

# Controlo de Qualidade e Auditorias Técnicas aos Métodos Analíticos do Laboratório Alimentar e de Ambiente

Catarina Susana Martins França

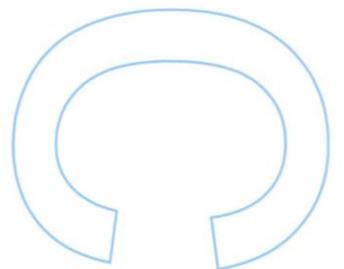
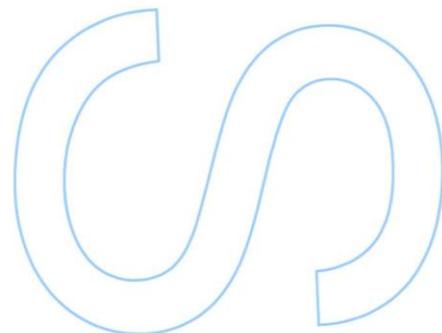
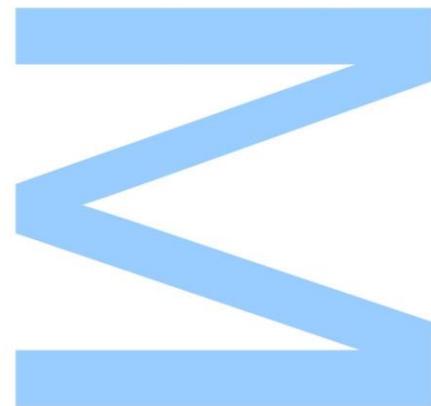
Tecnologia e Ciência Alimentar  
Departamento de Química e Bioquímica  
2016

## **Orientador**

Doutor Nuno Filipe da Cruz Baptista Mateus  
Professor Associado, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

## **Co-orientador**

Ricardo Quintas  
Silliker S.A.





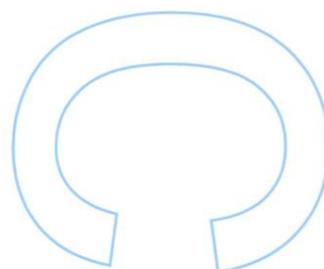
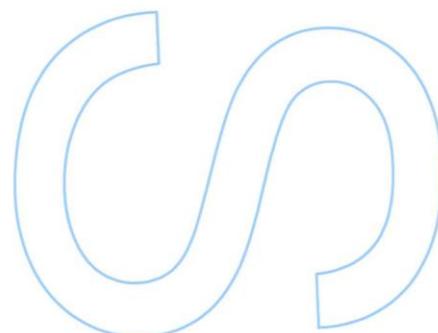
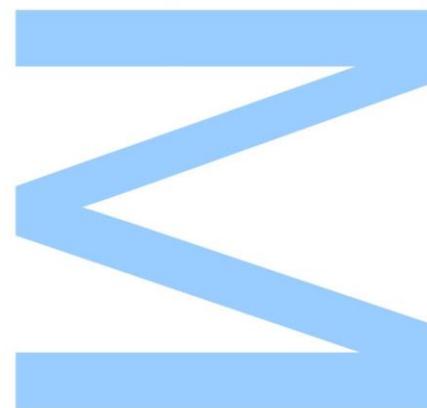
Universidade do Minho  
Escola de Engenharia



Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_





## Agradecimentos

Gostaria de agradecer às pessoas que de uma forma ou de outra me ajudaram a concretizar este trabalho. O meu muito obrigada:

À Empresa Silliker Portugal S.A, pela disponibilidade em me acolher, pelos conhecimentos transmitidos e pela dedicação na orientação ao longo de 9 meses. Em especial quero agradecer ao Ricardo Quintas, ao André Oliveira e à Liliana Silva, que sem duvida me ajudaram imenso ao longo deste projeto.

Ao Professor Doutor Nuno Mateus, por ter aceite orientar este trabalho, apesar das suas inúmeras tarefas e responsabilidades na FCUP.

A todos os meus amigos, a quem não poderia deixar de agradecer pelo apoio e por estarem comigo em todos os momentos nestes últimos seis anos da minha vida. Aos alunos do Mestrado de TCA que vão ficar na história da nossa Faculdade e para Sempre no meu coração.

À minha irmã e finalmente, aos meus pais, aos meus avós que sei que estão muito orgulhosos por este meu caminho, a todos vocês dedico este trabalho, pelo apoio incessante e por me terem proporcionado todas as condições que permitiram que eu estudasse e chegasse até aqui. É a vocês que devo tudo o que sou hoje.

## Resumo

O principal objetivo inerente a este estágio é a validação de métodos internos de trabalho para posteriormente serem auditados internamente e externamente, com vista obtenção da acreditação pelo IPAC em conformidade com a NP EN ISO/EC 17025. Para se validar um método é necessário seguir um procedimento interno, obter resultados e histórico de análises. Posteriormente os dados obtidos serão tratados estatisticamente. Este trabalho está a ser realizado nas instalações da Silliker Portugal S.A.

A Silliker Portugal S.A. é uma empresa de prestação de serviços para o sector agroalimentar. Num momento em que a segurança alimentar e a componente nutricional são os principais desafios das atuais políticas de saúde pública, em todo o mundo, é cada vez mais necessária a sua proteção havendo, por isso, a necessidade de garantir que os produtos alimentares disponíveis no mercado sejam seguros.

Atualmente a legislação é muito mais restrita para o sector alimentar, havendo um maior rigor para as análises realizadas aos produtos agroalimentares, de forma a produzir resultados mais fiáveis para o consumidor. Todas as análises realizadas podem servir para a obtenção de informação nutricional e para a determinação de contaminantes existentes na amostra.

Uma vez que a Silliker Portugal S.A. é um laboratório de análise, de acordo com a norma NP EN ISO/EC 17025, as análises realizadas na empresa estão sujeitas a um controlo de qualidade rigoroso. Atualmente a empresa encontra-se com cerca de 166 ensaios acreditados e mais de 700 ensaios realizados na totalidade dos laboratórios.

A norma NP EN ISO/EC 17025 tem como requisitos de gestão a necessidade de realização de auditorias internas, realizadas periodicamente de forma a verificar se as atividades realizadas cumprem com os requisitos do Sistema de Gestão e da própria norma. Qualquer medição analítica realizada tem como objetivo a obtenção de dados fiáveis e precisos, o método deverá sempre ser validado, e a sua validação serve para demonstrar que o ensaio tem as características necessárias para a obtenção de resultados com a qualidade exigida. Assim a validação de método de análise, quando realizada de forma correta, melhora a fiabilidade e precisão dos dados analíticos obtidos.

Ao longo deste estágio foram realizadas validações a três métodos de ensaio, em águas residuais, com vista à obtenção da acreditação pelo IPAC. Os métodos estão a ser realizados no laboratório de química ambiental e são os seguintes: determinação da carência química de oxigénio (CQO), determinação da carência bioquímica de oxigénio a cinco dias (CBO5) por método respirométrico e determinação de sólidos suspensos totais (SST) por método gravimétrico. Foram realizadas cerca de oito auditorias técnicas no laboratório de química clássica, duas no laboratório de métodos instrumentais analíticos e quatro no laboratório de química ambiental.

## Abstract

The main goal of this stage is the validation of inner methods to later be audited internally and externally, with obtaining of accreditation by the IPAC in accordance with the standard NP EN ISO/CS 17025. To validate a method it is necessary to follow an internal procedure, obtain results and historical analysis. Later the data obtained will be treated statistically. This work is being carried out at the premises of Silliker Portugal S.A.

The Silliker Portugal S.A. is a company providing services to the agri-food sector. At a time when food safety and nutritional component are the main challenges of current public health policies, around the world, it is increasingly necessary to their protection and, therefore, the need to ensure that all food products available on the market are safe.

Currently, the legislation is much more restricted for the food sector, with greater rigor to the analysis performed for agri-food products, in order to produce results more reliable for the consumer. All analyzes carried out can serve to obtain nutritional information and for the determination of contaminants present in the sample.

Once the Silliker Portugal S.A. is a laboratory analysis, in accordance with the standard NP EN ISO/CS 17025, the analyzes carried out in the company are subject to a degree of quality control. Currently, the company is with about 166 accredited and more than 700 tests performed in all laboratories.

The standard NP EN ISO/CS 17025 has as requirements for managing the need to perform internal audits, conducted periodically in order to verify that the activities comply with the requirements of the management system and the standard. Any analytical measurement performed has as objective to obtain reliable data and accurate, the method should always be validated, and its validation serves to demonstrate that the test has the characteristics necessary for the achievement of results with the quality required. Thus the validation of method of analysis, when performed properly, improves the reliability and accuracy of analytical data obtained.

Throughout this stage were performed validations the three test methods, in wastewater, with a view to obtaining of accreditation by the IPAC. The methods are to be carried out at the laboratory of environmental chemistry and are the following: Determination of the chemical oxygen demand (COD), determination of biochemical oxygen demand to five

days (BOD<sub>5</sub>) and determination of total suspended solids (TSS) by gravimetric method. Were performed approximately eight technical audits in the laboratory of classical chemistry, two at the laboratory of instrumental methods of analyzes, and four in the laboratory of environmental chemistry.

# Índice

<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>IV</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>V</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>VII</b>
<b>ÍNDICE.....</b>	<b>IX</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>XII</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS.....</b>	<b>XIII</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>XIV</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
1.1. A EMPRESA.....	16
1.2. ENQUADRAMENTO GERAL.....	21
<b>2. POLÍTICA DA QUALIDADE SILLIKER.....</b>	<b>25</b>
2.1. SISTEMA DE GESTÃO DA QUALIDADE.....	26
2.1.1. Ensaios de comparação interlaboratorial (ECI).....	27
2.1.2. Análise de amostras diárias de controlo do processo:.....	28
2.1.3. Programa e formação dos colaboradores.....	29
2.1.4. Avaliação da satisfação dos clientes.....	30
<b>3. NORMA NP EN ISO/IEC 17025:2015.....</b>	<b>33</b>
3.1. DEFINIÇÕES.....	35
3.2. REQUISITOS.....	37
3.2.1. Requisitos de gestão.....	38
3.2.1.1. Organização.....	38
3.2.1.2. Sistema de Gestão.....	38
3.2.1.3. Controlo de documentos.....	40
3.2.1.4. Análise de consultas, Propostas e contratos.....	41
3.2.1.5. Subcontratação de ensaios e calibrações.....	41
3.2.1.6. Aquisição de Produtos e Serviços.....	42
3.2.1.7. Serviço ao cliente.....	43
3.2.1.8. Reclamações.....	43
3.2.1.9. Controlo de trabalho de ensaio e/ou de calibração não conforme.....	43
3.2.1.10. Melhoria.....	44
3.2.1.11. Ações corretivas.....	44
3.2.1.12. Ações preventivas.....	45
3.2.1.13. Controlo de registos.....	45
3.2.1.14. Auditorias internas.....	45
3.2.1.15. Revisões pela Gestão.....	46
3.2.2. Requisitos técnicos.....	47
3.2.2.1. Generalidades.....	47
3.2.2.2. Pessoal.....	47
3.2.2.3. Instalações e Condições Ambientais.....	48

