ.156 Verificação do potenciómetro e o impresso IQ. 50 Controlo dos parâmetros da reta de calibração - Potenciómetro. Os registos no impresso IQ.268 Controlo do declive da reta de calibração – Potenciómetro estavam atualizados.

O DPCS utilizado foi o *Milk Powder* e o valor obtido foi de 10,2779 ml/100g. O resultado foi introduzido corretamente no ZETA.

Constatou-se que não foi aberta uma nota de não conformidade para a tendência verificada em 2015-03-13 nos resultados do DPCS *Milk Powder*.

Uma vez que não existem fornecedores de ECI's para este ensaio são utilizadas amostras cegas na manutenção das competências das analistas (principal e substituta).

3.2.1.14 Auditoria ao método NP 2032 Produtos da pesca e da aquicultura. Determinação do teor de cinza total.

O resumo da norma, reagentes e equipamentos utilizados encontram-se apresentados no Anexo 14 assim como o relatório completo da auditoria.

No decorrer da auditoria a analista cumpriu com o descrito na norma NP 2032, não se tendo verificado desvios ao descrito na norma.

Constatou-se que todos os equipamentos estavam devidamente identificados e com as etiquetas de calibração/verificação afixados. Todos os equipamentos que trabalham com temperatura, têm sondas de monitorização associadas, estando estas devidamente verificadas, a mufla n.º 34F tem associada a sonda n.º 123A, mufla n.º 34D a sonda n.º 123B e a mufla n.º 34B a sonda n.º 123C.

As sondas de temperatura (123A, 123B e 123C) foram verificadas internamente em Maio de 2015 sendo a próxima verificação em Novembro de 2015.

A mufla (34F) foi calibrada em 2015-01-06, pelo CATIM. Possui o certificado de calibração n.º 2015400012/90, emitido em 2015-01-29. Ficou apta em 2015-02-05. A próxima calibração está agendada para 2016-01. Foi verificado o IQ.112 Carta de Controlo (B) – Registos bi-diários da mufla 34F.

A mufla (34D) foi calibrada em 2015-04-24, pelo CATIM, tem associado o certificado de calibração n.º LMT20155004261/170, emitido em 2015-05-22. O equipamento ficou apto em 2015-05-25. A próxima calibração está agendada para 2016-04. Foi verificado o IQ.112 Carta de Controlo (B) – Registos bi-diários da mufla 34D.

A mufla (34B), calibrada em 2015-04-23, pelo CATIM, certificado de calibração n.º LMT20155004261/160, emitido em 2015-05-22 ficou apta em 2015-05-25. A próxima calibração é em 2016-04. Foi verificado o IQ.112 Carta de Controlo (B) – Registos bi-diários da mufla 34B.

Relativamente às participações em ensaio de comparação interlaboratoriais, entre Dezembro de 2013 e Junho de 2015 foram registados 4 resultados em ECI's, sendo que nenhum deles se encontrava fora dos limites estabelecidos. Uma vez que existe apenas uma participação por ano em ECI's são utilizadas amostras cegas para a manutenção de competências das analistas (principal e substituta).

3.2.1.15 Auditoria ao método NP 2930 Produtos da pesca e da aquicultura. Determinação do teor de azoto básico volátil total (ABVT). Método de Conway

O resumo da norma, reagentes e equipamentos utilizados encontram-se apresentados no Anexo 15 assim como o relatório completo da auditoria.

Durante a auditoria ao método NP 2930, constatou-se que a amostra auditada tinha sido congelada após a sua preparação. Segundo a norma, esta amostra deveria ter sido analisada no dia da sua preparação.

Relativamente aos aspetos da qualidade, a analista realiza ensaios em duplicado como definido no procedimento PCQ.04, ponto 6.3 Duplicados - São realizadas em duplicado entre 5 a 10% do total das análises.

Os impressos IQ.141 Padrão diário para o Ensaio em Branco e IQ.141 Padrão diário para o Padrão de difusão estavam atualizados.

Devido à dificuldade de encontrar circuitos de comparação interlaboratorial, desde 2013 foram registadas apenas 3 participações em ECI'S, sendo por isso utilizadas amostras cegas para controlar o método e para manutenção das competências das analistas.

3.2.1.16 Auditoria ao método PAFQ.230.2 Determinação de fibra alimentar

O resumo do processo, reagentes e equipamentos utilizados encontram-se apresentados no Anexo 16 assim como o relatório completo da auditoria.

Durante a auditoria foi possível verificar que a analista realiza corretamente o método de ensaio e que todos os parâmetros de controlo da qualidade são executados.

São realizados ensaios em duplicado como definido no procedimento PCQ.04, ponto 6.3 Duplicados - São realizadas em duplicado entre 5 a 10% do total das análises.

Todos os equipamentos estavam devidamente identificados e com as etiquetas de calibração/verificação afixados (quando aplicável).

A manutenção/verificação do DUMAS (equipamento 105) foi realizada externamente pela LECO. O certificado de manutenção n.º 2015521TRUSPECSN4371 foi emitido em 2015/05/21 pela LECO, sendo a próxima manutenção/verificação em 2015/11/21.

Todos os equipamentos de medição de temperatura tinham uma sonda de temperatura associada, estavam calibrados e com o impresso IQ.112 Carta de Controlo (B) – Registos bi-diários atualizado.

O potenciómetro (equipamento 24C) estava calibrado pela SOQUILAB desde 2014-09-01 com o certificado de calibração n.º 14.09.0802, emitido em 2014-09-01. A próxima calibração deste equipamento está agendada para 2015-09. Os impressos IQ.156 Verificação do potenciómetro, IQ. 50 Controlo dos parâmetros da reta de calibração – Potenciómetro e IQ.268 Controlo do declive da reta de calibração – Potenciómetro encontravam-se atualizados.

Desde Janeiro de 2014 até Junho de 2015 foram registadas 9 participações em ECIS, sendo que não existem valores fora dos limites.

3.2.2 Auditorias no laboratório de métodos instrumentais de análise

3.2.2.1 Auditoria ao método EN14082:2003 Foodstuffs - Determination of trace elements - Determination of lead, cadmium, zinc, copper, iron and chromium by atomic absorption spectrometry (AAS) after dry ashing

De seguida é apresentado um relatório de uma auditoria técnica efetuada ao método *EN14082:2003 Foodstuffs - Determination of trace elements - Determination of lead, cadmium, zinc, copper, iron and chromium by atomic absorption spectrometry (AAS) after dry ashing*. Todos os parâmetros que foram avaliados durante a auditoria são apresentados a seguir com as respetivas conclusões.

O resumo do processo, reagentes e equipamentos utilizados encontram-se apresentados no Anexo 17.

Tabela 7 – Relatório da auditoria técnica ao método *EN14082:2003 Foodstuffs - Determination of trace elements - Determination of lead, cadmium, zinc, copper, iron and chromium by atomic absorption spectrometry (AAS) after dry ashing*.

	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 19 a 25 de Março de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: <i>EN14082:2003 Foodstuffs - Determination of trace elements - Determination of lead, cadmium, zinc, copper, iron and chromium by atomic absorption spectrometry(AAS) after dry ashing</i>
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Método/norma: ⇒ Existe? ⇒ Está devidamente controlado?	X			EN 14082:2003 (pasta <i>Foodstuffs</i> e na pasta eletrónica de documentação das normas <i>Foodstuffs</i>). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos de absorção atómica). Cópia controlada com data de 2013-10-16 e registada no impresso IQ.11 Fotocópias de documentos e/ou registos originais com data de 2015-10-16.
As analistas têm acesso a uma cópia integral?	X			EN 14082:2003 (pasta <i>Foodstuffs</i> e na pasta eletrónica de documentação das normas <i>Foodstuffs</i>). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos de absorção atómica). Cópia controlada com data de 2013-10-16 e registada no impresso IQ.11.5 Fotocópias de documentos e/ou registos originais com data de 2013-10-16.
O método/norma está atualizado?	X			EN 14082:2003 (2003-03).
O procedimento é seguido pelas analistas?	X			Verificado durante a auditoria.
Rastreabilidade: 1) - Amostra com ensaio concluído (identificar o número da amostra e boletim analítico).	X			Amostra n.º 2015/19410, boletim analítico n.º 22779/EGI/15.
Rastreabilidade: 2) - Verificar e registar o número da lista de trabalho.	X			Amostra n.º 2015/19410, lista de trabalho n.º 2015/10379.
Rastreabilidade: 3) - Registos de equipamentos.	X			Espectrómetro de absorção atómica 109: 1A - Espectrómetro - 240ZAA - AA1105M022 1B - Atomizador tubo de grafite - GTA 120 - AA1105M544 1C - Cooler type minore - Minore IIVD - VD-

	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 19 a 25 de Março de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: <i>EN14082:2003 Foodstuffs - Determination of trace elements - Determination of lead, cadmium, zinc, copper, iron and chromium by atomic absorption spectrometry(AAS) after dry ashing</i>
ITEM	C	NC	NA	Comentários
				RB301 1D - Amostrador automático - PSD 120 - AA1105M465 Balança - 2B Lâmpada de Chumbo e Cádmio de absorção atómica Mufla - 34E Placas de aquecimento - 51F e 51G
Rastreabilidade: 4) - Lista de trabalho corretamente preenchida (rúbrica da analista e sem emendas não controladas).	X			Lista de trabalho n.º 2015/10379, para a amostra n.º 2015/19410 (cogumelos). Lista de trabalho n.º 2015/16111, para as amostras n.º 2015/30751 (cereais) e n.º 2015/30862 (alimento infantil).
Rastreabilidade: 5) - Registos de controlo de reagentes/soluções/consumíveis (inclusive os certificados de lote).	X			a) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes do ácido nítrico (lote SZBE3570V). Verificado o certificado de análises SIGMA deste lote, com data de 2015-01-05. b) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de ácido nítrico a 67% (lote 1114100). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de impressão de 2014-10-22. c) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução padrão de chumbo 1000 mg/L (lote HC246173). Verificado o certificado de análises MERCK deste lote, com data de 2012-02-15. d) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução padrão de cádmio 1000 mg/L (lote HC386999). Verificado o certificado de análises MERCK deste lote, com data de 2013-05-06. e) Verificado o impresso IQ.130 Registo das lâmpadas de absorção atómica. A lâmpada em uso para o Chumbo é: 5610108200. A lâmpada em uso para o Cádmio é: 5610122700.
Rastreabilidade: 6) - Registos de controlo da qualidade indicados na lista de trabalho (duplicados, DPCS, curvas de calibração, registos gerados pelos equipamentos - quando	X			a) A analista realiza ensaios em duplicado como definido no procedimento PCQ.04, ponto 6.3 Duplicados - São realizadas em duplicado entre 5 a 10% do total das análises. b) Verificado o impresso IQ.112 Carta de Controlo (B) do equipamento 34E. c) DPCS nas listas de trabalho n.º 2015/10057 e n.º 2015/15620.

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 19 a 25 de Março de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: <i>EN14082:2003 Foodstuffs - Determination of trace elements - Determination of lead, cadmium, zinc, copper, iron and chromium by atomic absorption spectrometry(AAS) after dry ashing</i>
ITEM	C	NC	NA	Comentários
aplicável).				d) Verificado IQ. 76 Reta de Calibração. e) Verificado IQ. 77 Controlo de declives. f) Verificado IQ.114 Validação do padrão de menor concentração. g) Verificado IQ. 85 Determinação dos limiares analíticos. h) Verificado IQ. 83 Validação dos limiares analíticos. i) Verificado IQ. 99 Soluções de referência para a construção da reta de calibração - Absorção atómica.
Os cálculos estão corretos (verificar o teste de fórmulas - LIMS)?	X			O valor de cádmio, em mg/kg é dado por: Concentração = média das leituras (µg/L)*fator de diluição*volume final (ml)/massa da toma (g) /1000 Amostra n.º19410 = concentração = $0 \cdot 25 \cdot 2 / 10,5385 / 1000 = 0$ mg/kg. Resultado no boletim analítico n.º 22779/EGI/15 < 0,01 (L.Q.) mg/kg. O valor de chumbo, em mg/kg é dado por: Concentração = média das leituras (µg/L)*fator de diluição*volume final (ml)/massa da toma (g) /1000 Amostra n.º19410 = concentração = $1,97365 \cdot 25 \cdot 1 / 10,5385 / 1000 = 0,0046$ mg/kg. Resultado no boletim analítico n.º 22779/EGI/15 < 0,01 (L.Q.) mg/kg.
Arredondamento e apresentação dos resultados.	X			Os resultados do Cádmio e Chumbo apresentam-se em miligramas por quilogramas.
Registos da qualificação das analistas e descrição das funções.	X			A analista qualificada para esta determinação. IQ.25 Descrição de funções, IA (2015-04-16). IQ.257 Manutenção das competências. IQ.26 Lista de competências (2015-04-13).
A documentação dos	X			Pasta de recursos humanos 1B. Toda a

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 19 a 25 de Março de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: <i>EN14082:2003 Foodstuffs - Determination of trace elements - Determination of lead, cadmium, zinc, copper, iron and chromium by atomic absorption spectrometry(AAS) after dry ashing</i>
ITEM	C	NC	NA	Comentários
recursos humanos está atualizada, para a analista em questão?				documentação referida no PGQ.01 Gestão de recursos humanos, encontra-se neste dossier.
Equipamentos: Os registos estão atualizados? Ver se existem etiquetas de identificação, calibração e verificação (se aplicável).	X			Todos os equipamentos estão devidamente identificados e com as etiquetas de calibração/verificação afixados (quando aplicável).
Temperaturas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Muflas (34E) - Calibrado pelo CATIM em 2014-09-22, certificado de calibração n.º LMT20145008270/120 emitido em 2014-10-16. Apto em 2014-10-24. Próxima calibração em 2015-09. Placa de aquecimento (51F e 51G)
Volumes: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?			X	
Massas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Balança (2B) – Calibrado pelo CATIM em 2015-04-16, certificado de calibração n.º 20154000496/90 emitido em 2015-04-18. Apto em 2015-04-23. Próxima calibração em 2016-04. Registos das verificações diárias OK (IQ.199). Registos das verificações mensais OK (IQ.43. último registo - 2015-05-14).
Outros: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?			X	
DPCS Existem amostras diárias de controlo de processo (DPCS)? Registos são corretamente efetuados?	X			O DPCS utilizado o <i>Biscuits</i> , da <i>BIPEA</i> , para o chumbo e para o cádmio. O resultado obtido e introduzido para o cádmio foi 0,09 mg/kg. O resultado obtido e introduzido para o chumbo foi 0,22 mg/kg.
DPCS	X			Não existem DPCS fora dos limites.

	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 19 a 25 de Março de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: <i>EN14082:2003 Foodstuffs - Determination of trace elements - Determination of lead, cadmium, zinc, copper, iron and chromium by atomic absorption spectrometry(AAS) after dry ashing</i>
ITEM	C	NC	NA	Comentários
As não conformidades geradas por DPCS fora de limites/tendências estão registadas e tratadas?				
ECI'S Existem ensaios de comparação interlaboratorial (ECI's)? Duas participações por ano?	X			Desde Março de 2011 a Abril de 2015 foram registadas 22 participações para o Chumbo e 16 para o Cádmio em ensaios de comparação interlaboratorial.
ECI'S As não conformidades geradas por ECI fora de limites estão registadas e tratadas?	X			Não existem ECI's fora dos limites.

No final da auditoria verificou-se que a analista seguiu corretamente a norma EN14082:2003 assim como os procedimentos internos de controlo da qualidade.

Durante a realização desta auditoria foram avaliados todos os parâmetros de controlo da qualidade de modo a verificar a qualidade dos resultados obtidos. A analista realiza ensaios em duplicado como definido no procedimento PCQ.04 (entre 5 a 10% do total das análises) e o resultado obtido através da análise de DPCS encontra-se dentro dos limites estabelecidos. Foram ainda verificados os impressos relativos à reta de calibração (IQ.76), controlo de declives (IQ. 77), validação do padrão de menor concentração (IQ.114), determinação dos limiares analíticos (IQ. 85) e o impresso relativo à validação dos mesmos (IQ. 83).

Foi ainda verificado o impresso IQ. 99 relativo às soluções de referência para a construção da reta de calibração da análise por espectrofotometria de absorção atómica.

De seguida são apresentadas as evidências desta auditoria.

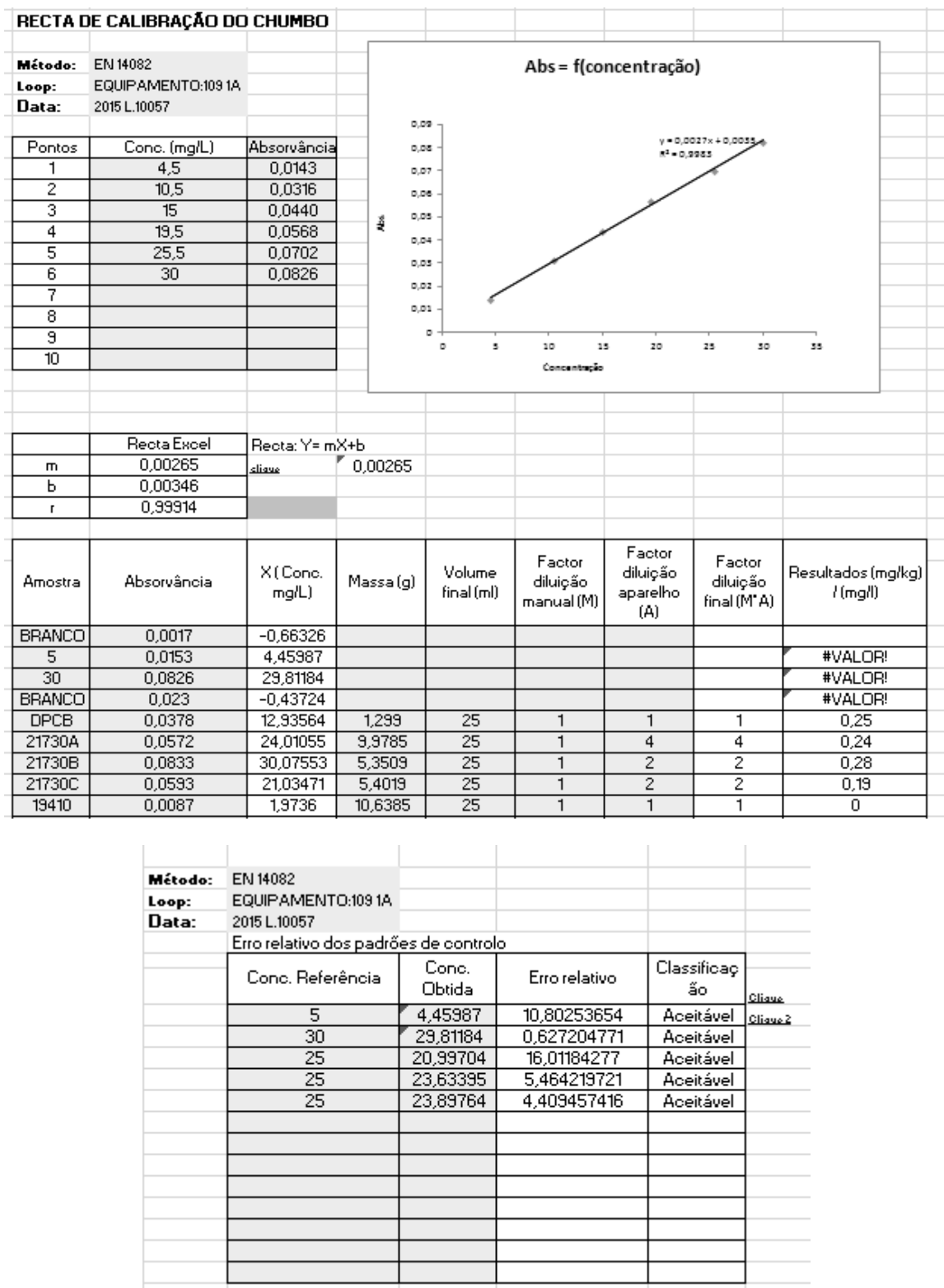


Figura 12 – Reta de calibração do chumbo do método EN14082:2003 Foodstuffs - Determination of trace elements - Determination of lead, cadmium, zinc, copper, iron and chromium by atomic absorption spectrometry(AAS) after dry ashing.

Controlo dos declives

Data: 2015 Equipamento: Espectrofotómetro de Absorção Atómica
 Método: EN 14082 N.º: 1091
 Ele./Comp.: Chumbo

Média 2014: 0,002836

Desvio padrão 2015: 0,000346

Coluna	Data	Declive	Média	Desv.pad
	02-01-2015	0,0031262	0,00275	0,000362
	13-01-2015	0,002249	0,00275	0,00036
	15-01-2015	0,0031835	0,00275	0,00036
	22-01-2015	0,0026196	0,00275	0,00036
	30-01-2015	0,0030789	0,00275	0,00036
	06-02-2015	0,0027395	0,00275	0,00036
	12-02-2015	0,0026625	0,00275	0,00036
	20-02-2015	0,0028394	0,00275	0,00036
	26-02-2015	0,0021857	0,00275	0,00036
	05-03-2015	0,0029759	0,00275	0,00036
	12-03-2015	0,0034981	0,00275	0,00036
	19-03-2015	0,0027854	0,00275	0,00036
	30-03-2015	0,003347	0,00275	0,00036
	07-04-2015	0,0030465	0,00275	0,00036
	13-04-2015	0,0026548	0,00275	0,00036
	15-04-2015	0,0027883	0,00275	0,00036
	17-04-2015	0,0024285	0,00275	0,00036
	23-04-2015	0,0024567	0,00275	0,00036
	28-04-2015	0,0028198	0,00275	0,00036
	07-05-2015	0,00264292	0,00275	0,00036
	11-05-2015	0,00337402	0,00275	0,00036
	15-05-2015	0,00275641	0,00275	0,00036
	19-05-2015	0,00320468	0,00275	0,00036
	22-05-2015	0,00260535	0,00275	0,00036

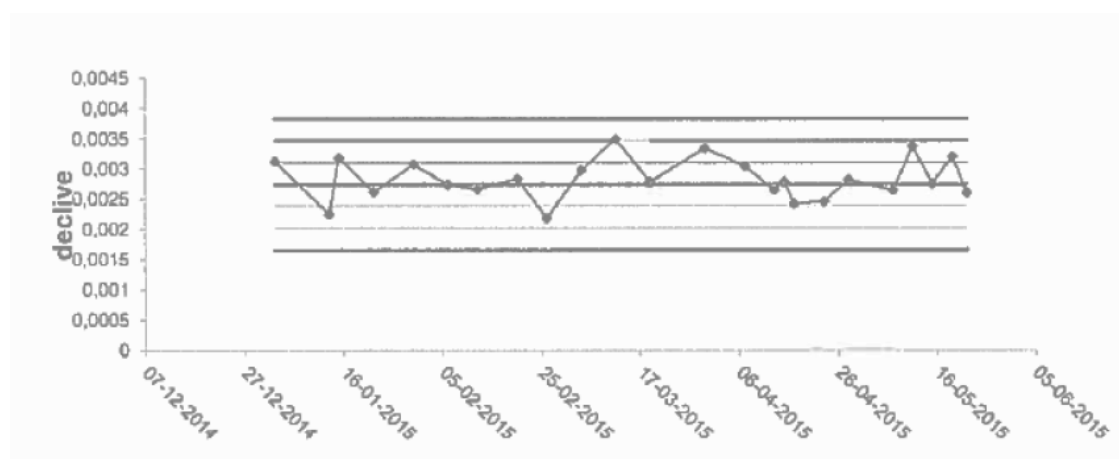


Figura 13 – Controlo dos declives da reta de calibração do método *EN14082:2003 Foodstuffs - Determination of trace elements - Determination of lead, cadmium, zinc, copper, iron and chromium by atomic absorption spectrometry(AAS) after dry ashing.*

Verificou-se que os registos nos impressos relativos à reta de calibração (IQ.76), controlo de declives (IQ. 77), validação do padrão de menor concentração (IQ.114), determinação dos limiares analíticos (IQ. 85) e o impresso relativo à validação dos

HCL 6 mol/L, no entanto não deixou evaporar até à secura, como refere o procedimento, uma vez que a amostra começa a "saltar" e desse modo é provável que ocorram perdas de amostra. Uma vez que não evapora até à secura, no passo seguinte, a analista não adiciona 5 ml de HCL 6 mol/L para transferir a amostra para um balão.

Relativamente à construção da reta de calibração a analista preparou apenas duas soluções, a de menor e maior concentração, e o amostrador automático realizou os outros pontos automaticamente. Para a validação a cada dez amostras analisadas, a analista utiliza apenas as soluções preparadas manualmente. Toda esta metodologia não está descrita no procedimento.

Quanto às soluções das amostras a analisar, é referida a necessidade de se prepararem diluições dessas soluções de forma à concentração esperada de sódio estar situada na zona linear da curva de calibração. Apesar da analista cumprir este ponto, quando a diluição efetuada não é suficiente, o SIPS 10 fá-la automaticamente. Esta metodologia não está descrita no procedimento.

No que diz respeito ao equipamento de medição, o procedimento não está claro sobre qual o equipamento que a analista deve utilizar para pipetar. A analista optou por utilizar micropipetas, sendo que todas estão calibradas para a gama utilizada.

3.2.2.3 Auditoria ao método PAFQ.018.2 Determinação de aflatoxinas B1, B2, G1 e G2

O resumo do processo, reagentes e equipamentos utilizados encontram-se apresentados no Anexo 19 assim como o relatório completo da auditoria.

O procedimento PAFQ.018.2, com data de 30-04-2009 encontrava-se no formato antigo e com emendas manuscritas, devendo por isso ser alvo de uma revisão.

Constatou-se que a lista de trabalho não tinha todos os campos devidamente preenchidos.

Relativamente aos registos do controlo da qualidade detetou-se que:

- 1) A analista não realiza ensaios em duplicado como definido no procedimento PCQ.04, ponto 6.3 Duplicados - São realizadas em duplicado entre 5 a 10% do total das análises.
- 2) No impresso IQ.76 Retas de calibração o resultado das aflatoxinas B2, G1 e G2 apresenta duas casas decimais, mas o cálculo está a ser feito apenas com uma

casa decimal (a segunda casa apresentada é sempre um zero). No caso do resultado da aflatoxina B1 é apresentado apenas uma casa decimal.

- 3) O impresso IQ.77 Controlo dos declives não se encontra atualizado.
- 4) O impresso IQ. 170 Concentração das soluções padrão - Micotoxinas, não estava acessível à analista.
- 5) Apesar de ter conhecimento, a analista não cumpre o ponto 6.4 Parâmetros de controlo da qualidade do procedimento PCQ.26
- 6) A analista não tinha validado um resultado de DPCS e no entanto introduziu os resultados da série de trabalho no LIMS.
- 7) Verificou-se que não foi aberta uma nota de NC para o DPCS fora dos limites de dia 22-07-2014.
- 8) As NC n.º 33/MIA/JAN2014 e 60/MIA/JUN2014, foram abertas mas não foram tratadas.

3.2.2.4 Auditoria ao método PAFQ.084.2 Determinação de açúcares componentes

O resumo do procedimento, reagentes e equipamentos utilizados encontram-se apresentados no Anexo 20 assim como o relatório completo da auditoria.

Durante a auditoria ao método de determinação de açúcares componentes (PAFQ.0.84.2) não se verificaram erros ao nível da execução da técnica nem ao nível dos registos do controlo da qualidade.

Foram constatados, entre outros, os seguintes aspetos:

- 1) O analista realiza ensaios em duplicado como definido no procedimento PCQ.04, ponto 6.3 Duplicados - São realizadas em duplicado entre 5 a 10% do total das análises.
- 2) DPCS registados nas listas de trabalho n.º 2015/2492 e 2015/5881.
- 3) Verificado o impresso IQ.76 Retas de calibração.
- 4) Verificado o impresso IQ.77 Controlo dos declives.
- 5) Verificado o impresso IQ.83 Validação dos limiares analíticos.
- 6) Verificado o impresso IQ.85 Determinação dos limiares analíticos.
- 7) Verificado o impresso IQ.114 Validação do padrão de menor concentração.
- 8) O analista cumpre o estabelecido no procedimento PCQ.26 no ponto 6.4 Parâmetros de controlo da qualidade.
- 9) Verificado o IQ.167.B Concentração das soluções de referência para HPLC.

- 10) Verificado o IQ.166 Soluções de referência para a construção da reta de calibração.
- 11) Não existem DPCS fora dos limites.
- 12) Desde Outubro de 2014 a Fevereiro de 2015 foram registadas 10 participações em ECI'S.

3.2.2.5 Auditoria ao método PAFQ.214.3 Determinação de histamina

O resumo do procedimento, reagentes e equipamentos utilizados encontram-se apresentados no Anexo 21 assim como o relatório completo da auditoria.

Foi possível verificar ao longo da auditoria que a analista executa corretamente o método de ensaio assim como os aspetos relacionados com o controlo da qualidade.

A analista realiza ensaios em duplicado como definido no procedimento PCQ.04, ponto 6.3 Duplicados - São realizadas em duplicado entre 5 a 10% do total das análises.

Foi possível constatar que os impressos IQ.76 Retas de calibração, IQ.77 Controlo dos declives, IQ.83 Validação dos limiares analíticos, IQ.85 Determinação dos limiares analíticos, IQ.114 Validação do padrão de menor concentração se encontravam atualizados e corretamente preenchidos.

A analista cumpre o estabelecido no procedimento PCQ.26.1 Gestão da utilização e manutenção das colunas no ponto 6.4 Parâmetros de controlo da qualidade das colunas.

O DCPS utilizado durante a auditoria foi o *Canned Fish*, tendo sido obtido um resultado de 143,0 mg/kg. Não se verificaram tendências nos resultados do DPCS introduzidos no ZETA, nem valores fora dos limites.

Desde Julho de 2013 até Junho de 2015 foram registadas cinco participações em ECIS, sendo que nenhuma destas participações tinha valores fora dos limites estabelecidos.

3.2.2.6 Auditoria ao método PAFQ.988.1 Determinação de Manganês. Método espectrofométrico de absorção atómica com câmara de grafite

O resumo da norma, reagentes e equipamentos utilizados encontram-se apresentados no Anexo 22 assim como o relatório completo da auditoria.

Relativamente à execução prática, constatou-se que a analista cumpre com o definido no procedimento.

Os parâmetros da qualidade foram executados e foi possível verificar que os ensaios em duplicado são realizados como definido no procedimento PCQ.04 e que os impressos IQ.76 Retas de calibração, IQ.77 Controlo dos declives, IQ.83 Validação dos limiares analíticos, IQ.85 Determinação dos limiares analíticos e IQ.114 Validação do padrão de menor concentração estão atualizados e corretamente preenchidos.

A analista cumpre também com o estabelecido no procedimento PCQ.26.1 no ponto 6.4 Parâmetros de controlo da qualidade da coluna.

Desde Maio de 2012 a Março de 2015 foram registadas quatro participações em ECIS, sendo que foi aberta e tratada uma nota de não conformidade (n.º 298/AMB/MAR2015) relativa a um resultado fora dos limites estabelecidos.

Foram ainda detetados pequenos erros no procedimento PAFQ.988.1. A versão mais recente do procedimento PAFQ. 998 foi emitida em 2012-08-31 e refere como procedimentos importantes o PGL.29 Lavagem do material utilizado em absorção atómica, no entanto este procedimento é obsoleto, tendo sido substituído por outro. O procedimento PAFQ.988.1 faz ainda referência ao responsável técnico de métodos instrumentais de análise (RTMIA) quando atualmente existe apenas o responsável técnico de química (RTQ).

4. Validação de métodos de ensaio

Quando um laboratório utiliza uma norma ISO, apenas necessita de demonstrar a robustez dos resultados que gera. A robustez pode ser demonstrada utilizando resultados de participações em ECI's, de uma auditoria interna, podem ser utilizados os registos da qualidade que demonstrem que é cumprido com o estabelecido na norma - nomeadamente os critérios de repetibilidade, reprodutibilidade.

Quando o laboratório executa uma adaptação de uma norma ISO ou um método interno (implementado pelo laboratório) são necessários mais elementos para validar os resultados uma vez que não existem dados descritos nem validados como acontece com as normas ISO. É importante realizar estudos de repetibilidade, precisão, exatidão, estimativa de incerteza, etc.

A validação de um método é um conceito antigo nos laboratórios analíticos. Desde há muito que cientistas validam os seus métodos antes de os utilizarem como rotina (Huber, 2007).

A validação de método analítico tem como fim assegurar que os resultados obtidos são próximos o suficiente do valor verdadeiro desconhecido do analito nas amostras analisadas (González, 2007). Quando o método em causa não se trata de uma aplicação direta de uma norma, ou seja, não é um método normalizado, mas sim uma adaptação ou modificação de uma norma existente, é necessário que o método seja validado (Relacre 13).

É importante que o processo de validação siga um plano definido (Huber, 2007). O plano deve documentar toda a abordagem e todos os passos efetuados durante a validação do método. Quando a validação é realizada corretamente, esta garante uma execução consistente e eficaz do método de ensaio (Huber, 2007).

A validação de um método é feita utilizando ferramentas de avaliação direta e de avaliação indireta (tabela 8) sendo que é necessário adaptar os parâmetros da avaliação a cada tipo de método. Não é útil determinar um limite de quantificação para um método de análise qualitativa, no entanto o limite de deteção e a seletividade do método podem ser relevantes (Relacre 13).

Tabela 8 – Ferramentas para a avaliação indireta e direta (Relacre 13).

Avaliação indireta	Avaliação direta
• Especificidade/Seletividade • Quantificação • Precisão • Exatidão • Rodustez	• Materiais de referência certificados • Ensaio interlaboratoriais • Testes comparativos

Apesar da exatidão se encontrar nas ferramentas da avaliação indireta, esta é determinada utilizando ferramentas da avaliação direta.

Os erros que podem surgir no decorrer da execução dos métodos de ensaio podem alterar de forma significativa os resultados obtidos (Relacre 13). Podem ocorrer três tipos de erros na realização de medições e quantificações:

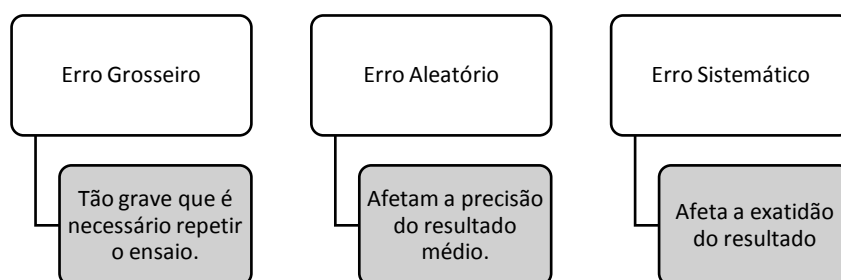


Figura 15 – Tipos de erros em análises químicas (Miller & Miller, 2005).

Um método carece de ser validado quando:

- ⇒ É um método novo que não está descrito na literatura científica.
- ⇒ É um método que existe mas que vai ser implementado pela primeira vez num laboratório.
- ⇒ É um método que existe mas que vai ser realizado recorrendo a uma matriz diferente ou que sofreu uma alteração significativa.

Critérios como a precisão, a sensibilidade, a seletividade e a robustez de um método são importantes não só para a validação do método como para a escolha do método mais adequado para uma análise (Harvey, 2000).

O primeiro passo para a validação de um método de ensaio é fazer a sua descrição e caracterização (Relacre 13).

Um exemplo da organização dos elementos identificadores de um documento de descrição de um método de ensaio encontra-se na figura 16.

Determinação da matéria gorda total		Código: PAFQ.064
Procedimento relativo às análises físico-químicas (PAFQ)		Revisão: 2
Emitido por:	Aprovado por:	Página 1/32
		Data de emissão: 2015-02-20

Figura 16 – Exemplo da organização dos elementos identificadores de um documento de descrição de um método de ensaio.

Devem ser incluídos na descrição os seguintes elementos:

- 1) Título e designação do ensaio.
- 2) Código identificador do ensaio.
- 3) Revisão/edição.
- 4) Data de entrada em vigor e responsáveis pela sua elaboração e aprovação.
- 5) Número de cada página e o número total de páginas do documento.

Como elementos descritivos do método devem ser incluídos no documento:

- 1) Princípios teóricos da determinação, indicando as grandezas influentes no resultado.
- 2) Campo de aplicação.
- 3) Equipamento, material e reagentes.
- 4) Processo de calibração (padrões, ensaios em branco, ensaios de recuperação e retas de calibração).
- 5) Procedimento (condições operatórias ...).
- 6) Cálculo dos resultados.

Devem também ser colocados elementos bibliográficos e referências a normas relevantes (Relacre 13).

0. ÍNDICE	
0. INDICE	1
1. OBJECTIVO	1
2. CAMPO DE APLICAÇÃO	2
3. HISTORICO DAS REVISÕES	2
4. TERMOS E DEFINIÇÕES	2
5. RESPONSABILIDADES	4
6. PROCEDIMENTO	5
6.1 RESUMO DO PROCESSO	5
6.2 REAGENTES	5
TABELA 2 - PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE CALIBRAÇÃO	8
6.3 APARELHOS E UTENSÍLIOS	8
6.4 TÉCNICA	10
6.5. RESULTADOS	11
6.6. CONTROLO DA QUALIDADE	13
6.7 PONTOS CRÍTICOS	13
7. DOCUMENTOS ASSOCIADOS	14
7.1 IMPRESSOS	14
7.2 PROCEDIMENTOS	14
8. SEGURANÇA	14
9. DOCUMENTOS DE REFERENCIA	15
9.1 REFERÊNCIA À ISO 9001 SISTEMAS DE GESTÃO DA QUALIDADE. REQUISITOS.	15
9.2 REFERÊNCIA A OUTRAS NORMAS ISO RELEVANTES	15
9.3 REFERÊNCIA A OUTROS DOCUMENTOS RELEVANTES	15

Figura 17 – Exemplo da organização dos descritivos do método de ensaio que devem ser incluídos no documento.

Na validação de um método, quando aplicável, devem ser incorporados aspetos como:

- ⇒ Registos da amostragem.
- ⇒ Características do método utilizado.
- ⇒ Precauções de segurança.
- ⇒ Cálculo de incertezas.

A validação de um método de ensaio interno deve ser feita aquando da sua implementação e deve cumprir determinados requisitos. Devem ser determinados os seguintes parâmetros:

- 1) Gama de trabalho.
- 2) Limiares analíticos.
- 3) Sensibilidade.
- 4) Precisão.
- 5) Exatidão.

4.1 Parâmetros da avaliação indireta

A especificidade/seletividade de um método, as curvas de calibração, os limiares analíticos, a determinação da sensibilidade, da precisão, da exatidão e da robustez do método em análise são parâmetros de avaliação indireta (Relacre 13).

4.1.1 Especificidade/Seletividade

Diz-se que um método analítico é seletivo sempre que este é capaz de diferenciar e reconhecer um analito particular, sem interferentes, numa mistura complexa. Ou seja, quando o valor obtido é apenas o da quantidade de um analito em particular presente numa amostra, na presença de substâncias interferentes [(Relacre 13), (Harvey, 2000)]. Para determinar a seletividade, e como não é viável considerar todos os potenciais interferentes, faz-se um estudo dos casos mais prováveis utilizando uma amostra multi-componente (González, 2007).