3.2.2.4.	Métodos de ensaio e calibrações e validação de métodos .....	48
3.2.2.5.	Equipamento .....	50
3.2.2.6.	Rastreabilidade das medições.....	50
3.2.2.7.	Amostragem .....	51
3.2.2.8.	Manuseamento dos Itens a Ensaiar ou Calibrar.....	52
3.2.2.9.	Garantir a qualidade dos resultados de ensaio e de calibração .....	52
3.2.2.10.	Apresentação dos resultados .....	53
3.3.	ACREDITAÇÃO .....	53
3.3.1.	Calibração de Equipamentos de Medição Física.....	54
3.3.2.	Calibração analítica.....	55
3.3.3.	Controlo de Qualidade em análises químicas .....	58
3.3.3.1.	Amostras cegas.....	58
3.3.3.2.	Materiais de Referencia Internos (MRI).....	58
3.3.3.3.	Branco .....	59
3.3.3.4.	Cartas de controlo .....	59
3.3.3.5.	Resultados em análises químicas .....	59
<b>4.</b>	<b>AUDITORIAS .....</b>	<b>61</b>
4.1.	AUDITORIAS INTERNAS.....	62
4.1.1.	Resultados das auditorias realizadas .....	63
4.1.1.1.	Exemplo de auditoria realizada no laboratório de métodos instrumentais analíticos.....	64
4.1.1.1.1.	Auditoria ao método PAFQ.008 Determinação de cálcio, cobre, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco.....	64
4.1.1.1.2.	Auditoria ao método PAFQ.122.2 Determinação da atividade da água.....	72
<b>5.</b>	<b>VALIDAÇÃO DE MÉTODOS.....</b>	<b>81</b>
5.1.	AVALIAÇÃO INDIRETA .....	84
5.1.1.	Especificidade/Seletividade .....	84
5.1.1.1.	Quantificação.....	85
5.1.1.2.	Curvas de Calibração .....	85
5.1.1.3.	Gama de trabalho .....	87
5.1.1.3.1.	Linearidade .....	89
5.1.1.3.2.	Limiares analíticos .....	89
5.1.1.3.3.	Limite de Detecção (LD).....	89
5.1.1.3.4.	Limite de Quantificação (LQ) .....	90
5.1.2.	Sensibilidade .....	91
5.1.3.	Precisão .....	92
5.1.4.	Robustez .....	93
5.2.	AVALIAÇÃO DIRETA.....	94
5.2.1.	Materiais de Referência Certificados (MRC) .....	95
5.2.1.1.	Erro relativo .....	95
5.2.1.2.	Teste de hipóteses (teste t) .....	96
5.2.1.3.	Fator de desempenho Z (Z-score).....	97
5.2.1.4.	Erro Normalizado.....	97
5.2.2.	Ensaio interlaboratoriais .....	98

5.2.3.	Testes comparativos .....	99
5.2.3.1.	Validação de Métodos de Ensaio de Química Ambiental .....	99
5.2.3.2.	Determinação da Carência Química de Oxigênio (CQO) .....	100
5.2.3.3.	Determinação de sólidos Suspensos totais (SST).....	104
5.2.3.4.	Determinação da Carência Bioquímica de Oxigênio .....	106
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>109</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>111</b>

## Índice de Figuras

Figura 1 : Instalações da Silliker Portugal S.A.....	16
Figura 2: Demonstração da presença dos laboratórios Mériex NutriSciences pelo mundo.....	18
Figura 3: Organigrama da empresa Silliker Portugal.....	20
Figura 4: Esquema Geral do trabalho realizado durante o estágio .....	24
Figura 5: Resultados anuais de Ensaios Interlaboratoriais .....	28
Figura 6: Cartas de controlo da plataforma Zeta .....	29
Figura 7: Comparação dos resultados dos inquéritos de satisfação de clientes.....	31
Figura 8: Representação da estrutura documental do Sistema de Gestão da Qualidade Silliker .....	40
Figura 9: Exemplo da organização dos elementos identificadores de um documento de descrição para um determinado método de ensaio .....	83
Figura 10: Exemplo da organização dos descritivos do método de ensaio que devem ser incluídos no documento.....	83
Figura 11: Representações gráficas do declive .....	87
Figura 12: Impresso da Qualidade IQ.76.1A Curva de calibração, utilizado para o cálculo final do valor de CQO. ....	101
Figura 13: Impresso da Qualidade IQ.22 utilizado para estudo da repetibilidade.....	102
Figura 14: Impresso da Qualidade IQ.193 utilizado para estudos de ensaios de recuperação.....	103
Figura 15: Impresso da Qualidade IQ.195.0D para o cálculo do teor de sólidos suspensos totais ...	105
Figura 16: Impresso da Qualidade IQ.195.0C Cálculo do teor de CBO5 .....	107

## Índice de Tabelas

Tabela 1: Resultados dos inquéritos de avaliação da satisfação dos clientes.....	30
Tabela 2: Descrição dos Requisitos da Norma NP ISO/IEC 17025:2005. ....	37
Tabela 3: Apresentação de resultados quando um ou mais dos resultados é inferior ao LQ .....	60
Tabela 4: Apresentação de resultados quando todos os resultados são inferiores ao LQ .....	60
Tabela 5: Lista de Reagentes e Material para o PAFQ.008 .....	64
Tabela 6: Relatório de auditoria técnica ao método PAFQ.008.1 Determinação de cálcio, cobre, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco. ....	66
Tabela 7: Lista de Reagentes e Material para o PAFQ.122.2 .....	73
Tabela 8: Relatório de auditoria técnica ao método PAFQ.122.2 Determinação da atividade da água .....	74
Tabela 9: Tabela utilizada para o registo de dados para determinar a gama de trabalho de um método .....	88

## Lista de Abreviaturas

- BIPEA** - Bureau Interprofessionel des Etudes Analytiques
- CEN** - Comitê Europeu de Normalização
- CQ** - Controlo de Qualidade
- DPCS** - Daily Process Control Sample
- ECI's** - Ensaio de comparação interlaboratorial
- EGI** - Sociedade de Engenharia e Gestão da Qualidade industrial
- EMA** - Erros Máximos Aceitáveis
- EN** - Erro Normalizado
- IPAC** - Instituto Português de Acreditação
- IQ** - Impresso da Qualidade
- ISO** - International Organization for Standardization
- LIMS** - Laboratory Information Management System
- 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
- NP** - Norma Portuguesa
- PAFQ** - Procedimento de Análise Físico-Química
- PCE** - Procedimento de Calibração/Verificação do Equipamento
- PGQ** - Procedimento de Gestão da Qualidade
- SGQ** - Sistema de Gestão da Qualidade

# 1. Introdução

## 1.1. A Empresa

A Silliker iniciou a sua atividade em Julho de 1992, no lugar de 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 sectores.

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

No ano de 2000 é criado um laboratório de análise sensorial, uma vez que se tornou necessário dar mais importância à avaliação organolética para a caracterização de produtos alimentares de consumo humano. Devido ao forte crescimento da empresa em Março de 2005, houve a necessidade de criar novas instalações projetadas de raiz de forma a albergar todos os serviços disponibilizados pela empresa. Passando a situar-se na Freguesia de Canelas, na Zona Industrial dos Terços.

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



Figura 1 : Instalações 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. [1]

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. A segurança alimentar e a componente nutricional são os principais desafios das atuais políticas de saúde pública em muitos países. De forma mais abrangente, a proteção da saúde pública implica a garantia de que, os produtos alimentares disponíveis no mercado, são seguros, caso contrário, colocariam em risco a saúde dos consumidores. Para enfrentar esses desafios, o Institut Mérieux desenvolveu a Mérieux NutriSciences.

Com 50 anos de experiência em segurança e qualidade alimentar, através da *Silliker*, uma empresa criada em 1967 e adquirida em 1997, a Mérieux NutriSciences conquistou a confiança da indústria alimentar e estendeu a sua experiência para outros sectores industriais. Com o crescimento acentuado da empresa, hoje esta está presente em 21 países com mais de 80 laboratórios, tendo como objectivo a sua expansão até países emergentes, em particular China, Brasil, Turquia, África do Sul e Índia, com o objetivo de responder às crescentes exigências desses mercados (Figura 2). [1]



Figura 2: Demonstração da presença dos laboratórios Mérieux NutriSciences pelo mundo

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 aos seus clientes. [2]

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 [<http://www.merieuxnutrisciences.pt/pt/por/silliker/sobre-a-silliker/silliker-portugal>].

A *Silliker Portugal S.A.* está integrada no Sistema Português da Qualidade desde 1993 e mantêm um firme compromisso com a qualidade e com a identificação das necessidades dos seus clientes. 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. Inculcando em todos os elementos da empresa o espírito da qualidade tendo como principal objetivo a sua melhoria contínua. [2]

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

Para garantir ao cliente que os resultados obtidos são de qualidade e sujeitos a um rigoroso processo de controlo. A Silliker desenvolveu e implementou diversos mecanismos de monitorização e validação do seu próprio trabalho. Apesar de todos os laboratórios Silliker serem acreditados de acordo com o referencial NP EN ISO/EC 17025. Que fornece uma avaliação objetiva da competência técnica dos laboratórios e assegura a “precisão, exatidão e repetibilidade” dos resultados analíticos. Esta acreditação não é suficiente e, por isso, todos os laboratórios Silliker são geridos segundo um padrão global de gestão da qualidade do grupo Silliker. Este é um sistema independente realizado em tempo real nos vários laboratórios do grupo, sendo recolhidas e analisadas amostras constantemente, estas amostras são integradas nos processos analíticos da empresa e os dados são comparados entre laboratórios construindo assim uma confiança superior nos resultados obtidos, assim como nos processos utilizados para obter os mesmos. [3]

Desta forma todos os colaboradores da Silliker têm a consciência da sua importância nas diferentes tarefas desempenhadas e da importância destas mesmas para o resultado final. O organigrama da Silliker Portugal traduz uma estrutura organizada em que a autoridade e a responsabilidade de cada elemento se encontram bem definidas (Figura 3).

## ORGANIGRAMA

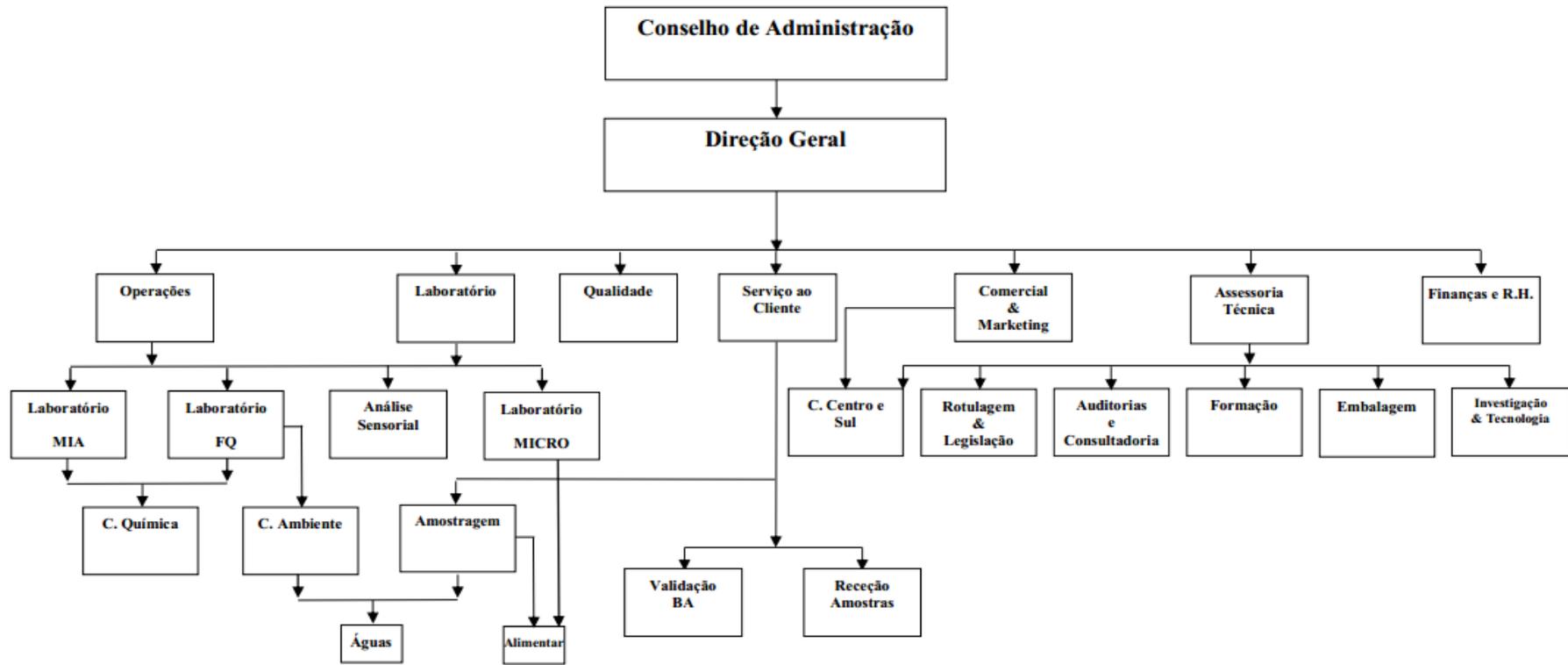


Figura 3: Organigrama da empresa Silliker Portugal

## 1.2. Enquadramento geral

Os alimentos contêm bactérias, vírus, parasitas e substâncias químicas nocivas aos seres humanos o que faz com que atualmente a segurança alimentar seja um dos principais problemas de saúde pública. A ingestão de água de consumo ou de alimentos contaminados atualmente tem como consequência um valor estimado de cerca de 2 milhões de mortes, com tendência a aumentar. [4]