Uma forma de avaliar a especificidade e seletividade de um método é realizando ensaios de recuperação. Quando é verificada a ausência na íntegra de efeitos de interferência, considera-se que o método é específico. Ou seja, um método é específico sempre que a seletividade apresente valores próximos de 100% (González, 2007).

4.1.2 Quantificação

A quantificação de um método é feita recorrendo ao cálculo dos seguintes parâmetros:

- 1) Curvas de calibração.
- 2) Limiares analíticos.
- 3) Sensibilidade.

4.1.2.1 Curva de calibração

Uma curva de calibração é utilizada para estimar, por interpolação, as concentrações de amostras (Miller & Miller, 2005), onde a resposta do sistema (sinal analítico) está relacionada com a concentração do analito (Relacre13).

Para realizar corretamente um método de calibração é necessário que os padrões de calibração utilizados englobem a gama de concentrações da análise, uma vez que as concentrações das amostras teste são comumente determinadas por interpolação

e não por extrapolação (Miller & Miller, 2005). Ainda sobre os padrões utilizados, estes nunca devem ser menos do que cinco e deve ser feita uma leitura do padrão menor e do padrão maior a cada dez amostras lidas (PCQ.34). Como é frequente que o branco usado não dê um valor nulo, é importante que este seja compreendido na curva de calibração (Relacre 13).

É fundamental definir as condições de operação do equipamento analítico, de forma a garantir que tanto as soluções padrão como as amostras são analisadas sob as mesmas condições operatórias. A calibração analítica deve obedecer a critérios pré-estabelecidos relativos à linearidade e à estabilidade (Relacre 13).

Quando é utilizado o método dos mínimos quadrados, o eixo das ordenadas representa a resposta instrumental e o eixo das abcissas representa as concentrações dos padrões [(Relacre 13), (PCQ.04)]. Além disso, ao usar este método e quando a representação gráfica é uma reta, os erros têm uma distribuição normal e ao longo da reta há homogeneidade de variâncias (Relacre 13).

A equação de uma reta de calibração é dada pela equação 3:

$$y = a + bx \quad (3)$$

Em que **a** corresponde à ordenada na origem e **b** ao declive da reta.

A curva de calibração, para ser aceitável, tem que cumprir, entre outros, os seguintes critérios (PCQ.04):

- 1) O coeficiente de correlação (ρ) tem que ter, no mínimo, dois nove seguidos de um cinco.
- 2) A representação gráfica tem que ser uma reta.
- 3) O declive tem que cumprir com os limites estabelecidos na respetiva carta de controlo.

Relativamente ao coeficiente de correlação (ρ) este pode ser utilizado, conforme referido anteriormente, como um parâmetro de avaliação da curva de calibração. Serve para verificar quão bem os pontos experimentais se ajustam em linha na curva de calibração (Miller & Miller, 2005).

O coeficiente de correlação é dado pela equação 4 (Relacre 13):

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^N \{(xi - \bar{x}) \cdot (yi - \bar{y})\}}{\sqrt{[\sum_{i=1}^N (xi - \bar{x})^2 \cdot \{\sum_{i=1}^N (yi - \bar{y})^2\}]}} \quad (4)$$

Onde a média de x , $\bar{x}$, corresponde à média dos valores de concentração dos padrões e a média de y , $\bar{y}$, corresponde à média dos valores da resposta do aparelho (Relacre 13).

O coeficiente de correlação (ρ) pode tomar valores entre -1 e $+1$, sendo que o valor $+1$ caracteriza uma correlação positiva e o caso contrário representa uma correlação negativa (Miller & Miller, 2005).



Figura 19 – Representação gráfica do declive quando $\rho = -1$ (Miller & Miller, 2005).



Figura 18 – Representação gráfica do declive quando $\rho = +1$ (Miller & Miller, 2005).

Gama de trabalho

Para métodos que não envolvam o traçado de curvas de calibração, a gama de trabalho pode ser função da quantidade de amostra disponível, da boa visualização dos pontos de viragem e volumes gastos em volumetria (PCQ.34).

A gama de trabalho de um método de análise pode ser avaliada utilizando o teste de homogeneidade das variâncias (Relacre 13). Para métodos que usam modelos lineares devem ser utilizados dez (10) pontos, podendo ser usados no mínimo cinco (5) pontos para a calibração. Estes pontos devem estar distribuídos de forma idêntica ao longo da gama de concentrações utilizada e tanto o primeiro como o último padrão devem ser analisados em réplicas de 10, como se exemplifica na tabela 9, onde x_i representa a concentração e y_{ij} representa a resposta do sinal (Relacre 13).

Tabela 9 – Exemplo para registo de dados para determinar a gama de trabalho de um método.

I	x _i	y _{i,1}	y _{i,2}	y _{i,3}	y _{i,4}	y _{i,5}	y _{i,6}	y _{i,7}	y _{i,8}	y _{i,9}	y _{i,10}
1	0,07	9,203	9,202	9,202	9,201	9,201	9,201	9,201	9,201	9,201	9,201
2	0,08	11,97									
3	0,12	15,76									
4	0,24	31,23									
5	0,37	47,50									
6	0,4	51,89									
7	0,48	61,48									
8	0,55	71,07									
9	0,63	80,65									
10	0,7	90,24	90,24	90,24	90,23	90,24	90,24	90,24	90,24	90,24	90,24

Para realizar o teste de homogeneidade de variâncias é necessário determinar inicialmente as variâncias do primeiro (S^2_1) e do último padrão (S^2_{10}) (Relacre 13):

$$S_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{10} (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1} \quad (5)$$

Sendo:

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^{10} y_{i,j}}{n_i} \quad (6)$$

Onde i corresponde ao número do padrão, que neste caso pode ser $i = 1$ ou $i = 10$ e j corresponde ao número de repetições realizadas para cada padrão.

A comparação de variâncias de distribuições normais, aleatórias e independentes, é calculada através do valor teste dado pelo quociente entre duas variâncias. Depois da determinação das variâncias para os dois padrões, é necessário verificar se as diferenças que existem entre elas são significativas ou apenas fruto de variações aleatórias (Miller & Miller, 2005). Essa verificação é feita calculando o valor de F_{exp} , sendo que o cálculo é feito para que o valor obtido seja sempre maior ou igual a 1 (Miller & Miller, 2005).

Após se obter o valor de F_{exp} tem que se comparar o resultado obtido com o valor tabelado da distribuição de F de Snedecor/Fisher (também conhecido como teste de

Mandel ou teste de Fisher), para $n - 1$ graus de liberdade (Relacre 13). Caso $F_{\text{exp}} \leq F_{\text{tab}}$ a gama de trabalho está bem ajustada, sendo que as diferenças entre as variâncias não são significativas. No caso contrário ($F_{\text{exp}} > F_{\text{tab}}$) as diferenças entre as variâncias são significativas, logo a gama de trabalho não está bem ajustada e deve ser reduzida até $F_{\text{exp}} \leq F_{\text{tab}}$.

Linearidade

Dentro de uma determinada gama de concentrações considera-se como linearidade de um método analítico a capacidade deste para obter resultados diretamente proporcionais à concentração do analito numa amostra (International Conference on Harmonization, 2005).

A linearidade pode ser avaliada através de visualização de uma representação gráfica de um conjunto de sinais. Quando se verifica que existe uma relação linear, a aplicação do método dos mínimos quadrados é o mais adequado, o qual permite calcular os coeficientes da reta e respetivos parâmetros estatísticos (desvios-padrão residuais, $S_{y/x}$) (International Conference on Harmonization, 2005).

Existem, no entanto, casos em as variáveis dependente e independente não apresentam uma relação linear, mas uma qualquer transformação dos dados (por exemplo a logaritmização) apresenta uma relação linear [(International Conference on Harmonization, 2005) e (Relacre 13)].

4.1.2.2 Limiares analíticos

Os limiares analíticos são estimados tendo em conta a incerteza da quantificação de um analito. Os limiares analíticos podem ser determinados através de [(Guia ALQ), (Figueiredo, 2012)]:

- ⇒ Réplicas do branco.
- ⇒ Incerteza dos parâmetros da curva de calibração.
- ⇒ Incerteza na dispersão dos valores em torno da curva de calibração.

A forma preferencial de determinar os limiares analíticos é através dos resultados obtidos das réplicas do branco, no entanto, sempre que tal não for possível deve recorrer-se aos parâmetros da reta de calibração (Figueiredo, 2012).

Como se verifica na figura 20 os limiares analíticos são constituídos por dois tipos de limites [(Relacre 13), (Barreira, 2009)]:

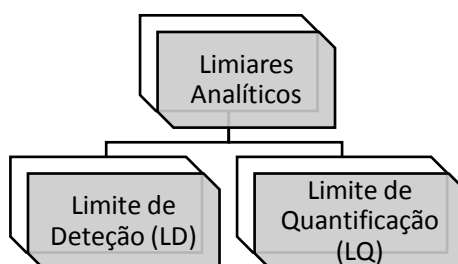


Figura 20 – Tipos de limiares analíticos.

Após serem determinados, estes limites devem ser atualizados quando ocorram mudanças que possam alterar os resultados anteriores. São exemplos dessas mudanças situações que envolvam alterações ao nível da analista, de reagentes ou quando se faz uma nova curva de calibração.

Limite de Detecção (LD)

A capacidade de deteção é uma característica importante sobre o desempenho de um processo de medição (Mocák, 2009)

Pode dizer-se que o limite de deteção é a menor concentração de analito numa amostra que pode ser detetada, sem ter que ser, no entanto, quantificada (Huber, 2007). Ou seja, é o início do intervalo em que é possível distinguir, com confiança, o sinal do branco do sinal da amostra analisada, o que vai permitir indicar se o analito está presente ou não na amostra analisada (Guia ALQ). Quando a leitura é inferior ao LD, isso apenas significa que com as condições estabelecidas, a concentração do analito é inferior ao valor estabelecido como limite (Relacre 13).

O limite de deteção é obtido por:

$$LD = x_0 + K \cdot \sigma_0 \quad (9)$$

Em que x_0 representa a média do teor medido da série de brancos e σ_0 representa o desvio padrão associado a x_0 .

Quando o método de análise utiliza uma calibração linear, o limite de deteção é dado por [(Relacre 13), (Miller & Miller, 2005)]

$$LD = \frac{[3,3.S_{y/x}]}{b} \quad (10)$$

Onde $S_{y/x}$ corresponde ao desvio padrão residual da curva de calibração e b corresponde ao declive da reta de calibração.

Limite de Quantificação (LQ)

Define-se como limite de quantificação a quantidade de um analito numa amostra que pode ser determinada com uma precisão determinada previamente (Huber, 2007). Ou seja, é a menor concentração de um analito possível de quantificar com uma exatidão e uma precisão aceitáveis [(Huber, 2007), (Relacre 13), (Miller & Miller, 2005)].

Este limiar é dado por:

$$LQ = x_0 + 10. \sigma_0 \quad (11)$$

Onde x_0 representa a média do teor medido da série de brancos e σ_0 corresponde ao desvio padrão associado x_0 .

Quando o método de análise utiliza uma calibração linear, o limite de quantificação é dado por:

$$LQ = \frac{[10.S_{y/x}]}{b} \quad (12)$$

Onde $S_{y/x}$ corresponde ao desvio padrão residual da curva de calibração e b é o declive da reta de calibração.

4.1.2.3 Sensibilidade

A sensibilidade de um método deve ser entendida como a aptidão deste para distinguir pequenas diferenças de concentração de um analito, no entanto este parâmetro é muitas vezes confundido com o limite de deteção de um método (Huber, 2007).

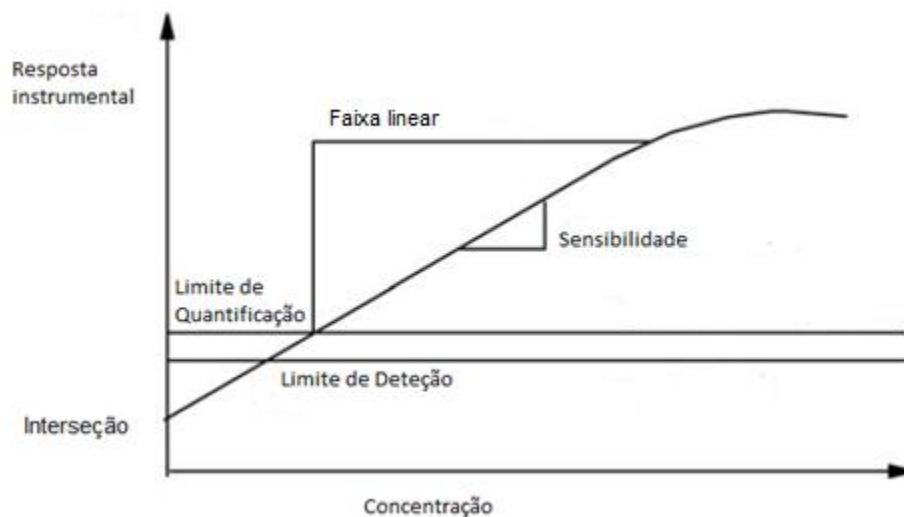


Figura 21 – Definições de linearidade, sensibilidade, limite de quantificação e limite de deteção (Huber, 2007).

Pode definir-se sensibilidade como “o quociente entre o acréscimo do valor lido ΔL e a variação da concentração ΔC a que corresponde aquele acréscimo” (Realcre 13).

$$\text{Sensibilidade} = \frac{\Delta L}{\Delta C} \quad (13)$$

A sensibilidade é a derivada de primeira ordem da curva de calibração na zona de concentração do analito. Pode ainda afirmar-se que a sensibilidade é constante ao longo da gama de trabalho e igual ao declive da curva de calibração quando é utilizado um modelo linear (Relacre13).

4.1.3 Precisão

Com a determinação da precisão é possível avaliar a dispersão dos resultados entre ensaios independentes, desde que estes sejam realizados sobre a mesma amostra, amostras semelhantes ou sobre padrões, em condições pré-estabelecidas (Relacre 13).

A precisão de um método pode sofrer variações ao longo da gama de concentrações (Relacre 13).

Para avaliar a precisão de um método é necessário determinar a sua repetibilidade e a sua reprodutibilidade. Dentro destas duas medidas extremas é ainda possível determinar a precisão intermédia do método (Relacre 13).

Para determinar tanto a repetibilidade como a reprodutibilidade de um método é necessário que estejam reunidas as condições apropriadas.

Para determinar a precisão obtida em condições de repetibilidade é necessário que o ensaio seja realizado sobre a mesma amostra ou amostras idênticas, no mesmo laboratório pelo mesmo operador utilizando o mesmo equipamento e os mesmos reagentes dentro de um curto período de tempo.

A reprodutibilidade é a precisão obtida através da realização do mesmo método de ensaio, sobre a mesma amostra ou amostras idênticas, mas em laboratórios diferentes, recorrendo a um operador diferente, com diferentes equipamentos e em épocas do ano diferentes [(Relacre 13), (Miller & Miller, 2005)].

Em relação à repetibilidade do método, a reprodutibilidade deste vai apresentar um erro aleatório maior (Miller & Miller, 2005).

A precisão intermédia é obtida em condições intermédias entre a repetibilidade e a reprodutibilidade. Na repetibilidade o número de variações é o menor possível, enquanto no caso da determinação da reprodutibilidade são permitidas o máximo de variações possíveis. A determinação da precisão intermédia de um método é estimada sobre a mesma amostra, amostras idênticas ou padrões, através da realização do mesmo método de ensaio sendo que este pode ou não ser realizado no mesmo laboratório. É depois necessário definir quais as condições que se variam, se o analista, se os equipamentos, se o método é realizado em alturas do ano diferentes ou se é realizada a verificação da calibração.

$$S_i = \sqrt{\frac{1}{2t} \sum_{j=1}^t (y_{j1} - y_{j2})^2} \quad (14)$$

Em que **t** corresponde ao número de amostras ensaiadas, **j** corresponde ao número da amostra (que vai de 1 a t amostras), **y_{j1}** corresponde ao primeiro resultado obtido para a amostra j e **y_{j2}** corresponde ao segundo resultado obtido para a amostra j.

4.1.4 Robustez

A robustez de um método de análise define-se como a capacidade deste para se manter inalterado face a pequenas, mas deliberadas, alterações aos parâmetros do

método. Esta sensibilidade a pequenas alterações dá uma indicação sobre a fiabilidade dos resultados gerados pelo método de análise (Huber, 2007).

Os testes de robustez de um método servem também para verificar a influência que determinados parâmetros têm sobre o resultado gerado (Huber, 2007). Pode estudar-se o efeito que alterações em parâmetros como o pH, a temperatura ou a humidade têm no resultado final. Um método é robusto se for praticamente insensível às pequenas variações que são deliberadamente efetuadas (Relacre 13).

Uma forma de verificar a robustez de um método de ensaio é realizando o teste de YOUNDEN. Ao utilizar o teste de YOUNDEN é possível não só testar a robustez do método como determinar quais os parâmetros que mais influenciam de cada um e em que sentido ocorre essa variação do resultado (Relacre 13).

Para se realizar corretamente o teste de YOUNDEN é necessário conhecer bem o método de ensaio de forma a identificar claramente quais os fatores que são mais prováveis de influenciar o resultado.

A precisão intermédia é uma alternativa ao teste de YOUNDEN uma vez que ao fazer-se variar o maior número de parâmetros possível e fazendo posteriormente uma análise detalhada dos resultados se determina quais os parâmetros que influenciam os resultados (Relacre 13).

4.2 Avaliação direta

Como foi referido anteriormente, a exatidão de um método é determinada por uma avaliação direta. Entende-se como exatidão a concordância entre um valor medido e um valor verdadeiro de uma medição [(Relacre 13), (VIM 2012)].

4.2.1 Materiais de Referência Certificados (MRC)

Os MRC são uma ferramenta importante no que respeita ao controlo da qualidade externo de um laboratório e, por esse motivo, devem ser utilizados para a avaliação de métodos de ensaio. Estes materiais servem para verificar a qualidade e a rastreabilidade tanto ao nível da metrologia como a nível da validação de métodos analíticos (Relacre 13).

Quando se adquire um material de referência certificado é fornecido um valor de concentração associado ao valor da incerteza. Existem organismos reconhecidos que fornecem os MRC e é através destas entidades que os mesmos devem ser adquiridos. No entanto, um laboratório que participe em ensaios interlaboratoriais também pode obter MRC através das entidades responsáveis por esses ensaios (Relacre 13)

A utilização de um MRC numa análise serve para comparar o resultado obtido com o valor verdadeiro conhecido (que vem descrito no certificado de análise) sendo que também se deve verificar o erro e a exatidão da análise efetuada. Quando se efetua esta comparação e se verifica que o valor obtido para o MRC está fora do intervalo de incerteza fornecido no certificado, deve procurar-se a(s) causa(s) para tal ter ocorrido e, sempre que possível, eliminá-las (Relacre 13).

Existem várias formas para avaliar os resultados gerados na análise de um material de referência certificado, entre eles:

- 1) Erro relativo.
- 2) Teste de hipóteses (teste t).
- 3) Fator de desempenho Z ("Z-score").
- 4) Erro normalizado.

Erro relativo

O erro relativo, expresso em percentagem (%), exprime a componente de erros sistemáticos e é dado por (Relacre 13):

$$\text{Erro relativo (\%)} = \frac{(x_{lab} - x_v)}{x_v} \cdot 100 \quad (15)$$

Onde x_{lab} corresponde ao valor obtido pela análise do MRC e x_v ao valor verdadeiro, fornecido no certificado.

Teste de hipóteses (teste t)

O teste t também exprime, tal como o erro relativo, a componente de erros sistemáticos relativos ao método de ensaio e é dado por:

$$t = \frac{(x_{lab} - x_v) \cdot \sqrt{N}}{S_{x_{lab}}} \quad (16)$$

Em que x_{lab} corresponde ao valor obtido pela análise do MRC, x_v é o valor verdadeiro, fornecido no certificado, N representa o número de medições e $S_{x_{lab}}$ corresponde ao desvio padrão da média dos valores obtidos pelo laboratório (x_{lab}).

Depois de calculado o valor do teste t é necessário tomar uma decisão estatística por comparação do valor do teste t com o valor crítico t_{tab} (Relacre 13).

Fator de desempenho Z (“Z-score”)

O fator de desempenho é outra forma de analisar o desempenho do laboratório na análise de um material de referência certificado:

$$Z = \frac{(x_{lab} - x_v)}{S} \quad (17)$$

Em que x_{lab} corresponde ao valor obtido pela análise do MRC, x_v é o valor verdadeiro, fornecido no certificado e S é a unidade de desvio (pode ser a incerteza do MRC).

Para avaliar o resultado obtido de Z-score deve seguir-se uma tabela de pontuações, como a apresentada na figura 22 (Relacre 13).

$ Z \leq 2$	• O resultado obtido é satisfatório.
$2 < Z \leq 3$	• O resultado obtido é questionável.
$ Z > 3$	• O resultado obtido é não satisfatório.

Figura 22 – Exemplo de uma tabela de pontuações para avaliação do fator de desempenho Z (Relacre 13).

Erro Normalizado

Quando o laboratório calcula a incerteza o resultado do valor verdadeiro do MRC (apresentado no certificado) deve estar compreendido no intervalo dessa incerteza. O erro normalizado é calculado quando essa situação não se verifica.

O Erro Normalizado (En) é determinado utilizando a equação 18:

$$En = \frac{(x_{lab} - x_v)}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \quad (18)$$

Onde x_{lab} corresponde ao valor obtido pela análise do MRC, x_v é o valor verdadeiro, fornecido no certificado, U_{lab} corresponde à incerteza associada ao valor obtido pela análise do MRC no laboratório e U_{ref} é a incerteza associada ao valor verdadeiro e que é dada no certificado do MRC.

Se o valor obtido para o erro normalizado for maior do que um ($En < 1$), então a incerteza do laboratório foi bem estimada.

4.2.2 Ensaios interlaboratoriais

Para ser considerado um ensaio interlaboratorial é necessário a participação ativa de pelo menos dois laboratórios, no entanto, são necessários pelo menos cinco para que os resultados, estatisticamente, sejam conclusivos (Relacre 7).

Existem cinco tipos de ensaios interlaboratoriais que podem ser distribuídos por três grupos, consoante o tipo de estudo a que mais se adequam, como se demonstra na figura 23 (Relacre 7).

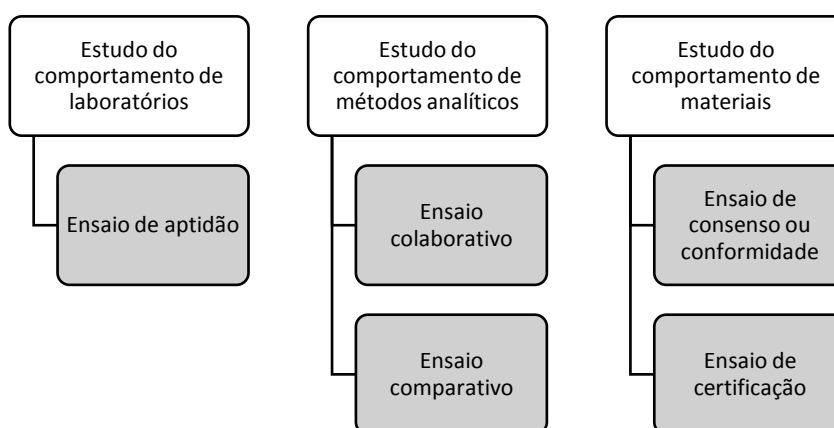


Figura 23 – Tipos de ensaios interlaboratoriais (Relacre 7).

O ensaio de aptidão é o ensaio interlaboratorial que estuda o comportamento dos laboratórios, ou seja, avalia o desempenho destes no ensaio [(Relacre 13), (Relacre 7)].

Os laboratórios que participam neste ensaio escolhem o ou os métodos que pretendem que sejam avaliados e consoante essa escolha têm acesso a um ou vários materiais idênticos para analisar. Com este ensaio é avaliada a precisão e a exatidão dos resultados (Relacre 7).

Os ensaios colaborativos e comparativos estudam o comportamento dos métodos analíticos. No caso do primeiro, todos os laboratórios utilizam o mesmo método de análise e o mesmo procedimento para analisar amostras idênticas. O objetivo deste ensaio é determinar o erro sistemático e a precisão intra e interlaboratorial. Relativamente ao ensaio comparativo os laboratórios participantes realizam mais do que um método de análise, usando o mesmo procedimento, para proceder à análise de materiais idênticos. Este ensaio tem como finalidade comparar resultados obtidos por métodos diferentes sob os mesmos materiais (Relacre 7).

No caso dos ensaios de consenso ou conformidade, estes são utilizados para determinar as características de materiais que pode vir a ser utilizado como MRC ou como amostra para ensaios interlaboratoriais (Relacre 7).

O outro ensaio de estudo de comportamento de materiais, o ensaio de certificação, é realizado por um grupo de laboratórios peritos e tem como fim avaliar matérias que possam vir a ser usados com MRC, usando os métodos mais apropriados e determinando valores certificados (Relacre 7).

A participação de um laboratório em ensaios interlaboratoriais deve ser seguida de uma análise aos resultados obtidos, sendo que a entidade responsável pelo ensaio interlaboratorial fornece uma avaliação de desempenho ("Z-score") (Relacre 13).

4.2.3 Testes comparativos

Um laboratório que pretenda validar um método de ensaio pode fazê-lo comparando os resultados obtidos por esse método com os obtidos utilizando um método de ensaio de referência. Com este teste avalia-se a exatidão dos resultados obtidos pelo método de ensaio que se pretende validar, comparando a sua aproximação com o valor do método de referência (Relacre 13).

Para se fazer esta comparação podem ser utilizados vários processos como por exemplo:

- ⇒ Teste de hipóteses: teste t, tanto das médias como das diferenças.
- ⇒ Teste da regressão linear entre dois métodos de ensaio.

4.3 Exemplo de validação de um método de ensaio

Validação do método analítico de determinação de sódio para a matriz vinhos, de acordo com a metodologia definida no procedimento PAFQ.008.0 Determinação de sódio (VM.22).

Aplicação do método

O método de determinação de sódio é aplicável às amostras de produtos agroalimentares, sumos de frutos e de produtos hortícolas. Esta validação refere-se apenas à matriz vinhos, tranquilo, fricante, espumante e licoroso.

Para validar este método fseguiu-se o procedimento de validação (VM.22) da empresa. Foram realizados os ensaios necessários e pertinentes para cada um dos seguintes critérios:

⇒ Precisão:

- 1) Repetibilidade.
- 2) Precisão intermédia.

⇒ Exatidão:

- 1) Limite de quantificação.
- 2) Linearidade.
- 3) Gama de trabalho.
- 4) Incerteza.

Matrizes

Para a validação deste método foram utilizadas matrizes de vinhos tranquilo, fricante, espumante e licoroso.

⇒ Vinhos:

⇒ *BIPEA – Mistelle Wine.*

⇒ *BIPEA – Red Wine.*

⇒ *BIPEA – Semi-sparkling Wine.*

⇒ *BIPEA – White Wine.*

⇒ *BIPEA – Wine Flavoured Drink.*

Resumo da metodologia

A metodologia para a validação deste método consistiu na análise de amostras provenientes de ensaios de comparação interlaboratorial analisadas pelo laboratório de Métodos Instrumentais de Análise da *Silliker* Portugal, de forma a estimar todos os parâmetros estabelecidos anteriormente.

Princípio do método

Diluição das amostras com água. Os metais são determinados por espectrofotometria de emissão atómica com chama. Adiciona-se, como modificador de matriz, cloreto de cézio na determinação de sódio.

4.3.1 Precisão

Para o cálculo da precisão foram analisados 5 replicados das diferentes matrizes *BIPEA*.

4.3.1.1 Repetibilidade

Para demonstração da repetibilidade usaram-se os resultados dos 10 replicados obtidos da análise das matrizes, realizados no mesmo dia. A média, desvio padrão de repetibilidade, limite de repetibilidade e coeficiente de variação de repetibilidade são apresentados na tabela 10.

Tabela 10 – Estudo da repetibilidade para o sódio

Matriz	TESTE DA REPETIBILIDADE														
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7	Ensaio 8	Ensaio 9	Ensaio 10	Média	Variância	Desvio padrão	Desvio padrão relativo	Limite da repetibilidade
BIPEA 2014 - Wine Flavoured Drink	20,67	20,67	20,39	21,00	20,44	20,86	20,58	20,57	20,73	20,87	20,7	0,04	0,2	0,9	0,543
BIPEA 2014 - Red Wine	11,01	11,72	11,76	11,29	11,51	11,49	11,17	11,61	11,78	11,52	11,5	0,066	0,3	2,3	0,722
BIPEA 2014 - White Wine	20,82	20,98	21,34	21,06	21,39	21,23	21,27	20,98	21,2	21,29	21,2	0,035	0,2	0,8	0,521
BIPEA 2015 - Mistelle	20,70	21,59	21,95	21,26	21,32	21,18	21,61	21,57	21,18	20,53	21,0	0,184	0,4	2	1,202
BIPEA 2014 - Semi-sparkling wine	61,92	62,64	59,15	62,58	61,05	62,38	62,9	60,64	62,93	62,56	62	1,512	1	2	3,442

Os limites de repetibilidade calculados para as matrizes, antes do cálculo do valor do teste C, variam entre valores desde os 0,521 e os 3,442 mg/kg.

A homogeneidade das variâncias é avaliada através do teste C de *Cochran*, como se verifica na tabela 11.

Tabela 11 – Tabela com os valores do Teste C de Cochran relativos ao estudo da repetibilidade para o sódio.

Teste C de Cochran	Número de matrizes:	Maior variância:	1,512	Valor crítico tabelado – Cc (5 %):	0,424 1	Avaliação:	Rejeitar a maior variância	Conclusão:	Eliminar a maior variância e repetir o teste
	5	C de Cochran (calculado):	0,824						
	Número de matrizes:	Maior variância:	0,184	Valor crítico tabelado – Cc (5 %):	0,501 7	Avaliação:	Rejeitar a maior variância	Conclusão:	Eliminar a maior variância e repetir o teste
	4	C de Cochran (calculado):	0,571						
	Número de matrizes:	Maior variância:	0,067	Valor crítico tabelado – Cc (5 %):	0,616 7	Avaliação:	CCalc < Ctab5%	Conclusão:	Valor aceite
	3	C de Cochran (calculado):	0,482						
Valor do limite da repetibilidade (média dos resultados da coluna "Limite da repetibilidade")									0,5948

Após o cálculo do teste C de Cochran foram rejeitadas duas matrizes a *BIPEA 2015 – Mistelle wine* e a *BIPEA 2015 – Semi-sparkling wine*, uma vez que o valor obtido de $C_{\text{calculado}}$ para ambas as matrizes é superior ao valor de C tabelado (a 5%).

Matriz	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7	Ensaio 8	Ensaio 9	Ensaio 10
<i>BIPEA 2015 – Mistelle wine</i>	20,70	21,59	21,95	21,26	21,32	21,18	21,61	21,57	21,18	20,53
<i>BIPEA 2014 - Semi-sparkling wine</i>	61,92	62,64	59,15	62,58	61,05	62,38	62,90	60,64	62,93	62,56

Tabela 12 – Matrizes eliminadas (após execução do teste de Cochran).

Cálculo do desvio padrão

O desvio padrão é dado por:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (19)$$

Cálculo da variância

O valor da variância é dado por:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n} \quad (20)$$

Cálculo do desvio padrão relativo

O valor do desvio padrão relativo (RSD) é dado por:

$$RSD(\%) = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (21)$$

Cálculo do limite da repetibilidade

O limite da repetibilidade é dado por:

$$r = 2,8 \cdot \sigma \quad (22)$$

Teste de C de Cochran

O teste de C de Cochran é aplicado com o objetivo de detetar valores discrepantes, uma vez que é necessário a homogeneidade de variância da repetibilidade (Miller & Miller, 2005).

O valor de C de Cochran é dado por:

$$C \text{ de Cochran}_{\text{calculado}} = \frac{w_{\text{máx}}^2}{\sum_j w_j^2} \quad (23)$$

Em que $w_{\text{máx}}^2$ corresponde à amplitude² quando existem apenas dois resultados ou a variância quando o número de resultados é superior a dois.

Cálculo do valor limite da repetibilidade

O limite da repetibilidade é a soma de todos os limites de repetibilidade de cada matriz que é depois dividido pelo número de matrizes usadas na validação, neste caso, foram utilizadas 3 matrizes.

O limite da repetibilidade relativo é calculado multiplicando o valor do limite da repetibilidade por 100 e dividindo pelo valor da média.

⇒ Limite da repetibilidade = 0,5948 mg/L (valor calculado), majorado para 1 mg/L.

⇒ Limite da repetibilidade relativo = 3,83 % (valor calculado), majorado para 4 %.

Teste de Grubbs

O teste de Grubbs é utilizado para verificar se existem valores discrepantes (Miller & Miller, 2005). Estes valores discrepantes são denominados de Outliers e são valores que apresentam um grande afastamento dos restantes ou são inconsistentes com estes. Em muitos casos as razões do aparecimento de outliers estabelecem as formas como estes devem ser tratados. As principais causas do aparecimento de outliers são os erros de medição, os erros de execução e a variabilidade inerente dos elementos da população.

Tabela 13 – Teste de Grubbs.

Matriz	Teste de Grubbs							
	População	Valor crítico 0,5%	Valor mínimo	G Valor mínimo	Teste ao valor mínimo	Valor máximo	G Valor máximo	Teste ao valor máximo
BIPEA 2014 - Wine Flavoured Drink	10	2,482	20,39	1,494	Aceitável	21,00	1,663	Aceitável
BIPEA 2014 - Red Wine	10	2,482	11,01	1,846	Aceitável	11,78	1,140	Aceitável
BIPEA 2014 - White Wine	10	2,482	20,82	1,807	Aceitável	21,39	1,259	Aceitável

Tabela 17 – Cálculo da precisão intermédia para a matriz *BIPEA – Mistelle wine*.

Elemento/composto:		Sódio (17-27) mg/L						
Data	Matriz	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
20-02-2015	BIPEA 2014 – Mistelle wine	22,00	21,00	1,00	1,00	21,50	0,50	-0,50
05-03-2015		22,00	21,00	1,00	1,00	21,50	0,50	-0,50
11-03-2015		21,00	20,30	0,70	0,49	20,65	0,35	-0,35
13-03-2015		20,90	20,60	0,30	0,09	20,75	0,15	-0,15
19-03-2015		24,30	23,80	0,50	0,25	24,05	0,25	-0,25
População:			5					
Desvio padrão da precisão intermédia (Si):			0,53					
Limite de precisão intermédia:			6.9%					

Tabela 18 – Cálculo da precisão intermédia para a matriz *BIPEA – Semi-sparkling wine*.

Elemento/composto:		Sódio (53-63) mg/L						
Data	Matriz	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
09-02-2015	BIPEA 2014 - Semi- sparkling wine	62,90	61,10	1,80	3,24	62,00	0,90	-0,90
05-03-2015		57,00	56,00	1,00	1,00	56,50	0,50	-0,50
11-03-2015		55,50	53,90	1,60	2,56	54,70	0,80	-0,80
13-03-2015		55,90	53,10	2,80	7,84	54,50	1,40	-1,40
19-03-2015		58,40	56,50	1,90	3,61	57,45	0,95	-0,95
População:			5					
Desvio padrão da precisão intermédia (Si):			1,4					
Limite de precisão intermédia:			6,6%					

Cálculo do desvio padrão da precisão intermédia:

$$S_i = \sqrt{\frac{1}{2t} \sum_{j=1}^t (y_{j1} - y_{j2})^2} \quad (25)$$

Cálculo do limite da precisão intermédia:

$$r_i = \frac{s_i \times 2,8}{\bar{x}} \times 100 \quad (26)$$

Na tabela 19 ao comparar os valores obtidos para os limites de repetibilidade e de precisão intermédia verifica-se que todos os limites de precisão intermédia calculados são superiores aos valores obtidos em condições de repetibilidade. Esta diferença de valores era esperada uma vez que se introduziu uma variação, neste caso o fator tempo.

Tabela 19 – Comparação dos resultados obtidos para os limites de repetibilidade e de precisão intermédia das matrizes de vinho.

Matriz	Limite da repetibilidade	Limite de precisão intermédia
Bipea – Wine Flavoured Drink	0,543	5,9%
Bipea – Red Wine	0,722	8,5%
Bipea – White Wine	0,521	8,8%
Bipea – Mistelle	1,20	6,9%
Bipea – Semi-sparkling wine	3,44	6,6%

Pode ainda concluir-se que a precisão intermédia relativa (%) para o sódio, numa gama de concentração de 1-100 é de 7,34%, ou seja, 7%.

4.3.2 Exatidão

Tabela 20 – Estudo da exatidão (por matriz).

Matriz	Valor medido mg/L	Valor certificado mg/L	Limite inferior mg/L	Limite superior mg/L	Avaliação da exatidão
BIPEA - Mistelle Wine	21	22	17	27	OK
BIPEA - Red Wine	11	12	7	17	OK
BIPEA - Semi-sparkling Wine	62	58	53	63	OK
BIPEA - White Wine	21	22	17	27	OK

Os valores obtidos para as matrizes analisadas variam entre os valores de 11 e os 62 mg/kg. Uma vez que todos os valores obtidos se encontram dentro dos limites estabelecidos, demonstra-se que os valores de exatidão obtidos cumprem com os critérios estabelecidos para todas as matrizes analisadas.

4.3.2.1 Limite de quantificação

O limite de quantificação para esta determinação é validado utilizando o impresso IQ.83 Validação dos limiares analíticos sempre que esta determinação se realiza.

Para cada série de trabalho, é preenchido o IQ.77 Reta de calibração. Os dados apresentados nas tabelas 21, 22 e na figura 24 dizem respeito aos dados desse mesmo impresso. Esta série de trabalho foi executada em 2014-10-31 e apresenta, entre outros, os resultados da matriz *BIPEA 2014 - Wine Flavoured Drink*.

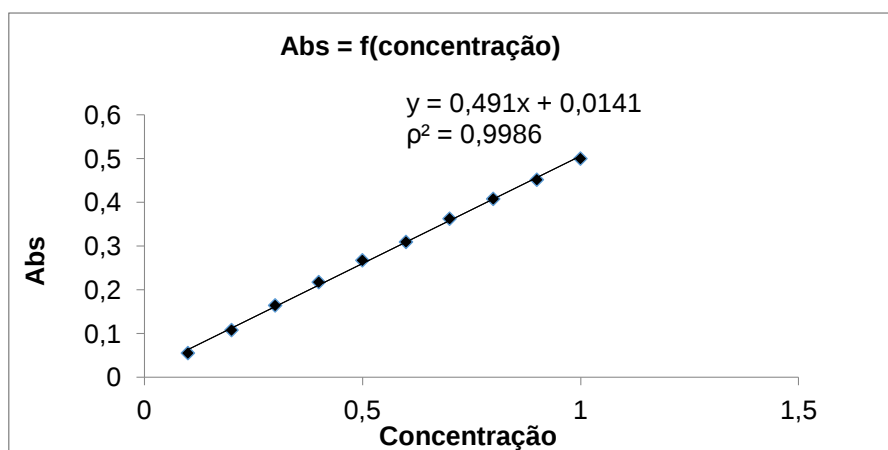


Figura 24 – Curva de calibração da série de trabalho realizada em 2014-10-31 da determinação do sódio para a matriz *BIPEA – Wine Flavoured Drink*.

A análise do padrão mais baixo e do padrão mais alto no início de cada análise tem como objetivo validar a curva de calibração.

Durante a análise, a cada 10 amostras analisadas é lido um padrão de forma a verificar a validade da curva de calibração

Tabela 21 – Tabela de resultados da série de trabalho realizada em 2014-10-31 da determinação do sódio para a matriz BIPEA – Wine Flavoured Drink.

Amostra	Emissão (Unidades arbitrárias)	X (Conc. mg/L)	Resultados (mg/kg)* / (mg/L)
BRANCO	0,0008	-0,0280	
0,1	0,0521	0,0780	
1	0,4577	0,9040	
BRANCO	0	-0,0290	
DPCS	0,2078	0,3950	980,7*
0,4	0,1947	0,3680	
0,5	0,2499	0,4810	
0,6	0,2943	0,5710	
0,6	0,3086	0,6000	
0,4	0,1849	0,3480	
0,5	0,2306	0,4410	
0,6	0,278	0,5380	
0,7	0,322	0,6280	
0,4	0,1849	0,3480	
0,5	0,2316	0,4430	
0,6	0,2715	0,5250	
70130A	0,2953	0,5730	20,6
WFDa	0,3030	0,5890	20,7
WFDb	0,2942	0,5710	20,7
WFDc	0,2969	0,5760	20,4
WFDd	0,3038	0,5900	21,0
WFDe	0,3006	0,5840	20,4
WFDf	0,3042	0,5910	20,9
WFDg	0,3000	0,5830	20,6
WFDh	0,2715	0,5250	
WFDi	0,2953	0,5730	20,6
0,6	0,3008	0,5840	20,7
WFDj	0,2960	0,5750	20,9
WFDk	0,3066	0,5960	20,8
WFDl	0,3013	0,5850	20,8
WFDm	0,2994	0,5820	20,8
WFDn	0,3052	0,5930	21,0
WFDo	0,2979	0,5780	20,5

O critério de aceitação dos ensaios em branco definido pelo laboratório é que o resultado obtido de absorvância seja inferior a 1/3 da absorvância do padrão mais baixo da curva de calibração, 0,1 mg/L.

Tabela 22 – Cálculo do erro relativo dos padrões de controlo da série de trabalho realizada em 2014-10-31 da determinação do sódio para a matriz *BIPEA – Wine Flavoured Drink*.

Erro relativo dos padrões de controlo			
Concentração Referência	Concentração Obtida	Erro relativo (%)	Classificação
0,1	0,0780	22,0	Não aceitável
1	0,9040	9,6	Aceitável
0,4	0,3680	8,0	Aceitável
0,5	0,4810	3,8	Aceitável
0,6	0,5710	4,8	Aceitável
0,6	0,6000	0,0	Aceitável
0,4	0,3480	13,0	Aceitável
0,5	0,4410	11,8	Aceitável
0,6	0,5380	10,3	Aceitável
0,7	0,6280	10,3	Aceitável
0,4	0,3480	13,0	Aceitável
0,5	0,4430	11,4	Aceitável
0,6	0,5250	12,5	Aceitável

Erro relativo

O erro relativo é calculado utilizando a equação 15.

$$\text{Erro relativo (\%)} = \frac{(x_{lab} - x_v)}{x_v} \cdot 100$$

A classificação do resultado obtida, tendo como base o erro relativo, é feita com base no seguinte critério:

- ⇒ Quando o erro relativo é maior do que 13, este não é aceitável, quando não se verifica essa condição, o resultado é aceitável. No caso da solução padrão de concentração 0,1 mg/L, uma vez que o erro relativo é de 22,0%, esta concentração não é aceitável.

A tabela 23 apresenta os resultados obtidos no impresso IQ.85 – Determinação dos limiares analíticos.

Tabela 23 – Tabela com os dados da determinação dos limiares analíticos da série de trabalho realizada em 2014-10-31 da determinação do sódio para a matriz *BIPEA – Wine Flavoured Drink*.

Declive da reta:	0,4910	
Ordenada na origem:	0,0141	
Erro padrão:	0,0058	
<u>Cálculo do limite de detecção</u>		
Concentração obtida através da reta de calibração:		0,0390 mg/L
Valor do limite de detecção:		0,3900 mg/kg ou mg/L
<u>Cálculo do limite de quantificação</u>		
Concentração obtida através da reta de calibração:		0,1182 mg/L
Valor do limite de quantificação:		1,1817 mg/kg ou mg/L
Desvio padrão do método (s_m):		0,0118
Coeficiente de variação do método (cv_m):		2,149

Cálculo do erro padrão

O erro padrão é calculado fazendo uso da equação 27.

$$\text{Erro padrão} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (27)$$

Cálculo do limite de deteção

O limite de deteção é calculado recorrendo à equação 10.

$$LD = \frac{[3,3 \cdot S_{y/x}]}{b}$$

Cálculo do limite de quantificação

O limite de quantificação é calculado recorrendo à equação 12.

$$LQ = \frac{[10 \cdot S_{y/x}]}{b}$$

Cálculo do desvio padrão do método

O cálculo do desvio padrão do método é obtido recorrendo à equação 28.

$$S_m = \frac{\text{Erro padrão}}{b} \quad (28)$$

Cálculo do coeficiente de variação do método

Para calcular o coeficiente de variação (C_v) utilizou-se a equação 29.

$$C_v = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (29)$$

O valor do limite de quantificação estimado é de 1 mg/kg.

Tabela 24 – Validação dos limiares analíticos do método da determinação do sódio

	Limite de quantificação	Limite deteção
Média	1,0	0,2
Desvio padrão	0,22	0,07
n	138	138

Os valores utilizados na construção da carta de controlo do limite de quantificação encontram-se na tabela 25.

Tabela 25 – Valores utilizados na construção da carta de controlo do limite de quantificação do método da determinação do sódio

Média	Desvio padrão	$\bar{x} + 1\sigma$	$\bar{x} + 2\sigma$	$\bar{x} + 3\sigma$	$\bar{x} - 1\sigma$	$\bar{x} - 2\sigma$	$\bar{x} - 3\sigma$
1,0	0,3	1,3	1,6	2,0	0,7	0,3	-0,01

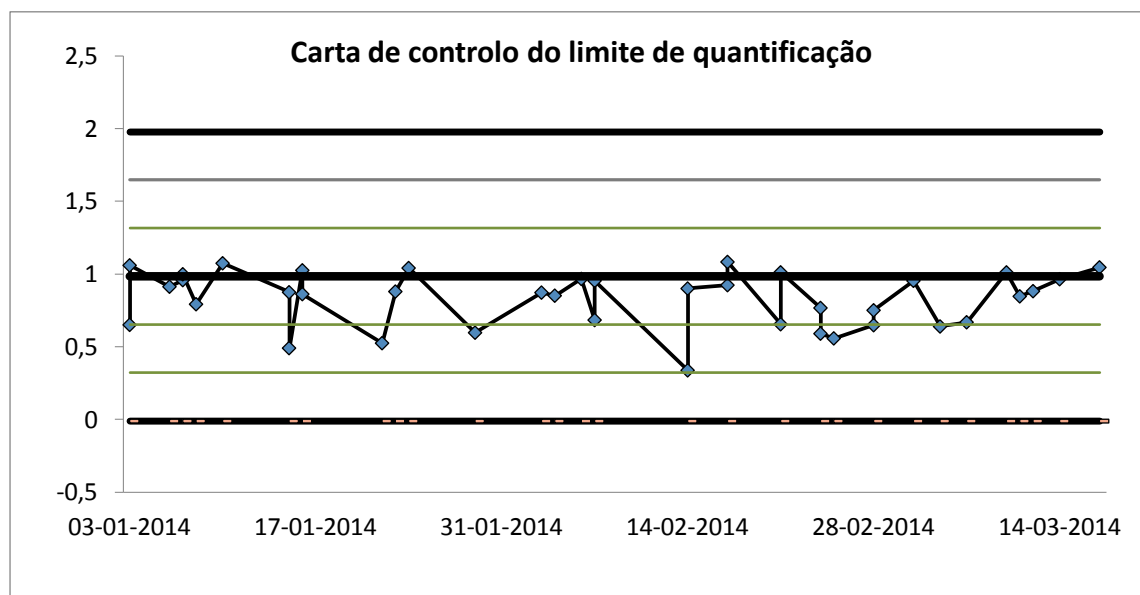


Figura 25 – Carta de controlo do limite de quantificação do método da determinação do sódio

Na carta de controlo, no eixo das abcissas encontra-se representada a frequência temporal e no eixo das ordenadas os valores obtidos do parâmetro a controlar.

Estas cartas de controlo, designadas internamente validação de métodos são, na verdade, cartas de monitorização de desempenho dos métodos. Os limites são estabelecidos usando todos os resultados obtidos no ano anterior (desde que se tenham obtido, no mínimo, 20 resultados).

Ou seja, em 2014 foram utilizados os resultados de 2013 para estabelecer uma nova carta com média e limites atualizados.

Nas cartas de controlo utilizadas na *Silliker Portugal*, as linhas de $\chi \pm 1\sigma$ e $\chi \pm 2\sigma$ não são colocadas nas cartas de controlo dos métodos físico-químicos nem de métodos instrumentais de análise.

No entanto existem certas tendências sistemáticas que indicam uma situação fora de controlo, nomeadamente:

- ⇒ Uma série de 7 ou mais pontos consecutivos a mover-se para cima ou para baixo, normalmente indica que um equipamento está gradualmente a ficar fora dos limites da calibração, cujo desempenho está-se a degradar com o tempo.

⇒ Um conjunto de 8 ou mais pontos consecutivos acima ou abaixo da média, podendo indicar uma alteração repentina das condições resultando numa nova média.

Quando se deteta uma das tendências sistemáticas descrita, a analista deve alertar o responsável técnico que, com a ajuda do responsável da qualidade, deve analisar as causas, definir correções e implementar as ações corretivas adequadas à dimensão da não conformidade detetada.

4.3.2.2 Linearidade e gama de trabalho

A linearidade é verificada diariamente no impresso IQ.77 Controlo dos declives.

A gama de trabalho encontra-se compreendida entre 1 e 100 mg/L.

4.3.2.3 Incerteza

A incerteza foi estimada para as diferentes gamas de concentração através dos resultados obtidos pelos certificados dos materiais de referência.

Na estimativa da incerteza expandida foi considerado como fator de cobertura

$k = 2$.

Tabela 26 – Tabela com os dados relativos aos certificados de análise das matrizes utilizadas na validação do método da determinação do sódio.

Matriz	Valor medido	Valor certificado	Limite inferior	Limite superior	Incerteza certificado absoluta
BIPEA - Mistelle	21	22	17	27	1
BIPEA -Red wine	11	12	7	17	1
BIPEA - Semi-sparkling wine	62	58	53	63	2
BIPEA - White Wine	21	22	17	27	1
BIPEA-Wine Flavoured Drink	21	23	Circuito não avaliado		1

Como se verifica na tabela 26, todos os valores medidos se encontram perto do valor do certificado e dentro dos limites estabelecidos.

Tabela 27 – Tabela com os dados relativos ao cálculo da incerteza do método da determinação do sódio

Matriz	Precisão intermédia		Desvio padrão padrão precisão intermédia	Incerteza		
	Relativa (%)	Absoluta		Combinada	Expandida	Expandida relativa
BIPEA - Mistelle	2,4	0,5	0,5	1,1	2,1	10,0
BIPEA -Red wine	3,1	0,3	0,4	1,0	2	18,4
BIPEA - Semi-sparkling wine	2,0	1,0	1,3	2,2	4,4	7,1
BIPEA - White Wine	3,9	0,8	0,8	1,2	2,3	11,0
BIPEA-Wine Flavoured Drink	2,1	0,4	0,4	1,0	2,1	10,1

Cálculo da precisão intermédia relativa:

$$\text{Precisão intermédia relativa} = \frac{r_i}{2,8} \quad (30)$$

Cálculo da precisão intermédia absoluta:

$$\text{Precisão intermédia absoluta} = \frac{\text{Precisão intermédia relativa} \times \bar{x}_{\text{repetibilidade}}}{100} \quad (31)$$

Cálculo da incerteza combinada:

$$u_{\text{combinada}} = \sqrt{u_{\text{certificado absoluta}}^2 + \left(\frac{S_i}{\sqrt{2}}\right)^2} \quad (32)$$

Cálculo da incerteza expandida:

$$u_{\text{expandida}} = u_{\text{combinada}} \times 2 \quad (33)$$

Cálculo da incerteza expandida relativa:

$$u_{\text{expandida relativa}} = \frac{u_{\text{expandida}} \times 100}{\bar{x}_{\text{repetibilidade}}} \quad (34)$$

Tabela 28 – Apresentação dos resultados analíticos da incerteza do método da determinação do sódio

Matriz	Resultado médio (mg/ L)	Incerteza expandida relativa (%)
BIPEA – Mistelle wine	21,3	10,0
BIPEA -Red wine	11,3	18,4
BIPEA - Semi-sparkling wine	62	7,1
BIPEA - White Wine	21,2	11,0
BIPEA-Wine Flavoured Drink	20,7	10,1
Média da Incerteza expandida relativa (%)		11,3

O valor da incerteza estimada é igual a 12 %.

4.3.2.4 Apresentação dos resultados analíticos

Apresentação dos resultados analíticos deve ser feita de forma correta e coerente (Relacre 3). O número de algarismos significativos do resultado é estabelecido tendo por base um critério que pode ser (Relacre 3): (i) especificações estão descritas na norma, (ii) incerteza estimada ou (iii) precisão do método [(Relacre 3) e (PCQ.04)].

Quando o método de ensaio /norma define o modo de apresentação dos resultados devem ser seguidas as regras definidas no método de ensaio. Quando o método de ensaio não define o modo de apresentação dos resultados, os resultados de um ensaio podem ser apresentados de diferentes formas.

Tabela 29 – Apresentação dos resultados analíticos da precisão Intermédia do método da determinação do sódio

Matriz	Resultado médio (mg/ l)	Desvio padrão da Precisão intermédia (σ)	$0,05*\sigma$	$0,5*\sigma$	Arredondamento	Arredondamento final para precisão intermédia
BIPEA – Mistelle wine	21,3	0,5	0,027	0,268	0,1	0,1 (1 c.d.)
BIPEA – Red wine	11,3	0,4	0,020	0,202	0,1	
BIPEA – Semi-sparkling wine	62	1,3	0,063	0,626	0,1	
BIPEA – White Wine	21,2	0,8	0,041	0,413	0,1	
BIPEA – Wine Flavoured Drink	20,7	0,4	0,022	0,220	0,1	

5. Conclusões

Um SGQ documentado é um pré-requisito para a obtenção de acreditação (Huber, 2007). Uma empresa com um SGQ implementado tem estabelecido estruturas organizacionais robustas, com um suporte documental amplo. Existe um compromisso por parte da gestão de topo e uma necessidade de formação contínua dos colaboradores. Ao ter implementado um SGQ a organização necessita de rever o sistema pelo menos uma vez por ano, passar por constantes auditorias internas e validar os métodos que realiza.

Um laboratório acreditado tem o reconhecimento da sua aptidão técnica, por parte de entidades regulamentadores, para a realização de ensaios de áreas específicas. (Consultado em: <http://www.ipac.pt/>). Ao obter a acreditação segundo a Norma NP EN ISO/IEC 17025 o laboratório comprova a sua competência e a fiabilidade aos clientes e às entidades regulamentadoras (NP EN ISO/IEC 17025:2005).

Após a obtenção da acreditação, a organização passa por avaliações periódicas por parte dos organismos de acreditação o que acarreta a necessidade de uma melhoria contínua por parte da organização no seu SGQ.

As auditorias são um dos requisitos da NP EN ISO/IEC 17025 e são necessárias num Sistema de Gestão de um laboratório acreditado. A realização de auditorias, tanto internas como externas, tem como objetivo obter evidências que confirmem a eficácia e conformidade do que está a ser feito e detetar e corrigir discrepâncias que possam existir no sistema ou mesmo melhorar alguns parâmetros para aumentar o desempenho e a qualidade dos resultados produzidos.

É imposto que os métodos acreditados sejam alvo de uma auditoria interna pelo menos uma vez por ano. Uma auditoria técnica é uma auditoria realizada a um método ou a métodos específicos. Tem como objetivo avaliar a competência técnica dos analistas assim como verificar a conformidade com os requisitos da NP EN ISO/IEC 17025. No relatório da auditoria estão incluídas todas as constatações e evidências reunidas no decorrer da auditoria. Após a auditoria é feita uma análise de todas as discrepâncias encontradas e de todas as oportunidades de melhoria sugeridas e são tomadas as correções e ações corretivas mais apropriadas. Todas as ações corretivas implementadas necessitam de ser posteriormente avaliadas de forma a verificar a sua eficácia.

Com a realização das auditorias técnicas foi possível detetar erros tanto a nível da técnica experimental como no que diz respeito ao controlo da qualidade. Com base nestas constatações foram postas em prática as medidas de correção adequadas para prevenir falhas futuras.

Relativamente às constatações da auditoria ao método NP 1719 Cacau e produtos seus derivados foram tomadas as seguintes medidas:

- 1) Pedido de orçamento de 18 timers para o controlo exato do tempo.
- 2) A analista foi sensibilizada para os seguintes aspetos:
 - a) Embeber os filtros com água antes de dar início à filtração.
 - b) Verificar se o filtrado se encontra neutralizado, usando para tal nitrato de prata. Verificar, também, se pode ser utilizado papel de tornesol como alternativa ao nitrato de prata.

Posteriormente, a analista fez ensaios de comparação que permitiram concluir que a diferença de matéria gorda entre amostras neutralizadas e não neutralizadas é de cerca de 2%.

Foram ainda registados duas oportunidades de melhoria relativamente ao aparelho de extração (Soxhlet):

- 1) Rever o tempo de extração da gordura, no Soxhlet, de forma a confirmar que no fim deste tempo ainda existe éter no copo e que as amostras não são deterioradas por estarem em contacto direto com o copo e este, por sua vez, com a placa de aquecimento do próprio equipamento.
- 2) Aumentar a frequência de lavagem do equipamento com éter de petróleo (para uma vez por semana).

No caso da auditoria ao método NP 3260:1988 Bebidas alcoólicas e espirituosas o tempo da fase de degaseificação foi aumentado para os 20 minutos, de forma a ser possível garantir que todo o gás era retirado. A analista foi ainda sensibilizada sobre a importância de fazer a verificação semestral da sonda de temperatura.

No caso do procedimento PAFQ.129.2 Determinação do valor do pH a 20°C e da norma NP 3441:2008 Carnes e produtos cárneos foram realizadas duas auditorias. Pode verificar-se que as constatações da primeira foram tratadas e corrigidas eficazmente uma vez que não se voltaram a detetar as mesmas falhas na segunda auditoria.

Relativamente à primeira auditoria e ao facto das amostras auditadas não terem sido preparadas no dia em que são analisadas, a analista que executa o método e as analistas da sala de preparação das amostras foram sensibilizadas sobre a importância da realização destas duas tarefas no mesmo dia. As analistas passaram a comunicar e a organizar o trabalho de forma a evitar situações semelhantes às constatadas na auditoria.

A analista foi também sensibilizada sobre a importância de verificar todos os resultados introduzidos, quer no ZETA, quer no LIMS evitando erros de transcrição. Também a analista responsável pelo registo da temperatura da sonda 125 foi sensibilizada sobre a importância da atualização deste.

O PGL.06 foi revisto de forma a ser claro que para soluções preparadas e rejeitadas no mesmo dia não é necessário preencher o impresso IQ.210 Controlo da preparação de soluções/placas de TLC.

Na segunda auditoria nenhuma das constatações anteriores foi verificada, detetou-se apenas que o procedimento PAFQ.129.2 menciona o procedimento PEQ.12 Utilização do potenciómetro de pH que não estava atualizado uma vez que não continha informação sobre o potenciómetro 24E e que os impressos IQ.50 Controlo dos parâmetros da reta de calibração – Potenciómetro e IQ.268 Controlo do declive da reta de calibração – Potenciómetro também não estavam atualizados para o potenciómetro 24E. Procedeu-se à atualização do procedimento PEQ.12 e dos impressos IQ.50 Controlo dos parâmetros da reta de calibração – Potenciómetro e IQ.268 Controlo do declive da reta de calibração – Potenciómetro.

Na auditoria ao método PAFQ.069.0 Determinação de matéria gorda total verificou-se que a analista não reduzia o aquecimento da placa para deixar ferver suavemente durante uma hora e que não agitava o matraz durante a hidrólise. A analista foi sensibilizada para o fato que agitação durante a hidrólise ser uma etapa crucial e, apesar de não se ter realizado uma segunda auditoria, a analista foi acompanhada de perto e verificou-se que reduz o aquecimento da placa e agita duas a três vezes o matraz durante a hidrólise.

No caso da auditoria ao método PAFQ.060.1 Determinação do teor de cinzas, ficou estabelecido que o procedimento ia ser revisto, mas até à emissão da revisão a analista devia utilizar peróxido de hidrogénio sempre que a carbonização for incompleta.

No fim da auditoria ao método PAFQ.120.1 - Determinação da humidade, constatou-se que a nível da execução da técnica não existiam erros, no entanto era

necessário que o procedimento fosse revisto. A revisão do procedimento era essencial uma vez que os aspetos relacionados com a apresentação de resultados não eram claros. Relativamente à desqualificação da analista, foram preparadas amostras cegas para proceder à sua requalificação.

Na auditoria ao método PAFQ.063.0 Determinação do teor de azoto total e cálculo da proteína bruta, detetaram-se erros ao nível dos registos da qualidade. A analista foi sensibilizada para a importância dos registos da qualidade e para a importância da rastreabilidade. Como ação corretiva foram escolhidos cinco métodos que a analista realiza e verificaram-se todos os registos efetuados. No mês seguinte à auditoria foi verificado o impresso IQ.176 Verificação analítica – digestor, e assim como os impressos relativos ao destilador. Constatou-se que a analista tinha os registos em dia. Uma vez que os resultados do DPCS apresentavam uma tendência e não se conseguiu encontrar uma justificação a carta de controlo foi atualizada.

Uma vez que o maior problema detetado na auditoria às normas NP 1846:2006 Determinação do teor de nitratos. Método de referência e *ISO 3091:1975 Meat and meat products. Determination of nitrate content. Reference method* foi o acerto do caudal das colunas começou a ser estudada a possibilidade de mudar o método de ensaio. Uma vez que este estudo requer tempo, a analista passou a realizar mais ensaios em duplicado durante a série de trabalho. A analista foi também sensibilizada para a importância da rastreabilidade uma vez que não fez o pedido do certificado de análises da solução de tetraborato de sódio decahidratado (lote 27727.297).

Como nas auditorias aos métodos PAFQ.122.1 Determinação da atividade da água, PAFQ.360.1 Determinação de proteína – DUMAS, NP 701 Iogurtes. Determinação da acidez, PAFQ.005.0 Determinação da Acidez apenas se detetaram erros no registo e tratamento de notas de não conformidade e nos registos das tendências da carta de controlo dos DCPS as analistas responsáveis por esses registos foram alertadas e sensibilizadas.

Assim como no caso do método de determinação do pH (PAFQ.129.2) também no método NP 2930 Produtos da pesca e da aquicultura – Determinação do teor de azoto básico volátil total (ABVT) se detetou que as amostras auditadas não foram analisadas no dia da sua preparação. Foi aberta uma nota de não conformidade e está a ser realizado um estudo para verificar se o congelamento interfere nos resultados obtidos de forma significativa.

Na auditoria ao método PAFQ. 008.0 Determinação de cálcio, cobre, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco detetaram-se discrepâncias entre o descrito no procedimento e o executado pela analista assim como se constatou que procedimento não era claro quanto a todo o material a utilizar. Estabeleceu-se, junto da responsável de Química que as discrepâncias iam ser analisadas para determinar quais as alterações a que se ia proceder. A analista foi alertada para proceder de acordo com o descrito no PAFQ. 008.0 até à emissão de uma nova revisão.

O procedimento PAFQ.018.2 Determinação de aflatoxinas B1, B2, G1 e G2 foi alvo de uma revisão uma vez que se encontrava no formato antigo e com emendas manuscritas. A analista recebeu um ação de formação sobre a importância do controlo da qualidade, onde foram abordados aspetos como a importância da validação dos DPCS antes de introdução dos resultados das amostras no LIMS e a importância da realização de ensaios em duplicado. Os impressos IQ.76 Reta de calibração foram atualizados e a analista passou a ter acesso ao impresso IQ. 170 Concentração das soluções padrão – Micotoxinas. A responsável pelo registo e tratamento das notas de NC dos DPCS foi também alertada para a existência de NC abertas e não tratadas e para a falha no registo de NC quando existem DPCS fora dos limites.

Na auditoria ao PAFQ.988.1 Determinação de Manganês. Método espectrofométrico de absorção atómica com câmara de grafite determinou-se que este procedimento necessitava de uma atualização visto fazer referência a procedimentos obsoletos.

As auditorias aos restantes métodos evidenciaram que estes cumprem com o definido tanto nos procedimentos de ensaio como nos de controlo da qualidade.

É de realçar que o conceito de melhoria contínua é um dos objetivos da *Silliker*, procurando sempre a excelência no trabalho que desenvolve. Ao longo deste estágio foi possível detetar desvios e criar oportunidade de melhoria em variados aspetos. Foram implementadas as ações corretivas adequadas para corrigir os desvios detetados o que tornou possível garantir a qualidade dos resultados e a diminuição de erros.

As auditorias provaram ser uma ferramenta importante num SGQ robusto e a sua periodicidade é essencial na medida que permite detetar e controlar erros que não sendo detetados a tempo podem afetar a qualidade dos resultados gerados.

6. Referências

- ⇒ **Barreira, 2009** – Barreira MJMM, *Ocorrência da Patulina em Alimentos destinados a lactantes e crianças: Optimização e validação do método de análise por SPE – HPLC – UV*. Tese de Mestrado. Faculdade de Farmácia da Universidade de Lisboa. 1–240, 2009;
- ⇒ **Bartram, 1996** – Bartram. Jamie, Ballance. Richard, *Water Quality Monitoring – A Practical Guide to the Design and Implementation of Freshwater Quality Studies and Monitoring Programmes*, United Nations Environment Programme and the World Health Organization, 1996 UNEP/WHO;
- ⇒ Codex Alimentarius (Versão Portuguesa CAC/RCP 1-1969 Rev. 4 - 2003), <http://www.codexalimentarius.net>, (Consultado em 2015/02/13);
- ⇒ **Cunha S, 2007** – Cunha S. Autenticidade e Segurança de Azeites e Azeitonas: *Desenvolvimento de metodologias cromatográficas para o doseamento de triacilgliceróis, fitosteróis, tocoferóis/tocotrienóis e pesticidas*. Dissertação de Doutoramento. Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto. 1–394, 2007;
- ⇒ **EN 14082** – Norma Europeia 14082, *Foodstuffs - Determination of trace elements - Determination of lead, cadmium, zinc, copper, iron and chromium by atomic absorption spectrometry (AAS) after dry ashing*, 2003;
- ⇒ **Figueiredo, 2012** – Figueiredo, Tânia Margarida Pereira, *Validação De Métodos Analíticos Determinação do Teor de Açúcar numa amostra de produto alimentar*. Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra, 1-116, 2012;
- ⇒ **Fujimura** – Fujimura, G. I., Neto, S. C. S., Licks, D., Fischer, M., Borba, M., *A Busca pela Excelência Laboratorial: a Padronização Segundo a NBR ISO 17025: 2005*;
- ⇒ **GA17025** – Guia *Aplicação da NP EN ISO/IEC 17025.*, OGC001, 2010, Instituto Português de Acreditação (IPAC);
- ⇒ **González, 2007** – A. Gustavo González, M. Ángeles Herrador, *A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles*, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 26, pág. 227 - 238, 2007;
- ⇒ **Guia ALQ** – Guia *Acreditação de Laboratórios Químicos*, OGC002, 2011, Instituto Português de Acreditação (IPAC);

- ⇒ **Handbook, 1979** – Handbook for analytical quality control in water and wastewater laboratories ISBN 978-1288889006;
- ⇒ **Harvey, 2000** – Harvey, David, *Modern Analytical Chemistry*, McGraw–Hill Higher Education, 2000; ISBN 0–07–237547–7
- ⇒ **Huber, 2007** – Huber, Ludwig, *Validation and Qualification in Analytical Laboratories*, Informa Healthcare USA, Inc., 2007, ISBN 9780849382673;
- ⇒ **Imoto, 2008** – Imoto MN, Freitas RJS, *Determinação dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) em análise de resíduos de pesticidas organohalogenados por cromatografia em fase gasosa*. Ecotoxicologia e Meio Ambiente, Vol. 18, pág. 35 – 44, 2008;
- ⇒ **International Conference on Harmonization, 2005** – *International Conference on Harmonization, Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology*, 2005;
- ⇒ **ISO 3091** – Norma ISO 3091, *Meat and meat products*. Determination of nitrate content. Reference method, 1975;
- ⇒ **ISO/IEC 17025:2005** – ISO/IEC 17025 *General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories*. Geneva Switzerland. 2005;
- ⇒ **Miller & Miller, 2005** – Miller. James N, Miller. Jane C, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, Pearson Education Limited, 2005, ISBN: 978-0-273-730-42-2;
- ⇒ **Mocák, 2009** – Mocák, J., Janiga, I., Rábarová, E., *Evaluation of iupac limit of detection and ISO minimum detectable value – Electrochemical determination of lead*, Nova Biotechnologica, Vol.9-1,pág. 91-100, 2009;
- ⇒ **MQ Silliker** – Silliker Portugal S.A., *Manual da Qualidade*, Silliker Portugal S.A, 2014;
- ⇒ **Murray, 2004** – Murray R. Spiegel; John J. Schiller; R. Alu Srinivasan. *Teoria E Prob. Probabilidade E Estatística*. Bookman; 2004, ISBN 978-853-630-29-73;
- ⇒ **NP 1719** – Norma Portuguesa 1719, *Cacau e produtos seus derivados*. Determinação da gordura, 1981;
- ⇒ **NP 1846** – Norma Portuguesa 1846, *Carnes e produtos cárneos*. Determinação

do teor de nitritos. Método de referência, 2006;

- ⇒ **NP 2032** – Norma Portuguesa 2032, Produtos da pesca e da aquicultura. Determinação do teor de cinza total, 2009;
- ⇒ **NP 2105** – Norma Portuguesa 2105, Queijos. Determinação do teor de matéria gorda. Técnica de Van Gulik. Processo corrente, 1983;
- ⇒ **NP 2930** – Norma Portuguesa 2930, Produtos da pesca e da aquicultura. Determinação do teor de azoto básico volátil total (ABVT). Método de *Conway*, 2009;
- ⇒ **NP 3260** – Norma Portuguesa 3260, Bebidas alcoólicas e espirituosas. Determinação do teor de dióxido de carbono. Método volumétrico. Processo de referência, 1988;
- ⇒ **NP 3441** – Norma Portuguesa 3441, Carnes e produtos cárneos. Medição do pH. Processo de referência, 2008;
- ⇒ **NP 701** – Norma Portuguesa 701, Iogurtes. Determinação da acidez, 1982;
- ⇒ **NP EN ISO/IEC 17025:2005** – NP EN ISO/IEC 17025 Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração, 2005;
- ⇒ **PAFQ. 120.1** – *Silliker*, Procedimento de Análise Físico-Química.120, *Determinação da humidade*, 2014;
- ⇒ **PAFQ.005.0** – *Silliker*, Procedimento de Análise Físico-Química.005, *Determinação da Acidez. Leites e iogurtes*, 2014;
- ⇒ **PAFQ.008.0** – *Silliker*, Procedimento de Análise Físico-Química.008, *Determinação de cálcio, cobre, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco*, 2013;
- ⇒ **PAFQ.018.2** – *Silliker*, Procedimento de Análise Físico-Química.018, *Determinação de aflatoxinas B1, B2, G1 e G2*, 2009;
- ⇒ **PAFQ.060.1** – *Silliker*, Procedimento de Análise Físico-Química.060,

Determinação do teor de cinzas, 2008;

- ⇒ **PAFQ.063.0** – *Silliker, Procedimento de Análise Físico-Química.063.0, Determinação do teor de azoto total e cálculo da proteína bruta, 2013;*
- ⇒ **PAFQ.069.0** – *Silliker, Procedimento de Análise Físico-Química.069, Determinação de matéria gorda total, 2012;*
- ⇒ **PAFQ.084.2** – *Silliker, Procedimento de Análise Físico-Química.084, Determinação de açúcares componentes, 2013;*
- ⇒ **PAFQ.122.1** – *Silliker, Procedimento de Análise Físico-Química.122, Determinação da atividade da água, 2011;*
- ⇒ **PAFQ.129.2** – *Silliker, Procedimento de Análise Físico-Química.129, Determinação do valor do pH a 20°. Método por potenciometria, 2004;*
- ⇒ **PAFQ.214.3** – *Silliker, Procedimento de Análise Físico-Química.214, Determinação de histamina, 2013;*
- ⇒ **PAFQ.230.2** – *Silliker, Procedimento de Análise Físico-Química.230, Determinação de fibra alimentar, 2013;*
- ⇒ **PAFQ.360.1** – *Silliker, Procedimento de Análise Físico-Química.360, Determinação de proteína – DUMAS, 2011;*
- ⇒ **PAFQ.988.1** – *Silliker, Procedimento de Análise Físico-Química.988, Determinação de Manganês. Método espectrofométrico de absorção atómica com câmara de grafite, 2012;*
- ⇒ **PCQ.04** – *Silliker, Procedimento de Controlo da Qualidade.04, Controlo da Qualidade, 2013;*
- ⇒ **PCQ.26** – *Silliker, Procedimento de Controlo da Qualidade.26, Gestão da utilização e manutenção das colunas, 2014;*
- ⇒ **PCQ.34** – *Silliker, Procedimento de Controlo da Qualidade.34, Validação de métodos em análise química, 2014;*
- ⇒ **PGL.06** – *Silliker, Procedimento de Gestão do Laboratório.06, Gestão de*

soluções, 2010

- ⇒ **PGL.29** – *Silliker, Procedimento de Gestão do Laboratório.29, Lavagem do material utilizado em absorção atómica*, 2009
- ⇒ **PGQ.13** – *Silliker, Procedimento de Gestão da Qualidade.13, Auditorias Internas*, 2012;
- ⇒ **Pinto, 2010** – Pinto, A. e Soares, I., *Sistemas de Gestão da Qualidade – Guia para a sua implementação*. Lisboa. 1.^a Edição. Edições Sílabo, 2010, ISBN 978-972-618-53-21;
- ⇒ **Relacre 13** – *Guia Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química*, Guia 13, Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal (RELACRE); ISBN 972-8574-02-9
- ⇒ **Relacre 2** – *Guia Auditorias Internas de Laboratórios Químicos*, Guia 2, Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal (RELACRE), ISBN 972-96727-1-7;
- ⇒ **Relacre 3** – *Guia Validação de Resultados em Laboratórios Químicos*, Guia 3, Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal (RELACRE) ISBN 972-96727-2-5
- ⇒ **Relacre 7** – *Guia Ensaios Interlaboratoriais em Química*, Guia 7, Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal (RELACRE), ISBN 972-96727-6-8;
- ⇒ **Ribani, 2004** – Ribani M, Bottoli CBG, Collins CH, Jardim ICSF, Melo LFC (2004) *Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos*. *Química Nova* 27(5): 774 – 780;
- ⇒ **VIM 2012** – *Vocabulário Internacional de Metrologia*, Instituto Português da Qualidade (IPQ), 2012, ISBN 978-972-763-00-6;
- ⇒ **Vlachos, 2002** – Vlachos, N. A., Michail, C., Sotiropoulou, D., 2002, *Is ISO/IEC 17025 Accreditation a Benefit or Hindrance to Testing Laboratories? The Greek Experience*, *Journal of Food Composition and Analysis*, 15: 749–757;
- ⇒ **VM.22** – *Silliker, Validação de Métodos.22, Determinação de cálcio, cobre, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco*, 2015;
- ⇒ **Wallin, 1996** – Wallin, H. C., *Why Do Food Analysts Need Quality Assurance?*, *Accreditation and Quality Assurance: Journal for Quality, Comparability and*

Reliability in Chemical Measurement, Vol.1, pág. 163–170, 1996.

Anexos

Anexo 1 – PAFQ.063.0 – Determinação de azoto total e cálculo da proteína bruta

Resumo do processo:

Digestão da amostra com ácido sulfúrico (15 ml) em presença de um catalisador, com transformação do azoto combinado em sal de amónio.

Libertação do amoníaco, em meio alcalino, destilação, recolha em meio ácido e titulação.

Reagentes:

Todos os reagentes devem ser de qualidade analítica e a água deve ser desionizada ou de pureza equivalente.

- ⇒ Ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado com $d = 1,84$;
- ⇒ Ácido Clorídrico (HCl) a 0,1 mol/L, padronizado de acordo com o procedimento adequado;
- ⇒ Pastilhas de Catalisador, KJELTABS (5g de K_2SO_4 e 0,5g de $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ por pastilha).

Aparelhos e utensílios:

- ⇒ Balança analítica, capaz de pesar com a aproximação de 0,0001 g;
- ⇒ Balança analítica, capaz de pesar com a aproximação de 0,001 g;
- ⇒ Papel Sulfurizado;
- ⇒ Digestor de Proteínas e respetivos tubos de vidro;
- ⇒ Destilador;
- ⇒ Dispensador.

Anexo 2 – NP 1719 Cacau e produtos seus derivados.

Determinação da gordura

Resumo do processo:

Tratamento com ácido clorídrico, secagem, extração da gordura pelo éter de petróleo, evaporação do solvente e pesagem.

Reagentes:

- ⇒ Solução de ácido clorídrico a 25% m/m;
- ⇒ Éter de petróleo com intervalo de ebulição entre 30 a 60°C, seco e redestilado se necessário;
- ⇒ Solução de nitrato de prata de concentração aproximada 0,1N.

Aparelhos e utensílios:

- ⇒ Almofariz;
- ⇒ Aparelho de extração de Soxhlet com extrator de 100 ml e balão de fundo redondo chato de 250 ml com juntas esmeriladas;
- ⇒ Balança sensível ao 0,1 mg;
- ⇒ Copos de precipitação de 100 e de 500 ml;
- ⇒ Estufa de secagem regulável para manter a temperatura entre 100 a 103°C;
- ⇒ Exsicador;
- ⇒ Filtro de papel com diâmetro de 15 cm;
- ⇒ Funil;
- ⇒ Placa de aquecimento com regulação ou banho-maria;
- ⇒ Vidro de relógio para o copo de 500 ml;
- ⇒ Tubo de vidro de relógio ou metal com diâmetro interior compreendido entre 4 a 100mm munido de um êmbolo para aspirar e expulsar a amostra, ou seringa apropriada.