A qualidade e segurança alimentar tornam-se fundamentais na tentativa de garantir que os alimentos ingeridos são inócuos e que estão aptos para serem consumidos. Havendo a necessidade acrescida de garantir que os produtos alimentares estão de acordo com as especificações e regulamentos de segurança existentes antes de chegar ao consumidor. [5]

É essencial que análises químicas e microbiológicas sejam o mais rigorosas e fiáveis possíveis, de forma a garantir a qualidade do alimento desde o seu fabrico até ao consumidor. Por isso mesmo para além de um vasto leque de análises que se podem realizar a um alimento, no laboratório Silliker Portugal, destacam-se a análise nutricional e a identificação e quantificação de aditivos e contaminantes. [6]

No laboratório da Silliker Portugal, no departamento de química ambiental, são também realizadas análises químicas a águas de consumo em todas as suas fases da cadeia de abastecimento alimentar de forma a salvaguardar alimentos, bebidas e processos de produção dos mesmos. Uma vez que a água é um recurso natural e essencial à vida humana é também uma das principais fontes de contaminação no fabrico de produtos alimentares, tanto como ingrediente como resultado do processo industrial. [7]

Sempre que um laboratório pratica métodos internos de ensaio terá que realizar um processo de validação desses mesmos métodos, com todos os resultados obtidos, de forma a assegurar que estes são próximos o suficiente do valor verdadeiro desconhecido do analito nas amostras analisadas [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]. Na Silliker Portugal todos os métodos são validados, mesmo que estes não se encontrem acreditados, de forma a garantir que o resultado final se encontra conforme.

Os requisitos mínimos para a validação de métodos internos de ensaio dependem do tipo de método em causa e compreendem o estudo e conhecimentos para parâmetros como: a gama de trabalho, os limiares analíticos (detecção e quantificação), sensibilidade, precisão e exatidão. Todos estes pontos são importantes ao longo deste trabalho, uma vez que são realizadas análises quantitativas para gamas de trabalho de baixa e de alta concentração [8].

Durante este estágio foram validados três métodos de ensaio, em águas residuais, Determinação da Carência Química de Oxigénio (CQO), Determinação da Carência Bioquímica de Oxigénio a cinco dias (CBO5) por respirometria e Determinação de Sólidos Suspensos Totais (SST) por gravimetria.

A maioria das análises realizadas nas instalações da Silliker Portugal, encontram-se acreditadas pelo Instituto Português de Acreditação e Certificação (IPAC) e regidas pelo referencial normativo NP EN ISO/IEC 17025. [9]

A acreditação consiste na demonstração e reconhecimento, através de uma avaliação efetuada por um organismo de acreditação (IPAC), da competência técnica e de gestão de uma organização, para esta efetuar atividades específicas de avaliação da conformidade de acordo com a mesma norma. A acreditação de um laboratório não é uma certificação, a acreditação é um requisito legal para o exercício de uma determinada atividade de avaliação da conformidade, ao contrário da certificação que é maioritariamente uma opção voluntária das empresas.

Um dos requisitos de gestão da NP EN ISO/IEC 17025 é a necessidade de realização de auditorias internas. Estas devem ser realizadas periodicamente de forma a verificar se as atividades realizadas continuam a satisfazer os requisitos do Sistema de Gestão e da própria norma. As auditorias internas são uma ferramenta essencial para identificar e precaver falhas no Sistema de Gestão e na verificação da eficiência da Política de Qualidade. [10]

A empresa deverá elaborar um programa de auditorias anual para requisitos normativos e até quatro anos para ensaios acreditados. O programa de auditoria interna deve abranger todos os elementos do Sistema de Gestão incluindo atividades de ensaio e calibrações. As auditorias devem ser realizadas, sempre que possível, por pessoal qualificado devidamente treinado e independente da área a auditar. [10]

No final de cada auditoria o auditor responsável deverá apresentar um relatório da auditoria referindo os aspetos observados que podem ser melhorados ou que não se encontram conformes. [11]

Existem três tipos de auditorias: as de primeira parte, segunda parte e 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 externos. Uma auditoria de segunda parte é efetuada por um cliente, fornecedor ou subfornecedor. Uma auditoria de terceira parte é realizada por um organismo externo e independente. As auditorias de primeira parte são consideradas auditorias internas, enquanto que, as de segunda e terceira parte são consideradas auditorias externas. [11]

As auditorias técnicas realizadas ao longo do estágio, são focadas no método ou em métodos específicos e têm 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 em cada quatro anos, como descrito no manual da qualidade da empresa Silliker Portugal (Figura 4).

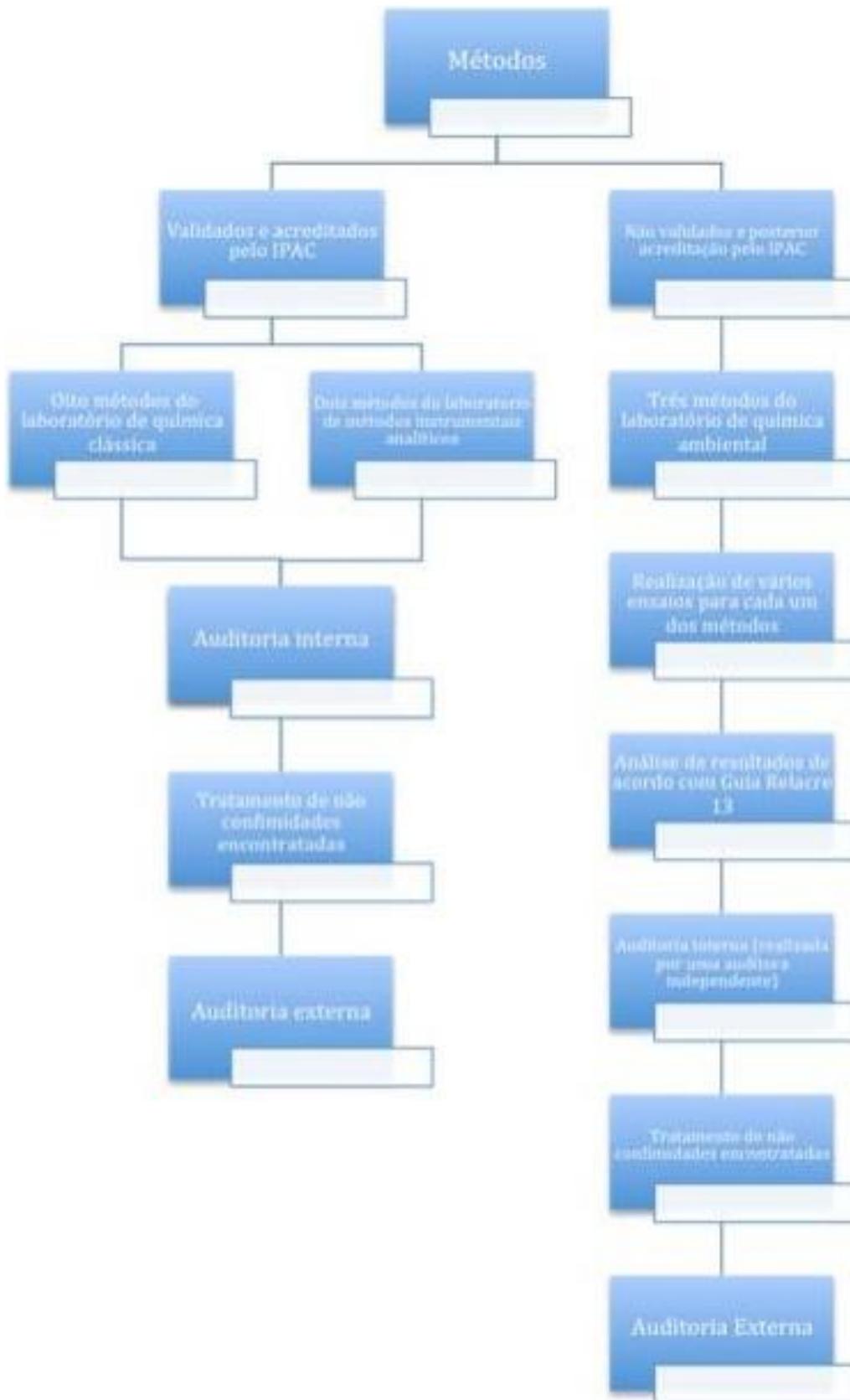


Figura 4: Esquema Geral do trabalho realizado durante o estágio

## 2. Política da Qualidade Silliker

Apesar da importância da acreditação segundo um referencial normativo internacional, a acreditação NP EN ISO/IEC 17025 não se torna suficiente, pois muitas das vezes, os organismos de acreditação de cada país têm diferentes interpretações dos requisitos normativos. Deste modo todos os laboratórios são geridos segundo um padrão global de gestão da qualidade do grupo Silliker.

Todos os colaboradores Silliker devem ser devidamente treinados e formados para irem ao encontro dos requisitos de desempenho estabelecidos para cada função. E para isso ser possível todas as políticas de gestão da qualidade estão bem documentadas no Manual da Qualidade do Laboratório.

## 2.1. Sistema de Gestão da Qualidade

A criação de um Sistema de Gestão da Qualidade tem como finalidade dirigir e controlar uma empresa/laboratório no que respeita à qualidade, aos recursos necessários, aos procedimentos operacionais e às responsabilidades estabelecidas (Manual da qualidade Silliker). É, também, objetivo do SGQ escrever tudo o que se faz, fazer e ter evidências que o que se faz cumpre o que está escrito.

Entende-se como Gestão da Qualidade as atividades coordenadas para dirigir e controlar uma organização no que respeita à qualidade. É um processo de criação, controlo e melhoria dos processos da empresa, quer sejam processos de gestão, de produção ou mesmo de marketing. [12]

O Controlo da qualidade (CQ) é a parte de 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. [12]

A Garantia de Qualidade (GC) é a parte da gestão da qualidade orientada para gerar confiança quanto à satisfação dos requisitos da qualidade, sendo na prática ações tomadas com vista a reduzir erros, por exemplo, auditorias, ensaios de comparação interlaboratorial (ECI's) e a utilização de Material de Referência (MR). [12]

A implementação de um SGQ com base nos requisitos da NP EN ISO/IEC 17025 segue os seguintes passos:

- Planeamento

- Desenvolvimento
- Implementação
- Verificação
- Manutenção

O objetivo do SGQ num laboratório é providenciar os resultados mais precisos e exatos, tornando-se necessário que sejam tomadas medidas específicas. Este sistema de gestão da qualidade é robusto e fiável graças:

- À monitorização das temperaturas (banhos, estufas, muflas, frigoríficos,...);
- À utilização de cartas de controlo e de curvas de calibração;
- À realização de análises em duplicado e amostras cegas;
- À realização de confirmações e ensaios de recuperação;
- A ser um sistema único de gestão da qualidade, aplicado a todos os laboratórios;
- A possuir um vasto programa de participação em ensaios de comparação interlaboratoriais (ECI);
- A executar um programa de análise de amostras diárias de controlo do processo (Dayli Process Control Samples – DPCS), num muito significativo número de parâmetros;
- A recorrer a uma plataforma Web para gestão diária da evolução da precisão e exatidão dos resultados;
- A possuir um consistente programa de formação dos colaboradores;
- A monitorizar a evolução e satisfação dos clientes.

### 2.1.1. Ensaios de comparação interlaboratorial (ECI)

Como ferramenta de controlo da qualidade é utilizada para validar novos métodos, competências de analistas e avaliar a performance e desempenho da Silliker Portugal. São submetidos cerca de 2000 resultados anualmente em ensaios de comparação interlaboratorial (ECI's) (Figura 5).