Tabela 30 – Relatório da auditoria técnica ao método NP 1719 Cacau e produtos seus derivados. Determinação da gordura

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 13 de Novembro de 2014
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 1719 Cacau e produtos seus derivados. Determinação da gordura
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Método/norma: ⇒ Existe? ⇒ Está devidamente controlado?	X			NP 1719:1981 (Pasta das normas de cacau e derivados. na pasta eletrónica de documentação) Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos).
As analistas têm acesso a uma cópia integral?	X			NP 1719:1981 (Pasta das normas de cacau e derivados. na pasta eletrónica de documentação) Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos).
O método/norma está atualizado?	X			
O procedimento é seguido pelas analistas?		X		1) Verificou-se que o tempo de ebulição moderada (15 minutos exatos) não foi exatamente cumprido para a totalidade das amostras). Como a analista utiliza uma bateria de placas de aquecimento (6) espera que todas entrem em ebulição para baixar a temperatura. Neste processo verificou-se a existência de matrizes em ebulição forte entre 6 a 9 minutos até se ter baixado a temperatura. 2) A suspensão foi filtrada por filtro de pregas que não foi previamente embebido em água e não foi verificado no fim da lavagem (500 ml de água destilada) que o filtrado estava neutralizado. A Equipa Auditora constatou que os filtrados, após a lavagem com os 500 ml, ainda continuavam ácidos. 3) Os filtros não foram colocados em copos de 100 ml, tapados com lã de vidro nem colocadas em estufa a 100-103°C para secarem. Os filtros foram colocados à temperatura ambiente, expostos ao ar em caixas de Petri, durante a noite. 4) O parágrafo 9.2 refere que a placa de petri deverá ser lavada com algodão e éter de petróleo. Esse algodão deverá ser inserido no copo de extração.
Rastreabilidade: 1) - Amostra com ensaio concluído (identificar o número da amostra e boletim analítico).	X			Amostra n.º 2014/059094 (CACAU), boletim analítico n.º 64443/EGI/14

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 13 de Novembro de 2014
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 1719 Cacau e produtos seus derivados. Determinação da gordura
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Rastreabilidade: 2) - Verificar e registar o número da lista de trabalho.	X			Lista de trabalho n.º 2014/30521
Rastreabilidade: 3) - Registos de equipamentos.	X			Balança - 2A Estufa - 13D Posição no Soxhlet - Extrator C5 (equipamento 117C) Copo - A13 Placa de aquecimento - 15 (equipamento 52C)
Rastreabilidade: 4) - Lista de trabalho corretamente preenchida (rúbrica da analista e sem emendas não controladas).	X			
Rastreabilidade: 5) - Registos de controlo de reagentes/soluções/consumíveis (inclusive os certificados de lote).	X			
Rastreabilidade: 6) - Registos de controlo da qualidade indicados na lista de trabalho (duplicados, DPCS, curvas de calibração, registos gerados pelos equipamentos - quando aplicável).	X			Padrão diário e duplicado registado na lista de trabalho n.º 30104.
Os cálculos estão corretos (verificar o teste de fórmulas - LIMS)?	X			Sim, verificado na amostra n.º 59094
Arredondamento e apresentação dos	X			Resultado apresentado arredondado às décimas no boletim analítico n.º 64443/EGI/14

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 13 de Novembro de 2014
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 1719 Cacau e produtos seus derivados. Determinação da gordura
ITEM	C	NC	NA	Comentários
resultados.				
Registos da qualificação das analistas e descrição das funções.	X			Lista de trabalho em nome da analista (evidências: 2014/030104, e 30521) Qualificação no LIMS.IQ.25.2 Descrição de funções - MF (2011-04-29)
A documentação dos recursos humanos está atualizada, para a analista em questão?	X			
Equipamentos: Os registos estão atualizados? Ver se existem etiquetas de identificação, calibração e verificação (se aplicável).	X			Todos os equipamentos estão devidamente identificados e com as etiquetas de calibração/verificação afixados. Estufa 13D com sonda de temperatura
Temperaturas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Estufa 13D - Calibração efetuada em Setembro de 2014, aguarda receção do certificado de calibração. Última calibração efetuada em Abril de 2013, Certificado de calibração n.º LMT20125007371/60, CATIM Verificação diária com a sonda 86BP (carta de controlo de Novembro OK)
Volumes: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?			X	
Massas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Balança 2A (0,0001 mg): Calibração anual - Certificado de calibração CATIM n.º 20144000322/20 aceite em 04-04-2014. Verificação diária Novembro dia 13 - OK Verificação mensal Novembro - dia 1 - OK
Outros:			X	

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 13 de Novembro de 2014
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 1719 Cacau e produtos seus derivados. Determinação da gordura
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?				
DPCS Existem amostras diárias de controlo de processo (DPCS)? Registos são corretamente efetuados?	X			Sim, resultado obtido foi de 9,75%.
DPCS As não conformidades geradas por DPCS fora de limites/tendências estão registadas e tratadas?			X	
ECI'S Existem ensaios de comparação interlaboratorial (ECI's)? Duas participações por ano?			X	Não existem participações em ECI's para este método, são utilizadas amostras cegas para fazer a manutenção de competências das analistas.
ECI'S As não conformidades geradas por ECI fora de limites estão registadas e tratadas?			X	

Anexo 3 – NP 3260:1988 Bebidas alcoólicas e espirituosas. Determinação do teor de dióxido de carbono. Método volumétrico. Processo de referência.

Resumo:

Arrefecimento da bebida até próximo do seu ponto de congelação, fixação do dióxido de carbono pelo hidróxido de sódio e sua determinação pelo ácido sulfúrico em presença da anidrase carbónica.

Reagentes:

Todos os reagentes devem ser de qualidade analítica. A água deve ser destilada ou de qualidade equivalente e isenta de dióxido de carbono.

- ⇒ Solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L;
- ⇒ Solução de ácido sulfúrico 0,1 mol/L;
- ⇒ Solução de anidrase carbónica a 1 g/dm³;
- ⇒ Solução de hidróxido de sódio a 50% (m/V).

Aparelhos e utensílios:

Material de laboratório de uso corrente, e nomeadamente:

- ⇒ Agitador magnético;
- ⇒ Potenciómetro.

Tabela 31 – Relatório da auditoria técnica ao método NP 3260:1988 Bebidas alcoólicas e espirituosas. Determinação do teor de dióxido de carbono. Método volumétrico. Processo de referência

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 19 de Novembro de 2014
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 3260:1988 Bebidas alcoólicas e espirituosas. Determinação do teor de dióxido de carbono. Método volumétrico. Processo de referência
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Método/norma: ⇒ Existe? ⇒ Está devidamente controlado?	X			NP 3260:1988 (Pasta das normas "Bebidas alcoólicas e espirituosas". na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos).
As analistas têm acesso a uma cópia integral?	X			NP 3260:1988 (Pasta das normas "Bebidas alcoólicas e espirituosas". na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos).
O método/norma está atualizado?	X			Confirmado no site do IPQ no dia 19-11-2014.
O procedimento é seguido pelas analistas?		X		Confirmado durante a auditoria. Apesar de se ter confirmado que o procedimento descrito na norma é seguido, suspeita-se que a fase de desgaseificação da amostra pode não ser suficiente para retirar todo o gás existente (evaporador rotativo a

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 19 de Novembro de 2014
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 3260:1988 Bebidas alcoólicas e espirituosas. Determinação do teor de dióxido de carbono. Método volumétrico. Processo de referência
ITEM	C	NC	NA	Comentários
				25°C durante 3 minutos), pois estas amostras têm muito gás. Nestas amostras o tempo desta operação foi aumentado para os 20 minutos, de forma a ser possível garantir que todo o gás era retirado.
Rastreabilidade: 1) - Amostra com ensaio concluído (identificar o número da amostra e boletim analítico).	X			Amostra n.º 2014/074920 (Panaché), boletim analítico n.º 80961/EGI/14, estamos a confirmar este resultado. De 3,19g/L passou para 4,53g/L. Amostra n.º 2014/076275 (Cerveja sem álcool), confirmação de resultados. De 3,37g/L passou para 4,60g/L.
Rastreabilidade: 2) - Verificar e registar o número da lista de trabalho.	X			Lista de trabalho n.º 2014/40875, para a amostra n.º 2014/80230 (MRC BIPEA - 43-0217 - White wine, de Janeiro 2014), a realizar hoje (dia da auditoria).
Rastreabilidade: 3) - Registos de equipamentos.	X			Potenciómetro - 24E. Agitador magnético sem aquecimento - 53A. Evaporador rotativo - 30C (sonda de temperatura 86F). Estufa refrigerada - 156 (sonda de temperatura 86CH).
Rastreabilidade: 4) - Lista de trabalho corretamente preenchida (rúbrica da analista e sem emendas não controladas).	X			Lista de trabalho n.º 2014/38127, para a amostra n.º 2014/074920. Lista de trabalho n.º 2014/34886, para a amostra n.º 2014/067948 (número original da amostra n.º 2014/076275).
Rastreabilidade: 5) - Registos de controlo de reagentes/soluções/consumíveis (inclusive os certificados de lote).	X			a) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes, da anidrase carbónica (lote SLBG8361V). A enzima foi preparada no dia da realização do ensaio e rejeitada no fim do dia. Verificado o certificado de análises SIGMA-ALDRICH deste lote da enzima, com data de 27-06-2013. b) Verificado o impresso IQ.210 Controlo da preparação de soluções/placas de TLC, do NaOH preparado a 03-11-2014 e com validade 03-12-2014. Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes, do NaOH (lote 13D150020). Verificado o certificado de análises VWR deste lote do NaOH, com data de 09-07-2013. c) Verificado o impresso IQ.210 Controlo da preparação de soluções/placas de TLC, do H2SO4 preparado a 24-10-2014 e com validade 24-11-2014. Verificado o impresso

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 19 de Novembro de 2014
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 3260:1988 Bebidas alcoólicas e espirituosas. Determinação do teor de dióxido de carbono. Método volumétrico. Processo de referência
ITEM	C	NC	NA	Comentários
				IQ.197 Controlo dos reagentes, do H ₂ SO ₄ (lote SZBE0220V). Verificado o certificado de análises SIGMA-ALDRICH deste lote do H ₂ SO ₄ , com data de 11-02-2014.
Rastreabilidade: 6) - Registos de controlo da qualidade indicados na lista de trabalho (duplicados, DPCS, curvas de calibração, registos gerados pelos equipamentos - quando aplicável).	X			
Os cálculos estão corretos (verificar o teste de fórmulas - LIMS)?	X			Fórmula: $0,44 \times V - V_1$, Sendo: V - Volume de H ₂ SO ₄ gasto para baixar o pH de 8,60 pra 4,00 da amostra. V₁ - Volume de H ₂ SO ₄ gasto para baixar o pH de 8,60 pra 4,00 da amostra testemunha. Amostra n.º 74920: $0,44 \times (13,50 - 3,20) = 4,53\text{g/L}$. Amostra n.º 76275: $0,44 \times (14,15 - 3,70) = 4,60\text{g/L}$.
Arredondamento e apresentação dos resultados.	X			Resultado apresentado arredondado às centésimas (boletins analíticos n.º 80961/EGI/14 e 80953/EGI/14).
Registos da qualificação das analistas e descrição das funções.	X			Analista em fase de qualificação para esta determinação, análise de MRC nesta série de trabalho. IQ.25 Descrição de funções, IP, 2012-11-07. IQ.255 Qualificação inicial de competências.
A documentação dos recursos humanos está atualizada, para a analista em questão?	X			Pasta de recursos humanos 1B. Toda a documentação referida no PGQ.01 Gestão de recursos humanos, encontra-se neste dossier.

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 19 de Novembro de 2014		
Auditor: Andreia Martins						
Método: NP 3260:1988 Bebidas alcoólicas e espirituosas. Determinação do teor de dióxido de carbono. Método volumétrico. Processo de referência						
ITEM	C	NC	NA	Comentários		
Equipamentos: Os registos estão atualizados? Ver se existem etiquetas de identificação, calibração e verificação (se aplicável).	X			Todos os equipamentos estão devidamente identificados e com as etiquetas de calibração/verificação afixados. Estufa n.º 156 é nova e a calibração está marcada para Dezembro 2014. Todos os equipamentos que trabalham com temperatura têm sondas de monitorização associadas, estando estas devidamente verificadas (exceto a da estufa n.º 156).		
Temperaturas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Evaporador rotativo (30C) - Verificações bi-diárias OK. Sonda de temperatura (86F) - Verificação interna em Julho 2014, próxima a Janeiro de 2015. Estufa refrigerada - 156 - Primeira calibração agendada para Dezembro 2014. Sonda de temperatura (86CH) - Sem verificação semestral efetuada.		
Volumes: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?			X			
Massas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X					
Outros: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Potenciómetro - 24E, calibrado em 01-09-2014 pela SOQUÍMICA, certificado de calibração n.º 14.09.0803 de 01-09-2014. Etiqueta com a data de primeira utilização do eletrodo.		
DPCS	X			Sim. Resultado introduzido corretamente na respetiva carta de controlo.		

	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 19 de Novembro de 2014
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 3260:1988 Bebidas alcoólicas e espirituosas. Determinação do teor de dióxido de carbono. Método volumétrico. Processo de referência
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Existem amostras diárias de controlo de processo (DPCS)? Registos são corretamente efetuados?				
DPCS As não conformidades geradas por DPCS fora de limites/tendências estão registadas e tratadas?			X	
ECI'S Existem ensaios de comparação interlaboratorial (ECI's)? Duas participações por ano?	X			Entre Março de 2013 e Março de 2014 foram registados 5 resultados em ECI's.
ECI'S As não conformidades geradas por ECI fora de limites estão registadas e tratadas?	X			Sim, não conformidade 55/FQ/MAI2012.

Anexo 4 – PAFQ.129.2 Determinação do valor do pH a 20°C. Método por potenciometria e NP 3441:2008 Carnes e produtos cárneos. Determinação do pH. Processo de referência

PAFQ.129.2 Determinação do valor do pH a 20°. Método por potenciometria

Resumo do processo:

O pH da amostra é medido potenciometricamente.

Reagentes:

Todos os reagentes devem ser de qualidade analítica e a água deve ser desionizada ou de pureza equivalente.

- ⇒ Solução-tampão a pH 2,00;
- ⇒ Solução-tampão a pH 4,00;
- ⇒ Solução-tampão a pH 7,00;
- ⇒ Solução-tampão a pH 9,00.

Aparelhos e utensílios:

Material corrente de laboratório e, nomeadamente:

- ⇒ Potenciómetro de pH com uma precisão de 0,05 unidades de pH;
- ⇒ Eléctrodo combinado de vidro, de líquidos ou de sólidos de acordo com as características da amostra;
- ⇒ Balança com resolução de 0,001 g.

NP 3441:2008 Carnes e produtos cárneos. Determinação do pH. Processo de referência**Resumo do processo:**

Medida da diferença de potencial entre um eléctrodo de vidro e um eletrodo de referência, os quais são colocados numa amostra de carne ou de produto cárneo.

Reagentes:

Todos os reagentes devem ser de qualidade analítica e a água utilizada deve ser destilada ou de pureza equivalente.

Adicionalmente a água usada na preparação das soluções-tampão deve ser fervida ou nela ter borbulhado azoto livre de anidrido carbónico, para remoção do anidrido carbónico.

- ⇒ Solução-tampão, pH = 4,00 a 20°C;
- ⇒ Solução-tampão, pH = 6,88 a 20°C;
- ⇒ Solução-tampão, pH = 5,45 a 20°C;
- ⇒ Solução de hidróxido de sódio;
- ⇒ Solução de cloreto de potássio;

- ⇒ Éter dietílico, saturado com água;
- ⇒ Álcool etílico a 95%;
- ⇒ Água destilada.

Aparelhos e utensílios:

Material de uso corrente em laboratório e, nomeadamente:

- ⇒ Equipamento mecânico ou elétrico adequado para a homogeneização de amostras de laboratório.
- ⇒ Potenciómetro;
- ⇒ Eléctrodo combinado;
- ⇒ Homogeneizador de haste.

Tabela 32 – Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ.129.2 Determinação do valor do pH a 20°C. Método por potenciometria e NP 3441:2008 Carnes e produtos cárneos. Determinação do pH. Processo de referência

	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 2 de Dezembro de 2014
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.129.2 Determinação do valor do pH a 20°C. Método por potenciometria
				NP 3441:2008 Carnes e produtos cárneos. Determinação do pH. Processo de referência.
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Método/norma: ⇒ Existe? ⇒ Está devidamente controlado?	X			PAFQ.129.2 (pasta dos PAFQ de FQ e na pasta eletrónica de documentação). NP 3441:2008 (pasta das normas "Carnes, derivados e produtos cárneos". na pasta eletrónica de documentação) Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos).
As analistas têm acesso a uma cópia integral?	X			PAFQ.129.2 (pasta dos PAFQ de FQ e na pasta eletrónica de documentação). NP 3441:2008 (pasta das normas "Carnes, derivados e produtos cárneos". na pasta eletrónica de documentação) Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos).
O método/norma está atualizado?	X			PAFQ.129.2 (12-05-2004). NP 3441:2008 Confirmado no site do IPQ no dia 02-12-014.
O procedimento é seguido	X			Confirmado durante a auditoria.

	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 2 de Dezembro de 2014
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.129.2 Determinação do valor do pH a 20°C. Método por potenciometria
				NP 3441:2008 Carnes e produtos cárneos. Determinação do pH. Processo de referência.
ITEM	C	NC	NA	Comentários
pelas analistas?				
Rastreabilidade: 1) - Amostra com ensaio concluído (identificar o número da amostra e boletim analítico).	X			Amostra n.º 2014/75415, boletim analítico n.º 82545/EGI/14.
Rastreabilidade: 2) - Verificar e registar o número da lista de trabalho.	X			Amostra n.º 2014/75415, lista de trabalho n.º 2014/038541.
Rastreabilidade: 3) - Registos de equipamentos.	X			Potenciómetro – 24E. Balança – 38A. Estufa refrigerada - 125.
Rastreabilidade: 4) - Lista de trabalho corretamente preenchida (rúbrica da analista e sem emendas não controladas).		X		Lista de trabalho n.º 2014/038541, para a amostra n.º 2014/75415 (Leguminosas em conserva). Lista de trabalho n.º 2014/041945, para a amostra n.º 2014/82405 (Filete afiambrado). Lista de trabalho n.º 2014/042305, para a amostra n.º 2014/83361 (Azeitona Mista). Lista de trabalho n.º 2014/042441, para as amostras n.º 2014/84397 (Azeitona Mista), n.º 2014/84432 (Tremoço em conserva), n.º 2014/84434 (Tremoço em conserva). Lista de trabalho n.º 2014/041463 com emenda e sem assinatura nem data de realização dessa emenda.
Rastreabilidade: 5) - Registos de controlo de reagentes/soluções/consumíveis (inclusive os certificados de lote).		X		a) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes, da solução tampão pH = 4,00 (lote Q3M014083M). Verificado o certificado de análises CARLO ERBA deste lote da solução tampão, com data de 08-11-2013. b) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes, da solução tampão pH = 7,00 (lote HC42084639). Verificado o certificado de análises MERCK deste lote da solução tampão, com data de 28-04-2014. c) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes, da solução tampão pH = 2,00 (lote HC41586833). Verificado o certificado de

	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 2 de Dezembro de 2014
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.129.2 Determinação do valor do pH a 20°C. Método por potenciometria
				NP 3441:2008 Carnes e produtos cárneos. Determinação do pH. Processo de referência.
ITEM	C	NC	NA	Comentários
				análises MERCK deste lote da solução tampão, com data de 11-02-2014. d) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes, da solução tampão pH = 9,22 (lote 13I260029). Verificado o certificado de análises VWR deste lote da solução tampão, com data de 08-07-2014. As soluções padrão foram preparadas em 01-12-2014 e são válidas até 08-12-2014. e) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes, do cloreto de potássio (lote V1C335151D). Verificado o certificado de análises CARLO ERBA deste lote da solução de cloreto de potássio, com data de 24-03-2011. A solução de KCl foi preparada no dia da realização do ensaio e será rejeitada no fim do dia. Como a solução é preparada e rejeitada no próprio dia não é necessário que a analista preencha o impresso IQ.210 Controlo da preparação de soluções/placas de TLC. Esta instrução não está definida no PGL.06.
Rastreabilidade: 6) - Registos de controlo da qualidade indicados na lista de trabalho (duplicados, DPCS, curvas de calibração, registos gerados pelos equipamentos - quando aplicável).	X			a) Verificado o impresso IQ.50 Controlo dos parâmetros da reta de calibração - Potenciómetro. b) Verificado o impresso IQ.156 Verificação do potenciómetro FQ, MIA e AMB. c) DPCS na lista de trabalho nº 2014/042441. d) Verificado o impresso IQ.268 Controlo do declive da reta de calibração - Potenciómetro. NOTA: Todas as amostras são analisadas em duplicado e o resultado apresentado é a média dos dois, desde que cumpram com o critério de repetibilidade (0,05 unidades de pH).
Os cálculos estão corretos (verificar o teste de fórmulas - LIMS)?			X	Resultado final registado diretamente no LIMS.
Arredondamento e	X			Resultado apresentado e arredondado às

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 2 de Dezembro de 2014
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.129.2 Determinação do valor do pH a 20°C. Método por potenciometria
				NP 3441:2008 Carnes e produtos cárneos. Determinação do pH. Processo de referência.
ITEM	C	NC	NA	Comentários
apresentação dos resultados.				centésimas (boletim n.º 82545/EGI/14).
Registos da qualificação das analistas e descrição das funções.	X			Analista qualificada para esta determinação. IQ.25 Descrição de funções, MF, 2011-04-29. IQ.257 Manutenção das competências.
A documentação dos recursos humanos está atualizada, para a analista em questão?	X			Pasta de recursos humanos 1D. Toda a documentação referida no PGQ.01 Gestão de recursos humanos, encontra-se neste dossier.
Equipamentos: Os registos estão atualizados? Ver se existem etiquetas de identificação, calibração e verificação (se aplicável).		X		Todos os equipamentos estão devidamente identificados e com as etiquetas de calibração/verificação afixados, faltando apenas a etiqueta com a identificação da data de primeira utilização do eletrodo instalado no potenciómetro. Todos os equipamentos que trabalham com temperatura têm sondas de monitorização associadas, estando estas devidamente verificadas (estufa n.º 125 e sonda n.º 86BN).
Temperaturas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?		X		Sonda de temperatura (86BN) - Verificação interna em Setembro de 2014, próxima a Março de 2015. Estufa refrigerada (125) - Calibração no dia 25-03-2014, pelo CATIM, certificado de calibração n.º LMT20145002511/140. Registo bi-diários (IQ.112) da estufa 125 não estão atualizados (último registo - 12 de Novembro).
Volumes: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?			X	

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 2 de Dezembro de 2014
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.129.2 Determinação do valor do pH a 20°C. Método por potenciometria
				NP 3441:2008 Carnes e produtos cárneos. Determinação do pH. Processo de referência.
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Massas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Balança (38A) – Calibração no dia 19-03-2014, pelo CATIM, certificado de calibração n.º 20144000322/10. Registos das verificações diárias OK (IQ.199). Registos das verificações mensais OK (IQ.43). último registo - 2014-11-03.
Outros: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Potenciómetro - 24E, calibrado em 01-09-2014 pela SOQUÍMICA, certificado de calibração n.º 14.09.0803 de 01-09-2014. a) Verificado o impresso IQ.50 Controlo dos parâmetros da reta de calibração - Potenciómetro. b) Verificado o impresso IQ.156 Verificação do potenciómetro FQ, MIA e AMB. c) Verificado o impresso IQ.268 Controlo do declive da reta de calibração - Potenciómetro.
DPCS Existem amostras diárias de controlo de processo (DPCS)? Registos são corretamente efetuados?		X		DPCS Powdered Beverage pH. As análises são realizadas em duplicado. O resultado apresentado é a média aritmética dos dois, desde que cumpram com o critério de repetibilidade (0,05 unidades de pH). O valor obtido (3,17) encontra-se dentro dos limites/tendências (de 3,09 a 3,21) A analista introduziu um dos resultados de DPCS obtidos e não a média das duas medições realizadas.
DPCS As não conformidades geradas por DPCS fora de limites/tendências estão registadas e tratadas?			X	Não existem DPCS fora dos limites/tendências.
ECI'S Existem ensaios de comparação interlaboratorial (ECI's)? Duas participações	X			Entre Janeiro de 2013 e Novembro de 2014 foram registados 56 resultados em ECI's.

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 2 de Dezembro de 2014
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.129.2 Determinação do valor do pH a 20°C. Método por potenciometria
				NP 3441:2008 Carnes e produtos cárneos. Determinação do pH. Processo de referência.
ITEM	C	NC	NA	Comentários
por ano?				
ECI'S As não conformidades geradas por ECI fora de limites estão registadas e tratadas?	X			Sim, não conformidades 43/FQ/MAI2013, 48/FQ/MAI2013, 38/FQ/DEZ2013, 64/FQ/MAR2014, 73/FQ/ABR2014, 74/FQ/ABRIL2014, 90/FQ/JUN2014, 14/FQ/OUT2014, 113/FQ/DEZ2014.

Anexo 5 – PAFQ. 069.0 Determinação de matéria gorda total

Resumo do processo:

Hidrólise ácida da amostra, a quente. Arrefecimento da solução resultante, filtração, lavagem e secagem do resíduo. Extração da matéria gorda pelo éter de petróleo. Eliminação do solvente por evaporação, seguido de secagem e pesagem do extrato.

Reagentes:

Todos os reagentes devem ser de qualidade analítica e a água deve ser desionizada ou de pureza equivalente.

⇒ Éter de petróleo, com ponto de ebulição entre (40-60) ° C.

⇒ Solução de ácido clorídrico 3 mol/L.

Aparelhos e utensílios:

Material de laboratório de uso corrente e, nomeadamente:

⇒ Balança analítica, capaz de pesar com a aproximação de 0,0001 g;

⇒ Placa de aquecimento com sistema de refluxo;

⇒ Estufa de secagem a 103 ± 2°C;

⇒ Extrator de Soxhlet ou equipamento automatizado equivalente;

- ⇒ Cartuchos de extração isentos de matérias solúveis no éter de petróleo;
- ⇒ Filtros de papel pregueados de 150 mm de diâmetro;
- ⇒ Algodão;
- ⇒ Matraz esmerilado de 250 ml;
- ⇒ Reguladores de ebulição: pérolas de vidro.

Tabela 33 - Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ. 069.0 Determinação de matéria gorda total

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 4 de Dezembro de 2014
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ. 069.0 Determinação de matéria gorda total
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Método/norma: ⇒ Existe? ⇒ Está devidamente controlado?	X			PAFQ. 069.0 (pasta dos PAFQ de FQ e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos).
As analistas têm acesso a uma cópia integral?	X			PAFQ. 069.0 (pasta dos PAFQ de FQ e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos). Manual do equipamento 117 (SOXTEC AVANTI).
O método/norma está atualizado?	X			PAFQ. 069.0 (18-10-2012)
O procedimento é seguido pelas analistas?		X		Durante a auditoria verificou-se que o ponto 6.4.3.6 (Reduzir o aquecimento para a posição 1 da placa (6.3.2) e deixar ferver suavemente durante uma hora, agitando duas ou três vezes durante a hidrólise para evitar a aderência da amostra às paredes do matraz) não foi efetuado pela analista. A agitação durante a hidrólise é uma etapa crucial uma vez que se a amostra não for totalmente hidrolisada o resultado final poderá ser afetado.
Rastreabilidade: 1) - Amostra com ensaio concluído (identificar o número da amostra e boletim analítico).	X			
Rastreabilidade: 2) - Verificar e registar o número da lista de trabalho.	X			Amostra n.º 2014/76422, lista de trabalho nº2014/039072.

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 4 de Dezembro de 2014
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ. 069.0 Determinação de matéria gorda total
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Rastreabilidade: 3) - Registos de equipamentos.	X			Balança – 2A. Estufa – 13D. Sonda de temperatura - 86BP. Placas de aquecimento - 52A, 52B, 52C. Timers matérias gordas - 192A a R Soxhlet - 117B, 117C
Rastreabilidade: 4) - Lista de trabalho corretamente preenchida (rúbrica da analista e sem emendas não controladas).	X			Lista de trabalho n.º 2014/039072, para a amostra n.º 2014/76422 (Sobremesa). Lista de trabalho n.º 2014/041522, para a amostra n.º 2014/81961 (Doce). Lista de trabalho n.º 2014/041941 para as amostras n.º 2014/82675 (Batata frita) e n.º 2014/82685 (Batata frita). Lista de trabalho n.º 2014/042103 para o DPCS.
Rastreabilidade: 5) - Registos de controlo de reagentes/soluções/consumíveis (inclusive os certificados de lote).		X		a) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes, da solução de éter de petróleo (lote SZBE2530V). Verificado o certificado de análises SIGMA deste lote, com data de 19-09-2014. b) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes, da solução de ácido clorídrico 37% (lote 14G040520). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de 01-09-2014. Como a solução de ácido clorídrico é preparada várias vezes ao dia não é necessário que a analista preencha o impresso IQ.210 Controlo da preparação de soluções/placas de TLC. Esta instrução não está definida no PGL.06.
Rastreabilidade: 6) - Registos de controlo da qualidade indicados na lista de trabalho (duplicados, DPCS, curvas de calibração, registos gerados pelos equipamentos - quando aplicável).	X			a) Verificado o impresso IQ.262 Registo de ensaios em branco - Manutenção do equipamento. b) Verificado o impresso IQ.143 Registo de ensaios em branco - Controlo de reagentes/consumíveis. c) DPCS na lista de trabalho nº 2014/042103. d) Verificado o impresso IQ.261 Registo de ensaios em branco - Método da matéria gorda total e bruta.
Os cálculos estão corretos (verificar o teste de fórmulas - LIMS)?	X			Fórmula: $(V2480-V2479) * 100/V2478,$ Sendo: V2480 – Massa do copo + gordura. V2479 – Massa do copo.

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 4 de Dezembro de 2014
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ. 069.0 Determinação de matéria gorda total
ITEM	C	NC	NA	Comentários
				V2478 – Massa da toma. Amostra n.º 76422: $(42,0068 - 41,9880) * 100 / 2,5201 = 0,75 \text{ g}/100 \text{ g}$.
Arredondamento e apresentação dos resultados.	X			Resultado apresentado e arredondado às centésimas (boletim n.º 84793/EGI/14).
Registos da qualificação das analistas e descrição das funções.	X			Analista qualificada para esta determinação. IQ.25 Descrição de funções, MF, 2011-04-29. IQ.257 Manutenção das competências.
A documentação dos recursos humanos está atualizada, para a analista em questão?	X			Pasta de recursos humanos 1D. Toda a documentação referida no PGQ.01 Gestão de recursos humanos, encontra-se neste dossier.
Equipamentos: Os registos estão atualizados? Ver se existem etiquetas de identificação, calibração e verificação (se aplicável).	X			Todos os equipamentos estão devidamente identificados e com as etiquetas de calibração/verificação afixados. Todos os equipamentos que trabalham com temperatura têm sondas de monitorização associadas, estando estas devidamente verificadas (estufa n.º 13D e sonda n.º 86BP).
Temperaturas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Sonda de temperatura (86BP) - Verificação interna em Setembro de 2014, próxima a Março de 2015. Estufa (13D - Calibração no dia 24-09-2014, pelo CATIM, certificado de calibração n.º LMT20145008270/50). Registos bi-diários (IQ.112) da estufa 13D estão atualizados.
Volumes: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?			X	

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 4 de Dezembro de 2014
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ. 069.0 Determinação de matéria gorda total
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Massas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Balança (2A) – Calibração no dia 19-03-2014, pelo CATIM, certificado de calibração n.º 20144000322/20. Registos das verificações diárias OK (IQ.199). Registos das verificações mensais OK (IQ.43. último registo - 2014-11-03).
Outros: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			a) Verificado o impresso IQ.262 Registo de ensaios em branco - Manutenção do equipamento. b) Verificado o impresso IQ.143 Registo de ensaios em branco - Controlo de reagentes/consumíveis. d) Verificado o impresso IQ.261 Registo de ensaios em branco - Método da matéria gorda total e bruta.
DPCS Existem amostras diárias de controlo de processo (DPCS)? Registos são corretamente efetuados?	X			DPCS Spam Spread. O valor obtido (18,11) encontra-se dentro dos limites (de 16,893 a 20,565g/100 g) A analista introduziu corretamente o resultado de DPCS obtido na respetiva carta de controlo.
DPCS As não conformidades geradas por DPCS fora de limites/tendências estão registadas e tratadas?			X	Não existem DPCS fora dos limites/tendências.
ECI'S Existem ensaios de comparação interlaboratorial (ECI's)? Duas participações por ano?	X			Entre Fevereiro de 2013 e Outubro de 2014 foram registados 16 resultados em ECI's.
ECI'S As não conformidades geradas por ECI fora de limites estão registadas e tratadas?	X			Não existem não conformidades geradas por ECI's fora dos limites.

Anexo 6 – PAFQ. 060.1 Determinação do teor de cinzas

Resumo do processo:

Incineração da amostra a $(525 \pm 25) ^\circ\text{C}$ e pesagem do resíduo.

Reagentes:

Todos os reagentes devem ser de qualidade analítica. A água deve ser desionizada ou de pureza equivalente.

⇒ Solução de peróxido de hidrogénio a 3 % (V/V).

Aparelhos e utensílios:

Material de laboratório de uso corrente e, nomeadamente:

- ⇒ Mufla elétrica regulável a $(525 \pm 25) ^\circ\text{C}$;
- ⇒ Balança com precisão de 0,0001 g;
- ⇒ Placa de aquecimento;
- ⇒ Cápsula de porcelana com fundo redondo.

Tabela 34 – Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ. 060.1 Determinação do teor de cinzas

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 9 e 10 de Dezembro de 2014
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ. 060.1 Determinação do teor de cinzas
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Método/norma: ⇒ Existe? ⇒ Está devidamente controlado?	X			PAFQ.060.1 (pasta dos PAFQ de FQ e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos).
As analistas têm acesso a uma cópia integral?	X			PAFQ.060.1 (pasta dos PAFQ de FQ e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos).
O método/norma está atualizado?	X			PAFQ.060.1 (05–03–2008)
O procedimento é seguido pelas analistas?		X		Durante a auditoria detetou-se que a analista não seguia o definido no ponto 5.5.2 (Introduzir a cápsula na mufla. Prosseguir a

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 9 e 10 de Dezembro de 2014
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ. 060.1 Determinação do teor de cinzas
				incineração até à obtenção de cinzas cinzentas e esponjosas. <u>Se a carbonização for incompleta, colocar algumas gotas de peróxido de hidrogénio e colocar a cápsula novamente na mufla.</u>) referente à peróxido de hidrogénio. Quando questionada sobre a utilização do reagente, a analista disse que utiliza apenas água quando a carbonização não é completa.
Rastreabilidade: 1) – Amostra com ensaio concluído (identificar o número da amostra e boletim analítico).	X			Amostra n.º 2014/81883, boletim analítico n.º 87657/EGI/14.
Rastreabilidade: 2) – Verificar e registar o número da lista de trabalho.	X			Amostra n.º 2014/81883, lista de trabalho n.º 2014/041404.
Rastreabilidade: 3) – Registos de equipamentos.	X			Balança – 2F. Mufla – 34F. Sonda de temperatura – 123A. Placa de aquecimento – 51B.
Rastreabilidade: 4) – Lista de trabalho corretamente preenchida (rúbrica da analista e sem emendas não controladas).	X			Lista de trabalho n.º 2014/043382, para as amostras n.º 2014/86541, 2014/86542, 2014/86545 e 2014/86547, sendo que todas as amostras são de pão confeccionado. Lista de trabalho n.º 2014/041404, para a amostra n.º 2014/81883 (Crepes).
Rastreabilidade: 5) – Registos de controlo de reagentes/soluções/consumíveis (inclusive os certificados de lote).		X		Como a analista não utiliza peróxido de hidrogénio, não regista o reagente nem a solução preparada.
Rastreabilidade: 6) – Registos de controlo da qualidade indicados na lista de trabalho (duplicados, DPCS, curvas de calibração, registos gerados pelos equipamentos – quando aplicável).	X			a) Verificado o impresso IQ.112 Carta de Controlo (B) do equipamento 34F. b) DPCS nas listas de trabalho n.º 2014/043382 e n.º 2014/41404.

	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 9 e 10 de Dezembro de 2014
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ. 060.1 Determinação do teor de cinzas
Os cálculos estão corretos (verificar o teste de fórmulas – LIMS)?	X			Fórmula: $(V2339 - V2338) * 100 / V2337$, Sendo: V2337 – Massa da toma. V2338 – Massa da cápsula. V2339 – Massa da cápsula+cinza. O teor de cinza é expresso em g/100 g. Amostra n.º 81883 foi realizada em duplicado: $(28,3011 - 28,2505) * 100 / 2,1692 = 2,33$ g/100 g. $(30,0940 - 30,0480) * 100 / 2,0091 = 2,29$ g/100 g. O resultado apresentado no boletim analítico n.º 87657/EGI/14 é a média dos resultados obtidos nos dois ensaios: $(2,33 + 2,29) / 2 = 2,31$ g/100 g.
Arredondamento e apresentação dos resultados.	X			Os resultados apresentam – se arredondados: – Às centésimas para valores entre 0,04 e 9,99g/100 g. – Às décimas para valores entre 10,0 e 99,9g/100 g. Resultado apresentado e arredondado às centésimas (boletim analítico n.º 87657/EGI/14) uma vez que se encontra entre 0,04 e 9,99g/100 g.
Registos da qualificação das analistas e descrição das funções.	X			Analista qualificada para esta determinação. IQ.25 Descrição de funções, EF, 2010-04-10. IQ.257 Manutenção das competências.
A documentação dos recursos humanos está atualizada, para a analista em questão?	X			Pasta de recursos humanos 1A. Toda a documentação referida no PGQ.01 Gestão de recursos humanos, encontra-se neste dossier.
Equipamentos: Os registos estão atualizados? Ver se existem etiquetas de identificação, calibração e verificação (se aplicável).	X			Todos os equipamentos estão devidamente identificados e com as etiquetas de calibração/verificação afixados. Todos os equipamentos que trabalham com temperatura, têm sondas de monitorização associadas, estando estas devidamente verificadas (mufla n.º 34F e sonda n.º 123A).

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 9 e 10 de Dezembro de 2014
		Auditor: Andreia Martins		
		Método: PAFQ. 060.1 Determinação do teor de cinzas		
Temperaturas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Sonda de temperatura (123A) – Verificação interna em Setembro de 2014, próxima a Março de 2015. Mufla (34F) – Calibração no dia 31-03-2014, pelo CATIM, certificado de calibração n.º LMT20145002511/240, próxima calibração a 03-2015. Registos bi-diários (IQ.112) da mufla 34F estão atualizados.
Volumes: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?			X	
Massas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Balança (2F) – Calibração no dia 19-03-2014, pelo CATIM, certificado de calibração n.º 20144000322/30. Registos das verificações diárias OK (IQ.199). Registos das verificações mensais OK (IQ.43. último registo – 2014-12-09).
Outros: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			a) Verificado o impresso IQ.112 Carta de Controlo (B) do equipamento 34F.
DPCS Existem amostras diárias de controlo de processo (DPCS)? Registos são corretamente efetuados?	X			DPCS Spam Spread. Como a analista se encontra em fase de sobreposição (<i>overlap period</i>) na carta de controlo, foi realizado um ensaio a dois DPCS de lotes diferentes. Os valores obtidos para o DPCS antigo (3,41) encontra-se abaixo dos limites (de 3,450 a 3,732 g/100 g). O valor obtido para o DPCS novo foi de 3,33 g/100 g. A analista introduziu corretamente os resultados de DPCS obtidos na respetiva carta de controlo.
DPCS	X			Não existem DPCS fora dos limites.