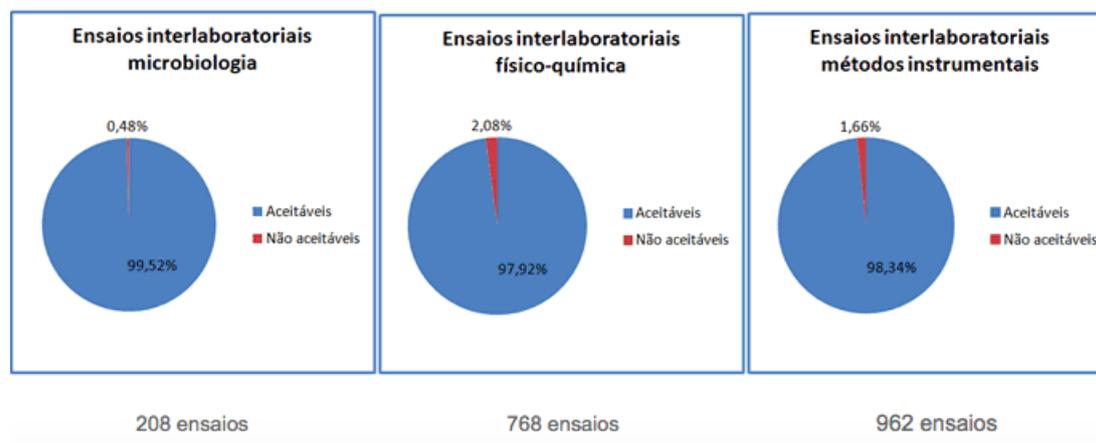


Figura 5: Resultados anuais de Ensaio Interlaboratoriais

## 2.1.2. Análise de amostras diárias de controlo do processo:

Este programa caracteriza-se por realizar, numa base diária, o controlo analítico de amostras padrão, designadas por amostras diárias de controlo do processo (Daily Process Control Samples - DPCS). Estes padrões são analisados sempre que se corre uma série de amostras de Clientes, com o objetivo de validar os resultados antes da sua emissão. [3]

Para os ensaios físico-químicos são utilizadas amostras produzidas pelo laboratório Food Science Center, pertencente ao Grupo Silliker. Todos os laboratórios do grupo Silliker usam exatamente o mesmo lote de produção das amostras físico-químicas, todos os dias em que executam ensaios para os Clientes.

Para todos os parâmetros estão estabelecidos critérios de precisão e de exatidão que devem ser obedecidos por todos os laboratórios. Diariamente, os resultados de todos os laboratórios são introduzidos numa plataforma web ZETASafe - [www.zetasafe.net](http://www.zetasafe.net), sendo depois possível comparar os diferentes resultados para a mesma amostra ao longo do tempo no laboratório, assim como, com os diferentes laboratórios, gerando um gráfico (Figura 6) de comparação da performance entre os diversos laboratórios do grupo Silliker. [3]



Figura 6: Cartas de controlo da plataforma Zeta

### 2.1.3. Programa e formação dos colaboradores

A Silliker tem políticas e procedimentos definidos para assegurar a competência dos seus colaboradores, nas suas mais variadas funções. A formação, como ferramenta de qualificação e manutenção de competências assume, deste modo, uma importância primordial no Sistema de Gestão estabelecido. [3]

Esta formação encontra-se dividida em quatro etapas:

- Ler e analisar o procedimento ou método (incluindo as instruções de operação dos equipamentos relevantes);
- Observar uma demonstração do procedimento ou método;

- Demonstrar competência na realização e cumprimento de todos os passos do procedimento ou método;
- Demonstrar provas da competência adquirida. Nos laboratórios, a prova de competência é conseguida com a produção de resultados válidos.

## 2.1.4. Avaliação da satisfação dos clientes

Sendo uma preocupação permanente da Silliker, torna-se necessário monitorizar a satisfação dos seus clientes relativamente aos serviços prestados. Anualmente é enviado um inquérito, em formato eletrónico, que permite á Silliker avaliar o grau de satisfação e, imediatamente, implementar as medidas necessárias para corrigir as falhas detetadas ou as oportunidades de melhoria sugeridas. [3]

Este é um inquérito comum a todos os laboratórios do grupo. E torna-se numa ferramenta normalizada que permite medir o desempenho e avaliar a perceção dos clientes em relação á empresa. [3]

Na Tabela 1 resumem-se os resultados dos inquéritos de avaliação da satisfação dos clientes desde 2007/2008, seguindo-se uma comparação dos resultados de 2012/2013 nos diferentes países (Figura 7).

Tabela 1: Resultados dos inquéritos de avaliação da satisfação dos clientes.

Anos	Nº inquéritos enviados	Nº de inquéritos recebidos	% de respostas recebidas	Respostas (satisfeitos+muito satisfeitos)
2012/2013	599	201	34	98%
2011/2012	552	222	40	97%
2010/2012	651	221	34	96%

2009/2010	431	172	40	98%
2008/2009	318	99	31	96%
2007/2008	251	97	39	96%

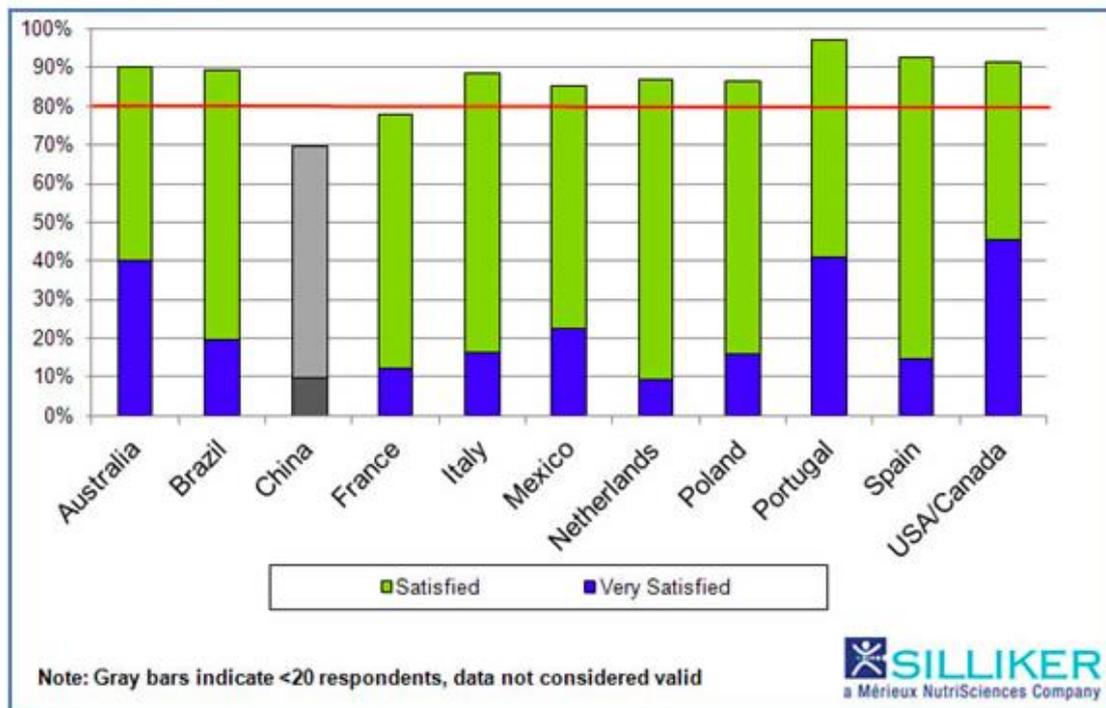


Figura 7: Comparação dos resultados dos inquéritos de satisfação de clientes



### 3. Norma NP EN ISO/IEC 17025:2015

Neste capítulo faz-se uma descrição da Norma NP EN ISO/IEC 17025, com a ajuda do Guia Interpretativo da Norma, desenvolvido e disponibilizado pelo IPAC, dando especial destaque aos requisitos de gestão e requisitos técnicos para a acreditação de um Laboratório de ensaio e/ou calibração descritos na mesma. [13]

A necessidade dos estados delegarem certas tarefas de interesse nacional a outros organismos conduziu à acreditação. Dentro destas necessidades destacam-se o controlo oficial de bens alimentares e ambientais e de produtos industriais, bem como a rastreabilidade de medições para a indústria e a promoção da competitividade.

Assim, surge a primeira entidade de controlo na Austrália em 1947, com a National Association of Testing Authorities, e ao longo das décadas de 60 e 70 vários foram os laboratórios nacionais que começaram a delegar trabalhos de calibração e rotina. [13]

Até à primeira edição, em 1999, da NP EN ISO/IEC 17025, foram desenvolvidos trabalhos de harmonização da regulamentação técnica e normalização, em 1985. Foram publicadas normas da série EN 45000 em 1989 e, finalmente, em 2000 é publicada a NP EN ISO/IEC 17025, atribuindo-se-lhe um período de transição de dois anos, para permitir a progressiva adaptação dos laboratórios. Esta, sim, especificamente desenvolvida para estruturar e normalizar a acreditação de laboratórios de ensaio e calibração. [13]

A Norma ISO/IEC 17025 é uma norma internacional, publicada pela International Organization for Standardization (ISO), que define os requisitos gerais necessários ao reconhecimento de competência para levar a cabo a realização de ensaios e/ou calibrações, incluindo amostragem, compreendendo 15 requisitos de gestão e 10 requisitos técnicos. Estes requisitos vão delinear a atividade de um laboratório, para que o mesmo possa vir a ser acreditado. A Norma abrange ensaios e calibrações realizados segundo métodos normalizados, não normalizados e desenvolvidos pelo próprio laboratório. Trata-se da versão portuguesa da Norma Europeia EN ISO/IEC 17025:2005, resultante do trabalho desenvolvido em parceria pelo ISO/CASCO (Committee on Conformity Assessment) e o CEN/CLC/TC 1 (Criteria for Conformity Assessment Bodies), sendo a tradução da responsabilidade do Instituto Português da Qualidade (IPQ). [11]

Esta norma aplica-se a entidades que levam a cabo ensaios e/ou calibrações, estando indicada para todos os laboratórios, independentemente do número de colaboradores, ou extensões do mesmo, no âmbito da aplicação do ensaio e/ou atividades de calibração cobertas por esta norma internacional. [11]

A Norma NP EN ISO/IEC 17025 foi publicada pela primeira vez em 2000 e veio substituir o GUIA ISO/IEC 25 e a norma EN 45001. Foi revista em Maio de 2005, em virtude da revisão, em 2000, da ISO 9001. Sendo esta última a versão mais atual da norma, todas as auditorias devem basear-se nesta versão e nunca na NP EN ISO/IEC 17025:2000, mesmo que esta se encontre disponível para venda.

Para conseguir a acreditação, um laboratório deve documentar um Sistema de Gestão da Qualidade. A existência de um Manual de Qualidade é um requisito básico no processo de acreditação de um laboratório e os procedimentos para uma Gestão da Qualidade devem ser estabelecidos de forma a manter o bom funcionamento do sistema. Uma vez documentado, o sistema deve ser implementado no laboratório, devendo acompanhar a aplicação do processo de acreditação. O período de implementação necessita de alguns meses para reunir registos de resultados que serão revistos numa auditoria de acreditação, pela respectiva equipa de auditores. Por fim, o laboratório passa por um processo de avaliação de conformidade com a NP EN ISO/IEC 17025, levado a cabo por uma equipa de acreditação, devidamente certificada para proceder à sua acreditação. [13]

A cooperação entre diferentes laboratórios ou diferentes organismos, assim como a troca de informação e experiência entre os mesmos e a harmonização de normas e procedimentos, serão largamente facilitados pelo uso da presente norma por parte de todas as entidades envolvidas.

### 3.1. Definições

No sentido de otimizar a aplicação da norma, há que ter em conta um conjunto de definições que deve ser do conhecimento de todos os elementos da entidade em processo de acreditação, de forma a garantir que a comunicação não surge como um entrave ao processo. É da maior importância que a linguagem seja uniformizada e que todos utilizem os mesmos termos para as mesmas situações. Este é também um dos princípios de um Sistema de Gestão da Qualidade.

Assim, para a presente norma, estão referenciadas e adoptadas as seguintes definições [11]:

- **Âmbito da acreditação:** Conjunto específico de ensaios/calibrações (ou tipos de ensaios/calibrações) para os quais é reconhecida competência técnica ao Laboratório para realizar. A sua descrição consta do Anexo ao Certificado de Acreditação.
- **Calibração interna:** Calibração efectuada nas instalações do Laboratório com pessoal e equipamento afectos ao mesmo.
- **Consulta:** Inquérito feito por um potencial cliente sobre as possibilidades de prestação de serviços do Laboratório, como sejam pedidos de orçamento, consultas públicas ou outros.
- **Manutenção:** Conjunto de operações destinadas a manter (manutenção preventiva) ou repor (manutenção corretiva) o equipamento no seu correto estado de funcionamento, nomeadamente por substituição ou inspeção de peças, limpeza, etc.
- **Material de Referência (MR):** Englobam-se nesta definição os padrões (químicos ou físicos) preparados pelo Laboratório (MR interno) e os reagentes /padrões produzidos por firmas comerciais ou outras entidades externas.
- **Material de Referência Certificado (MRC):** Distinguem-se dos MR por serem preparados por entidades reconhecidas, sendo atribuídos valores certificados e respetivas incertezas aos parâmetros. A sua preparação e certificação envolvem, geralmente, a realização de ensaios interlaboratoriais e medições por técnicas distintas.
- **Método normalizado:** Método de ensaio que segue o indicado numa norma ou documentos normativo equivalente, elaborado por um organismo de normalização ou por um organismo sectorial integrando representantes do sector técnico. Assume-se que estes métodos foram devidamente validados, estão sujeitos a atualizações periódicas e são reconhecidos pela comunidade laboratorial nacional e internacional.
- **Método não-normalizado:** englobam-se nesta definição métodos internos provenientes de adaptações ou modificações de métodos normalizados, métodos desenvolvidos pelo laboratório, métodos acordados com os cliente ou por estes fornecidos.
- **Proposta:** Resposta dada por um laboratório a uma consulta, com vista à adjudicação de um contrato para a realização de ensaios e/ou prestações de serviços.
- **Subcontratação:** Realização de uma parte ou da totalidade das operações que constituem o ensaio/calibração por uma entidade não integrada no laboratório.

Não sendo necessária a existência de remuneração ou outra contrapartida para que se considere subcontratação, podendo haver apenas um acordo ou protocolo documentado.

- Verificação: Conjunto de operações realizadas para avaliar o desempenho de um equipamento face ao uso pretendido, como seja o controlo intermédio dos erros face ao critério de aceitação no intervalo entre calibrações (exemplo: verificação periódica de balanças no intervalo entre calibrações). Neste caso, há que prevenir no sentido de não surgir qualquer tipo de confusão com as verificações legais efectuadas pelos organismos legalmente habilitados no âmbito da Metrologia Legal. Considera-se que, no caso das verificações, não é necessário existir um cálculo da incerteza da medição realizada, desde que a verificação seja concebida e realizada de modo a que a sua incerteza não afecte as conclusões.

## 3.2. Requisitos

A norma NP EN ISO/IEC 17025 está dividida em dois grandes grupos de requisitos específicos os de Gestão e os Técnicos (Tabela 2).

Tabela 2: Descrição dos Requisitos da Norma NP ISO/IEC 17025:2005.

Requisitos de Gestão	Requisitos Técnicos
✓ Organização	✓ Generalidade
✓ Sistema de gestão	✓ Pessoal
✓ Controlo de documentos	✓ Instalações e condições ambientais
✓ Análise de consultas, propostas e contratos	✓ Métodos de ensaio e validação dos métodos
✓ Subcontratação de ensaios e calibrações	✓ Equipamento
✓ Aquisição de produtos e serviços	✓ Rastreabilidade das medições
✓ Serviço ao cliente	✓ Amostragem
✓ Reclamações	✓ Manuseamento dos itens a ensaiar

- |   |   |
|---|---|
| ✓ Controlo de trabalhos de ensaio não-conformes | ✓ Garantir a qualidade dos resultados de ensaio |
| ✓ Melhoria                                      | ✓ Apresentação dos resultados                   |
| ✓ Ações corretivas                              |   |
| ✓ Ações preventivas                             |   |
| ✓ Controlo de registos                          |   |
| ✓ Auditorias internas                           |   |
| ✓ Revisões pela gestão                          |   |

## 3.2.1. Requisitos de gestão

### 3.2.1.1. Organização

A empresa deve 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 a garantia de 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 Manual da qualidade e deve identificar as unidades técnicas que estão abrangidas pela acreditação, podendo ser todas ou apenas algumas das que a integram. [11] A gestão de topo deve assegurar que sejam estabelecidos processos de comunicação apropriados no laboratório e que a comunicação estabelecida tenha em vista a eficácia do sistema de gestão. [12]

### 3.2.1.2. Sistema de Gestão

O Laboratório deve estabelecer, implementar e manter um Sistema de Gestão (SG) adequado ao âmbito das suas atividades, devendo todos os documentos estar escritos numa linguagem acessível e capaz de ser compreendida por quem os utiliza, procedendo-se, sempre que necessário, à tradução de documentos em línguas estrangeiras. Compete, ainda, ao Laboratório definir a forma sob a qual devem estar documentadas as políticas e metodologias aplicáveis, de modo a evidenciar o cumprimento dos requisitos da Norma. [12]

As políticas do SG do Laboratório, relacionadas com a qualidade, devem estar definidas no Manual da Qualidade, que deve ser elaborado com o objectivo de explicar a terceiros a forma como o Laboratório funciona e se organizou no sentido de dar cumprimento à NP EN ISO/IEC 17025. Estas políticas devem ser publicadas sob a autoridade da gestão de topo, incluindo, no mínimo, o compromisso da gestão do Laboratório quanto às boas práticas profissionais e à qualidade dos ensaios e calibrações a realizar. Devem, ainda, incluir o compromisso do cumprimento da presente Norma e melhoramento contínuo da eficácia do sistema de gestão, uma declaração da gestão quanto ao nível do serviço prestado, o propósito do SG no que respeita à qualidade e um requisito de que todo o pessoal relacionado com as atividades de ensaio e calibração se familiarize com a documentação da qualidade e aplique as políticas e procedimentos no seu trabalho. Os objectivos da qualidade devem ser expressos de forma mensurável ou quantificada. [10]

Considera-se a gestão de topo aquela que tem a autoridade para gerir os bens e recursos do laboratório necessários à obtenção e manutenção da sua acreditação. A gestão de topo pode demonstrar o seu comprometimento e participação na melhoria contínua participando ativamente na revisão pela gestão e disponibilizando os recursos necessários para atingir os objectivos do sistema de gestão. Compete, ainda, à gestão de topo comunicar à organização a importância de satisfazer os requisitos do cliente, bem como os requisitos estatutários e regulamentares e garantir que a integridade do sistema de gestão é mantida quando são planeadas e implementadas alterações ao mesmo. [11]

No MQ devem ser incluídos ou feita referência aos procedimentos de suporte, incluindo os procedimentos técnicos, as grandes linhas da estrutura da documentação utilizada no sistema de gestão. Do mesmo modo devem ser incluídas as funções e as responsabilidades da gestão técnica e do RQ, incluindo as suas responsabilidades pelo cumprimento da presente norma. [11]

O Sistema de Gestão abrange qualquer atividade susceptível de afetar o serviço prestado, por isso deve ser estabelecido pela própria organização sendo adaptado às necessidades da mesma, A figura seguinte representa a estrutura documental do SGQ da Silliker (Figura 8).

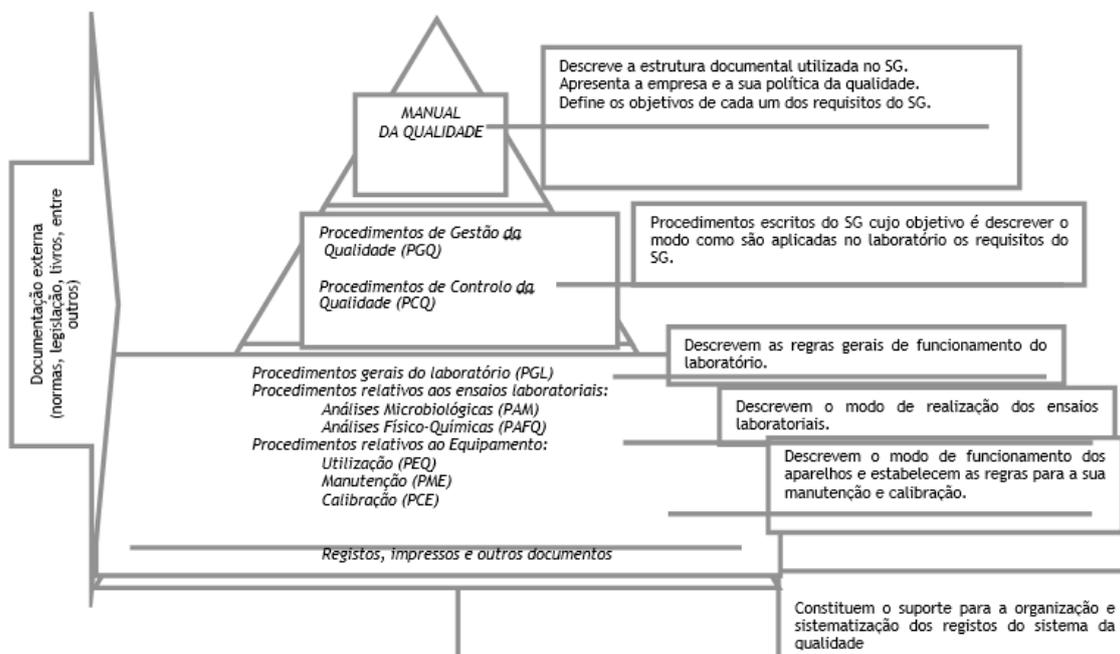


Figura 8: Representação da estrutura documental do Sistema de Gestão da Qualidade Silliker

### 3.2.1.3. Controlo de documentos

O controlo de documentos deve ser feito através de procedimentos estabelecidos e mantidos pelo laboratório e diz respeito a todos os documentos normativos, métodos de ensaio e/ou calibração, software, especificações, instruções e manuais. [12]

Todos os documentos que façam parte do SGQ, devem ser revistos e aprovados antes da sua emissão, com vista à sua utilização por pessoal autorizado, ou seja, detentor de competências adequadas e que foi nomeado ou designado para o efeito. Deve estar disponível uma lista de controlo, ou procedimento equivalente de controlo de documentos, que identifique o estado de revisão atual e a distribuição dos documentos do SGQ, impedindo a utilização de documentos inválidos ou obsoletos. Os documentos devem conter uma identificação inequívoca que inclua a data de emissão e/ou a identificação da revisão, a numeração das páginas, o número total de páginas ou uma marcação que assinala o final do documento e a autoridade emissora. [10 e 12]

Os procedimentos devem garantir que os documentos autorizados estejam disponíveis, sejam periodicamente analisados e revistos, garantindo a sua atualização e conformidade com os requisitos. Devem garantir que os documentos sejam prontamente retirados de todos os pontos de distribuição ou utilização quando considerados inválidos ou

obsoletos e identificados de modo adequado quando, sendo considerados obsoletos, forem conservados por razões legais ou de salvaguarda de conhecimentos. O prazo de arquivo para documentos técnicos e da qualidade é de pelo menos 3 anos civis após serem considerados obsoletos. [12]

Caso haja alterações nos documentos estas devem ser revistas e aprovadas pela mesma função que inicialmente a reviu, excepto se estiver especificado de outro modo, devendo o pessoal designado ter acesso à informação de suporte que possa servir de base à revisão e aprovação dos mesmos. Sempre que possível, deve ser identificado no documento ou em anexo o texto modificado ou o novo texto, excepto se o documento for completamente reformulado ou objeto de revisões ortográficas ou editoriais, sem modificação do conteúdo técnico. Se o sistema de controlo de documentos permitir emendas manuscritas até à sua reedição, devem estar definidos os procedimentos a seguir e os responsáveis pela alteração, que devem ser claramente assinaladas, rubricadas e datadas, devendo o documento ser formalmente reeditado logo que possível. Também no que respeita a documentos em suporte electrónico devem ser estabelecidos os procedimentos que descrevam o modo de fazer e controlar as alterações introduzidas. [12]