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 9 e 10 de Dezembro de 2014
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ. 060.1 Determinação do teor de cinzas
As não conformidades geradas por DPCS fora de limites/tendências estão registadas e tratadas?				
ECI'S Existem ensaios de comparação interlaboratorial (ECI's)? Duas participações por ano?	X			Entre Junho de 2013 e Novembro de 2014 foram registados 22 resultados em ECI's.
ECI'S As não conformidades geradas por ECI fora de limites estão registadas e tratadas?	X			Sim, não conformidades 73/FQ/ABR2014, 83/FQ/JUN2014 e 108/FQ/JUL2014.

Anexo 7 – PAFQ.129.2 Determinação do valor do pH a 20°C. Método por potenciometria

Resumo do processo:

O pH da amostra é medido potenciometricamente.

Reagentes:

Todos os reagentes devem ser de qualidade analítica e a água deve ser desionizada ou de pureza equivalente.

- ⇒ Solução tampão a pH 2,00;
- ⇒ Solução tampão a pH 4,00;
- ⇒ Solução tampão a pH 7,00;
- ⇒ Solução tampão a pH 9,00.

Aparelhos e utensílios:

- ⇒ Material corrente de laboratório e, nomeadamente:
- ⇒ Potenciómetro de pH com uma precisão de 0,05 unidades de pH;

- ⇒ Eléctrodo combinado de vidro, de líquidos ou de sólidos de acordo com as características da amostra;
- ⇒ Balança com resolução de 0,001 g.

Tabela 35 – Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ.129.2 Determinação do valor do pH a 20°C. Método por potenciometria

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 7 de Janeiro de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.129.2 Determinação do valor do pH a 20°C. Método por potenciometria
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Método/norma: ⇒ Existe? ⇒ Está devidamente controlado?	X			PAFQ.129.2 (pasta dos PAFQ de FQ e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos).
As analistas têm acesso a uma cópia integral?	X			PAFQ.129.2 (pasta dos PAFQ de FQ e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos).
O método/norma está atualizado?		X		PAFQ.129.2 (12-05-2004). Nos pontos 5.4.1 e 6 é mencionado o procedimento PEQ.12 Utilização do potenciómetro de pH. Constatou-se que este documento não está atualizado (não tem a informação sobre o potenciómetro 24E).
O procedimento é seguido pelas analistas?	X			Confirmado durante a auditoria.
Rastreabilidade: 1) - Amostra com ensaio concluído (identificar o número da amostra e boletim analítico).	X			Amostra n.º 2014/88462, boletim analítico n.º 92486/EGI/14.
Rastreabilidade: 2) - Verificar e registar o número da lista de trabalho.	X			Amostra n.º 2014/88462, lista de trabalho n.º 2014/044456.
Rastreabilidade: 3) - Registos de equipamentos.	X			Potenciómetro - 24E. Estufa refrigerada - 125.

	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 7 de Janeiro de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.129.2 Determinação do valor do pH a 20°C. Método por potenciometria
Rastreabilidade: 4) - Lista de trabalho corretamente preenchida (rúbrica da analista e sem emendas não controladas).	X			Lista de trabalho n.º 2014/044456, para a amostra n.º 2014/88462 (tomate em pedaços). Lista de trabalho n.º 2015/000237, para as amostras n.º 2015/63 e n.º 2015/64 (sumo 100%). Lista de trabalho n.º 2015/000299, para a amostra n.º 2015/431 (refrigerante sem gás).
Rastreabilidade: 5) - Registos de controlo de reagentes/soluções/consumíveis (inclusive os certificados de lote).	X			a) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes, da solução tampão pH = 4,00 (lote HC42064035). Verificado o certificado de análises MERCK deste lote da solução tampão, com data de 07-04-2014. b) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes, da solução tampão pH = 7,00 (lote HC42084639). Verificado o certificado de análises MERCK deste lote da solução tampão, com data de 28-04-2014. c) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes, da solução tampão pH = 2,00 (lote HC41586833). Verificado o certificado de análises MERCK deste lote da solução tampão, com data de 11-02-2014. d) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes, da solução tampão pH = 9,22 (lote 131260029). Verificado o certificado de análises VWR deste lote da solução tampão, com data de 08-07-2014. As soluções padrão foram preparadas em 05-01-2015 e são válidas até 12-01-2015
Rastreabilidade: 6) - Registos de controlo da qualidade indicados na lista de trabalho (duplicados, DPCS, curvas de calibração, registos gerados pelos equipamentos - quando aplicável).		X		a) Verificado o impresso IQ.50 Controlo dos parâmetros da reta de calibração - Potenciómetro (não está atualizado para o potenciómetro 24E). b) Verificado o impresso IQ.156 Verificação do potenciómetro FQ, MIA e AMB. c) DPCS nas listas de trabalho n.º 2014/044456 e n.º 2015/000237. d) Verificado o impresso IQ.268 Controlo do declive da reta de calibração - Potenciómetro (não está atualizado para o potenciómetro 24E). NOTA: Todas as amostras são analisadas em duplicado e o resultado apresentado é a média dos dois, desde que cumpram com o critério de repetibilidade (0,05 unidades de pH).

	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 7 de Janeiro de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.129.2 Determinação do valor do pH a 20°C. Método por potenciometria
Os cálculos estão corretos (verificar o teste de fórmulas - LIMS)?			X	Resultado final registado diretamente no LIMS.
Arredondamento e apresentação dos resultados.	X			Resultado apresentado e arredondado às centésimas (boletim n.º 92486/EGI/14).
Registos da qualificação das analistas e descrição das funções.	X			Analista qualificada para esta determinação. IQ.25 Descrição de funções, Mónica Ferreira, 2011-04-29. IQ.257 Manutenção das competências.
A documentação dos recursos humanos está atualizada, para a analista em questão?	X			Pasta de recursos humanos 1D. Toda a documentação referida no PGQ.01 Gestão de recursos humanos, encontra-se neste dossier.
Equipamentos: Os registos estão atualizados? Ver se existem etiquetas de identificação, calibração e verificação (se aplicável).	X			Todos os equipamentos estão devidamente identificados e com as etiquetas de calibração/verificação afixados. Todos os equipamentos que trabalham com temperatura têm sondas de monitorização associadas, estando estas devidamente verificadas (estufa n.º 125 e sonda n.º 86BN).
Temperaturas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Sonda de temperatura (86BN) - Verificação interna em Setembro de 2014, próxima a Março de 2015. Estufa refrigerada (125) - Calibração no dia 25-03-2014, pelo CATIM, certificado de calibração n.º LMT20145002511/140. Registo bi-diários (IQ.112) da estufa 125 OK
Volumes: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?			X	

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 7 de Janeiro de 2015 Auditor: Andreia Martins Método: PAFQ.129.2 Determinação do valor do pH a 20°C. Método por potenciometria
Massas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?			X	
Outros: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?		X		Potenciómetro - 24E, calibrado em 01-09-2014 pela SOQUÍMICA, certificado de calibração n.º 14.09.0803 de 01-09-2014. a) Verificado o impresso IQ.50 Controlo dos parâmetros da reta de calibração - Potenciómetro (não está atualizado para o potenciómetro 24E). b) Verificado o impresso IQ.156 Verificação do potenciómetro FQ, MIA e AMB. c) Verificado o impresso IQ.268 Controlo do declive da reta de calibração - Potenciómetro (não está atualizado para o potenciómetro 24E).
DPCS Existem amostras diárias de controlo de processo (DPCS)? Registos são corretamente efetuados?	X			DPCS Powdered Beverage pH. As análises são realizadas em duplicado. O resultado apresentado é a média aritmética dos dois, desde que cumpram com o critério de repetibilidade (0,05 unidades de pH). Como a analista se encontra em fase de sobreposição (overlap period) na carta de controlo, foi realizado um ensaio a dois DPCS de lotes diferentes. Os valores obtidos para o DPCS antigo (3,13 e 3,13) encontram-se dentro dos limites estabelecidos (de 3,09 a 3,21) A média dos valores obtidos para o DPCS novo (3,14 e 3,14) foi registada para a nova série. A analista introduziu corretamente os valores de DPCS obtidos.
DPCS As não conformidades geradas por DPCS fora de limites/tendências estão	X			Não existem DPCS fora dos limites/tendências.

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 7 de Janeiro de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.129.2 Determinação do valor do pH a 20°C. Método por potenciometria
registadas e tratadas?				
ECI'S Existem ensaios de comparação interlaboratorial (ECI's)? Duas participações por ano?	X			Entre Janeiro de 2013 e Novembro de 2014 foram registados 56 resultados em ECI's.
ECI'S As não conformidades geradas por ECI fora de limites estão registadas e tratadas?	X			Sim, não conformidades 43/FQ/MAI2013, 48/FQ/MAI2013, 38/FQ/DEZ2013, 64/FQ/MAR2014, 73/FQ/ABR2014, 74/FQ/ABRIL2014, 90/FQ/JUN2014, 14/FQ/OUT2014, 113/FQ/DEZ2014.

Anexo 8 – PAFQ. 120.1 – Determinação da humidade

Resumo do processo:

Método gravimétrico que consiste na colocação da amostra no equipamento (analisador de humidades), efetuando a secagem da amostra por infravermelhos e, após cumprimento do critério de massa constante definido, o equipamento faz o cálculo final da humidade.

Reagentes:

Não aplicável.

Aparelhos e utensílios:

- ⇒ Analisador de humidades, com aproximação de 0,01 g;
- ⇒ Placa de alumínio.

Tabela 36 – Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ. 120.1 Determinação da humidade

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 6 de Janeiro de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ. 120.1 Determinação da humidade
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Método/norma: ⇒ Existe? ⇒ Está devidamente controlado?	X			PAFQ.120.1 (pasta dos PAFQ de FQ e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos).
As analistas têm acesso a uma cópia integral?	X			PAFQ.120.1 (pasta dos PAFQ de FQ e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos).
O método/norma está atualizado?		X		PAFQ.120.1 (30-05-2014). O parágrafo 6.7 Expressão de resultados, é omissa quanto às unidades e número de casas decimais na apresentação dos resultados.
O procedimento é seguido pelas analistas?		X		a) O ponto "6.5.15 Registrar o valor da humidade no impresso IQ.02 Lista de trabalho do laboratório de FQ" não é cumprido e, no ponto "6.7 Cálculos e expressão dos resultados", é indicado que "os resultados são registados diretamente no LIMS". b) No ponto 7.1 Impressos, aparece como impresso necessário o IQ.02 Lista de trabalho do laboratório de FQ, este impresso não é utilizado. c) No ponto 7.2 Procedimentos, o PCE. 01 não é o correto, uma vez que foi substituído pelo PEQ. 36.
Rastreabilidade: 1) – Amostra com ensaio concluído (identificar o número da amostra e boletim analítico).	X			Amostra n.º 2014/88512, boletim analítico n.º 95405/EGI/14.
Rastreabilidade: 2) – Verificar e registar o número da lista de trabalho.		X		Não existem listas de trabalho. Os resultados são registados diretamente no LIMS
Rastreabilidade: 3) – Registos de equipamentos.	X			Analísadores de humidades - 63A e 63C
Rastreabilidade: 4) – Lista de trabalho corretamente preenchida		X		Não existem listas de trabalho. Os resultados são registados diretamente no LIMS

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 6 de Janeiro de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ. 120.1 Determinação da humidade
ITEM	C	NC	NA	Comentários
(rúbrica da analista e sem emendas não controladas).				
Rastreabilidade: 5) – Registos de controlo de reagentes/soluções/consumíveis (inclusive os certificados de lote).	X			Verificado o impresso IQ.197 Controlo de reagentes da areia do mar (lote TA1935012432). Verificado o certificado de análises MERCK deste lote, com data de 30-06-2014.
Rastreabilidade: 6) – Registos de controlo da qualidade indicados na lista de trabalho (duplicados, DPCS, curvas de calibração, registos gerados pelos equipamentos – quando aplicável).		X		Não está definido o critério para a aceitação dos duplicados.
Os cálculos estão corretos (verificar o teste de fórmulas – LIMS)?			X	O cálculo final da humidade é efetuado no aparelho. No LIMS apenas se regista o resultado final.
Arredondamento e apresentação dos resultados.		X		O resultado obtido para a amostra n.º 2014/88512 foi de 14,47 g/100 g, sendo o resultado apresentado no boletim analítico de 14,5 g/100 g. O parágrafo 6.7 Expressão de resultados, é omissa quanto às unidades e número de casas decimais na apresentação dos resultados. O equipamento apresenta o resultado com duas casas decimais e este é registado no LIMS com duas casas decimais. A apresentação dos resultados no boletim analítico é arredondada às décimas, uma vez que é o que está definido no LIMS.
Registos da qualificação das analistas e descrição das funções.		X		A analista ficou desqualificada depois de obter 2 resultados consecutivos questionáveis em ECI'S (amostra nº 2014/026661 e amostra nº 2014/032556), em Maio e Junho, respetivamente. Em Setembro obteve novamente um resultado questionável (amostra nº 2014/59300). IQ.25 Descrição de funções, IS (2007-03-12). IQ.257 Manutenção das competências. IQ.26 Lista de competências (2014-04-04).
A documentação dos	X			Pasta de recursos humanos 1B. Toda a

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 6 de Janeiro de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ. 120.1 Determinação da humidade
ITEM	C	NC	NA	Comentários
recursos humanos está atualizada, para a analista em questão?				documentação referida no PGQ.01 Gestão de recursos humanos, encontra-se neste dossier.
Equipamentos: Os registos estão atualizados? Ver se existem etiquetas de identificação, calibração e verificação (se aplicável).	X			Todos os equipamentos estão devidamente identificados e com as etiquetas de calibração/verificação afixados (quando aplicável).
Temperaturas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?			X	
Volumes: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?			X	
Massas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Balança (63A) - Calibração no dia 19-03-2014 pelo CATIM, certificado de calibração n.º 2014400322/120. Balança (63C) - Calibração no dia 19-03-2014 pelo CATIM, certificado de calibração n.º 2014400322/130. Registos das verificações diárias OK (IQ.199). Registos das verificações mensais preenchidos (IQ.43. último registo - 2014-12-09).
Outros: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?			X	
DPCS Existem amostras diárias de controlo de processo (DPCS)?			X	Não existem DPCS.

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 6 de Janeiro de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ. 120.1 Determinação da humidade
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Registos são corretamente efetuados?				
DPCS As não conformidades geradas por DPCS fora de limites/tendências estão registadas e tratadas?			X	Não existem DPCS.
ECI'S Existem ensaios de comparação interlaboratorial (ECI's)? Duas participações por ano?	X			Desde Fevereiro de 2013 foram registados 19 participações em ensaios de comparação interlaboratorial.
ECI'S As não conformidades geradas por ECI fora de limites estão registadas e tratadas?	X			Sim, não conformidades 23/FQ/NOV2013, 89/FQ/JUN2014, 107/FQ/JUL2014 e 11/FQ/OUT2014.

Anexo 9 – NP 1846:2006 Determinação do teor de nitritos. Método de referência e ISO 3091:1975 Meat and meat products Determination of nitrate content. Reference method

NP 1846:2006 Determinação do teor de nitritos. Método de referência

Resumo do processo:

Extração por meio de água quente, defecação e filtração. Obtenção de uma coloração vermelha por adição de cloreto de sulfanilamida e de cloreto de N-(1-Naftil)etileno-diamina e medição fotométrica a um comprimento de onda de 538 nm.

Reagentes:

Todos os reagentes devem ser de qualidade analítica e a água utilizada deve ser destilada ou de pureza equivalente.

⇒ Soluções para a defecação:

⇒ Reagente I

Num balão volumétrico com um traço de 1000 ml dissolver 106 g de hexacianoferrato de potássio trihidratado $[K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O]$ em água, perfazer o volume e homogeneizar.

⇒ Reagente II

Num balão volumétrico com um traço de 1000 ml dissolver 220 g de acetato de zinco dihidratado $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ em água, adicionar 30ml de ácido acético glacial, perfazer o volume com água e homogeneizar.

⇒ Solução saturada de bórax

Dissolver 50 g de tetraborato de sódio decahidratado ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) em 1000 ml de água morna e deixar arrefecer à temperatura ambiente.

⇒ Soluções-padrão de nitrito de sódio:

⇒ Solução A

Num balão volumétrico de 100 ml dissolver em água 1,000 g de nitrito de sódio, previamente seco em estufa a 105 °C, perfazer o volume e homogeneizar.

⇒ Solução B

Para um balão volumétrico de 1000 ml medir, utilizando uma pipeta volumétrica, 5 ml da solução A, perfazer o volume com água e homogeneizar.

⇒ Soluções C

Preparar uma série de soluções, medindo, com o auxílio de uma pipeta volumétrica, 5 ml, 10 ml e 20 ml da solução B para balões volumétricos de 100 ml. Perfazer os volumes com água e homogeneizar.

⇒ Soluções para o desenvolvimento da coloração

⇒ Solução I

Dissolver, por aquecimento em banho de água, 2 g de sulfanilamida ($NH_2C_6H_4SO_2NH_2$) em 800 ml de água. Arrefecer, filtrar se for necessário e juntar, agitanto, 100 ml de ácido clorídrico concentrado. Perfazer o volume de 1000 ml com água e homogeneizar.

⇒ Solução II

Num balão volumétrico de 250 ml, dissolver 0,25 g de cloreto N-(1-Naftil)etileno-diamina ($C_{10}H_7NHCH_2CH_2NH_2 \cdot 2HCl$) em água, perfazer o volume e homogeneizar. Esta solução conserva-se em frasco de vidro de cor âmbar, bem fechado, em frigorífico e no máximo durante uma semana.

⇒ Solução III

Num balão volumétrico de 1000 ml, diluir 445 ml de ácido clorídrico concentrado em água, perfazer o volume e homogeneizar.

Aparelhos e utensílios:

Material de uso corrente em laboratório e, nomeadamente:

- ⇒ Equipamento mecânico ou elétrico, adequado à homogeneização da amostra;
- ⇒ Banho de água quente;
- ⇒ Colorímetro fotométrico ou espectrofotómetro com células de 1 cm de percurso ótico;
- ⇒ Balança com a resolução de 0,001 g.

ISO 3091:1975 Meat and meat products. Determination of nitrate content. Reference method

Resumo:

Extração da amostra com água quente, precipitação das proteínas e filtração. Redução dos nitratos a nitritos através da extração por cádmio metálico. O desenvolvimento de uma cor vermelha ocorre por adição de sulfanilamida e N-(1-Naftil)etileno-diamina ao filtrado. Medição fotométrica a um comprimento de onda de 538 nm.

Reagentes:

Todos os reagentes devem ser de qualidade analítica. A água utilizada deve ser água destilada ou água de pureza pelo menos equivalente.

- ⇒ Varetas de zinco, de comprimento cerca de 15 cm e diâmetro de 5 a 7 mm;

⇒ Soluções para a precipitação de proteínas:

⇒ Solução I

Dissolver 106 g de hexacianoferrato de potássio trihidratado $[K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O]$ em água e diluir a 1 000 ml.

⇒ Solução II

Dissolver 220 g de acetato de zinco di-hidratado $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ e 30 ml de ácido acético glacial em água e diluir a 1000 ml.

⇒ Solução de bórax, saturado

Dissolver 50 g de tetraborato decahidratado ($Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$) em 1000 ml de água morna e esfriar a temperatura ambiente.

⇒ Solução de sulfato de cádmio, 30 g/L;

⇒ Solução de ácido clorídrico, cerca de 0,1 mol/L;

⇒ Amoníaco solução tampão a pH 9,6 a 9,7;

⇒ Soluções padrão nitrito de sódio;

⇒ Soluções necessárias para o desenvolvimento da cor:

⇒ Solução I

Dissolve-se, por aquecimento num banho de água, 2 g de sulfanilamida ($NH_2C_6H_4SO_2NH_2$) em 800 ml de água. Arrefecer, filtrar, se necessário, e adicionar 100 ml de solução concentrada de ácido clorídrico enquanto se agitava. Diluir para 1000 ml com água.

⇒ Solução II

Dissolver 0,25 g de N-(1-Naftil)etileno-diamina ($C_{10}H_7NHCH_2CH_2NH_2 \cdot 2HCl$) em água. Diluir para 250 ml com água.

⇒ Solução III

Diluir 445 ml de solução de ácido clorídrico concentrado em 1000 ml de água.

⇒ Nitrato de potássio solução padrão:

Dissolve-se 1,465 g de nitrato de potássio (KNO_3) em água e dilui-se para 100 ml num balão volumétrico. Pipeta-se 5 ml da solução para um balão volumétrico de 1000 ml e diluir até à marca.

Aparelhos e utensílios:

Material corrente de laboratório e os seguintes itens:

- ⇒ Picador de carne mecânica, tamanho laboratorial, equipado com uma placa perfurada com orifícios não superior a 4 mm de diâmetro;
- ⇒ Balança analítica;
- ⇒ Balões volumétricos de uma marca de 100 ml, 200 ml e de 1 000 ml, cumprindo com a norma ISO/R 1042, Classe B;
- ⇒ Pipetas de uma marca de 10 ml e 20 ml e, se necessário, com outra capacidade, de acordo com a alíquota do filtrado (8.8.1), cumprindo com a norma ISO/R 648, classe A;
- ⇒ Banho-maria;
- ⇒ Papel de filtro de pregas, diâmetro cerca de 15 cm, livre de nitrito e nitrato;
- ⇒ Equipamento de vidro para a redução do nitrato;
- ⇒ Células colorímetro fotoelétrico ou espectrofotômetro com um centímetro de comprimento do percurso ótico;
- ⇒ Frasco cónico, 300 ml.

Tabela 37 – Relatório da auditoria técnica ao método NP 1846:2006 Determinação do teor de nitritos. Método de referência e ISO 3091:1975 Meat and meat products Determination of nitrate content. Reference method

	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 23 de Abril de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 1846:2006 Determinação do teor de nitritos. Método de referência e ISO 3091:1975 Meat and meat products. <i>Determination of nitrate content. Reference method</i>
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Método/norma: ⇒ Existe? ⇒ Está devidamente controlado?	X			NP 1846:2006 (pasta Carnes, derivados e produtos cárneos e na pasta eletrónica de documentação das normas de carnes e derivados). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos). Cópia controlada com data de 2015-04-15 e registada no impresso IQ.11.5 Fotocópias de

	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 23 de Abril de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 1846:2006 Determinação do teor de nitritos. Método de referência e ISO 3091:1975 Meat and meat products.
				Determination of nitrate content. Reference method
ITEM	C	NC	NA	Comentários
				documentos e/ou registos originais com data de 2015-04-15. ISO 3091:1975 (pasta dos PAFQ de FQ e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos).
As analistas têm acesso a uma cópia integral?	X			NP 1846:2006 (pasta Carnes, derivados e produtos cárneos e na pasta eletrónica de documentação das normas de carnes e derivados). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos). Cópia controlada com data de 2015-04-15 e registada no impresso IQ.11.5 Fotocópias de documentos e/ou registos originais com data de 2015-04-15. Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos). ISO 3091:1975 (pasta Carnes, derivados e produtos cárneos e na pasta eletrónica de documentação das normas de carnes e derivados). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos).
O método/norma está atualizado?	X			NP 1846:2006 (2006-05). ISO 3091:1975 (1975-09-01).
O procedimento é seguido pelas analistas?		X		Verificou-se que apesar de se acertar o caudal no início da utilização das colunas, não foi evidenciado que se garantia o caudal de 3 ml/min ao longo da série de trabalho.
Rastreabilidade: 1) – Amostra com ensaio concluído (identificar o número da amostra e boletim analítico).	X			Amostra n.º 2015/22711, boletim analítico n.º 25332/EGI/15.
Rastreabilidade: 2) – Verificar e registar o número da lista de trabalho.	X			Amostra n.º 2015/22711, lista de trabalho n.º 2015/12196.

	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 23 de Abril de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 1846:2006 Determinação do teor de nitritos. Método de referência e ISO 3091:1975 Meat and meat products. <i>Determination of nitrate content. Reference method</i>
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Rastreabilidade: 3) – Registos de equipamentos.	X			Balança - 2E Banho - 9C Dispensador - 77E Espectrofotómetro UV/VIS - 78B-1
Rastreabilidade: 4) – Lista de trabalho corretamente preenchida (rúbrica da analista e sem emendas não controladas).	X			Lista de trabalho n.º 2015/12196, para a amostra n.º 2015/22711 (preparado de carne ultracongelado). Lista de trabalho n.º 2015/13036, para as amostras n.º 2015/24076 (cárnico), n.º 2015/24078 (cárnico), n.º 2015/24080 (cárnico), n.º 2015/24083 (cárnico).
Rastreabilidade: 5) – Registos de controlo de reagentes/soluções/consumíveis (inclusive os certificados de lote).		X		a) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de nitrato de sódio (lote A0544949). Verificado o certificado de análises Merck deste lote, com data de 2015-05-07. b) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de ácido clorídrico (lote 15A270520). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de impressão 2015-03. c) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de sulfanilamida (lote 131170018). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de impressão de 2013-11-06. d) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de hidróxido de amónia (lote 13L050505). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de de impressão 2015-01-16. e) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de E.D.T.A (lote SZBD1620V). Verificado o certificado de análises SIGMA-ALDRICH deste lote, com data de 2013-07-18. f) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de N-(1-Naftil)etileno-diamina (lote SLBH7451V). Verificado o certificado de análises SIGMA-ALDRICH deste lote, com data de 2013-09-12.

	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 23 de Abril de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 1846:2006 Determinação do teor de nitritos. Método de referência e ISO 3091:1975 Meat and meat products. <i>Determination of nitrate content. Reference method</i>
ITEM	C	NC	NA	Comentários
				g) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de nitrato de potássio (lote 141230015). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de impressão de 2014-12-17. h) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de verde de ácido acético glacial (lote 15A060506). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de impressão de 2015-03, i) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de acetato de zinco dihidratado (lote 14G100017). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de impressão de 2014-11-04. j) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de hexacianoferrato de potássio II trihidratado (lote 14A140021). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de impressão 2014-06-30. k) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de tetraborato de sódio decahidratado (lote 27727.297). Não foi possível verificar certificado de análises. A analista não fez o pedido do certificado no impresso IQ. 139 Pedido dos certificados de lote em falta.
Rastreabilidade: 6) – Registos de controlo da qualidade indicados na lista de trabalho (duplicados, DPCS, curvas de calibração, registos gerados pelos equipamentos – quando aplicável).	X			a) A analista realiza ensaios em duplicado como definido no procedimento PCQ.04, ponto 6.3 Duplicados - São realizadas em duplicado entre 5 a 10% do total das análises. b) Verificado o impresso IQ.76 Reta de calibração de nitritos. c) Verificado o impresso IQ.114 Validação do padrão de menor concentração. d) Verificado o impresso IQ.77 Controlo dos declives. e) Não é utilizado nenhum DPCS. f) Verificado IQ.176 Concentração dos padrões - Nitritos/Nitratos.

	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 23 de Abril de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 1846:2006 Determinação do teor de nitritos. Método de referência e ISO 3091:1975 Meat and meat products. <i>Determination of nitrate content. Reference method</i>
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Os cálculos estão corretos (verificar o teste de fórmulas – LIMS)?	X			O teor de nitritos, expresso em miligramas de nitrito de sódio por quilograma de amostra é dado por: Fórmula: <u>20000 * V499/V498/V500.</u> onde: V499 - Concentração de nitritos na amostra. V498 - Massa da toma (g). V500 - Volume usado na coloração (ml). <u>Amostra n.º 2015/22711 : 20000 * 0,02002/10,0167/20,00 = 1,998 mg/kg</u> Amostra n.º 2015/22711 : 1,998 mg/kg. O resultado no boletim analítico 25332/EGI/15 é < 8 (LQ) Fórmula: <u>1,232*((100000 * V960/V959/V961/V2947) - (20000 * V499/V498/V500),</u> onde: V499 - Concentração de nitritos na amostra. V498 - Massa da toma (g). V500 - Volume usado na coloração (ml). V960 – Concentração de nitritos na amostra. V959 – Massa da toma (g). V961 – Volume usado na coloração. V2947 – Poder redutor da coluna. <u>Amostra n.º 2015/22711: 1,232 * ((100000 *</u>

	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 23 de Abril de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 1846:2006 Determinação do teor de nitritos. Método de referência e ISO 3091:1975 Meat and meat products. Determination of nitrate content. Reference method
ITEM	C	NC	NA	Comentários
				$0,02002/10,0167/20,00/0,93528) - (20000 * 0,02002/10,0167/20,00)) = 10,70 \text{ mg/kg}$ Amostra n.º 2015/22711: 10,0 mg/kg. O resultado no boletim analítico 25332/EGI/15 é < 30 (LQ).
Arredondamento e apresentação dos resultados.	X			Os resultados dos nitritos apresentam-se arredondados às unidades.
Registos da qualificação das analistas e descrição das funções.	X			A analista qualificada para esta determinação. IQ.25 Descrição de funções, AM (2015-04-16). IQ.257 Manutenção das competências. IQ.26 Lista de competências (2015-04-13).
A documentação dos recursos humanos está atualizada, para a analista em questão?	X			Pasta de recursos humanos 1A. Toda a documentação referida no PGQ.01 Gestão de recursos humanos, encontra-se neste dossier.
Equipamentos: Os registos estão atualizados? Ver se existem etiquetas de identificação, calibração e verificação (se aplicável).	X			Todos os equipamentos estão devidamente identificados e com as etiquetas de calibração/verificação afixados (quando aplicável).
Temperaturas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Banho (9C) - Calibrado pelo CATIM em 2014-03-25, certificado de calibração n.º LMT20145002511/30 emitido em 2014-03-31. Apto em 2014-04-10. Próxima calibração em 2015-03. Sonda (86CR) - Em fase de verificação.
Volumes: Os registos das calibrações,	X			Dispensador (77E) - Calibrado pelo VWR em 2015-03-02, certificado de calibração n.º

	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 23 de Abril de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 1846:2006 Determinação do teor de nitritos. Método de referência e ISO 3091:1975 Meat and meat products.
				Determination of nitrate content. Reference method
ITEM	C	NC	NA	Comentários
verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?				378493-AL-001 emitido em 2015-03-02. Apto em 2015-03-09. Próxima calibração em 2016-03.
Massas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Balança (2E) - Calibrado pelo CATIM em 2015-04-16, certificado de calibração n.º 20154000496/110 emitido em 2015-04-18. Apto em 2015-04-23. Próxima calibração em 2016-04. Registos das verificações diárias OK (IQ.199). Registos das verificações mensais OK (IQ.43. último registo - 2015-04-13).
Outros: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Espectrofotómetro (78B-1) - Calibrado pelo SOQUILAB em 2014-09-01, certificado de calibração n.º 14.09.0901 emitido em 2014-09-01. Apto em 2014-09-10. Próxima calibração em 2015-09. Registos das verificações semanais OK ? Registos das verificações mensais OK (IQ.165. último registo 2015-04-08)
DPCS Existem amostras diárias de controlo de processo (DPCS)? Registos são corretamente efetuados?	X			Não existem DPCS.
DPCS As não conformidades geradas por DPCS fora de limites/tendências estão registadas e tratadas?			X	
ECI'S Existem ensaios de comparação interlaboratorial (ECI's)? Duas participações por ano?	X			Desde Janeiro de 2011 a Fevereiro de 2015 existem 7 ECIS para nitritos (NP 1846:2006) e 5 ECIS para nitratos (ISO 3091:1975).
ECI'S	X			Sim, não conformidade n.º 478/FQ/MAI2015.

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 23 de Abril de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 1846:2006 Determinação do teor de nitritos. Método de referência e ISO 3091:1975 <i>Meat and meat products</i> . <i>Determination of nitrate content. Reference method</i>
ITEM	C	NC	NA	Comentários
As não conformidades geradas por ECI fora de limites estão registadas e tratadas?				

Anexo 10 – PAFQ.122.1 Determinação da atividade da água

Resumo do processo:

A deteção da humidade relativa da câmara de medição é realizada através do princípio do espelho arrefecido.

A temperatura do espelho é exatamente controlada através de um arrefecedor termoelétrico (Peltier). A deteção do ponto exato onde a condensação primeiro aparece no espelho é detetada por uma célula fotoelétrica. Um feixe de luz é direcionado para o espelho e refletido para a célula do foto-detetor. Este deteta a alteração de refletância quando a condensação ocorre no espelho. O termopar acoplado ao espelho regista a temperatura a que ocorre a condensação.

Reagentes:

- ⇒ Solução padrão $a_w = 0,984 \pm 0,003$. Solução de KCl comercial de 0,5 molal em água (Decagon ou equivalente);
- ⇒ Solução padrão $a_w = 0,760 \pm 0,003$. Solução de NaCl comercial de 6,0 molal em água (Decagon ou equivalente);
- ⇒ Solução padrão $a_w = 0,500 \pm 0,003$. Solução de LiCl comercial de 8,57 molal em água (Decagon ou equivalente);
- ⇒ Solução padrão $a_w = 0,250 \pm 0,003$. Solução de LiCl comercial de 13,41 molal em água (Decagon ou equivalente).

Aparelhos e utensílios:

Material corrente de laboratório e, nomeadamente:

- ⇒ Equipamento de medição de atividade da água AQUALAB 4TE;
- ⇒ Contentores de plástico para medição de atividade da água.

Tabela 38 - Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ. 122.1 Determinação da atividade da água

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 24 de Abril de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ. 122.1 Determinação da atividade da água
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Método/norma: ⇒ Existe? ⇒ Está devidamente controlado?	X			PAFQ.122.1 (pasta dos PAFQ de FQ e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos).
As analistas têm acesso a uma cópia integral?	X			PAFQ.122.1 (pasta dos PAFQ de FQ e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos) com data de 2013-08-01.
O método/norma está atualizado?	X			PAFQ.122.1 (2011-07-14)
O procedimento é seguido pelas analistas?	X			Verificado durante a auditoria.
Rastreabilidade: 1) – Amostra com ensaio concluído (identificar o número da amostra e boletim analítico).	X			Amostra n.º 2015/21930, boletim analítico n.º 24776/EGI/15.
Rastreabilidade: 2) – Verificar e registar o número da lista de trabalho.	X			Amostra n.º 2015/21930, lista de trabalho n.º 2015/11754.
Rastreabilidade: 3) – Registos de equipamentos.	X			AQUALAB 4TE - 103 B
Rastreabilidade: 4)	X			Lista de trabalho n.º 2015/11754, para a amostra n.º 2015/21930 (chouriço).

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 24 de Abril de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ. 122.1 Determinação da atividade da água
ITEM	C	NC	NA	Comentários
– Lista de trabalho corretamente preenchida (rúbrica da analista e sem emendas não controladas).				Lista de trabalho n.º 2015/12683, para as amostras n.º 2015/23354 (mortadela com azeitonas), n.º 2015/23355 (linguiça), n.º 2015/23359 (presunto fatiado) e n.º 2015/23361 (farinheira).
Rastreabilidade: 5) – Registos de controlo de reagentes/soluções/consumíveis (inclusive os certificados de lote).	X			a) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução tampão a 0,984 aw (lote 1432303). Verificado o certificado de análises AQUALAB deste lote. b) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução tampão a 0,760 aw (lote 1424084). Verificado o certificado de análises AQUALAB deste lote. c) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de cloreto de lítio (lote 1488266). Verificado o certificado de análises AQUALAB deste lote. d) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de cloreto de lítio (lote 1508109). Verificado o certificado de análises AQUALAB deste lote.
Rastreabilidade: 6) – Registos de controlo da qualidade indicados na lista de trabalho (duplicados, DPCS, curvas de calibração, registos gerados pelos equipamentos – quando aplicável).	X			a) A analista realiza ensaios em duplicado como definido no procedimento PCQ.04, ponto 6.3 Duplicados - São realizadas em duplicado entre 5 a 10% do total das análises. b) Verificado o impresso IQ.141 Padrão Diário para o padrão 0,760 e 0,984.
Os cálculos estão corretos (verificar o teste de fórmulas – LIMS)?	X			Todas as leituras são feitas em duplicado. O valor registado no LIMS é o da segunda leitura desde que não difira mais de 0,005 da primeira leitura. Como a amostra foi analisada em duplicado, o resultado introduzido no boletim analítico n.º 24776/EGI/15 foi a média das duas segundas leituras. Como o resultado apresentado é a média dos dois ensaios: $0,9273 + 0,9251 = 0,926$ Amostra n.º 2015/2193 : 0,926. O resultado no boletim analítico 24776/EGI/15 é 0,926.
Arredondamento e apresentação dos resultados.	X			Os resultados da atividade da água apresentam-se arredondados às milésimas.

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 24 de Abril de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ. 122.1 Determinação da atividade da água
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Registos da qualificação das analistas e descrição das funções.	X			A analista qualificada para esta determinação. IQ.25 Descrição de funções, LP (2015-04-15). IQ.257 Manutenção das competências. IQ.26 Lista de competências (2015-04-10).
A documentação dos recursos humanos está atualizada, para a analista em questão?	X			Pasta de recursos humanos 1C. Toda a documentação referida no PGQ.01 Gestão de recursos humanos, encontra-se neste dossier.
Equipamentos: Os registos estão atualizados? Ver se existem etiquetas de identificação, calibração e verificação (se aplicável).	X			Todos os equipamentos estão devidamente identificados e com as etiquetas de calibração/verificação afixados (quando aplicável).
Temperaturas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			AQUALAB 4TE (103 B) - Equipamento calibrado pelo LABCELL em 2015-03-17, certificado de calibração n.º S40001986 em 2015-03-17. Próxima calibração em 2016-03.
Volumes: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?			X	
Massas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?			X	
Outros: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?			X	

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 24 de Abril de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ. 122.1 Determinação da atividade da água
ITEM	C	NC	NA	Comentários
DPCS Existem amostras diárias de controlo de processo (DPCS)? Registos são corretamente efetuados?	X			O DPCS utilizado foi o <i>Processed Cheese</i> . O resultado obtido foi 0,9433. A analista introduziu os resultados corretamente no Zeta.
DPCS As não conformidades geradas por DPCS fora de limites/tendências estão registadas e tratadas?	X			Não existem DPCS fora dos limites.
ECI'S Existem ensaios de comparação interlaboratorial (ECI's)? Duas participações por ano?	X			Desde Fevereiro de 2014 a Fevereiro de 2015 existem 9 ECIS.
ECI'S As não conformidades geradas por ECI fora de limites estão registadas e tratadas?		X		Não conformidade n.º 107/FQ/JUL2014, aberta mas não foi tratada.