#### 3.2.1.4. 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. [10]

#### 3.2.1.5. Subcontratação de ensaios e calibrações

Quando, por imprevistos ou em regime de continuidade, o Laboratório subcontrata trabalho, deve entregá-lo a subcontratos competentes, que cumpram os requisitos da

presente Norma para o trabalho em questão, sendo auditáveis os ensaios e/ou calibrações adjudicados e, logo, acreditados. [12] É também considerado subcontratação o recurso a outros laboratórios da mesma Entidade para a realização de ensaios e/ou calibrações no âmbito da acreditação. Ainda que as subcontratações possam ser permanentes ou sistemáticas, os ensaios e calibrações em causa não são passíveis de integrar um processo de acreditação. No âmbito da acreditação não devem subcontratar-se ensaios e calibrações acreditados. Quando a subcontratação não estiver prevista no contrato inicial o Laboratório deverá informar, por escrito, o cliente e obter, também por escrito, a sua aprovação. Salvo quando o cliente estipule qual o subcontrato a utilizar, cabe ao Laboratório a responsabilidade, perante o cliente, pelo trabalho efetuado pelo subcontratado, bem como pelo cumprimento dos requisitos contratuais. O Laboratório deve criar e manter registos de todos os subcontratos a que recorre e que evidenciem, para os trabalhos em questão, a conformidade com a norma, podendo incluir nos mesmos cópias de Certificados de Acreditação. [10]

### 3.2.1.6. Aquisição de Produtos e Serviços

Todos os produtos e serviços adquiridos pelo laboratório, que possam influenciar na qualidade dos ensaios e calibrações, devem ser objeto de uma política e procedimentos de seleção e compra, nomeadamente no respeito à compra, recepção e armazenamento de reagentes, padrões, Materiais de Referência Certificados (MRC) e consumíveis de laboratório de relevância para os ensaios e calibrações ou à aquisição de subcontratações, calibrações, manutenções, formação, auditorias internas ou ensaios interlaboratoriais. [11]

Os procedimentos do Laboratório devem ser capazes de garantir que os produtos adquiridos não são utilizados antes de serem inspecionados, ou de algum modo verificada a sua conformidade com as especificações da norma ou com os requisitos definidos pelos métodos de ensaio e calibração em causa. O mesmo se deve verificar com os serviços, devendo, em qualquer dos casos, serem criados e mantidos registos de todas as ações envolvidas na verificação desta conformidade. [11]

No sentido de garantir que os documentos de compra incluem dados que descrevam os serviços e produtos encomendados, os responsáveis pela verificação e aprovação do conteúdo técnico dos documentos de compra deverão ter as competências técnicas suficientes para o desempenho da função. [11]

### 3.2.1.7. Serviço ao cliente

Deverá haver uma permanente disponibilidade para atender às solicitações dos clientes ou dos seus representantes , por parte do laboratório, de forma a esclarecer possíveis dúvidas e para que seja feito o acompanhamento do cliente em todas as etapas do trabalho em curso. O cliente deve ser sempre informado sobre qualquer atraso ou desvio importantes para a execução dos ensaios e/ou calibrações. Devem estar previstos mecanismos que permitam desenvolver os itens ensaiados aos clientes, quando o solicitam, e informar previamente o cliente sempre que a quantidade da amostra inviabilize a sua devolução ou análise. Como foi referido no capítulo anterior a Silliker, procura obter o retorno das informações enviadas ao cliente, analisando-as e utilizando-as como oportunidades de melhoria. [11]

### 3.2.1.8. Reclamações

Devem ser consideradas reclamações todas as expressões de desagrado relativamente ao serviço prestado, que sejam verbais ou escritas. As reclamações devem ser tidas em conta como sendo sempre uma oportunidade de melhoria. É necessário que esteja estabelecida uma política de registo e tratamento de reclamações que deve incluir todos os seguintes passos: registo, investigação (análise de causas) e conclusões (ações corretivas). A comunicação com o cliente deve ser sempre atempada e adequada. [11]

### 3.2.1.9. Controlo de trabalho de ensaio e/ou de calibração não conforme

Nos requisitos de controlo de trabalho de ensaio/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 necessário definir responsabilidades de quem realizou a investigação, de quem pode tomar decisões no caso de haver necessidade de interromper o trabalho, suspender a emissão de boletins analíticos e ainda do reinício do trabalho. Sempre que necessário os clientes deverão ser informados do impacto do trabalho não conforme, nomeadamente quando as suas amostras são afetadas. 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 medidas corretivas ou preventivas mais adequadas para cada situação. [12]

### 3.2.1.10. Melhoria

É dever do Laboratório melhorar continuamente a eficácia do seu SGQ, através de políticas e objectivos da qualidade, de resultados de auditorias, da análise de dados, de ações corretivas e preventivas e da revisão pela gestão. Assim, é recomendado o acompanhamento programado da avaliação da eficácia da implementação dos projetos de melhoria e que os resultados da avaliação sejam divulgados como forma de motivação do pessoal envolvido. De preferência, deverão ser mantidas em aberto fichas de melhoria, permitindo, assim, garantir um sistema de melhoria continua. [10]

### 3.2.1.11. Ações corretivas

A política e os procedimentos do laboratório devem designar de forma inequívoca os responsáveis com autoridade para implementar ações corretivas, sempre que se identifique trabalho não conforme ou desvios em relação ao estabelecido pela política e procedimentos definidos no SGQ ou nas operações técnicas, tendo o cuidado de não confundir uma ação corretiva com uma correção. [12]

Para uma correta aplicação das ações corretivas, o laboratório deve, sempre começar por levar a cabo uma investigação, de forma a determinar e registar as causas que deram origem à não conformidade. Perante a necessidade de implementar ações corretivas, há que identificar e avaliar as potenciais possibilidades e seleccionar as que ofereçam maior garantia de erradicação do problema, impedindo a sua repetição. Deve registar-se o resultado da avaliação da eficácia das ações corretivas implementadas, levada a cabo pelo laboratório. Todas as alterações resultantes das investigações relacionadas com as ações corretivas devem ser corretamente documentadas e implementadas. Caso surjam dúvidas quanto á identificação de não conformidades ou desvios, pondo em causa a conformidade do laboratório com os seus próprios procedimentos e políticas ou com a presente norma, o Laboratório deve garantir a realização de auditorias complementares às áreas de atividades envolvidas. [10]

### 3.2.1.12. Ações preventivas

Todas as ações que se destinam a evitar o aparecimento de não conformidades ou que promovam a melhoria, e que não são consideradas as ações que se destinam a cumprir os requisitos da presente norma, são designadas Ações preventivas. Estas ações preventivas devem ser aplicadas através do desenvolvimento, implementação e acompanhamento de planos de ação que tenham por objetivo reduzir a possibilidade de ocorrência de não conformidades e otimizar as oportunidades de melhoria. Para tal, devem estar identificadas as melhorias necessárias e as potenciais fontes de não conformidades, sejam elas de ordem técnica ou relativas ao SGQ. Os procedimentos relativos às ações preventivas devem prever o desencadear das mesmas e a realização de controlos capazes de garantir a sua eficácia. [12]

### 3.2.1.13. 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, estarem guardados num local seguro e que garanta a sua confidencialidade. Devem sempre ser feitas cópias de segurança de registos escritos e electrónicos. A empresa tem de ter definida uma política de alteração de registos e deve ser aplicável a registos em suporte físico e informático. [12]

### 3.2.1.14. Auditorias internas

É essencial que a empresa dê especial atenção às auditorias internas para detetar e corrigir alguns trabalhos não conformes e para melhorar continuamente o SGQ, devendo estas serem realizadas sempre por pessoal qualificado. Quando as discrepâncias entre a gravidade destas não conformidades encontradas nas auditorias internas e nas auditorias do IPAC forem muito grandes, pode levar a concluir que o laboratório não dedica a devida importância às auditorias internas ou estas não estão a ser eficazes. A empresa deve elaborar um programa de auditorias anual para os requisitos normativos e até quatro anos para ensaios do âmbito da acreditação. O programa de auditorias deve englobar todos os elementos do SGQ, como as atividades de ensaio e/ou as calibrações. As auditorias devem ser realizadas sempre que os recursos permitam, por colaboradores qualificados, treinados

e independentes das áreas a auditar. O auditor quando termina a auditoria tem de apresentar o relatório final 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. [11]

### 3.2.1.15. Revisões pela Gestão

Cabe à Gestão de Topo conduzir periodicamente um revisão do SG e das atividades de ensaio e/ou calibração do laboratório, com uma periodicidade mínima anual, seguindo um programa e procedimento previamente determinados, de modo a garantir continuamente a sua adequação e eficácia, pela introdução das alterações ou melhorias necessárias, tendo sempre em conta os seguintes passos:

- Adequação de políticas e procedimentos;
- Relatórios do pessoal dirigente e supervisor;
- Resultados de auditorias internas recentes;
- Ações corretivas e preventivas
- Avaliações efetuadas por organismos externos;
- Resultados de comparações interlaboratoriais ou de ensaios de aptidão;
- Alterações de volume e tipo de trabalho;
- Retorno de informação dos clientes;
- Reclamações;
- Recomendações de melhoria;
- Outros fatores relevantes (atividades de controlo de qualidade, recurso e formação de pessoal).

Sempre que as revisões não obedecem à periodicidade recomendada, cabe ao laboratório apresentar razões válidas que o justifiquem. Por outro lado, considera-se que a revisão é conduzida pela Gestão de Topo quando esta, sucessivamente, toma a iniciativa de nomear quem nomeia um membro executivo para acompanhar o processo e analisa, em reunião, os resultados e elabora ou aprova as conclusões. [11]

Devem ser elaborados registos de todos os resultados das revisões pela Gestão e das ações delas decorrentes, que devem ser realizadas dentro de um prazo adequado e

previamente acordado. Estes registos podem ter a forma de actas de reuniões ou de relatórios que incluam a avaliação de cumprimento da Norma NP EN ISO/IEC 17025.

## 3.2.2. Requisitos técnicos

### 3.2.2.1. Generalidades

Quando se fala de requisitos técnicos, há que ter em conta os factores que determinam a exatidão e a fiabilidade dos ensaios e/ou calibrações realizados por um laboratório. Esses são os factores humanos, as instalações e condições ambientais, os métodos de ensaio e calibração e validação de métodos, o equipamento, a rastreabilidade das medições, a amostragem e manuseamento de itens a ensaiar ou calibrar. Estes factores contribuem para a incerteza total das medições de forma variável, em função dos ensaios e calibrações realizadas, pelo que os mesmos devem ser tidos em conta no desenvolvimento de métodos e procedimentos de ensaio e calibração, na formação e qualificação do pessoal e na seleção e calibração do equipamento utilizado. O laboratório deve prestar maior atenção a estes fatores de forma a minimizar a sua influencia no resultado final e ter em conta que a influencia de cada um deles varia consoante o ensaio e o equipamento em questão. [10]

### 3.2.2.2. Pessoal

Para garantir a competência do pessoal, devem estar definidas num documento, incluído ou referenciado no MQ, as qualificações mínimas exigíveis para os diferentes cargos/postos de trabalho/funções do Laboratório. O Responsável Técnico deve ter experiência profissional adequada e suficiente na respectiva área técnica para o desempenho da função e possuir licenciatura ou bacharelato nas áreas de atividade técnica do Laboratório. O Responsável da Qualidade deve ter experiência profissional suficiente em Sistemas de Gestão e conhecimentos do referencial NP EN ISO/IEC 17025. A competência do pessoal deve ser demonstrada através da realização periódica de testes práticos e/ou teóricos de desempenho, comparações com pessoal mais experiente e qualificado ou participação em comparações interlaboratoriais. A demonstração de competência do pessoal na realização dos ensaios ou calibrações deve ser, pelo menos, anual. [12]

A definição dos níveis de escolaridade, formação e competência do pessoal do laboratório é da responsabilidade da Gestão do mesmo, que deve ter uma política e

procedimentos para a identificação das necessidades de formação e para proporcionar formação ao pessoal, mediante um programa ajustado às tarefas atuais e previsíveis do Laboratório. As ações de formação devem ser avaliadas face aos objectivos estabelecidos para cada uma delas. A sua avaliação deve ser comprovada através de registos de inquéritos de satisfação e da avaliação de resultados da participação em comparações interlaboratoriais, de auditorias internas e externas e da monitorização ou supervisão do pessoal. [10]

### 3.2.2.3. Instalações e Condições Ambientais

É necessário 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. 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. [10]

### 3.2.2.4. Métodos de ensaio e calibrações e validação de métodos

Os métodos e procedimentos utilizados para a realização de todos os ensaios e/ou calibrações devem ser adequados ao âmbito da sua atividade, contemplando amostragem, manuseamento, transporte, armazenamento e preparação dos itens a ensaiar e/ou calibrar. Quando aplicável, devem incluir uma estimativa da incerteza de medição e métodos estatísticos para análise dos dados de ensaio e/ou calibração. [11]

Sempre que a ausência de instruções relativas à utilização e funcionamento dos vários equipamentos, assim como ao manuseamento e preparação dos itens a ensaiar e/ou calibrar possa comprometer os resultados, estas devem existir no laboratório. Por outro lado, as instruções, normas, manuais e dados de referência relevantes para a realização do trabalho do laboratório, devem ser mantidos atualizados e acessíveis ao pessoal. Os desvios aos métodos, só podem ocorrer desde que devidamente documentados, tecnicamente justificados, autorizados e aceites pelo cliente.