Anexo 11 – PAFQ. 360.1 Determinação de proteína – DUMAS

Resumo do processo:

A amostra é transformada em gás por aquecimento a 850°C na presença de oxigénio puro dentro de um tubo de combustão. Os compostos interferentes da mistura gasosa (água, CO₂, halogéneos, compostos sulfurosos voláteis) são retidos num absorvente específico. O óxido de azoto passa através de um tubo que contém um catalisador à base de cobre mantido a 750°C onde é transformado em azoto molecular. O azoto é detetado e medido quantitativamente com um detetor de condutividade térmica. O teor de proteína é determinado multiplicando o azoto por factor de conversão adequado.

Este método, tal como o método de Kjeldhal, não distingue o azoto amoniacal do azoto não amoniacal.

Reagentes:

- ⇒ Padrão de EDTA (ácido etilenodiamina tetracético) para a calibração, % N = 9,52 - 9,60 (Ref. LECO 502-092);
- ⇒ Oxigénio de qualidade adequada;
- ⇒ Hélio de qualidade adequada.

Aparelhos e utensílios:

Material corrente de laboratório e, nomeadamente:

- ⇒ Balança analítica, com aproximação de 0,0001 g;
- ⇒ Papel de estanho, LECO, large tin foils cups (Ref. LECO 502-397-400);
- ⇒ Papel de estanho, LECO, small tin foils cups (Ref. LECO 502-186-200);
- ⇒ Cápsulas de estanho formato grande, (Ref. LECO 502-167-L);
- ⇒ Cápsulas de estanho formato pequeno, (Ref. LECO 502-040);
- ⇒ Analisador automático de azoto LECO, TruSpec N;
- ⇒ Estufa de secagem regulada a $(103 \pm 3) ^\circ\text{C}$.

Tabela 39 – Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ.360.1 Determinação de proteína - DUMAS

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 22 de Maio de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.360.1 Determinação de proteína - DUMAS
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Método/norma: ⇒ Existe? ⇒ Está devidamente controlado?	X			PAFQ.360.1 (pasta dos PAFQ de FQ e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (procedimento junto ao equipamento). Cópia controlada registada no impresso IQ.11 Fotocópias de documentos e/ou registos originais com data de 2013-04-02.
As analistas têm acesso a uma cópia integral?	X			PAFQ.360.1 (pasta dos PAFQ de FQ e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (procedimento junto ao equipamento). Cópia controlada e registada no impresso IQ.11 Fotocópias de documentos e/ou

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 22 de Maio de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.360.1 Determinação de proteína - DUMAS
ITEM	C	NC	NA	Comentários
				registos originais com data de 2013-04-02.
O método/norma está atualizado?	X			PAFQ.360.1 (2011-07-14).
O procedimento é seguido pelas analistas?	X			Verificado durante a auditoria.
Rastreabilidade: 1) – Amostra com ensaio concluído (identificar o número da amostra e boletim analítico).	X			Amostra n.º 2015/30850, boletim analítico n.º 35580/EGI/15.
Rastreabilidade: 2) – Verificar e registar o número da lista de trabalho.	X			Amostra n.º 2015/30850, lista de trabalho n.º 2015/16181.
Rastreabilidade: 3) – Registos de equipamentos.	X			Balança - 2E DUMAS - 105
Rastreabilidade: 4) – Lista de trabalho corretamente preenchida (rúbrica da analista e sem emendas não controladas).	X			Lista de trabalho n.º 2015/16181, para a amostra n.º 2015/30850 (pastelaria). Lista de trabalho n.º 2015/15836, para as amostras n.º 2015/30374 (peito de peru), n.º 2015/30375 (peito de peru), n.º 2015/30376 (peito de peru), n.º 2015/30377 (peito de peru).
Rastreabilidade: 5) – Registos de controlo de reagentes/soluções/consumíveis (inclusive os certificados de lote).	X			a) Verificado o certificado de análises LECO (lote n.º 1059). b) Verificado o IQ. 197 Controlo dos reagentes do Oxigénio c) Verificado o IQ. 197 Controlo dos reagentes do Hélio.
Rastreabilidade: 6) – Registos de controlo da qualidade indicados na lista de trabalho (duplicados, DPCS, curvas de calibração, registos gerados pelos equipamentos – quando aplicável).	X			a) A analista realiza ensaios em duplicado como definido no procedimento PCQ.04, ponto 6.3 Duplicados - São realizadas em duplicado entre 5 a 10% do total das análises.

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 22 de Maio de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.360.1 Determinação de proteína - DUMAS
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Os cálculos estão corretos (verificar o teste de fórmulas – LIMS)?	X			O resultado é por leitura direta. O resultado obtido para a amostra n.º 2015/30850 foi de 3,0810 g/00 g. Amostra n.º 2015/30850, boletim analítico n.º 35580/EGI/15, resultado 3,08 g/100 g.
Arredondamento e apresentação dos resultados.	X			Os resultados apresentam-se em gramas por 100 gramas, arredondados às centésimas.
Registos da qualificação das analistas e descrição das funções.	X			A analista qualificada para esta determinação. IQ.25 Descrição de funções, Fátima Santos (2015-04-15). IQ.257 Manutenção das competências. IQ.26 Lista de competências (2015-04-13).
A documentação dos recursos humanos está atualizada, para a analista em questão?	X			Pasta de recursos humanos 1C. Toda a documentação referida no PGQ.01 Gestão de recursos humanos, encontra-se neste dossier.
Equipamentos: Os registos estão atualizados? Ver se existem etiquetas de identificação, calibração e verificação (se aplicável).	X			Todos os equipamentos estão devidamente identificados e com as etiquetas de calibração/verificação afixados (quando aplicável).
Temperaturas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			DUMAS (105) - Manutenção/ Verificação externa pela LECO. Certificado de manutenção n.º 2015521TRUSPECSN4371, emitido em 2015/05/21 pela LECO. Próxima manutenção/verificação em 2015/11/21. Calibração interna mensal em 2015/04/28. (Reta de calibração em anexo).
Volumes: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?			X	

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 22 de Maio de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.360.1 Determinação de proteína - DUMAS
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Massas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Balança (2E) - Calibrado pelo CATIM em 2015-04-16, certificado de calibração n.º 20154000496/110 emitido em 2015-04-18. Apto em 2015-04-23. Próxima calibração em 2016-04. Registos das verificações diárias OK (IQ.199). Registos das verificações mensais OK (IQ.43. último registo - 2015-05-14).
Outros: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?			X	
DPCS Existem amostras diárias de controlo de processo (DPCS)? Registos são corretamente efetuados?	X			O DPCS utilizado foi o spam spread. O resultado obtido foi de 15,626 g/100 g. O resultado introduzido no ZETA foi o correto.
DPCS As não conformidades geradas por DPCS fora de limites/tendências estão registadas e tratadas?		X		A não conformidade gerada por DPCS fora dos limites foi registada (NC 342/FQ/MAR2015), no entanto não foram abertas não conformidades quando se verificam tendências.
ECI'S Existem ensaios de comparação interlaboratorial (ECI's)? Duas participações por ano?	X			Sim. Desde Outubro de 2014 a Maio de 2015 foram registadas 25 participações em ECI's.
ECI'S As não conformidades geradas por ECI fora de limites estão registadas e tratadas?	X			Não existem ECI's fora dos limites.

Anexo 12 – NP 2105 Queijos. Determinação do teor de matéria gorda. Técnica de *Van Gulik*. Processo corrente

Resumo do processo:

Separação da matéria gorda da amostra por centrifugação no butirómetro de Van Gulik, após dissolução das proteínas do queijo pelo ácido sulfúrico. A separação da matéria gorda é facilitada pela adição de uma pequena quantidade de álcool isoamílico.

Reagentes:

- ⇒ Ácido sulfúrico $\rho_{20} = 1,520 \pm 0,005 \text{ g/cm}^3$;
- ⇒ Álcool isoamílico $\rho_{20} = 0,818 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$ e ponto de ebulição $130 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, isento de furfurol e outras impurezas orgânicas.

Aparelhos e utensílios:

- ⇒ Almofariz de vidro ou porcelana;
- ⇒ Balança sensível ao décimo de miligrama;
- ⇒ Banho de água com aquecimento elétrico regulável para $65 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ e com altura suficiente para os butirómetros, na posição vertical, ficarem imersos até ao último traço da escala;
- ⇒ Butirómetro de Van Gulik, rolhas e respetivo recipiente de pesagem;
- ⇒ Centrífuga elétrica para butirómetros dando 1000 a 1200 r.p.m com aquecimento a $63 - 67 \text{ }^\circ\text{C}$;
- ⇒ Medidor automático de vidro de 10 cm^3 para o ácido sulfúrico;
- ⇒ Medidor automático de vidro de 1 cm^3 a $1,1 \text{ cm}^3$;
- ⇒ Ralador ou outro aparelho para triturar o queijo.

Tabela 40 – Relatório da auditoria técnica ao método NP 2105 Queijos. Determinação do teor de matéria gorda. Técnica de *Van Gulik*. Processo corrente

	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 22 de Maio de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 2105 Queijos. Determinação do teor de matéria gorda. Técnica de <i>Van Gulik</i> . Processo corrente
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Método/norma: ⇒ Existe? ⇒ Está devidamente controlado?	X			NP 2105 (pasta dos Laticínios, Normas Portuguesas e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos). Cópia controlada e registada no impresso IQ.11 Fotocópias de documentos e/ou registos originais com data de 2012-05-21.
As analistas têm acesso a uma cópia integral?	X			NP 2105 (pasta dos Laticínios, Normas Portuguesas e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos).
O método/norma está atualizado?	X			NP 2105:1983.
O procedimento é seguido pelas analistas?	X			Verificado durante a auditoria.
Rastreabilidade: 1) – Amostra com ensaio concluído (identificar o número da amostra e boletim analítico).	X			Amostra n.º 2015/31807, boletim analítico n.º 32317/EGI/15.
Rastreabilidade: 2) – Verificar e registar o número da lista de trabalho.	X			Amostra n.º 2015/31807, lista de trabalho n.º 2015/16336.
Rastreabilidade: 3) – Registos de equipamentos.	X			Balança 38 A Banho 9C Sonda de temperatura 86CR associada ao equipamento 9C Centrífuga 96B Micropipeta 82D
Rastreabilidade: 4) – Lista de trabalho corretamente preenchida (rúbrica da analista e sem emendas não controladas).	X			Lista de trabalho n.º 2015/17951, para as amostras n.º 2015/34905 (Queijo), n.º 2015/34909 (Queijo) e para o DPCS.

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 22 de Maio de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 2105 Queijos. Determinação do teor de matéria gorda. Técnica de <i>Van Gulik</i> . Processo corrente
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Rastreabilidade: 5) – Registos de controlo de reagentes/soluções/consumíveis (inclusive os certificados de lote).	X			a) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de ácido sulfúrico (lote 14K060502). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de impressão de 24-03-2015. b) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de Álcool Isoamílico (lote 0000407248). Verificado o certificado de análises PANREAC deste lote, com data de 07-08-2012.
Rastreabilidade: 6) – Registos de controlo da qualidade indicados na lista de trabalho (duplicados, DPCS, curvas de calibração, registos gerados pelos equipamentos – quando aplicável).	X			a) A analista realiza ensaios em duplicado como definido no procedimento PCQ.04, ponto 6.3 Duplicados - São realizadas em duplicado entre 5 a 10% do total das análises. b) DPCS nas listas de trabalho n.º 2015/16336 e n.º 2015/17951.
Os cálculos estão corretos (verificar o teste de fórmulas – LIMS)?			X	
Arredondamento e apresentação dos resultados.	X			Resultado apresentado arredondado às décimas no boletim analítico n.º 32317/EGI/15.
Registos da qualificação das analistas e descrição das funções.	X			A analista está qualificada para esta determinação. IQ.25 Descrição de funções, Fátima Santos (2015-04-15). IQ.257 Manutenção das competências. IQ.26 Lista de competências.
A documentação dos recursos humanos está atualizada, para a analista em questão?	X			Pasta de recursos humanos 1C. Toda a documentação referida no PGQ.01 Gestão de recursos humanos, encontra-se neste dossier.
Equipamentos: Os registos estão atualizados? Ver se existem etiquetas de identificação, calibração e verificação (se aplicável).	X			Todos os equipamentos estão devidamente identificados e com as etiquetas de calibração/verificação afixados (quando aplicável).

	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 22 de Maio de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 2105 Queijos. Determinação do teor de matéria gorda. Técnica de <i>Van Gulik</i> . Processo corrente
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Temperaturas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Banho 9C calibrado externamente (anualmente). Certificado de calibração n.º LMT 20155004261/80, emitido pelo CATIM em 2015-05-22, próxima calibração em 2016-04. Monitorização da temperatura duas vezes por dia, em cada temperatura utilizada. Sonda de temperatura 86CR com verificação interna semestral (última verificação em 2015-05, próxima verificação em 2015-11).
Volumes: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Micropipeta 82D - Calibração no dia 2015-02-20, pelo VWR, certificado de calibração n.º 376859-AL-001 emitido em 2015-02-20. Próxima calibração em 2015-06. Calibrações externas quadrimestrais.
Massas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Balança (38A) - Calibração no dia 16-04-2015, pelo CATIM, certificado de calibração n.º 20154000496/30, próxima calibração em 2016-04 Registos das verificações diárias OK (IQ.199). Registos das verificações mensais OK (IQ.43. último registo - 2015-05-14).
Outros: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Centrífuga 96B não calibrada Equipamento adquirido recentemente, colocado ao serviço em Março e com calibração externa agendada para Junho 2015.
DPCS Existem amostras diárias de controlo de processo (DPCS)? Registos são corretamente efetuados?	X			Os DPCS utilizados foram o <i>Processed Cheese</i> . O valor obtido foi de 30,0 g/100 g. A analista introduziu corretamente os resultados de DPCS obtidos no ZETA.
DPCS As não conformidades geradas por DPCS fora de limites/tendências estão registadas e tratadas?	X			Não existem DPCS fora dos limites.
ECI'S Existem ensaios de comparação interlaboratorial			X	Não, método não acreditado. No entanto, desde Julho de 2010 a Junho de 2015 foram registadas 4 participações em ECI's (última participação em Abril de 2015).

	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 22 de Maio de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 2105 Queijos. Determinação do teor de matéria gorda. Técnica de <i>Van Gulik</i> . Processo corrente
ITEM	C	NC	NA	Comentários
(ECI's)? Duas participações por ano?				
ECI'S As não conformidades geradas por ECI fora de limites estão registadas e tratadas?	X			Não existem ECI's fora dos limites.

Anexo 13 – NP 701 Iogurtes. Determinação da acidez e PAFQ.005.0 Determinação da Acidez. Leites e iogurtes

NP 701 Iogurtes. Determinação da acidez

Resumo do processo:

Neutralização dos ácidos livres contidos no iogurte por solução alcalina titulada.

Reagentes:

A água destilada na preparação dos reagentes e ao longo de todo o processo deve ser destilada ou desmineralizada e isenta de dióxido de carbono por ebulição durante 10 minutos e arrefecida antes de ser utilizada.

- ⇒ Solução alcoólica de fenolftaleína;
- ⇒ Solução aquosa de hidróxido de sódio, 0,1 mol/L.

Aparelhos e utensílios:

- ⇒ Agitador magnético;
- ⇒ Aparelho homogeneizador;
- ⇒ Banho de água com equipamento elétrico regulável;

- ⇒ Balança sensível ao miligrama;
- ⇒ Bureta de precisão, graduada em décimos de centímetro cúbico;
- ⇒ Copos de precipitação, de 200 ml ou mais;
- ⇒ Frascos de Erlenmeyer de boca larga, 200 ml ou mais;
- ⇒ Potenciómetro com elétrodo de vidro e um elétrodo de referência apropriado, calibrado por meio de soluções tampão de pH 6 e pH 9 com precisão de $\pm 0,01$.

PAFQ.005.0 Determinação da Acidez. Leites e iogurtes

Resumo do processo:

A determinação da acidez consiste numa neutralização dos ácidos livres contidos no leite ou no iogurte, por uma solução alcalina titulada, nomeadamente pelo hidróxido de sódio. No caso do leite em pó consiste numa neutralização dos ácidos livres solúveis. Esta neutralização é realizada com uma titulação que é sempre realizada potenciometricamente.

Reagentes:

Todos os reagentes devem ser de qualidade analítica e a água deve ser desionizada ou de pureza equivalente e isenta de dióxido de carbono por ebulição durante 10 minutos e arrefecida e tapada antes da utilização.

- ⇒ Hidróxido de sódio 0,1 mol/L, padronizado como definido no procedimento PGL.06 Gestão de soluções e registado o título com 4 casas decimais.

Aparelhos e utensílios:

Material de laboratório de uso corrente e, nomeadamente:

- ⇒ Agitador magnético;
- ⇒ Balança analítica, capaz de pesar com a aproximação de 0,0001 g;
- ⇒ Bureta de 10 ml, com divisão de 0,02 ml;
- ⇒ Bureta de 25 ml, com divisão 0,05 ml;
- ⇒ Gobelé ou matraz, de vidro, de 50 ml;
- ⇒ Gobelé, de vidro, de 250 ml;
- ⇒ Pipetas volumétricas de 20 ml;
- ⇒ Placa de agitação;

⇒ Proveta de 100 ml.

Tabela 41 – Relatório da auditoria técnica ao método NP 701 iogurtes. Determinação da acidez e PAFQ.005.0 Determinação da Acidez. Leites e iogurtes

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 11 e 12 de Junho de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 701 iogurtes. Determinação da acidez e PAFQ.005.0 Determinação da Acidez. Leites e iogurtes
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Método/norma: ⇒ Existe? ⇒ Está devidamente controlado?	X			NP 701:1982 (pasta dos Laticínios, Normas Portuguesas e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos). PAFQ.005.0 (pasta dos PAFQ de FQ e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos). Cópia controlada com data de 2014-03-13 e registada no impresso IQ.11 Fotocópias de documentos e/ou registos originais com data de 2014-03-13.
As analistas têm acesso a uma cópia integral?	X			NP 701:1982 (pasta dos Laticínios, Normas Portuguesas e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos). PAFQ.005.0 (pasta dos PAFQ de FQ e na pasta eletrónica de documentação) Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos).
O método/norma está atualizado?	X			PAFQ.005.0 (2015-03-13).
O procedimento é seguido pelas analistas?	X			Verificado durante a auditoria.
Rastreabilidade: 1) – Amostra com ensaio concluído (identificar o número da amostra e boletim analítico).	X			Amostra n.º 2015/030274, boletim analítico n.º 33863/EGI/15.
Rastreabilidade: 2) – Verificar e registar o número da lista de trabalho.	X			Amostra n.º 2015/030274, lista de trabalho n.º 2015/015633.

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 11 e 12 de Junho de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 701 Iogurtes. Determinação da acidez e PAFQ.005.0 Determinação da Acidez. Leites e iogurtes
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Rastreabilidade: 3) – Registos de equipamentos.	X			Balança analítica 2A Placa de agitação 53B Potenciómetro 24A Eléctrodo 159L Estufa refrigerada 125
Rastreabilidade: 4) – Lista de trabalho corretamente preenchida (rúbrica da analista e sem emendas não controladas).	X			Lista de trabalho n.º 2015/015633, para a amostra n.º 2015/030274 (iogurte) e para o DPCS. Lista de trabalho n.º 2015/019930 para a amostra n.º 2015/38690 (PETIT). Lista de trabalho n.º 2015/019638 para a amostra n.º 2015/38655 (PETIT). Lista de trabalho n.º 2015/019391 para a amostra n.º 2015/37755 (IOGURTE MAGRO) e para o DPCS.
Rastreabilidade: 5) – Registos de controlo de reagentes/soluções/consumíveis (inclusive os certificados de lote).	X			a) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de hidróxido de sódio (lote 121240010). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de impressão de 24-01-2013. b) Verificado o impresso IQ.210 Controlo da preparação das soluções da solução de hidróxido de sódio.
Rastreabilidade: 6) – Registos de controlo da qualidade indicados na lista de trabalho (duplicados, DPCS, curvas de calibração, registos gerados pelos equipamentos – quando aplicável).	X			a) A analista realiza ensaios em duplicado como definido no procedimento PCQ.04, ponto 6.3 Duplicados - São realizadas em duplicado entre 5 a 10% do total das análises. b) DPCS nas listas de trabalho n.º 2015/015633 e n.º 2015/19391.
Os cálculos estão corretos (verificar o teste de fórmulas – LIMS)?	X			O teor de acidez, expresso em ml/100g é dado por: Acidez = $100 \cdot V_{29} \cdot V_{30} / V_{496}$, Onde: V₄₉₆ - Massa da toma (g). V₂₉ - Título do NaOH (N). V₃₀ - Volume de NaOH gasto na titulação (ml). Amostra n.º 3024: $100 \cdot 0,1003 \cdot 8,15 / 10,0269$ = 8,15 ml/100g

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 11 e 12 de Junho de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 701 Iogurtes. Determinação da acidez e PAFQ.005.0 Determinação da Acidez. Leites e iogurtes
ITEM	C	NC	NA	Comentários
				O resultado no boletim analítico 33863/EGI/15 é 8,2 ml/100g.
Arredondamento e apresentação dos resultados.	X			Resultado apresentado arredondado às décimas no boletim analítico n.º 33863/EGI/15.
Registos da qualificação das analistas e descrição das funções.	X			A analista está qualificada para esta determinação. IQ.25 Descrição de funções, Isabel Pontes (2015-04-16). IQ.257 Manutenção das competências. IQ.26 Lista de competências.
A documentação dos recursos humanos está atualizada, para a analista em questão?	X			Pasta de recursos humanos 1B. Toda a documentação referida no PGQ.01 Gestão de recursos humanos, encontra-se neste dossier.
Equipamentos: Os registos estão atualizados? Ver se existem etiquetas de identificação, calibração e verificação (se aplicável).	X			Todos os equipamentos estão devidamente identificados e com as etiquetas de calibração/verificação afixados (quando aplicável). Todos os equipamentos que trabalham com temperatura, têm sondas de monitorização associadas, estando estas devidamente verificadas (Estufa Refrigerada n.º 125 e Sonda n.º 86 BN).
Temperaturas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Estufa Refrigerada 125 - Calibração no dia 23-04-2015, pelo CATIM, certificado de calibração n.º LMT20153004261/240, próxima calibração em 2016-04. Verificado o impresso IQ.112.5 Carta de Controlo (B). Sonda 86 BN - Verificada internamente em Março de 2015. Próxima verificação em Novembro de 2015.
Volumes: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?			X	

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 11 e 12 de Junho de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 701 Iogurtes. Determinação da acidez e PAFQ.005.0 Determinação da Acidez. Leites e iogurtes
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Massas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Balança (2A) - Calibração no dia 2015-04-23, emitido pelo CATIM em 2015-05-22, certificado de calibração n.º 20154000496/20, próxima calibração em 2016-04. Registos das verificações diárias OK (IQ.199). Registos das verificações mensais OK (IQ.43. último registo - 2015-06-09).
Outros: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Potenciómetro (24A) - calibrado pela SOQUILAB em 2014-12-03. Certificado de calibração n.º 14.12.1003, emitido em 2014-12-03. Apto em 2014-12-15. Próxima calibração em 2015-12. a) Verificado o impresso IQ. 213 Verificação do potenciómetro - Verificação intermédia. b) Verificado o impresso IQ.156 Verificação do potenciómetro. c) Verificado o impresso IQ. 50 Controlo dos parâmetros da reta de calibração - Potenciómetro. d) Verificado o impresso IQ.268 Controlo do declive da reta de calibração - Potenciómetro.
DPCS Existem amostras diárias de controlo de processo (DPCS)? Registos são corretamente efetuados?	X			Os DPCS utilizados foram o <i>Milk Powder</i> . O valor obtido foi de 10,2779 ml/100g. A analista introduziu corretamente os resultados de DPCS obtidos no ZETA.
DPCS As não conformidades geradas por DPCS fora de limites/tendências estão registadas e tratadas?		X		Não foi aberta nota de não conformidade para a tendência verificada em 2015-03-13.
ECI'S Existem ensaios de comparação interlaboratorial (ECI's)? Duas participações por ano?			X	Não se encontraram fornecedores de ECI's para este ensaio, são utilizadas amostras cegas na manutenção das competências das analistas.
ECI'S As não conformidades geradas por ECI fora de limites estão registadas e tratadas?			X	

Anexo 14 – NP 2032 Produtos da pesca e da aquicultura. Determinação do teor de cinza total.

Resumo do processo:

Secagem da amostra, seguida de carbonização e incineração a uma temperatura de $(500 \pm 25) ^\circ\text{C}$ e determinação da massa do resíduo.

Reagentes:

Não aplicável.

Aparelhos e utensílios:

- ⇒ Máquina de picar ou equipamento equivalente;
- ⇒ Balança com a resolução de 0,0001 g;
- ⇒ Cápsulas de porcelana, quartzo ou de outro material inalterável, nas condições de ensaio;
- ⇒ Estufa de secagem;
- ⇒ Placa de aquecimento;
- ⇒ Mufla, regulável a $(500 \pm 25) ^\circ\text{C}$;
- ⇒ Exsiccador.

Tabela 42 – Relatório da auditoria técnica ao método NP 2032 Produtos da pesca e da aquicultura. Determinação do teor de cinza total.

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 15 de Junho de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 2032 Produtos da pesca e da aquicultura. Determinação do teor de cinza total.
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Método/norma: ⇒ Existe? ⇒ Está devidamente controlado?	X			NP 2032:2009 (pasta dos Pescado e derivados, Normas portuguesas e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos). Cópia controlada com data de 2009-07-09 e registada no impresso IQ.11.5 Fotocópias de

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 15 de Junho de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 2032 Produtos da pesca e da aquicultura. Determinação do teor de cinza total.
ITEM	C	NC	NA	Comentários
				documentos e/ou registos originais com data de 2009-07-09.
As analistas têm acesso a uma cópia integral?	X			NP 2032:2009 (pasta dos Pescado e derivados, Normas portuguesas e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos).
O método/norma está atualizado?	X			NP 2032:2009 (Junho 2009)
O procedimento é seguido pelas analistas?	X			Verificado durante a auditoria.
Rastreabilidade: 1) – Amostra com ensaio concluído (identificar o número da amostra e boletim analítico).	X			Amostra n.º 2014/33601, boletim analítico n.º 36724/EGI/15.
Rastreabilidade: 2) – Verificar e registar o número da lista de trabalho.	X			Amostra n.º 2014/33601, lista de trabalho n.º 2014/17285.
Rastreabilidade: 3) – Registos de equipamentos.	X			Balança - 2F. Muflas - 34B, 34D e 34F. Sondas de temperatura - 123A, 123B e 123C. Placa de aquecimento – 51A.
Rastreabilidade: 4) – Lista de trabalho corretamente preenchida (rúbrica da analista e sem emendas não controladas).	X			Lista de trabalho n.º 2015/17285, para a amostra n.º 2015/33601 (Conserva de peixe) e para o DPCS Lista de trabalho n.º 2015/19844 para as amostras n.º 2015/38813 (Conserva de peixe) e n.º 2015/38814 (Conserva de peixe) e para o DPCS.
Rastreabilidade: 5) – Registos de controlo de reagentes/soluções/consumíveis (inclusive os certificados de lote).			X	
Rastreabilidade: 6) – Registos de controlo da	X			a) A analista realiza ensaios em duplicado como definido no procedimento PCQ.04, ponto 6.3 Duplicados - São realizadas em

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 15 de Junho de 2015 Auditor: Andreia Martins Método: NP 2032 Produtos da pesca e da aquicultura. Determinação do teor de cinza total.
ITEM	C	NC	NA	Comentários
qualidade indicados na lista de trabalho (duplicados, DPCS, curvas de calibração, registos gerados pelos equipamentos – quando aplicável).				duplicado entre 5 a 10% do total das análises. b) DPCS na lista de trabalho n.º 2015/17285 e na lista de trabalho n.º 2015/19844.
Os cálculos estão corretos (verificar o teste de fórmulas – LIMS)?	X			O teor de cinzas, expresso em g/100g é dado por: $(V1166-V1165) * 100/V1164$, onde: V1164 - Massa da toma (g). V1165 - Massa da cápsula (g). V1166 - Massa da cápsula mais cinza (g). Amostra n.º 33601: $(31,2236-31,1661)*100/5,0633 = 1,1356$ g/100 g Amostra n.º 33601 (duplicado): $(31,6006-31,5434)*100/5,0571 = 1,1311$ g/100 g Como o resultado apresentado é a média dos dois ensaios: $(1,1356+1,1310)/2 = 1,1334$ g/100 g. O resultado no boletim analítico 36724/EGI/15 é 1,13 g/100 g. Segunda a NP 2032:2009 o teor de cinzas é dado por: $(m3-m1)/(m2-m1)*100$, onde: m1 - massa, expressa em grama, da cápsula vazia. m2 - massa, expressa em grama, da cápsula com a toma. m3 - massa, expressa em grama, da cápsula com o resíduo. Amostra n.º 033601: $(31,2236-31,1661)/(36,2294-31,1661) = 1,1356$ g/100 g.

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 15 de Junho de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 2032 Produtos da pesca e da aquicultura. Determinação do teor de cinza total.
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Arredondamento e apresentação dos resultados.	X			Resultado apresentado arredondado às centésimas no boletim analítico n.º 36724/EGI/15.
Registos da qualificação das analistas e descrição das funções.	X			A analista está qualificada para esta determinação. IQ.25 Descrição de funções, Elisabete Feiteira (2015-04-16). IQ.257 Manutenção das competências. IQ.26 Lista de competências.
A documentação dos recursos humanos está atualizada, para a analista em questão?	X			Pasta de recursos humanos 1A. Toda a documentação referida no PGQ.01 Gestão de recursos humanos, encontra-se neste dossier.
Equipamentos: Os registos estão atualizados? Ver se existem etiquetas de identificação, calibração e verificação (se aplicável).	X			Todos os equipamentos estão devidamente identificados e com as etiquetas de calibração/verificação afixados. Todos os equipamentos que trabalham com temperatura, têm sondas de monitorização associadas, estando estas devidamente verificadas (mufla n.º 34F e sonda n.º 123A, mufla n.º 34D e sonda n.º 123B, mufla n.º 34B e sonda n.º 123C).
Temperaturas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			a) Sondagens de temperatura (123A, 123B e 123C) - Verificação em Maio de 2015, próxima em Novembro de 2015. b) Mufla (34F) - Calibração em 2015-01-06, pelo CATIM, certificado de calibração n.º 2015400012/90, emitido em 2015-01-29. Apto em 2015-02-05. Próxima calibração em 2016-01. c) Verificado o IQ.112 Carta de Controlo (B) Registos bi-diários (IQ.112) da mufla 34F estão atualizados. d) Mufla (34D) - Calibração em 2015-04-24, pelo CATIM, certificado de calibração n.º LMT20155004261/170, emitido em 2015-05-22. Apto em 2015-05-25. Próxima calibração em 2016-04. e) Verificado o IQ.112 Carta de Controlo (B) Registos bi-diários (IQ.112) da mufla 34D estão atualizados. f) Mufla (34B) - Calibração em 2015-04-23, pelo CATIM, certificado de calibração n.º

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 15 de Junho de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 2032 Produtos da pesca e da aquicultura. Determinação do teor de cinza total.
ITEM	C	NC	NA	Comentários
				LMT20155004261/160, emitido em 2015-05-22. Apto em 2015-05-25. Próxima calibração em 2016-04. g) Verificado o IQ.112 Carta de Controlo (B) Registos bi-diários (IQ.112) da mufla 34B estão atualizados.
Volumes: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?			X	
Massas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Balança (2F) - Calibração no dia 2015-04-16, emitido pelo CATIM em 2015-04-18, certificado de calibração n.º 20154000496/10, próxima calibração em 2016-04. Registos das verificações diárias OK (IQ.199). Registos das verificações mensais OK (IQ.43. último registo - 2015-06-09).
Outros: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?			X	
DPCS Existem amostras diárias de controlo de processo (DPCS)? Registos são corretamente efetuados?	X			O DPCS utilizado foi o FAPAS T25120 <i>Fish Paste Ash</i> . O valor obtido foi de 1,93 g/100 g. A analista introduziu corretamente os resultados de DPCS obtidos na respetiva carta de controlo.
DPCS As não conformidades geradas por DPCS fora de limites/tendências estão registadas e tratadas?	X			Não existem DPCS fora dos limites.
ECI'S Existem ensaios de comparação interlaboratorial (ECI's)? Duas participações por ano?	X			Entre Dezembro de 2013 e Junho de 2015 foram registados 4 resultados em ECI's, como só existem uma participação em ECIS por ano, são utilizadas amostras cegas.
ECI'S	X			Não existem ECIS fora dos limites.

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 15 de Junho de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 2032 Produtos da pesca e da aquicultura. Determinação do teor de cinza total.
ITEM	C	NC	NA	Comentários
As não conformidades geradas por ECI fora de limites estão registadas e tratadas?				

Anexo 15 – NP 2930 Produtos da pesca e da aquicultura. Determinação do teor de azoto básico volátil total (ABVT). Método de Conway

Resumo do processo:

Extração das bases voláteis por meio de uma solução de ácido tricloroacético. Alcalinização por ação de carbonato de potássio para libertação das bases voláteis e sua receção numa solução de ácido bórico, seguida de titulação.

Reagentes:

Todos os reagentes devem ser de qualidade analítica. A água deve ser destilada ou de pureza equivalente.

- ⇒ Solução de ácido tricloroacético a 5 % (m/V);
- ⇒ Álcool etílico a 95 %;
- ⇒ Solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L;
- ⇒ Solução de ácido clorídrico 0,02 mol/L;
- ⇒ Solução de sulfato de amónio a 0,1 % (m/V);
- ⇒ Indicador

Em balão volumétrico de 1000 ml introduzir 0,033 g de verde de bromocresol e 0,066 g de vermelho de metilo. Dissolver e completar o volume com álcool etílico.

- ⇒ Solução de ácido bórico com indicador

Para balão volumétrico de 1000 ml transferir 10 g de ácido bórico, dissolver em 200 ml de álcool etílico e 700 ml de água destilada, recentemente fervida. Adicionar 10 ml de indicador e algumas gotas de solução de hidróxido de sódio até coloração vermelho-pálida. Completar o volume com água.

⇒ Solução saturada de carbonato de potássio

Utilizar cerca de 112 g de carbonato de potássio para 100 ml de solução final.

⇒ Pasta de silicone para esmerilados;

⇒ Papel de filtro de pregas com uma porosidade que permita obter um filtrado límpido.

Aparelhos e utensílios:

⇒ Máquina picadora ou equipamento equivalente;

⇒ Balança com a resolução de 0,0001 g;

⇒ Homogeneizador. 6.4 Células de Conway;

⇒ Estufa regulável a 35 °C ou a 40 °C;

⇒ Microbureta graduada em 0,01 ml.

Tabela 43 – Relatório da auditoria técnica ao método NP 2930 Produtos da pesca e da aquicultura. Determinação do teor de azoto básico volátil total (ABVT). Método de Conway

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 17 de Junho de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 2930 Produtos da pesca e da aquicultura. Determinação do teor de azoto básico volátil total (ABVT). Método de Conway
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Método/norma: ⇒ Existe? ⇒ Está devidamente controlado?	X			NP 2930:2009 (pasta dos Pescado e derivados, Normas portuguesas e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos).
As analistas têm acesso a uma cópia integral?	X			NP 2930:2009 (pasta dos Pescado e derivados, Normas portuguesas e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos) com data de 2013-08-01.
O método/norma está	X			NP 2930 de Maio de 2009.

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 17 de Junho de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 2930 Produtos da pesca e da aquicultura. Determinação do teor de azoto básico volátil total (ABVT). Método de Conway
ITEM	C	NC	NA	Comentários
atualizado?				
O procedimento é seguido pelas analistas?		X		A amostra auditada foi congelada e não foi analisada após a preparação (no próprio dia).
Rastreabilidade: 1) – Amostra com ensaio concluído (identificar o número da amostra e boletim analítico).	X			Amostra n.º 2015/32619, boletim analítico n.º 34409/EGI/15.
Rastreabilidade: 2) – Verificar e registar o número da lista de trabalho.	X			Amostra n.º 2015/32619, lista de trabalho n.º 2015/16801.
Rastreabilidade: 3) – Registos de equipamentos.	X			Estufa 14G Balanças 38A e 2A Micropipeta 82C
Rastreabilidade: 4) – Lista de trabalho corretamente preenchida (rúbrica da analista e sem emendas não controladas).	X			Lista de trabalho n.º 2015/16801, para a amostra n.º 2015/32619 (produto acabado) e para o DPCS. Lista de trabalho n.º 2015/19639, para a amostra n.º 2015/38286 (salmão) e para o DPCS.
Rastreabilidade: 5) – Registos de controlo de reagentes/soluções/consumíveis (inclusive os certificados de lote).	X			a) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes do vermelho de metilo (lote 0000239157). Verificado o certificado de análises PANREAC deste lote, com data de 08-04-2010. b) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução ácido tricloroacético (lote BCBM4657V). Verificado o certificado de análises SIGMA deste lote. c) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes do verde de bromocresol (lote 10173754). Verificado o certificado de análises ALFA AESAR deste lote. d) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes do etanol absoluto (lote 15C270507). Verificado o certificado de análises VWR deste lote. e) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes do ácido clorídrico (lote 15B200518). Verificado o certificado de análises VWR deste lote.

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 17 de Junho de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 2930 Produtos da pesca e da aquicultura. Determinação do teor de azoto básico volátil total (ABVT). Método de Conway
ITEM	C	NC	NA	Comentários
				f) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes do ácido bórico (lote 13E080011). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de impressão de 09-10-2013. g) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes do sulfato de amónio (lote 12J120015). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de impressão de 20-02-2013. h) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes do carbonato de potássio (lote 13F25002). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de impressão de 04-10-2013. i) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de hidróxido de sódio (lote 12L110008). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de impressão de 12-03-2013. j) Verificado o impresso IQ.210 Controlo da preparação de soluções.
Rastreabilidade: 6) – Registos de controlo da qualidade indicados na lista de trabalho (duplicados, DPCS, curvas de calibração, registos gerados pelos equipamentos – quando aplicável).	X			a) A analista realiza ensaios em duplicado como definido no procedimento PCQ.04, ponto 6.3 Duplicados - São realizadas em duplicado entre 5 a 10% do total das análises. b) Verificado o impresso IQ.141 Padrão diário para o Ensaio em Branco. c) Verificado o impresso IQ.141 Padrão diário para o Padrão de difusão.
Os cálculos estão corretos (verificar o teste de fórmulas – LIMS)?	X			O teor de azoto básico volátil total, expresso em mg/100 g de amostra é dado por: $21 \cdot (V2640 - V2639) \cdot V2637 \cdot (100 + (V3161 \cdot V2636) / 100) / (V2638 - V2639) / V2636 / 0,02,$ onde: V2636 - Massa da toma (g). V2637 - Título do HCl (N). V2638 - Vol. HCl gasto controlo difusão (ml). V2639 - Vol. HCl gasto branco (ml). V2640 - Vol. HCl gasto ensaio (ml). V3161 - Resultado humidade (g/100 g). Amostra n.º 32619: $21 \cdot (0,32 -$

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 17 de Junho de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: NP 2930 Produtos da pesca e da aquicultura. Determinação do teor de azoto básico volátil total (ABVT). Método de Conway
ITEM	C	NC	NA	Comentários
				$0,04 \times 0,02044 \times (100 + (80,19 \times 50,052) / 100) / (0,84 - 0,04) / 50,052 / 0,02 = 21,0314$. Resultado no boletim analítico n.º34409/EGI/15 é 21,03 mg/100 g.
Arredondamento e apresentação dos resultados.	X			Os resultados apresentam-se arredondados às centésimas.
Registos da qualificação das analistas e descrição das funções.	X			A analista qualificada para esta determinação. IQ.25 Descrição de funções, LP (2015-04-15). IQ.257 Manutenção das competências. IQ.26 Lista de competências (2015-04-10).
A documentação dos recursos humanos está atualizada, para a analista em questão?	X			Pasta de recursos humanos 1C. Toda a documentação referida no PGQ.01 Gestão de recursos humanos, encontra-se neste dossier.
Equipamentos: Os registos estão atualizados? Ver se existem etiquetas de identificação, calibração e verificação (se aplicável).	X			Todos os equipamentos estão devidamente identificados e com as etiquetas de calibração/verificação afixados (quando aplicável).
Temperaturas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Estufa 14H - Calibrada em 2014-09-24 pelo CATIM. Certificado de calibração LMT20145008270/90, emitido em 2014-10-16. Apto em 2014-10-24. Próxima calibração em 2015-09. Verificado o impresso IQ.112 Carta de Controlo (B) da estufa refrigerada 14H. Sonda de temperatura 86CP, verificada em Maio de 2015. Próxima verificação em Novembro de 2015.
Volumes: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Micropipeta 82C - Calibrada em 2015-05-08 pela FRILABO. Certificado de calibração 00481, emitido em 2015-05-08. Apto em 2015-05-11. Próxima calibração em 2015-09.

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 17 de Junho de 2015		
Auditor: Andreia Martins						
Método: NP 2930 Produtos da pesca e da aquicultura. Determinação do teor de azoto básico volátil total (ABVT). Método de Conway						
ITEM	C	NC	NA	Comentários		
Massas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Balança (2F) – Calibração no dia 2015-04-16, emitido pelo CATIM em 2015-04-18, certificado de calibração n.º 20154000496/10, próxima calibração em 2016-04. Registos das verificações diárias OK (IQ.199). Registos das verificações mensais OK (IQ.43. último registo - 2015-06-09). Balança (38A) – Calibração no dia 16-04-2015, pelo CATIM, certificado de calibração n.º 20154000496/30, próxima calibração em 2016-04 Registos das verificações diárias OK (IQ.199). Registos das verificações mensais OK (IQ.43. último registo - 2015-06-09).		
Outros: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?			X			
DPCS Existem amostras diárias de controlo de processo (DPCS)? Registos são corretamente efetuados?	X			O DPCS utilizado foi o FAPAS T25121 Canned Fish ABVT. O resultado obtido foi de 52,54 mg/100 g. O resultado foi introduzido corretamente.		
DPCS As não conformidades geradas por DPCS fora de limites/tendências estão registadas e tratadas?	X			Não existem DPCS fora dos limites.		
ECI'S Existem ensaios de comparação interlaboratorial (ECI's)? Duas participações por ano?	X			Desde 2013 foram registadas 3 participações em ECI'S. São utilizadas amostras cegas para controlar o método.		
ECI'S As não conformidades geradas por ECI fora de limites estão registadas e tratadas?	X			Não existem ECI'S fora dos limites.		

Anexo 16 – PAFQ.230.2 Determinação de fibra alimentar

Resumo do processo:

O método descrito permite determinar o teor de fibra total, de fibra solúvel e de fibra insolúvel de um alimento utilizando uma combinação de técnicas analíticas enzimáticas e gravimétricas. O teor de fibra alimentar total (Total Dietary Fiber – TDF) corresponde à soma da fibra alimentar solúvel (SDF) e fibra alimentar insolúvel (IDF). Cada um destes grupos de fibra alimentar (TDF, SDF e IDF) é obtido através de um processo de filtração distinto após ataque enzimático da amostra.

O método descrito neste procedimento é aplicado a um único extrato de amostra desengordurada (se o teor de matéria gorda da amostra for superior 10%) e seca. A amostra é aquecida a 100 °C na presença de α -amílase termoestável até à gelatinização, hidrólise e despolimerização do amido, sendo em seguida incubada a 60 °C na presença de proteáse (para solubilizar e despolimerizar as proteínas) e de amiloglucosidase (afim de hidrolisar os restos de amido existentes na glucose). No caso da TDF, a amostra é tratada com quatro volumes de etanol para precipitar as fibras solúveis e eliminar as proteínas e glucose despolimerizadas.

O resíduo é filtrado e lavado com etanol a 78 %, etanol a 96 % e acetona e em seguida seco e pesado.

Para a SDF e IDF, o resíduo resultante do ataque enzimático é diretamente filtrado, lavado com água quente, seco e pesado. Para a determinação de SDF, as águas de lavagem e o filtrado são combinados e precipitados com etanol, filtrados, secos e pesados.

Em todos os casos, uma alíquota do resíduo seco é utilizada para a determinação da proteína pelo método de DUMAS e o resto do resíduo é calcinado a (525 ± 25) °C.

Os teores em TDF, SDF e IDF correspondem ao peso de resíduo após filtração e secagem ao qual se subtrai os pesos dos resíduos de proteína e cinza.

Reagentes:

- ⇒ Éter de petróleo, p.a. entre 40 e 60 °C;
- ⇒ Etanol absoluto, p.a.;
- ⇒ Acetona, p.a.;

- ⇒ Hidróxido de sódio, p.a.;
- ⇒ Ácido clorídrico a 37 %, p.a.;
- ⇒ Celite lavada com ácido e calcinada (Megazyme G-Cel100 ou 500) ou equivalente;
- ⇒ Kit enzimático para determinação de fibra alimentar (Megazyme K-TDFR) ou equivalente, que contenha;
- ⇒ α -amilase, termoestável (E-BLAAM). 3000 unidades de Ceralpha/ml;
- ⇒ Protease (E-BSPRT). 50 mg/ml. 350 unidades de Tyrosina/ml;
- ⇒ Amyloglucosidase (E-A MGDF). 200 unidades de p-NP β -maltoside/ml (ou 3000 unidades/ ml sobre o amido solúvel);
- ⇒ MES hidrato (ácido 2(N morfolino etanosulfónico), $\geq 99,5$ %, p.a.), Megazyme B-MES250 ou equivalente;
- ⇒ TRIS (trizma base, Tris(hidroximetil)aminometano, $\geq 99,9$ %, p.a.), SIGMA T1503 ou equivalente;
- ⇒ Solução tampão MES/TRIS 0,05 M, pH 8,2 a 24 °C ou 8,3 a 20 °C;
- ⇒ Solução de hidróxido de sódio 6,0 mol/L;
- ⇒ Solução de hidróxido de sódio a 5 %;
- ⇒ Solução de HCl a 0,5 mol/L;
- ⇒ Solução de HCl a 5 %;
- ⇒ Solução de etanol a 78 %;
- ⇒ Solução de etanol a 96 %.

Aparelhos e utensílios:

Material corrente de laboratório, e nomeadamente:

- ⇒ Balança analítica, com aproximação de 0,0001 g;
- ⇒ Estufa de secagem com ventilação regulada a (103 ± 2) °C;
- ⇒ Estufa de vácuo regulada a (70 ± 4) °C;
- ⇒ Agitador vórtex;
- ⇒ Centrífuga (3500 rpm);
- ⇒ Banho-maria com agitação, capaz de manter agitação constante nos frascos de digestão durante a hidrólise enzimática, de grande capacidade, com tampa e capaz manter a temperatura a 100 °C;
- ⇒ Bomba de vácuo;
- ⇒ Medidor de pH;

- ⇒ Mufla regulada a $(525 \pm 25) ^\circ\text{C}$;
- ⇒ Exsiccador munido de substância exsicante;
- ⇒ Sistema de filtração por vácuo munido de 6 Kitasatos independentes;
- ⇒ Matrizes de 250 ml e 500 ml de boca larga;
- ⇒ Tubos de centrífuga de tampa lilás, com fundo cónico e saia, de 50 ml de capacidade;
- ⇒ Tubos de polipropileno de 90 ml com tampa articulada (Por ex. VWR 216-2627);
- ⇒ Ultra-turrax;
- ⇒ Moinho de café;
- ⇒ Cadinhos filtrantes de porosidade P2 (40-60 μm), Duran-Schott ou equivalente;
- ⇒ Micropipetas de 50-200 μl e 5 ml;
- ⇒ Dispensadores automáticos de capacidade adequada;
- ⇒ Almofarizes e pilões;
- ⇒ Caixas de alumínio com tampa;
- ⇒ Balança eletrónica de precisão, com a aproximação de 0,001 g;
- ⇒ Moinho centrífugo ZM 200.

Tabela 44 – Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ.230.2 Determinação de fibra alimentar

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 23 e 25 de Junho de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.230.2 Determinação de fibra alimentar
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Método/norma: ⇒ Existe? ⇒ Está devidamente controlado?	X			PAFQ.230. 2 (pasta dos PAFQ de FQ e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos). Cópia controlada com data de 2015-04-15 e registada no impresso IQ.11 Fotocópias de documentos e/ou registos originais com data de 2015-04-15
As analistas têm acesso a uma cópia integral?	X			PAFQ.230.2 (pasta dos PAFQ de FQ e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos).
O método/norma está atualizado?	X			PAFQ. 230.2 (2015-03-24).
O procedimento é seguido pelas analistas?	X			Verificado durante a auditoria.

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 23 e 25 de Junho de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.230.2 Determinação de fibra alimentar
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Rastreabilidade: 1) – Amostra com ensaio concluído (identificar o número da amostra e boletim analítico).	X			Amostra n.º 2015/38886, boletim analítico n.º 40570/EGI/15.
Rastreabilidade: 2) – Verificar e registar o número da lista de trabalho.	X			Amostra n.º 2015/38886, lista de trabalho n.º 2015/19760.
Rastreabilidade: 3) – Registos de equipamentos.	X			Balança - 2E DUMAS - 105 Vortex - 4I Ultraturrax - 69 Micropipeta - 82B Mufla - 34F com sonda de temperatura 123A Estufa refrigerada - 125 com sonda de temperatura 86 BN Estufa de vácuo - 54 Potenciometro - 24C Eléctrodo - 159P Banho com agitação - 9B com sonda de temperatura 86 CS Banho com agitação - 9C com sonda de temperatura 86CR
Rastreabilidade: 4) – Lista de trabalho corretamente preenchida (rúbrica da analista e sem emendas não controladas).	X			Lista de trabalho n.º 2015/19760 para a amostras n.º 2015/38886 (chocolate). Lista de trabalho n.º 2015/19085 para o DPCS. Lista de trabalho n.º 2015/20602 para a amostra n.º 2015/40366 (bolacha) e para o DPCS. Lista de trabalho n.º 2015/21210 para a amostra n.º 2015/42049 (pastas). Lista de trabalho n.º 2015/20847 para as amostras n.º 2015/40712 (suplemento alimentar) e n.º 2015/40713 (suplemento alimentar). Lista de trabalho n.º 2015/20499 para as amostras n.º 2015/40239 (croquetes ultracongelados) e n.º 2015/40247 (bolinhos com bacalhau).
Rastreabilidade: 5) – Registos de controlo de reagentes/soluções/consumíveis (inclusive os certificados de lote).	X			a) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de amyloglucosidase (lote 111201e). Verificado o certificado de análises MEGAZYME deste lote, com data de 02-2014.b) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 23 e 25 de Junho de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.230.2 Determinação de fibra alimentar
ITEM	C	NC	NA	Comentários
				protease (lote 130601d). Verificado o certificado de análises MEGAZYME deste lote, com data de 02-2014.c) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução α -amilase (lote 120701b). Não se verificou o certificado de análises, mas existe o pedido deste no IQ.139.d) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução acetona (lote STBF3458V). Verificado o certificado de análises SIGMA deste lote, com data de 03-02-2015.e) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de etanol absoluto (lote 15C270507). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de impressão de 12-05-2015.f) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de éter de petróleo (lote SZBE2530V). Verificado o certificado de análises SIGMA deste lote, com data de 10-09-2014.g) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de ácido clorídrico (lote 15B200518). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de impressão de 30-04-2015.h) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da celite (lote 130801). Verificado o certificado de análises MEGAZYME deste lote, com data de 30-08-2013.i) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução TRIS (lote K44457887). Verificado o certificado de análises MERCK deste lote.j) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução MES (lote 130201b). Verificado o certificado de análises MEGAZYME deste lote, com data de 17-07-2014.k) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de hidróxido de sódio (lote 12L110008). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de impressão de 13-03-2013.l) Verificado o impresso IQ.210 Controlo da preparação de soluções para as soluções tampão MES-TRIS, para a solução de HCl 0,5N, de NaOH a 5%, de HCl a 55 e de NaOH 6N.
Rastreabilidade: 6) – Registos de controlo da qualidade indicados na lista de trabalho (duplicados,	X			a) A analista realiza ensaios em duplicado como definido no procedimento PCQ.04, ponto 6.3 Duplicados - São realizadas em duplicado entre 5 a 10% do total das análises. b) DPCS nas listas de trabalho n.º 2015/19085

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 23 e 25 de Junho de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.230.2 Determinação de fibra alimentar
ITEM	C	NC	NA	Comentários
DPCS, curvas de calibração, registos gerados pelos equipamentos – quando aplicável).				e n.º 2015/20602.
Os cálculos estão corretos (verificar o teste de fórmulas – LIMS)?			X	O cálculo é feito no impresso IQ.159 Fibra alimentar total - Cálculo.
Arredondamento e apresentação dos resultados.	X			Os resultados apresentam-se arredondados às décimas e expressos em g/100 g.
Registos da qualificação das analistas e descrição das funções.	X			A analista está qualificada para esta determinação. IQ.25 Descrição de funções, Isabel Novais (2015-04-16). IQ.257 Manutenção das competências. IQ.26 Lista de competências (2015-04-13)
A documentação dos recursos humanos está atualizada, para a analista em questão?	X			Pasta de recursos humanos 1B. Toda a documentação referida no PGQ.01 Gestão de recursos humanos, encontra-se neste dossier.
Equipamentos: Os registos estão atualizados? Ver se existem etiquetas de identificação, calibração e verificação (se aplicável).	X			Todos os equipamentos estão devidamente identificados e com as etiquetas de calibração/verificação afixados.
Temperaturas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			a) DUMAS (105) - Manutenção/ Verificação externa pela LECO. Certificado de manutenção n.º 2015521TRUSPECSN4371, emitido em 2015/05/21 pela LECO. Próxima manutenção/verificação em 2015/11/21. b) Mufla (34F) - Calibração em 2015-01-06 pelo CATIM. Certificado de calibração n.º LMT201550012/90, emitido em 2015-01-29. Apto em 2015-02-05. Próxima calibração em 2016-01. c) Verificado o IQ.112 Carta de Controlo (B). Registos bi-diários (IQ.112) da mufla 34D estão atualizados.d) Estufa Refrigerada 125 - Calibração no dia 23-04-2015, pelo CATIM, certificado de calibração n.º LMT20153004261/240, próxima calibração em 2016-04.e) Verificado o impresso IQ.112.5 Carta de Controlo (B). Registos bi-diários (IQ.112) da estufa refrigerada 125 atualizados.f) Banho (9C) - Calibrado pelo

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 23 e 25 de Junho de 2015 Auditor: Andreia Martins Método: PAFQ.230.2 Determinação de fibra alimentar
ITEM	C	NC	NA	Comentários
				CATIM em 2014-03-25, certificado de calibração n.º LMT20145002511/30 emitido em 2014-03-31. Apto em 2014-04-10. Próxima calibração em 2015-03. Monitorização da temperatura duas vezes por dia, em cada temperatura utilizada. Banho com agitação - 9B com sonda de temperatura 86 CSd) Sondas de temperatura (123A, 86 CS, BN, CR) - Verificadas internamente em Março de 2015. Próximas verificações em Novembro de 2015.
Volumes: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Micropipeta (82B) - Calibração em 2015-03-16 pela VWR. Certificado de calibração n.º 380208-AL-002, emitido em 2015-03-16. Apto em 2015-03-27. Próxima calibração em 2016-03. Verificado o impresso IQ.227 Verificação dos dispensadores - FQ e MIA.
Massas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Balança (2E) - Calibrado pelo CATIM em 2015-04-16, certificado de calibração n.º 20154000496/110 emitido em 2015-04-18. Apto em 2015-04-23. Próxima calibração em 2016-04. Registos das verificações diárias OK (IQ.199). Registos das verificações mensais OK (IQ.43. último registo - 2015-05-14).
Outros: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Estufa de vácuo (54) - Calibração em 2014-09-24 pelo CATIM. Certificado de calibração n.º LMT20145008270/20, emitido em 2014-10-16. Apto em 2014-10-24. Próxima calibração em 2015-09. Potenciómetro (24C) - calibrado pela SOQUILAB em 2014-09-01. Certificado de calibração n.º 14.09.0802, emitido em 2014-09-01. Apto em 2014-09-10. Próxima calibração em 2015-09. a) Verificado o impresso IQ.156 Verificação do potenciómetro. b) Verificado o impresso IQ. 50 Controlo dos parâmetros da reta de calibração - Potenciómetro. c) Verificado o impresso IQ.268 Controlo do declive da reta de calibração - Potenciómetro. Centrífuga (31B) - Calibração no dia 2015-04-29, pelo CATIM. Certificado de calibração n.º

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 23 e 25 de Junho de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.230.2 Determinação de fibra alimentar
ITEM	C	NC	NA	Comentários
				20155004261/40, emitido em 2015-05-22. Apto em 2015-05-25. Próxima calibração em 2016-04.
DPCS Existem amostras diárias de controlo de processo (DPCS)? Registos são corretamente efetuados?	X			O DCPS utilizado foi o Triscuits Total Dietary Fiber. O resultado obtido foi de 11,69 mg/kg. O resultado foi introduzido corretamente no zeta.
DPCS As não conformidades geradas por DPCS fora de limites/tendências estão registadas e tratadas?	X			Não existem DPCS fora dos limites.
ECI'S Existem ensaios de comparação interlaboratorial (ECI's)? Duas participações por ano?	X			Desde Janeiro de 2014 a Junho de 2015 foram registadas 9 participações em ECIS.
ECI'S As não conformidades geradas por ECI fora de limites estão registadas e tratadas?	X			Não existem ECI's fora dos limites.

Anexo 17 – EN14082:2003 Foodstuffs – Determination of trace elements – Determination of lead, cadmium, zinc, copper, iron and chromium by atomic absorption spectrometry (AAS) after dry ashing.

Resumo do processo:

As amostras são reduzidas a cinzas a 450° C, sob um aumento gradual da temperatura. De seguida, a cinza é dissolvida em ácido clorídrico e a solução é evaporada até à secura. O resíduo final é dissolvido de novo, desta vez em ácido nítrico

e os teores de metais são determinados por espectrometria de absorção atómica de chama ou de câmara de grafite.

Reagentes:

- ⇒ Ácido Clorídrico, nunca a menos de 37% fração de massa (%massa/massa), com densidade de aproximadamente $\rho(\text{HCl}) = 1190 \text{ mg/ml}$;
- ⇒ Ácido Nítrico, nunca a menos de 65% fração de massa, com densidade de aproximadamente $\rho(\text{HNO}_3) = 1400 \text{ mg/ml}$;
- ⇒ Solução padrão de Chumbo, 1000 mg/L;
- ⇒ Solução padrão de Cádmio, 1000 mg/L;
- ⇒ Soluções padrão para a análise em chama, dissolver as soluções dos outros padrões em $c(\text{HNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ (4.3.1) até se obter uma gama de trabalho que cubra a concentração do elemento a ser determinado.

Aparelhos:

- ⇒ Espectro de absorção atómica com queimadores para a análise da chama e um abastecimento de gás adequado;
- ⇒ Lâmpadas específicas do elemento;
- ⇒ Mufla, programada com um termóstato capaz de manter a temperatura a $(450 \pm 25)^\circ\text{C}$;
- ⇒ Placa de aquecimento, com um mecanismo de controlo de aquecimento global da temperatura, até cerca de 300°C ;
- ⇒ Lâmpada, IR 250 W;
- ⇒ Prato cerâmico;
- ⇒ Cadinhos de quartzo ou de platina, 50 ml até 75 ml;
- ⇒ Tubos de plástico de 100 ml com tampas.

Anexo 18 – PAFQ.008.0 Determinação de cálcio, cobre, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco**Resumo do processo:**

Determinação dos metais em sumos de frutos e de produtos hortícolas, sem grande proporção de polpa

Diluição das amostras com água. Os metais são determinados por espectrofotometria de absorção atómica com chama. Adiciona-se, como modificador de matriz, cloreto de cézio na determinação de sódio e de potássio, e cloreto de lantânio na determinação de cálcio e de magnésio.

Determinação dos metais com digestão da matéria orgânica por via seca

Incineração da amostra a $(500 \pm 5) ^\circ\text{C}$. A cinza obtida é dissolvida com uma solução de ácido clorídrico e diluída a um determinado volume com água. Os metais são determinados por espectrofotometria de absorção atómica com chama. Adiciona-se como modificador de matriz cloreto de cézio na determinação de sódio e de potássio, e cloreto de lantânio na determinação de cálcio e de magnésio.

Reagentes:

Todos os reagentes devem ser de qualidade analítica e a água deve obedecer, no mínimo, à qualidade 2, segundo o definido na norma NP EN ISO 3696 (versão em vigor).

- ⇒ Solução padrão de cálcio, 1 g/L;
- ⇒ Solução padrão de cobre, 1 g/L;
- ⇒ Solução padrão de ferro, 1 g/L;
- ⇒ Solução padrão de magnésio, 1 g/L;
- ⇒ Solução padrão de manganês, 1 g/L;
- ⇒ Solução padrão de potássio, 1 g/L;
- ⇒ Solução padrão de sódio, 1 g/L;
- ⇒ Solução padrão de zinco, 1 g/L;
- ⇒ Solução padrão de cobre, ferro, manganês e zinco, 20 mg/L;
- ⇒ Solução padrão de cálcio e magnésio, 20 mg/L;
- ⇒ Solução padrão de sódio e potássio, 20 mg/L;
- ⇒ Ácido clorídrico 37 % (m/m), 12 mol/L;
- ⇒ Ácido clorídrico 6 mol/L.
- ⇒ Ácido clorídrico 0,6 mol/L;
- ⇒ Ácido clorídrico 4 mol/L;
- ⇒ Ácido nítrico 65-68 % (m/m);

- ⇒ Solução de ácido nítrico 20 % (v/v);
- ⇒ Óxido de lantânio, (La_2O_3);
- ⇒ Solução de cloreto de lantânio, $c(\text{La}^{3+}) = 50 \text{ g/L}$;
- ⇒ Cloreto de cézio;
- ⇒ Solução de cloreto de cézio, 100 g/L.

Aparelhos e utensílios:

Material de laboratório de uso corrente, e nomeadamente:

- ⇒ Balança, capaz de pesar com a aproximação de 0,1 mg;
- ⇒ Cadinhos de sílica;
- ⇒ Placa elétrica;
- ⇒ Mufla, capaz de manter a temperatura de $(500 \pm 15) ^\circ\text{C}$;
- ⇒ Espectrofotómetro de absorção atómica com queimador de ar/acetileno;
- ⇒ Lâmpadas de cátodo oco para a determinação de cálcio, cobre, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco;
- ⇒ Estufa de secagem, regulada, aproximadamente, a $100 ^\circ\text{C}$;
- ⇒ Sistema de digestão por micro-ondas;
- ⇒ Vasos *Intellivent* em Pyrex, CEM 909036, ou equivalente, com capacidade de 35 ml;
- ⇒ Tampas para vasos, CEM 909350, ou equivalente;
- ⇒ Micro-barras de agitação revestidas em Teflon para vasos de 35 ml, CEM 162812, ou equivalente;
- ⇒ Dispensador de volume variável;
- ⇒ Balança eletrónica de precisão, capaz de pesar com a aproximação de 1 mg.

Tabela 45 – Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ. 008.0 Determinação de cálcio, cobre, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco

	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 10, 11 e 12 de Dezembro de 2014
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ. 008.0 Determinação de cálcio, cobre, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Método/norma: ⇒ Existe? ⇒ Está devidamente controlado?	X			PAFQ.008.0 (pasta dos PAFQ de FQ e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos).
As analistas têm acesso a uma cópia integral?	X			PAFQ.008.0 (pasta dos PAFQ de FQ e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos).
O método/norma está atualizado?	X			PAFQ.008.0 (14-03-2013).
O procedimento é seguido pelas analistas?		X		a) Ponto 6.4.2.2: Quando a analista humedeceu a amostra com aproximadamente 2 ml de água, adicionou também 1 ml de ácido nítrico a 67% (H19), porque a água não é suficiente para clarificar a cinza. b) No mesmo ponto, após a mineralização estar completa a analista dissolveu a cinza com 10 ml de HCL 6N, no entanto não deixou evaporar até à secura uma vez que a amostra começa a "saltar" e desse modo pode perder amostra. Como não se evaporou até à secura, no passo seguinte, a analista não adicionou 5 ml de HCL 6N para transferir para um balão. c) Ponto 6.4.5.3: A analista utilizou apenas os pontos 1 e 10 da tabela 7 (relativamente à reta de calibração), e o amostrador automático realizou os outros pontos automaticamente. A analista validou, no entanto, com pontos executados manualmente aquando do controlo que fez sempre que analisa 10 amostras. Esta metodologia não está descrita no procedimento. d) Ponto 6.4.6.3.1: É referida a necessidade de se prepararem diluições das soluções a analisar de forma a que a concentração esperada de sódio esteja situada na zona linear da curva de calibração. A analista cumpre com este ponto mas, no entanto, quando a diluição efetuada não é suficiente o SIPS 10 fá-la automaticamente. Esta metodologia não está descrita no procedimento.

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 10, 11 e 12 de Dezembro de 2014
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ. 008.0 Determinação de cálcio, cobre, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco
ITEM	C	NC	NA	Comentários
				NOTA: 1) Uma vez que no procedimento não está claro qual o equipamento que a analista tem que utilizar para pipetar, a analista utilizou micropipetas (82L, 82L e 82N), sendo que todas estão calibradas para a gama utilizada.
Rastreabilidade: 1) – Amostra com ensaio concluído (identificar o número da amostra e boletim analítico).	X			Amostra n.º 2014/81348, boletim analítico n.º 88452/EGI/14.
Rastreabilidade: 2) – Verificar e registar o número da lista de trabalho.	X			Amostra n.º 2014/81348, lista de trabalho n.º 2014/041307.
Rastreabilidade: 3) – Registos de equipamentos.	X			Balança - 2D. Mufla - 34E. Sonda de temperatura - 123D. Placas de aquecimento -51 F e J. EAA - 109-2A
Rastreabilidade: 4) – Lista de trabalho corretamente preenchida (rúbrica da analista e sem emendas não controladas).	X			Lista de trabalho n.º 2014/041307, para a amostra n.º 2014/81348 (pescado ultracongelado), Lista de trabalho n.º 2014/043744, para as amostras n.º 2014/87024 (café) e n.º 2014/87028 (preparado para refeição). Listas de trabalho n.º 2014/042226 e n.º 2014/043667, para os DPCS.
Rastreabilidade: 5) – Registos de controlo de reagentes/soluções/consumíveis (inclusive os certificados de lote).		X		a) Verificado IQ.197 Controlo dos reagentes do cloreto de cézio (lote 14F030021). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de 17/09/2014. b) Verificado IQ. 210 Controlo da preparação de soluções (Cloreto de cézio 10%). Não conformidade: O impresso IQ.210 já tinha os campos destinados à identificação da solução e da rúbrica da analista preenchidos até ao fim. c) Verificado IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de ácido nítrico a 67% (lote 1114040). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de 22/04/2014. d) Verificado IQ.197 Controlo dos reagentes

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 10, 11 e 12 de Dezembro de 2014 Auditor: Andreia Martins Método: PAFQ. 008.0 Determinação de cálcio, cobre, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco
ITEM	C	NC	NA	Comentários
				da solução padrão de sódio 1000 mg/L (lote HC389014). Verificado o certificado de análises MERCK deste lote, com data de 28/06/2013. e) Verificado IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de ácido clorídrico a 37% (lote 14G040520). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de 09/2014. f) Verificado IQ. 210 Controlo da preparação de soluções (HCl 6N). Não conformidade: O impresso IQ.210 já tinha os campos destinados à identificação da solução e da rubrica da analista preenchidos até ao fim. g) Verificado IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de ácido nítrico a 65% (lote SZBD3260V). Verificado o certificado de análises SIGMA deste lote, com data de 27/11/2013.
Rastreabilidade: 6) – Registos de controlo da qualidade indicados na lista de trabalho (duplicados, DPCS, curvas de calibração, registos gerados pelos equipamentos – quando aplicável).	X			a) Verificado o impresso IQ.112 Carta de Controlo (B) do equipamento 34E.b) DPCS nas listas de trabalho n.º 2014/04226 e n.º 2014/043667.c) Verificado IQ. 76 Reta de Calibração do sódio.g) Verificado IQ. 77 Controlo de declives.e) Verificado IQ.114 Validação do padrão de menor concentração para padrão de concentração 0.1 e 0.2.i) Verificado IQ. 85 Determinação dos limiares analíticos.h) Verificado IQ. 83 Validação dos limiares analíticos.d) Verificado IQ. 210 Controlo da preparação de soluções.f) Verificado IQ. 99 Soluções de referência para a construção da recta de calibração - Absorção atómica.j) Verificado IQ.130 Registo das lâmpadas de absorção atómica.
Os cálculos estão corretos (verificar o teste de fórmulas – LIMS)?	X			Fórmula: V2700*V2701*V2702/V2703/1000, sendo: V2700 - Média das leituras. V2701 - Volume final. V2702 - Fator de diluição. V2703 - Massa da toma. Amostra n.º 81348:

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 10, 11 e 12 de Dezembro de 2014
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ. 008.0 Determinação de cálcio, cobre, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco
ITEM	C	NC	NA	Comentários
				$0,7510 \times 100 \times 358,5 / 5,66363 / 1000 = 4,8 \text{ g/kg.}$
Arredondamento e apresentação dos resultados.	X			Os resultados apresentam-se com uma casa decimal quando a gama de resultados se encontra compreendida entre 4 e 39,9 g/kg.
Registos da qualificação das analistas e descrição das funções.	X			Analista qualificada para esta determinação. IQ.25 Descrição de funções, IA, 16-09-2013. IQ.257 Manutenção das competências.
A documentação dos recursos humanos está atualizada, para a analista em questão?	X			Pasta de recursos humanos 1B. Toda a documentação referida no PGQ.01 Gestão de recursos humanos, encontra-se neste dossier.
Equipamentos: Os registos estão atualizados? Ver se existem etiquetas de identificação, calibração e verificação (se aplicável).	X			Todos os equipamentos estão devidamente identificados e com as etiquetas de calibração/verificação afixados (quando aplicável). Todos os equipamentos que trabalham com temperatura têm sondas de monitorização associadas, estando estas devidamente verificadas (mufla n.º 34E e sonda n.º 123D).
Temperaturas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Sonda de temperatura (123D) - Verificação interna em Novembro de 2014, próxima a Maio de 2015. Mufla (34E) - Calibração no dia 16-10-2014, pelo CATIM, certificado de calibração n.º LMT20145008270/120, próxima calibração a 09-2015. Registos bi-diários (IQ.112) da mufla 34E estão atualizados.
Volumes: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			a) Micropipeta (82I) - Calibração no dia 01-04-2014, pela VWR, certificado de calibração n.º 342071-AL-005. Próxima calibração 03-2015. b) Micropipeta (82L) - Calibração no dia 04-02-2014, pela VWR, certificado de calibração n.º 335349-AL-004. Próxima calibração 01-2015. c) Micropipeta (82N) - Calibração no dia 01-04-2014, pela VWR, certificado de calibração n.º 342071-AL-004. Próxima calibração a 01-2015.

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 10, 11 e 12 de Dezembro de 2014
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ. 008.0 Determinação de cálcio, cobre, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Massas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Balança (2D) - Calibração no dia 19-03-2014, pelo CATIM, certificado de calibração n.º 20144000322/50-1 e 20144000322/50-2. Registos das verificações diárias OK (IQ.199). Registos das verificações mensais OK (IQ.43. último registo - 2014-12-09).
Outros: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Espectrofotómetro de absorção atómica 109-2A.a) Verificado IQ. 76 Reta de Calibração do sódio.b) Verificado IQ. 77 Controlo de declives.c) Verificado IQ.114 Validação do padrão de menor concentração para padrão de concentração 0.1 e 0.2.d) Verificado IQ. 85 Determinação dos limiares analíticos.e) Verificado IQ. 83 Validação dos limiares analíticos.f) Verificado IQ. 99 Soluções de referência para a construção da reta de calibração - Absorção atómica.
DPCS Existem amostras diárias de controlo de processo (DPCS)? Registos são corretamente efetuados?	X			O DPCS utilizado é o <i>Infant Cereal</i> . O valor obtido (107,21 mg/100 g) encontra-se dentro dos limites (de 95,60 a 127,64 mg/100 g). A analista introduziu corretamente o resultado de DPCS obtido na respetiva carta de controlo.
DPCS As não conformidades geradas por DPCS fora de limites/tendências estão registadas e tratadas?	X			Não existem DPCS fora de limites.
ECI'S Existem ensaios de comparação interlaboratorial (ECI's)? Duas participações por ano?	X			Entre Janeiro 2014 e Novembro de 2014 foram registados 31 resultados em ECI's.
ECI'S As não conformidades geradas por ECI fora de limites estão registadas e tratadas?	X			Não existem ECI's fora de limites.

Anexo 19 – PAFQ. 018.0 Determinação de aflatoxinas B₁, B₂, G₁ e G₂

Resumo do processo:

A amostra é extraída com uma mistura de metanol e água. O extrato é filtrado, diluído com água e passado por uma coluna de imunoafinidade que contém anticorpos específicos para as aflatoxinas B₁, B₂, G₁ e G₂. As aflatoxinas são isoladas, purificadas e concentradas na coluna, sendo depois eluídas com metanol e água. As aflatoxinas são quantificadas por HPLC com detetor de fluorescência e derivatização pós-coluna com iodo.

Reagentes:

Todos os reagentes devem ser de qualidade analítica e a água deve ser desionizada.

- ⇒ Cloreto de sódio;
- ⇒ Iodo, cristalino;
- ⇒ Padrões das aflatoxinas B₁, B₂, G₁ e G₂;
- ⇒ Acetonitrilo;
- ⇒ Metanol;
- ⇒ Tolueno;
- ⇒ Solução de extração;
- ⇒ Colunas de imunoafinidade, VICAM Aflatest WB, ou equivalente;
- ⇒ Fase móvel;
- ⇒ Reagente para derivatização pós-coluna;
- ⇒ Mistura tolueno/acetonitrilo (98+2. V/V);
- ⇒ Mistura água/metanol (50+50. V/V);
- ⇒ Soluções padrão mãe das aflatoxinas B₁, B₂, G₁ e G₂;
- ⇒ Solução padrão mãe da mistura das aflatoxinas;
- ⇒ Soluções de calibração da mistura das aflatoxinas;
- ⇒ Ácido sulfúrico 2 M;
- ⇒ Azoto gasoso.

Aparelhos e utensílios:

- ⇒ Material de vidro de cor âmbar nomeadamente balões volumétricos de 2, 10, 25, 50 e 100 ml e matrizes de 100 ml e 250 ml;
- ⇒ Misturador equipado com copo de aço inox;
- ⇒ Papel de filtro pregueado;
- ⇒ Papel de filtro de fibra de vidro;
- ⇒ Espectrofotómetro adequado para medição de comprimentos de onda entre 200 nm e 400 nm;
- ⇒ Células de quartzo com trajeto ótico de 1 cm;
- ⇒ Filtro de PTFE com um diâmetro de 4 mm e tamanho de poro 0,45 μm ;
- ⇒ Aparelho de HPLC composto pelos seguintes elementos;
- ⇒ Bomba de HPLC;
- ⇒ Sistema de injeção, manual ou automático, com capacidade para diferentes volumes (por exemplo, 500 μl);
- ⇒ Sistema de derivatização pós-coluna constituído por uma segunda bomba não peristáltica, uma peça em T, um tubo em PTFE ou em aço inox com um comprimento de 3000 mm a 5000 mm e um diâmetro interno de 0,5 mm, e um banho de água regulado a 70 °C;
- ⇒ Coluna analítica tipo C18 (por exemplo 250×4 mm e 10 μm);
- ⇒ Detetor de fluorescência com um comprimento de onda de excitação de 365 nm e um comprimento de onda de emissão de 435 nm;
- ⇒ Banho-maria regulado a (70 $\pm$ 1) °C;
- ⇒ Balança electrónica de precisão, capaz de pesar com a aproximação de 1 mg
- ⇒ Micropipetas, de volume variado, com capacidade adequada;
- ⇒ Suporte de colunas de imunoafinidade;
- ⇒ Reservatório de vidro para coluna de imunoafinidade, com capacidade de 10 ml.