Os ensaios e/ou calibrações incluídos no âmbito da acreditação do laboratório devem ser definidos segundo o formato e instruções dispostas nos formulários de candidatura do IPAC, sendo referidos como “ensaios/calibrações acreditados”. Todos os outros, fora do âmbito da acreditação, devem ser referidos como “ensaios/calibrações não acreditados”,

considerando-se que qualquer ensaio ou calibração identificado no Certificado de Acreditação é sempre realizado segundo a Norma. É necessário que o laboratório evidencie experiência prática na realização de ensaios/calibrações segundo os métodos que pretende acreditar ou para os quais está acreditado, permitindo, assim, avaliar e comprovar a competência e familiarização com os mesmos. [10]

Os desvios aos métodos acreditados, que não se enquadrem num âmbito de acreditação flexível, só serão aceites pelo IPAC se forem pontuais e não significativos, não alterando o campo de aplicação, o princípio de medição e as características fundamentais de desempenho do método. O Laboratório deve conseguir evidenciar a validação técnica da alteração efectuada, demonstrando comparabilidade de resultados com o método acreditado. De outro modo, deve assinalar os ensaios/calibrações em causa como não acreditados nos relatórios de ensaio/certificados de calibração. Se considerarmos o âmbito da acreditação não flexível, as alterações permanentes aos métodos acreditados só poderão ser reportadas no âmbito da acreditação mediante previa avaliação e autorização do IPAC.

Quanto à seleção de métodos de ensaio e/ou calibração, assim como amostragem, estes devem ser escolhidos tendo em vista a satisfação do cliente e, simultaneamente, a correta adequação ao trabalho a realizar. A escolha deve recair sobre métodos publicados em normas internacionais, regionais ou nacionais por organismos técnicos de reputação reconhecida, em revistas e textos científicos relevantes ou que sejam especificados pelo fabricante do equipamento, garantindo a utilização da edição em vigor, excepto se esta não for adequada ou se manifestar impossível fazê-lo. Os complementos à Norma são constituídos por pormenores adicionais, que devem ser feitos sempre que necessário, no sentido de garantir a sua aplicação consistente e podem estar descritos em documentos controlados anexos à Norma de ensaio/calibração ou em procedimentos internos. Podem, ainda, utilizar-se métodos desenvolvidos pelo próprio laboratório em atividade devidamente planeado, permanentemente atualizada, e atribuída a pessoal qualificado e dotado dos recursos apropriados, desde que adequados à situação, devidamente validados e assegurada a comunicação efetiva entre todo o pessoal envolvido. [10]

A validação de métodos consiste na confirmação, por meio de exame e apresentação de evidência objetiva, da satisfação dos requisitos específicos relativos à utilização pretendida. No sentido de confirmar que todos os métodos são adequados à utilização prevista, todos devem ser validados, desde os métodos não normalizados até aos métodos normalizados utilizados fora do âmbito de utilização previsto, passando pelos métodos concebidos ou desenvolvidos pelo próprio laboratório e pelas extensões ou modificações dos métodos normalizados. Esta validação deve ser tão exhaustiva quanto necessário, em função do campo de aplicação do método, sendo registados os resultados obtidos, o

procedimento para a validação e a declaração de adequação do método à utilização visada. A gama e a exatidão dos valores que podem ser obtidos através de métodos validados, de acordo com a utilização prevista, devem ser relevantes face às necessidades do cliente, tendo em conta a incerteza dos resultados, o limite de detecção, a seletividade do método, a linearidade, os limites de repetibilidade e/ou reprodutibilidade, a robustez perante influências externas e/ou a sensibilidade cruzada a interferências da matriz da amostra, tal como avaliado para a utilização pretendida. [11]

### 3.2.2.5. Equipamento

Os equipamentos utilizados devem ser adequados ao uso pretendido. A empresa deve sempre fazer o registo e a identificação de cada equipamento e elaborar um programa de calibrações, verificações e manutenções, apropriadas tanto a cada equipamento como ao seu uso. 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 uma vez que o equipamento pode ter um impacto significativo na exatidão dos seus resultados. Devem ainda serem determinados os erros máximos aceitáveis (EMA), segundo os requisitos das normas de ensaio. [12]

### 3.2.2.6. Rastreabilidade das medições

Ainda que o equipamento tenha sido calibrado/verificado, pode apresentar erros/características que inviabilizem o seu uso nos ensaios/calibrações. Tornando-se necessária a existência de um programa ou plano de calibrações/verificações atualizado, contendo a informação considerada relevante, como seja a identificação do equipamento a calibrar, a entidade responsável pela calibração e a periodicidade e data prevista de calibração. [11]

A rastreabilidade dos padrões do próprio Laboratório é estabelecida através de uma cadeia continua de calibrações ou de comparações que permitam relacioná-los com padrões primários relevantes das unidades SI. Nos casos em que se recorra a serviços de calibração externos, em que as calibrações são feitas externamente ao Laboratório por “entidades competentes”, a rastreabilidade da medição deve ser garantida por recurso a

serviços de calibração de laboratórios que demonstrem competência, capacidade de medição e rastreabilidade. [11]

Também na área dos padrões de referência, o laboratório deve ter um programa e procedimentos para a calibração dos seus padrões, devendo os mesmos serem calibrados por organismo capaz de proporcionar a rastreabilidade ao SI. Enquanto padrões de referência do laboratório, estes devem ter a sua utilização restringida às funções de calibração, excepto se for possível demonstrar que o seu desempenho como padrões de referência não é invalidado. Estes padrões devem ser calibrados antes e depois de cada ajuste. Relativamente aos Materiais de Referência (MR), sempre que possível devem ser rastreáveis às unidades SI ou a MRC (Materiais de referência certificados). Quando não existem MRC uma forma de controlar a exatidão é participando em ECI's. [12]

Também no que respeita ao transporte e armazenamento, o laboratório deve ter procedimentos que garantam a segurança no manuseamento, transporte, armazenamento e utilização de padrões de referência e MR, prevenindo a sua contaminação ou deterioração e protegendo a sua integridade. [10]

### 3.2.2.7. Amostragem

A designação de amostragem não se refere à preparação da amostra ou item recebido para ensaio/calibração, mas sim ao processo levado a cabo para sua recolha, sendo os requisitos associados auditados ao processo auditados, apenas se este estiver especificamente incluído no âmbito da acreditação. Para realizar as amostragens, o laboratório deve ter definidos um plano de amostragem e procedimentos específicos para o efeito e aplicáveis sempre que se realizem amostragens de substâncias, materiais ou produtos para posterior ensaio ou calibração. Tanto o plano de amostragem como os procedimentos devem basear-se em métodos estatísticos apropriados, quando não for feita amostragem a 100% ou quando exista influência da homogeneidade do produto sobre os resultados, especificar os fatores a controlar, no sentido de garantir a validade dos resultados do ensaio ou calibração, e estar acessíveis, no espaço em que estas atividades se realizam. Sempre que haja, por parte do cliente, a solicitação de desvios, aditamentos ou excepções a procedimento de amostragem documentado, devem os mesmos ser objeto de registo pormenorizado, em conjunto com os dados de amostragem apropriados, a incluir em todos os documentos que contenham resultados de ensaio e/ou calibração e comunicar a todo o pessoal implicado. Para proceder aos registos de dados e operações relevantes relacionados com a amostragem, que façam parte dos ensaios e/ou calibrações realizados, devem existir procedimentos adequados. Os registos devem incluir o procedimento de

amostragem utilizado, a identificação do pessoal que executa a amostragem, as condições ambientais, quando adequado, e os diagramas ou meios equivalentes para identificação do local de amostragem, quando necessário, e, se adequado, as técnicas estatísticas que estão na base dos procedimentos de amostragem. [10]

### 3.2.2.8. Manuseamento dos Itens a Ensaiar ou Calibrar

O manuseamento dos itens a ensaiar ou calibrar deve estar descrito tanto nos planos como nos procedimentos que o laboratório elaborou relativos aos diferentes tipos de amostras e etapas ao longo de todos os processos 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 e inequívoca. [12]

### 3.2.2.9. Garantir a qualidade dos resultados de ensaio e de calibração

No sentido de monitorizar a validade dos ensaios e calibrações realizados, o Laboratório deve ter procedimentos de controlo de qualidade, devendo os dados daí resultantes ser registados de tal modo que se possam detetar tendências e, quando aplicável, aplicar métodos estatísticos no tratamento de resultados. A monitorização deve ser planeada e revista e pode incluir, sem exclusividade, o uso regular de MRC e/ou controlo da qualidade interno, com recurso a MR secundários, a participação em programas de comparação interlaboratorial ou ensaios de aptidão, os ensaios e/ou calibrações em replicado, com recurso aos mesmos métodos ou outros diferentes, um novo ensaio ou calibração de itens retidos e a correlação dos resultados de características diferentes de um mesmo item. A metodologia de Controlo da Qualidade (CQ) deve ser mais frequente e exhaustiva em áreas em que não exista rastreabilidade ao SI, como sejam a química e a biologia. A metodologia de CQ adotada deve estar descrita em documentos incluídos ou referenciados no MQ e a deteção de tendências pode ser feita através de cartas de controlo. [12]

### 3.2.2.10. Apresentação dos resultados

Tanto os resultados como a apresentação dos mesmos deve ser exata, clara, inequívoca e objetiva. Os resultados devem ser apresentados em Relatórios de Ensaio ou em Boletins Analíticos. Estes devem conter [12]:

- Título
- Identificação (do laboratório, do local, do boletim analíticos, 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.

Qualquer emenda efetuada no boletim analítico implica a uma nova emissão do mesmo.

## 3.3. Acreditação

A acreditação consiste na avaliação e reconhecimento da competência técnica de entidades para efetuar atividades específicas de avaliação da conformidade (ensaios, calibrações, certificações e inspeções). A atividade de acreditação está sujeita a legislação comunitária que obriga a um funcionamento harmonizado, verificado através de um sistema de avaliação. Em consequência, cada Estado-Membro da UE e EFTA designou um único organismo nacional de acreditação, tendo em Portugal essa missão sido atribuída ao IPAC (Instituto Português de Acreditação), conforme o disposto no Decreto-lei nº23/2011, de 11 de Fevereiro. [13]

No entanto a acreditação diferencia-se da Certificação quer em relação aos objetivos que em relação aos respetivos referenciais. A certificação consiste em demonstrar a conformidade das características de um produto, serviço ou sistema, face a um documento de referência preciso que estabeleça e quantifique os parâmetros que devem ser

verificados. O processo de certificação de uma empresa consiste na conceção, criação, implementação e certificação de um Sistema de Qualidade. [13]

Já a acreditação é um procedimento através do qual o IPAC reconhece, formalmente, que a entidade é competente para efetuar atividade específicas, sendo um processo mais exigente que a certificação e é um mecanismo de garantia de qualidade dos resultados apresentados aos clientes. [13]

Um laboratório acreditado pela NP EN ISO/IEC 17025:2005 tem que demonstrar habilitações na realização de ensaios tanto em métodos normalizados como em métodos não normalizados.