Tabela 46 – Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ.018.2 Determinação de aflatoxinas B1, B2, G1 e G2

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 9 de Janeiro de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ.018.2 Determinação de aflatoxinas B1, B2, G1 e G2
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Método/norma: ⇒ Existe? ⇒ Está devidamente controlado?	X			PAFQ.018 (pasta dos PAFQ de MIA e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos, micotoxinas).
As analistas têm acesso a uma cópia integral?	X			PAFQ.018 (pasta dos PAFQ de MIA e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos, micotoxinas).
O método/norma está atualizado?		X		PAFQ.018 (30-04-2009). No formato antigo, com emendas manuscritas. Deve ser alvo de revisão.
O procedimento é seguido pelas analistas?	X			Confirmado durante a auditoria.
Rastreabilidade: 1) – Amostra com ensaio concluído (identificar o número da amostra e boletim analítico).	X			Amostra n.º 2014/89710, boletim analítico n.º 96173/EGI/14.
Rastreabilidade: 2) – Verificar e registar o número da lista de trabalho.	X			Amostra n.º 2014/89710, lista de trabalho n.º 2014/45279.
Rastreabilidade: 3) – Registos de equipamentos.	X			HPLC - 97 aparelhos periféricos do equipamento 97E: 1 - Detetor de fluorescência - G 1321A - DE90959419. 2 - Injetor automático - G 1329A - DE64774597. 3 - Bomba quaternária - G 1311A - DE62971933. 4 - Degasser - G 1322A - JP93572099. Sistema de derivatização - Coluna analítica C18 - 18I. Misturadores - 132 B e 132 C. Desionizador - D. Banho Maria - 16D. Sonda - 86CI. Balanças analíticas - 38C e 2D. Micropipeta - 82O. Colunas de imunoafinidade - lote 1991WB

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 9 de Janeiro de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ.018.2 Determinação de aflatoxinas B1, B2, G1 e G2
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Rastreabilidade: 4) – Lista de trabalho corretamente preenchida (rúbrica da analista e sem emendas não controladas).	X			Lista de trabalho n.º 2014/045279, para a amostra n.º 2014/89710 (milho). Lista de trabalho n.º 2015/37, para as amostras n.º 2015/119 (cevada), n.º 2015/120 (mistura tradicional), n.º 2015/121 (mistura aromática com café), n.º 2015/122 (mistura tradicional), n.º 2015/123 (mistura aromática com café), n.º 2015/124 (cevada) e n.º 2015/125 (cevada) e para o DPCS.
Rastreabilidade: 5) – Registos de controlo de reagentes/soluções/consumíveis (inclusive os certificados de lote).		X		a) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de cloreto de sódio (lote 13J280028). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de 5-01-2015. b) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de iodo (lote S25247). Verificado o certificado de análises PROLABO deste lote, com data de 30-08-2004. c) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de metanol (lote 14H220512). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de 12-12-2014. d) Verificado o certificado de análises VICAM das colunas de imunoafinidade (lote P1991WB).
Rastreabilidade: 6) – Registos de controlo da qualidade indicados na lista de trabalho (duplicados, DPCS, curvas de calibração, registos gerados pelos equipamentos – quando aplicável).		X		a) A analista não realiza ensaios em duplicado como definido no procedimento PCQ.04, ponto 6.3 Duplicados - São realizadas em duplicado entre 5 a 10% do total das análises. b) DPCS na lista de trabalho n.º 2015/37 c) Verificado o impresso IQ.76 Retas de calibração, o resultado das aflatoxina B2, G1 e G2 apresenta duas casas decimais, mas o cálculo está a ser feito apenas com uma casa decimal (a segunda casa apresentada é sempre um zero). O resultado da aflatoxina B1 apresenta uma casa decimal. d) Verificado o impresso IQ.77 Controlo dos declives. (não estão atualizados). e) Verificado o impresso IQ.83 Validação dos limiares analíticos. f) Verificado o impresso IQ.85 Determinação

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 9 de Janeiro de 2015
		Auditor: Andreia Martins		
		Método: Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ.018.2 Determinação de aflatoxinas B1, B2, G1 e G2		
ITEM	C	NC	NA	Comentários
				dos limiares analíticos. g) Verificado o impresso IQ.114 Validação do padrão de menor concentração. h) Não foi verificado o impresso IQ. 170 Concentração das soluções padrão - Micotoxinas, a analista não tem conhecimento deste impresso. i) Verificado o impresso IQ. 171 Concentração da solução padrão da mistura – Aflatoxinas j) Verificado o impresso IQ. 172 Soluções de referência para a construção da reta de calibração - Micotoxinas. k) A analista não cumpre o estabelecido no procedimento PCQ.26 no ponto 6.4 Parâmetros de controlo da qualidade.
Os cálculos estão corretos (verificar o teste de fórmulas – LIMS)?	X			Aflatoxina B1: Fórmula: $V3895 \cdot 75 / V3896$ V3895 - Concentração da amostra (µg/ ml) V3896 - Massa (g) Aflatoxina B2: Fórmula: $V3897 \cdot 75 / V3898$ V3897 - Concentração da amostra (µg/ ml) V3898 - Massa (g) Aflatoxina G1: Fórmula: $V3899 \cdot 75 / V3900$ V3899 - Concentração da amostra (µg/ ml) V3900 - Massa (g) Aflatoxina G2: Fórmula: $V3897 \cdot 75 / V3898$ V3901 - Concentração da amostra (µg/ ml) V3902 - Massa (g)

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 9 de Janeiro de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ.018.2 Determinação de aflatoxinas B1, B2, G1 e G2
ITEM	C	NC	NA	Comentários
				Aflatoxinas totais: Fórmula: Amostra n.º 89710: $0 \times 75/25,709 = 0 \mu\text{g/kg}$. O resultado no boletim analítico n.º 96173/EGI/14 é inferior ao limite de quantificação.
Arredondamento e apresentação dos resultados.				Resultado apresentado arredondado às décimas no boletim analítico n.º 96173/EGI/14.
Registos da qualificação das analistas e descrição das funções.	X			A analista qualificada para esta determinação. IQ.25 Descrição de funções, JR (2013-09-16). IQ.257 Manutenção das competências. IQ.26 Lista de competências (2014-03-21).
A documentação dos recursos humanos está atualizada, para a analista em questão?	X			Pasta de recursos humanos 1B. Toda a documentação referida no PGQ.01 Gestão de recursos humanos, encontra-se neste dossier.
Equipamentos: Os registos estão atualizados? Ver se existem etiquetas de identificação, calibração e verificação (se aplicável).	X			Todos os equipamentos estão devidamente identificados e com as etiquetas de calibração/verificação afixados (quando aplicável). Todos os equipamentos que trabalham com temperatura têm sondas de monitorização associadas, estando estas devidamente verificadas (mufla n.º 34E e sonda n.º 123D).
Temperaturas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Banho (16D) - Calibração no dia 28-03-2014 pelo CATIM, certificado de calibração n.º LMT20145002511/40, próxima calibração a 03-2015 Sonda de temperatura (86CI) - Verificação interna em Setembro de 2014, próxima a Março de 2015.
Volumes: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Micropipeta (82O) - Calibração no dia 01-04-2014, pela VWR, certificado de calibração n.º 342071-AL-006. Próxima calibração 04-2015.

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 9 de Janeiro de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ.018.2 Determinação de aflatoxinas B1, B2, G1 e G2
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Massas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Balança (38C) - Calibração no dia 19-03-2014, pelo CATIM, certificado de calibração n.º 20144000322/10. Registos das verificações diárias OK (IQ.199). Registos das verificações mensais OK (IQ.43. último registo - 2014-12-09). Balança (2D) - Calibração no dia 19-03-2014, pelo CATIM, certificado de calibração n.º 20144000322/50-1 e 20144000322/50-2. Registos das verificações diárias OK (IQ.199). Registos das verificações mensais OK (IQ.43. último registo - 2014-12-09).
Outros: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Verificado o impresso IQ.130 Registo das colunas de HPLC par a coluna 18I.
DPCS Existem amostras diárias de controlo de processo (DPCS)? Registos são corretamente efetuados?	X			A analista encontra-se a construir uma nova carta de controlo. O DPCS utilizado foi o <i>Hazelnut</i> . O valor obtido para a aflatoxina B1 foi de 6,30µg/kg, para a aflatoxina B2 foi de 2,20µg/kg, para a aflatoxina G1 foi de 1,80µg/kg e para a aflatoxina G2 foi de 1,50µg/kg. A analista introduziu corretamente os resultados de DPCS obtidos no ZETA, sendo que no ZETA estes têm que apresentar das casas decimais e a analista apenas introduz com uma casa decimal.
DPCS As não conformidades geradas por DPCS fora de limites/tendências estão registadas e tratadas?		X		Não foi aberta NC de DPCS fora dos limites dia 22-07-2014.
ECI'S Existem ensaios de comparação interlaboratorial (ECI's)? Duas participações por ano?	X			Sim. Desde Janeiro de 2013 e Janeiro de 2015 foram registadas 4 participações para cada aflatoxina em ECI'S.
ECI'S As não conformidades geradas por ECI fora de		X		Não conformidades n.º 33/MIA/JAN2014 e 60/MIA/JUN2014 foram abertas mas não foram tratadas.

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 9 de Janeiro de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ.018.2 Determinação de aflatoxinas B1, B2, G1 e G2
ITEM	C	NC	NA	Comentários
limites estão registadas e tratadas?				

Anexo 20 – PAFQ. 084.2 Determinação de açúcares componentes

Resumo do processo:

Extração ou diluição dos açúcares com água. Sempre que necessário, a solução da amostra é clarificada com reagentes de Carrez.

Os açúcares presentes na amostra são separados numa coluna para determinação de carboidratos por eluição isocrática e quantificados por cromatografia de alta resolução com detetor de índice de refração.

Reagentes:

Todos os reagentes devem ser de qualidade analítica e a água deve ser desionizada.

- ⇒ Acetonitrilo;
- ⇒ Fase móvel (75+25. v/v): solução de acetonitrilo e água;
- ⇒ Ferrocianeto II de potássio ($K_4(Fe(CN)_6) \cdot 3H_2O$);
- ⇒ Sulfato de zinco ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$);
- ⇒ Solução de Carrez n.º 1;
- ⇒ Solução de Carrez n.º 2;
- ⇒ Éter de petróleo com ponto de ebulição entre 40 e 60 °C;
- ⇒ Clorofórmio;
- ⇒ Frutose;

- ⇒ Glucose;
- ⇒ Sacarose;
- ⇒ Maltose mono hidratada;
- ⇒ Lactose mono hidratada;
- ⇒ Solução padrão conjunto de aproximadamente 45 g/l;
- ⇒ Soluções de calibração dos açúcares.

Aparelhos e utensílios:

Material de laboratório de uso corrente e, nomeadamente:

- ⇒ Balança analítica, capaz de pesar com a aproximação de 0,1 mg;
- ⇒ Balança eletrónica de precisão, capaz de pesar com a aproximação de 1 mg;
- ⇒ Banho termostatzado com temperatura regulável a $(90 \pm 5) ^\circ\text{C}$;
- ⇒ Centrífuga adequada para velocidades de 2000 rpm;
- ⇒ Vórtex;
- ⇒ Sistema de HPLC composto por:
 - ⇒ Sistema de injeção, manual ou automático, com capacidade para diferentes volumes (volume de injeção: 20 μl);
 - ⇒ Bomba isocrática de HPLC com capacidade de fluxo constante (fluxo entre 0,8 e 1,5 ml/min);
 - ⇒ Coluna para determinação de carboidratos que permita a separação em fase normal dos monossacáridos e dissacáridos (4,5 x 250 mm ou 4,6 x 250 mm);
 - ⇒ Detetor de índice de refração;
- ⇒ Forno de colunas regulável a $(30 \pm 5) ^\circ\text{C}$;
- ⇒ Sistema de filtração de solventes adequado para filtros de membrana de polipropileno de 47 mm e tamanho de poro de 0,45 μm ;
- ⇒ Filtros de seringa de PVDF, nylon ou acetato de celulose de 25 mm, com 0,45 μm de porosidade;
- ⇒ Filtros de papel pregueado;
- ⇒ Tubos de centrífuga com tampa e capacidade de 50 ml;
- ⇒ Copos de plástico com tampa e capacidade de 50 ml;
- ⇒ Copos de plástico com tampa e capacidade de 100 ml;
- ⇒ Cafeteira elétrica;
- ⇒ Agitador magnético;

⇒ Vial, 1,5 ml, com tampa roscada.

Tabela 47 – Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ. 084.2 Determinação de açúcares componentes

	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 4 de Março de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ. 084.2 Determinação de açúcares componentes
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Método/norma: ⇒ Existe? ⇒ Está devidamente controlado?	X			PAFQ.084 (pasta dos PAFQ de MIA e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos).
As analistas têm acesso a uma cópia integral?	X			PAFQ.084 (pasta dos PAFQ de MIA e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos).
O método/norma está atualizado?	X			PAFQ.084 (2013-03-06).
O procedimento é seguido pelas analistas?	X			Confirmado durante a auditoria.
Rastreabilidade: 1) – Amostra com ensaio concluído (identificar o número da amostra e boletim analítico).	X			Amostra n.º 2015/2865, boletim analítico n.º 5711/EGI/15.
Rastreabilidade: 2) – Verificar e registar o número da lista de trabalho.	X			Amostra n.º 2015/2865, lista de trabalho n.º 2015/1803.
Rastreabilidade: 3) – Registos de equipamentos.	X			HPLC - 145 aparelhos periféricos do equipamento 145 1 - Detetor de índice de refração - G1362A - DEAA602737 2 - Forno de colunas - G1316C - DEBAC04776. 3 - Amostrador automático - G1329B - DEAAC16454. 4 - Bomba isocrática - G1310B - DEAB901726. Aparelhos periféricos: Computador Software Open LAB CDS chemstation workstation, Rev.C.01.04 (35) Coluna analítica - 23AX Vortex - 4E Centrífuga - 31A Banho termostaticado - 16D.

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 4 de Março de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ. 084.2 Determinação de açúcares componentes
ITEM	C	NC	NA	Comentários
				Sonda de temperatura - 86CF. Balança analítica - 38C. Balança eletrónica - 2B Ultra-sons - 33
Rastreabilidade: 4) – Lista de trabalho corretamente preenchida (rúbrica da analista e sem emendas não controladas).	X			Lista de trabalho n.º 2015/1803, para a amostra n.º 2015/2865 (pastelaria) e de lista n.º 2015/2492 para DPCS. Lista de trabalho n.º 2015/6255, para as amostras n.º 2015/11207 (iogurte magro), n.º 2015/11211 (iogurte magro), n.º 2015/11219 (manteiga). Lista de trabalho n.º 2015/5881, para as amostras n.º 2015/10117 (rebuçados), n.º 2015/10121 (rebuçados) e para os DPCS. Lista de trabalho n.º 2015/6563, para a amostra n.º 2015/11640 (pastilhas elásticas).
Rastreabilidade: 5) – Registos de controlo de reagentes/soluções/consumíveis (inclusive os certificados de lote).	X			a) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de Acetonitrilo (lote SZBE328AV). Não existe certificado de análises deste lote, no entanto foi feito o pedido no IQ. 139. b) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de Éter de petróleo (lote SZBE330V). Verificado o certificado de análises SIGMA-ALDRICH deste lote, com data de 03-12-2014. c) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de Sulfato de zinco heptahidrato (lote 14A130004). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de impressão de 21-05-2014. d) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de Clorofórmio (lote 14K210513). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de 30-12-2014. e) Verificado o IQ.198 Controlo dos consumíveis para a coluna 23AX. Verificado o Certificado de análises Thermo Scientific da coluna (lote 13585). f) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da Glucose (lote SZBE1910V). Verificado o certificado de análises SIGMA-ALDRICH deste lote, com data de 21/07/2014. g) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da Lactose (lote FN1196860). Verificado o certificado de análises MERCK

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 4 de Março de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ. 084.2 Determinação de açúcares componentes
ITEM	C	NC	NA	Comentários
				deste lote, com data de 13-05-2013. h) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da Sacarose (lote 12H060025). Não está disponível o certificado de análise, apenas o de especificação. i) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de Hexacianoferrato de potássio (II)-3-hidrato (lote 0000396382). Verificado o certificado de análises PANREAC deste lote, com data de 27-07-2012. j) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da Maltose (lote SLBD7621V). Verificado o certificado de análises SIGMA-ALDRICH deste lote, com data de 21-09-2012. k) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da Frutose (lote SLBB6798V). Verificado o certificado de análises SIGMA-ALDRICH deste lote, com data de 30-01-2012.
Rastreabilidade: 6) – Registos de controlo da qualidade indicados na lista de trabalho (duplicados, DPCS, curvas de calibração, registos gerados pelos equipamentos – quando aplicável).	X			a) O analista realiza ensaios em duplicado como definido no procedimento PCQ.04, ponto 6.3 Duplicados - São realizadas em duplicado entre 5 a 10% do total das análises. b) DPCS nas listas de trabalho n.º 2015/2492 e 2015/5881. c) Verificado o impresso IQ.76 Retas de calibração. d) Verificado o impresso IQ.77 Controlo dos declives. e) Verificado o impresso IQ.83 Validação dos limiares analíticos. f) Verificado o impresso IQ.85 Determinação dos limiares analíticos. g) Verificado o impresso IQ.114 Validação do padrão de menor concentração. h) O analista cumpre o estabelecido no procedimento PCQ.26 no ponto 6.4 Parâmetros de controlo da qualidade. i) Verificado o IQ.167.B Concentração das soluções de referência para HPLC. j) Verificado o IQ.166 Soluções de referência para a construção da reta de calibração.
Os cálculos estão corretos (verificar o teste de fórmulas – LIMS)?	X			O teor de frutose expresso em g/L ou g/kg, é determinado pela seguinte expressão: V2553*V2554*V2555/V2556,

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 4 de Março de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ. 084.2 Determinação de açúcares componentes
ITEM	C	NC	NA	Comentários
				onde: V2553 - concentração da amostra (g/L). V2554 - fator de diluição. V2555 - volume final (ml). V2556 - massa da toma (g). Amostra n.º 2865: $0,24594 \times 1 \times 100 / 10,13219 = 2,4$ g/kg O teor de glucose expresso em g/L ou g/kg, é determinado pela seguinte expressão: $V2557 \times V2558 \times V2559 / V2560$, onde: V2557 - concentração da amostra (g/L). V2558 - fator de diluição. V2559 - volume final (ml). V2560 - massa da toma (g). Amostra n.º 2865: $0,52194 \times 1 \times 100 / 10,13219 = 5,2$ g/kg O teor de lactose expresso em g/L ou g/kg, é determinado pela seguinte expressão: $V2569 \times V2570 \times V2571 \times 0,95 / V2572$, onde: V2569 - concentração da amostra (g/L). V2570 - fator de diluição. V2571- volume final (ml). V2572- massa da toma (g).

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 4 de Março de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ. 084.2 Determinação de açúcares componentes
ITEM	C	NC	NA	Comentários
				Amostra n.º 2865: $0 \times 1 \times 100 \times 0,95 / 10,13219 = 0$ g/kg O teor de maltose expresso em g/L ou g/kg, é determinado pela seguinte expressão: $V2573 \times V2574 \times V2575 \times 0,95 / V2576$, onde: V2573 - concentração da amostra (g/L). V2574 - fator de diluição. V2575 - volume final (ml). V2576 - massa da toma (g). Amostra n.º 2865: $1,46012 \times 1 \times 100 \times 0,95 / 10,13219 = 13,7$ g/kg. O teor de sacarose expresso em g/L ou g/kg, é determinado pela seguinte expressão: $V2561 \times V2562 \times V2563 / V2564$, onde: V2561 - concentração da amostra (g/L). V2562 - fator de diluição. V2563 - volume final (ml). V2564 - massa da toma (g). Amostra n.º 2865: $23,74011 \times 1 \times 100 / 10,13219 = 234$ g/kg. Os resultados no boletim analítico n.º 5711/EGI/15 são: Frutose: 2,4 g/kg

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 4 de Março de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ. 084.2 Determinação de açúcares componentes
ITEM	C	NC	NA	Comentários
				Glucose: 5,2 g/kg Lactose: <2,0 (LQ) g/kg Maltose: 13,7 g/kg Sacarose: 234 g/kg
Arredondamento e apresentação dos resultados.	X			Os resultados apresentam-se arredondados às décimas e expressos em g/kg, para valores inferiores a 100 g/kg. Os resultados apresentam-se arredondados às unidades e expressos em g/kg, para valores iguais ou superiores a 100 g/kg, no boletim analítico n.º 5711/EGI/15.
Registos da qualificação das analistas e descrição das funções.	X			O analista qualificado para esta determinação. IQ.25 Descrição de funções, PP (2013-09-16). IQ.257 Manutenção das competências. IQ.26 Lista de competências (2014-03-21).
A documentação dos recursos humanos está atualizada, para a analista em questão?	X			Pasta de recursos humanos 1D. Toda a documentação referida no PGQ.01 Gestão de recursos humanos, encontra-se neste dossier.
Equipamentos: Os registos estão atualizados? Ver se existem etiquetas de identificação, calibração e verificação (se aplicável).	X			Todos os equipamentos estão devidamente identificados e com as etiquetas de calibração/verificação afixados (quando aplicável). Todos os equipamentos que trabalham com temperatura têm sondas de monitorização associadas, estando estas devidamente verificadas (sonda n.º 86CF).
Temperaturas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Sonda de temperatura (86CF) - Verificação interna em Setembro de 2014, próxima a Março de 2015.
Volumes: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?			X	

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 4 de Março de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ. 084.2 Determinação de açúcares componentes
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Massas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Balança (38C) - Calibração no dia 21-03-2014, pelo CATIM, certificado de calibração n.º 20144000322/10. Registos das verificações diárias OK (IQ.199). Registos das verificações mensais OK (IQ.43. último registo - 2015-02-10). Balança (2B) - Calibração no dia 21-03-2014 pelo CATIM, certificado de calibração n.º 20144000322/60. Registos das verificações diárias OK (IQ.199.B). A balança estava para arranjar e entrou ao serviço dia 03-03-2015, pelo que não existem registos das verificações mensais de 2015.
Outros: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Verificado o impresso IQ.130.A Registo das colunas de HPLC para a coluna 23AX.
DPCS Existem amostras diárias de controlo de processo (DPCS)? Registos são corretamente efetuados?	X			O DPCS utilizado foi infant cereal. Os valores obtidos foram: lactose - 11,23 %, frutose - 2,53 %, glucose - 11,65 %, sacarose - 5,35 %, maltose - 3,70 %. Açúcares totais - 34,46 %. O analista introduziu corretamente os resultados de DPCS obtidos no ZETA.
DPCS As não conformidades geradas por DPCS fora de limites/tendências estão registadas e tratadas?	X			Não existem DPCS fora dos limites.
ECI'S Existem ensaios de comparação interlaboratorial (ECI's)? Duas participações por ano?	X			Sim. Desde Outubro de 2014 a Fevereiro de 2015 foram registadas 10 participações em ECI'S.
ECI'S As não conformidades geradas por ECI fora de limites estão registadas e tratadas?	X			Não existem ECI's fora dos limites.

Anexo 21 - PAFQ.214.3 Determinação de histamina

Resumo do processo:

Extração da histamina com uma solução de ácido perclórico 0,4 M por centrifugação. Derivatização da histamina com um composto halogenado, cloreto de Dansyl, e quantificação por cromatografia de alta resolução com detetor de UV/Vis.

Reagentes:

Todos os reagentes devem ser de qualidade analítica e a água deve se desionizada.

- ⇒ Ácido perclórico (HClO₄), 60 %;
- ⇒ Hidróxido de sódio (NaOH);
- ⇒ Hidrogenocarbonato de sódio (NaHCO₃);
- ⇒ Cloreto de Dansyl, Sigma 39220, ou equivalente;
- ⇒ Amoníaco (NH₃), 25 %;
- ⇒ Acetonitrílo;
- ⇒ Acetato de amónio (CH₃COONH₄);
- ⇒ Acetona;
- ⇒ Dihidrocloreto de histamina, Sigma H 7250, ou equivalente;
- ⇒ Dihidrocloreto de putrescina, Sigma P 7505, ou equivalente;
- ⇒ Dihidrocloreto de cadaverina, Sigma C 8561, ou equivalente;
- ⇒ Solução de ácido perclórico 0,4 M;
- ⇒ Solução saturada de hidrogenocarbonato de sódio;
- ⇒ Solução de cloreto de Dansyl 10 mg/ml;
- ⇒ Solução de acetato de amónio 0,1 M;
- ⇒ Hidróxido de sódio 2 M;
- ⇒ Solução padrão de dihidrocloreto de histamina 1000 mg/L;
- ⇒ Soluções de calibração de histamina.

Aparelhos e utensílios:

Material de laboratório de uso corrente e, nomeadamente:

- ⇒ Balança analítica, capaz de pesar com a aproximação de 0,1 mg;
- ⇒ Balança eletrónica de precisão, capaz de pesar com a aproximação de 1 mg;
- ⇒ Micropipetas, de volume variável, com capacidade adequada;

- ⇒ Sistema de filtração de solventes adequado para filtros de membrana de polipropileno com tamanho de poro de 0,45 µm;
- ⇒ Sistema de HPLC composto por:
 - ⇒ Sistema de injeção, manual ou automático, com capacidade para diferentes volumes (exemplo: 20 µl);
 - ⇒ Bomba de HPLC quaternária com capacidade de fluxo constante 1,0 ml/min e eluição por gradiente;
 - ⇒ Coluna Synergi 4 µm, 150×3,90 mm;
 - ⇒ Detetor de UV/Vis que permita leituras a 254 nm;
- ⇒ Banho termostaticado com temperatura constante a (40 ± 2) °C;
- ⇒ Centrífuga adequada para velocidades superiores a 2000 U/min;
- ⇒ Tubos de plástico com tampa e com capacidade de 15 ml;
- ⇒ Tubos de plástico com tampa e com capacidade de 50 ml;
- ⇒ Copos de plástico com capacidade de 50 ml;
- ⇒ Microtubos de centrífuga, ou vials, com capacidade de 2 ml;
- ⇒ Filtros de seringa de PVDF de 4 mm, com 0,45 µm de porosidade;
- ⇒ Filtros de papel pregueado.

Tabela 48 – Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ.214 Determinação de histamina

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 16 e 17 de Junho de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.214.3 Determinação de histamina
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Método/norma: ⇒ Existe? ⇒ Está devidamente controlado?	X			PAFQ.214.3 (pasta dos PAFQ de FQ e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos). Cópia controlada com data de 2013-03-06 e registada no impresso IQ.11 Fotocópias de documentos e/ou registos originais com data de 2013-03-06.
As analistas têm acesso a uma cópia integral?	X			PAFQ.214.3 (pasta dos PAFQ de FQ e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos).
O método/norma está atualizado?	X			PAFQ.214.3 (2013-03-06)
O procedimento é seguido pelas analistas?	X			Verificado durante a auditoria.

	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 16 e 17 de Junho de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.214.3 Determinação de histamina
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Rastreabilidade: 1) – Amostra com ensaio concluído (identificar o número da amostra e boletim analítico).	X			Amostra n.º 2015/036179, boletim analítico n.º 36776/EGI/15.
Rastreabilidade: 2) – Verificar e registar o número da lista de trabalho.	X			Amostra n.º 2015/036179, lista de trabalho n.º 2015/018558.
Rastreabilidade: 3) – Registos de equipamentos.	X			Balança - 38C Centrífuga - 31B Micropipeta - 82I Banho termostatzado - 16E HPLC - 99 Vortex - 4L
Rastreabilidade: 4) – Lista de trabalho corretamente preenchida (rúbrica da analista e sem emendas não controladas).	X			Lista de trabalho n.º 2015/018558 para as amostras n.º 2015/036179 (pescado) e para o DPCS. Lista de trabalho n.º 2015/19861 para as amostras n.º 2015/38799 (conserva de peixe), n.º 2015/38801 (conserva de peixe) e n.º 2015/38815 (conserva de peixe). Lista de trabalho n.º 2015/19953 para o DPCS.
Rastreabilidade: 5) – Registos de controlo de reagentes/soluções/consumíveis (inclusive os certificados de lote).	X			a) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de hidrogenocarbonato de sódio (lote 12D110038). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de impressão de 17-10-2012.b) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de carbonato de sódio anidro (lote 0000176590). Verificado o certificado de análises PANREAC deste lote, com data de 26-03-2009.c) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de hidróxido de sódio (lote B0964298). Verificado o certificado de análises MERCK deste lote, com data de 05-09-2013.d) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de amoníaco (lote 13L050505). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de impressão 16-01-2015.e) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de ácido perclórico (lote 0000492749). Verificado o certificado de análises PANREAC deste lote, com data de

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 16 e 17 de Junho de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.214.3 Determinação de histamina
ITEM	C	NC	NA	Comentários
				16-06-2014.f) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de cloreto de Dansyl (lote BCBP4057V). Verificado o certificado de análises SIGMA deste lote, com data de 11-02-2015.g) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de acetonitrilo (lote D4N044055 A). Verificado o certificado de análises CARLO ERBA deste lote, com data de 05-01-2015.h) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de acetona (lote STBF3458V). Verificado o certificado de análises SIGMA deste lote, com data de 03-02-2015.i) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de Dihidroclorato de histamina (lote BCBL224). Verificado o certificado de análises SIGMA deste lote, com data de 22-05-2013.j) Verificado o impresso IQ.210 Controlo da preparação das soluções das soluções de hidróxido de sódio e bicarbonato de sódio.
Rastreabilidade: 6) – Registos de controlo da qualidade indicados na lista de trabalho (duplicados, DPCS, curvas de calibração, registos gerados pelos equipamentos – quando aplicável).	X			a) A analista realiza ensaios em duplicado como definido no procedimento PCQ.04, ponto 6.3 Duplicados - São realizadas em duplicado entre 5 a 10% do total das análises. b) DPCS na lista de trabalho n.º 2015/18558 e na lista de trabalho n.º 2015/19953. c) Verificado o impresso IQ.76 Retas de calibração. d) Verificado o impresso IQ.77 Controlo dos declives. e) Verificado o impresso IQ.83 Validação dos limiares analíticos. f) Verificado o impresso IQ.85 Determinação dos limiares analíticos. g) Verificado o impresso IQ.114 Validação do padrão de menor concentração. h) O analista cumpre o estabelecido no procedimento PCQ.26 no ponto 6.4 Parâmetros de controlo da qualidade. i) Verificado o IQ.167.A Concentração das soluções de referência para HPLC. j) Verificado o IQ.166 Soluções de referência para a construção da reta de calibração.
Os cálculos estão corretos (verificar o teste de fórmulas – LIMS)?			X	
Arredondamento e	X			Os resultados apresentam-se arredondados

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 16 e 17 de Junho de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.214.3 Determinação de histamina
ITEM	C	NC	NA	Comentários
apresentação dos resultados.				às unidades e expressos em mg/kg, para valores iguais ou inferiores a 865 mg/kg. Os resultados apresentam-se arredondados às centésimas e expressos em g/kg, para valores iguais ou superiores a 0,87 g/kg. Resultado apresentado arredondado às unidades no boletim analítico n.º 36776/EGI/15.
Registos da qualificação das analistas e descrição das funções.	X			A analista está qualificada para esta determinação. IQ.25 Descrição de funções, OD (2015-04-16). IQ.257 Manutenção das competências. IQ.26 Lista de competências (2015-06-08)
A documentação dos recursos humanos está atualizada, para a analista em questão?	X			Pasta de recursos humanos 1D. Toda a documentação referida no PGQ.01 Gestão de recursos humanos, encontra-se neste dossier.
Equipamentos: Os registos estão atualizados? Ver se existem etiquetas de identificação, calibração e verificação (se aplicável).	X			Todos os equipamentos estão devidamente identificados e com as etiquetas de calibração/verificação afixados.
Temperaturas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Banho termostatzado (16E) - Calibração em 2015-04-24 pelo CATIM. Certificado de calibração n. LMT20155004261/120 em 2015-05-22. Apto em 2015-05-25. Próxima calibração em 2016-04. Sonda de temperatura (86W) - Verificada em 2015-01. Próxima verificação 2015-07.
Volumes: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Micropipeta (82I) - Calibração em 2015-03-16 pela VWR. Certificado de calibração n.º 380208-AL-003, emitido em 2015-03-16. Apto em 2015-03-27. Próxima calibração em 2016-03.
Massas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Balança (38C) - Calibração no dia 2015-04-16, pelo CATIM. Certificado de calibração n.º 20154000496/100, emitido em 2015-04-18. Apto em 2015-04-23. Próxima calibração em 2016-04. Registos das verificações diárias OK (IQ.199). Registos das verificações mensais OK (IQ.43. último registo - 2015-06-09).

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 16 e 17 de Junho de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.214.3 Determinação de histamina
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Outros: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Centrífuga (31B) - Calibração no dia 2015-04-29, pelo CATIM. Certificado de calibração n.º 20155004261/40, emitido em 2015-05-22. Apto em 2015-05-25. Próxima calibração em 2016-04.
DPCS Existem amostras diárias de controlo de processo (DPCS)? Registos são corretamente efetuados?	X			O DCPS utilizado foi o <i>Canned Fish</i> . O resultado obtido foi de 143,0 mg/kg. O resultado foi introduzido corretamente no zeta.
DPCS As não conformidades geradas por DPCS fora de limites/tendências estão registadas e tratadas?	X			Não existem DPCS fora dos limites, nem se verificam tendências.
ECI'S Existem ensaios de comparação interlaboratorial (ECI's)? Duas participações por ano?	X			Desde Julho de 2013 a Junho de 2015 foram registadas cinco participações em ECIS.
ECI'S As não conformidades geradas por ECI fora de limites estão registadas e tratadas?	X			Não existem ECIS fora dos limites.

Anexo 22 - PAFQ.988.1 Determinação de Manganês. Método espectrofométrico de absorção atómica com câmara de grafite

Resumo do processo:

Leitura direta, ou após diluição com solução de ácido nítrico, do teor de manganês na água por espectrofotometria de absorção atómica com câmara de grafite.

Reagentes:

Todos os reagentes devem ser de qualidade analítica e a água deve ser desionizada.

- ⇒ Solução padrão 1000 mg/L;
- ⇒ Ácido nítrico 65 % Suprapur, ou equivalente;
- ⇒ Dihidrogénio fosfato de amónio, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, para análise vestigial (Suprapur ou equivalente);
- ⇒ Solução HNO_3 0,1 mol/L;
- ⇒ Solução de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a 5 g/l.

Aparelhos e utensílios:

Material de laboratório de uso corrente e, nomeadamente:

- ⇒ Balança analítica, capaz de pesar com a aproximação de 0,1 mg;
- ⇒ Balões volumétricos classe H de 50 ml, 100 ml, 250 ml e 1000 ml;
- ⇒ Aparelho de espectrofotometria de absorção atómica com câmara de grafite e amostrador automático.

Tabela 49 – Relatório da auditoria técnica ao método PAFQ.988.1 Determinação de Manganês. Método espectrofométrico de absorção atómica com câmara de grafite

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 18 de Junho de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.988.1 Determinação de Manganês. Método espectrofométrico de absorção atómica com câmara de grafite
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Método/norma: ⇒ Existe? ⇒ Está devidamente controlado?	X			PAFQ.988.1 (pasta dos PAFQ de FQ e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos). Cópia controlada com data de 2012-10-17 e registada no impresso IQ.11 Fotocópias de documentos e/ou registos originais com data de 2012-10-17.
As analistas têm acesso a uma cópia integral?	X			PAFQ.988.1 (pasta dos PAFQ de FQ e na pasta eletrónica de documentação). Cópia controlada com a analista (capas das cópias dos procedimentos).
O método/norma está atualizado?		X		PAFQ. 998.1 (2012-08-31). Refere como procedimentos o PGL.29 Lavagem do material utilizado em absorção atómica que já não existe. Refere RTMIA, quando já só existe RTQ.
O procedimento é seguido pelas analistas?	X			Verificado durante a auditoria.

	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 18 de Junho de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.988.1 Determinação de Manganês. Método espectrofométrico de absorção atômica com câmara de grafite
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Rastreabilidade: 1) – Amostra com ensaio concluído (identificar o número da amostra e boletim analítico).	X			Amostra n.º 2015/27256, boletim analítico n.º 31376/EGI/15.
Rastreabilidade: 2) – Verificar e registar o número da lista de trabalho.	X			Amostra n.º 2015/27256, lista de trabalho n.º 2015/15896.
Rastreabilidade: 3) – Registos de equipamentos.	X			EAA-109 1A Balança - 2B
Rastreabilidade: 4) – Lista de trabalho corretamente preenchida (rúbrica da analista e sem emendas não controladas).	X			Lista de trabalho n.º 2015/15896 para a amostras n.º 2015/27256 (água de consumo humano). Lista de trabalho n.º 2015/20785 para as amostras n.º 2015/37200 (água de consumo humano), n.º 2015/37930 (água de consumo humano) e n.º 2015/37931 (água de consumo humano).
Rastreabilidade: 5) – Registos de controlo de reagentes/soluções/consumíveis (inclusive os certificados de lote).	X			a) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução padrão de manganês (lote HC383248). Verificado o certificado de análises MERCK deste lote, com data de 2013-02-18. b) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de ácido nítrico (lote1114100). Verificado o certificado de análises VWR deste lote, com data de 2014-10-22. c) Verificado o impresso IQ.197 Controlo dos reagentes da solução de dihidrogenofostato de amónia (lote B474640). Verificado o certificado de análises MERCK deste lote, com data de 2004-03-31.
Rastreabilidade: 6) – Registos de controlo da qualidade indicados na lista de trabalho (duplicados, DPCS, curvas de calibração, registos gerados pelos equipamentos – quando	X			a) A analista realiza ensaios em duplicado como definido no procedimento PCQ.04, ponto 6.3 Duplicados - São realizadas em duplicado entre 5 a 10% do total das análises.b) Verificado o impresso IQ.76 Retas de calibração.c) Verificado o impresso IQ.77 Controlo dos declives.d) Verificado o impresso IQ.83 Validação dos limiares analíticos.e)

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 18 de Junho de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.988.1 Determinação de Manganês. Método espectrofométrico de absorção atômica com câmara de grafite
ITEM	C	NC	NA	Comentários
aplicável).				Verificado o impresso IQ.85 Determinação dos limiares analíticos.f) Verificado o impresso IQ.114 Validação do padrão de menor concentração.g) O analista cumpre o estabelecido no procedimento PCQ.26 no ponto 6.4 Parâmetros de controlo da qualidade.
Os cálculos estão corretos (verificar o teste de fórmulas – LIMS)?			X	
Arredondamento e apresentação dos resultados.	X			Os resultados apresentam-se arredondados às unidades e expressos em µg/L.
Registos da qualificação das analistas e descrição das funções.	X			A analista está qualificada para esta determinação. IQ.25 Descrição de funções, IA (2015-04-16). IQ.257 Manutenção das competências. IQ.26 Lista de competências (2015-04-13)
A documentação dos recursos humanos está atualizada, para a analista em questão?	X			Pasta de recursos humanos 1B. Toda a documentação referida no PGQ.01 Gestão de recursos humanos, encontra-se neste dossier.
Equipamentos: Os registos estão atualizados? Ver se existem etiquetas de identificação, calibração e verificação (se aplicável).	X			Todos os equipamentos estão devidamente identificados e com as etiquetas de calibração/verificação afixados.
Temperaturas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?			X	
Volumes: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?			X	

 SILLIKER a Mérieux NutriSciences Company	RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA – QUÍMICA			Data da auditoria: 18 de Junho de 2015
				Auditor: Andreia Martins
				Método: PAFQ.988.1 Determinação de Manganês. Método espectrofométrico de absorção atômica com câmara de grafite
ITEM	C	NC	NA	Comentários
Massas: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			Balança (2B) - Calibração em 2015-04-16 pelo CATIM, certificado de calibração n.º 20154000496/90, emitido em 2015-04-18. Apto em 2015-04-23. Próxima calibração em 2016-04. Registos das verificações diárias OK (IQ.199.B). Registos das verificações mensais OK (IQ. 43)
Outros: Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados?	X			EAA-1091A - Espectrómetro - 240ZAA - AA1105M0221B - Atomizador tubo de grafite - GTA 120 - AA1105M5441C - Cooler type minore - Minore IIVD - VD-RB3011D - Amostrador automático - PSD 120 - AA1105M465
DPCS Existem amostras diárias de controlo de processo (DPCS)? Registos são corretamente efetuados?	X			O DCPS utilizado foi o Water TM-27.3. O resultado obtido foi de 2,53 mg/kg. O resultado foi introduzido corretamente no zeta.
DPCS As não conformidades geradas por DPCS fora de limites/tendências estão registadas e tratadas?	X			Não existem DPCS fora dos limites, nem se verificam tendências.
ECI'S Existem ensaios de comparação interlaboratorial (ECI's)? Duas participações por ano?	X			Desde Maio de 2012 a Março de 2015 foram registadas quatro participações em ECIS.
ECI'S As não conformidades geradas por ECI fora de limites estão registadas e tratadas?	X			Sim, não conformidade n.º 298/AMB/MAR2015.