O guia para a acreditação de laboratórios químicos do IPAC, estabelece, quatro parâmetros que são cruciais para a acreditação de um laboratório químico [13]:

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 pelo 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. [12]

### 3.3.1. Calibração de Equipamentos de Medição Física

A calibração dos equipamentos pode ser realizada interna ou externamente, como referido anteriormente. A periodicidade das calibrações do equipamento deverá ser estabelecida pela Laboratório onde estes se encontram, e não pelo Laboratório de calibração, de acordo com as características do equipamento, a frequência de uso, e baseando-se na experiência de calibrações anteriores, de forma a garantir que o equipamento cumpre os EMA durante o intervalo de calibrações. Todos os equipamentos calibrados devem ser codificados, etiquetados, identificando sempre o certificado de calibração, a data de emissão do mesmo, a entidade que o calibrou e devem ainda indicar a data da próxima calibração. [10]

De forma a garantir que o estado da calibração devem sempre ser realizadas verificações intermédias com equipamentos de referência, e sempre que são realizadas,

estas verificações, devem ser anotados todos os resultados delas obtidos em Impressos desenvolvidos pelo Laboratório para este efeito.

São considerados equipamentos de medição física: balanças, material volumétrico, termómetros e controladores de temperatura. Nestas calibrações são também enquadradas as calibrações instrumentais, que deve ser realizada sempre que a norma ou procedimento do método o exija e quando esta pode ter influencia direta ou significativa no resultado. [12]

### 3.3.2. Calibração analítica

A calibração analítica é considerada toda a calibração realizada com recurso tanto a materiais de referência (MR) como padrões químicos. E deve ser adequada ao tipo de análises e amostras ensaiadas. [10]

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

- Reta ou curva de calibração
- Adição de padrão
- Padrão interno/padrão externo
- Fator de resposta

Cada uma destas opções é a mais adequada para diferentes casos concretos, pelo que o laboratório deverá definir os critérios de escolha e aplicabilidade. Uma vez definido o método, deverão estabelecer-se critérios para aceitar as calibrações obtidas (nomeadamente quanto à sua linearidade, tipo de ajuste polinomial e coeficiente de correlação). [13]

Os resultados devem ser reportados apenas quando estejam dentro do intervalo de interpolação da recta/curva de calibração, admitindo-se extrapolações nos extremos para valores até 10% do intervalo de calibração, salvo se ultrapassar o Limite de Quantificação (LQ). [10]

A calibração analítica deve ser reforçada com o programa de controlo da qualidade, não dispensando a utilização de padrões (ou amostras) de controlo independentes dos usados na calibração, como a utilização de amostras diárias de controlo de processo (DPCS). [10]

A independência dos padrões que não são rastreáveis a Entidade Competente, deve ser assegurada na origem (lotes e/ou marcas diferentes). Quando o laboratório utiliza padrões primários, rastreáveis ou quando não é possível a utilização de padrões de origens diferentes, a independência deve ser assegurada em termos da sua preparação. [10]

A calibração analítica deve ser efetuada com a periodicidade indicada na norma respetiva (em regra, conjuntamente com a realização da análise das amostras). Contudo, atendendo a que alguns sistemas analíticos (quando aplicados adequada e controladamente) são bastantes estáveis, poderá ser feita apenas periodicamente. [10]

Assume-se ainda que a utilização de equipamento de análise instrumental é antecedida de um protocolo de verificação do bom funcionamento do aparelho, nomeadamente e se aplicável, a estabilidade, alinhamento ótico, linearidade e sensibilidade do detetor, estabilidade da linha de base.

O laboratório deve ter em atenção que a mudança de reagentes (na Espectrometria de Absorção Molecular), lâmpadas (na Espectrometria de Absorção Atómica), colunas (no caso da Cromatografia), ou ainda qualquer intervenção no equipamento, ou alteração de instalações ou pessoal, são suscetíveis de alterar significativamente a estabilidade do sistema analítico e a sua resposta.

No caso de rectas de calibração recomenda-se que a calibração diária (ou em cada sessão de trabalho) seja feita usando pelo menos 3 padrões (e o branco se relevante) e com critérios de aceitação relativos à calibração estabelecida e ao controlo de cada nova calibração face às anteriores ou através de controlos independentes. No caso de uma metodologia em que, na mesma matriz, os valores das amostras se encontram sistematicamente abaixo do LQ poder-se-á utilizar a análise com base na resposta obtida por comparação com um padrão de controlo independente situado no LQ e tratado da mesma forma que as amostras. No entanto, esta metodologia não dispensa a confirmação da validação do método com todo o controlo de qualidade associado, nomeadamente curva de calibração, padrões de controlo, duplicados, ensaios de recuperação (no mínimo uma vez por ano, a ajustar conforme o tipo de matriz/ensaio). [12]

Os conceitos de limite de deteção (LD) e limite de quantificação (LQ) do método devem ser entendidos conforme recomendado pelo "Orange Book" da IUPAC, isto é [11]:

- O LD corresponde ao início do intervalo em que é possível distinguir com uma dada confiança estatística (normalmente 95%), o sinal do branco do sinal da amostra e como tal indicar se o analito em questão está ausente ou presente; o intervalo entre o LD e o LQ deve ser entendido como uma zona de deteção semi-quantitativa e não quantitativa, pelo que não se devem reportar valores numéricos neste intervalo;
- O LQ corresponde ao início da gama em que o coeficiente de variação do sinal e o erro relativo se reduziram a valores razoáveis (normalmente 10%) para se poder efetuar uma avaliação quantitativa; deste modo, na prática deve usar-se o LQ como início da zona em que se reportam valores numéricos.

Podem ser utilizados três métodos para a estimar estes limites:

- A partir da razão sinal/ruído instrumental:

$$LD = \frac{y_0 + 3,3 sy_0}{\text{declive}} ; \quad LQ = \frac{y_0 + 10 sy_0}{\text{declive}}$$

Em que o  $y_0$  é o valor médio do sinal (ruído) e  $sy_0$  é o desvio padrão do sinal (ruído).

- A partir de ensaios com branco ou padrão representativo e calculando a respetiva média e desvio padrão.
- A partir da estatística dos mínimos quadrados da reta de calibração, nomeadamente do erro aleatório associado ao sinal analítico,  $S_{y/x}$ .

Os reagentes, solventes e soluções usados (quer sejam de fabrico interno ou comercial) devem ter uma pureza e estabilidade compatíveis com a qualidade exigida aos resultados. Devem ser respeitados os períodos e condições de armazenamento e manuseamento dos reagentes e padrões adquiridos e assinalada a data da sua abertura. Os recipientes contendo os reagentes, soluções e padrões preparados pelo laboratório devem estar identificados nomeadamente quanto a conteúdo (substâncias e concentrações) e data de validade (ou preparação e prazo de validade). O laboratório deve implementar metodologias que permitam assegurar a rastreabilidade dos registos associados aos padrões químicos. As precauções especiais de uso relativas à segurança do operador e deterioração do conteúdo devem estar facilmente acessíveis. [13]

### 3.3.3. Controlo de Qualidade em análises químicas

Qualquer análise química está sujeita a erro, pelo que é essencial por um lado minimizar (Garantia da Qualidade - GQ) e por outro, controlar a sua ocorrência (Controlo da Qualidade - CQ) de modo a garantir e melhorar a eficácia do Sistema de Gestão da Qualidade (SG) adotado.

Considerando que um dos objetivos do SG é garantir e controlar a qualidade dos resultados do dia-a-dia, é necessário avaliar periodicamente a exatidão (veracidade/justeza e a precisão/fidelidade) dos resultados, recorrendo ao CQ externo e interno.

O controlo da qualidade externo engloba o uso de Materiais de Referência Certificados (MRC), ou padrões equivalente, e a participação do laboratório em ensaios de interlaboratoriais apropriados. Permitindo evidenciar um dos objetivos da acreditação que é a comparabilidade de resultados obtidos para uma determinada amostra. [10]

O controlo da qualidade interno é importante uma vez que dá ao analista um feedback imediato sobre os resultados obtidos, deve ser efetuado recorrendo a materiais de referência internos (MRI), cartas de controlo (tratamento estatístico dos dados), amostras em duplicado, brancos, amostras padrão, ensaios de recuperação, amostras cegas. [11]

Este tipo de controlo não garante que o resultado gerado possui um erro menor uma vez que ocorrem erros sistemáticos mesmo nas amostras em duplicado. No entanto em cada série de trabalho 5 a 10% das amostras devem ser analisadas em duplicado. [10]

#### 3.3.3.1. Amostras cegas

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 ao longo do processo. Em casos em que não existam circuitos de ensaios interlaboratoriais, esta ferramenta é útil para se verificar o desempenho do analista e controlar o método. O laboratório terá que elaborar um plano anual de uso de amostras cegas. [12]

#### 3.3.3.2. Materiais de Referência Internos (MRI)

Devem ser materiais estáveis e homogêneos, de forma a permitir o controlo da exatidão e a precisão ao longo do tempo, sendo que a exatidão apenas pode ser avaliada quando os MRI são calibrados recorrendo a MRC ou a padrões semelhantes. Devem ser

utilizados com maior frequência quando não existam circuitos de ensaios interlaboratoriais para um método de ensaio, podem também ser utilizados como amostras diárias de controlo de processo (DPCS). [12]

### 3.3.3.3. Brancos

A utilização de brancos é fundamental quando um método é suscetível a sofrer contaminações. Esta ferramenta serve para controlo da qualidade interna como técnica complementar, devendo ser realizada em paralelo com a análise de amostras, devendo sempre ser incluído pelo menos um branco por cada série de trabalho. [12]

### 3.3.3.4. Cartas de controlo

As cartas de controlo permitem fazer o controlo da qualidade de resultados utilizando uma representação gráfica, sendo necessário que os métodos estejam sob controlo estatístico, ajudando a detetar erros e tendências e ainda a evidenciar as situações “fora do controlo”. [12]

### 3.3.3.5. Resultados em análises químicas

Os resultados devem ser apresentados num boletim analítico, os resultados finais devem refletir com precisão os resultados e devem ser de fácil compreensão, ou seja, devem ser tecnicamente claros e exatos.

As unidades de medida devem ser apresentadas tendo em conta a legislação em vigor, devendo os números de algarismos significativos serem definidos com os seguintes critérios:

- Indicações expressas na norma ou procedimento utilizado
- Incerteza associada ao resultado

Quando os resultados obtidos são inferiores ao limite de quantificação do método é necessário que tal facto seja expressamente referido. Quando o resultado final é a soma de vários resultados podem ocorrer duas situações: um dos resultados ser inferior ao limite de quantificação existem três resultados possíveis de apresentar (Tabela 3) ou quando todos são inferiores ao limite de quantificação existem dois resultados possíveis a apresentar (Tabela 4). [13]

Tabela 3: Apresentação de resultados quando um ou mais dos resultados é inferior ao LQ

$A = X + Y + Z$	
$X = 2 \text{ mg/L } Y = 10 \text{ mg/L } Z < 5 \text{ mg/L (LQ)}$	
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 4: Apresentação de resultados quando todos os resultados são inferiores ao LQ

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

## 4. Auditorias

As auditorias têm como principal objetivo determinar a conformidade dos elementos do sistema com os requisitos especificados e para desenvolver, quando necessário, oportunidades de melhoria do sistema e para identificar atividades que necessitam de ações corretivas. Ao realizar uma auditoria avalia-se também se o Sistema de Gestão cumpre com a política e os objetivos exigidos pela norma NP EN ISO/IEC 17025:2005.

Existem três tipos de auditorias: as de primeira parte, segunda parte e as de terceira parte. Uma auditoria de primeira parte é realizada por uma organização aos seus próprios sistemas, procedimentos e instalações, podendo recorrer o pessoal qualificado ou a auditores contratados. Uma auditoria de segunda parte é efetuada por um cliente ao fornecedor ou subfornecedores. E por último uma auditoria de terceira parte é efetuada por um organismo externo e independente. Sendo a auditoria de primeira parte designada com auditoria interna, e as auditorias de segunda e terceira parte são designadas com auditorias externas.

Ao longo deste trabalho foram realizadas auditorias internas a diferentes métodos e as auditorias externas tiveram ao encargo do IPAC.

## 4.1. Auditorias Internas

A auditoria interna é efetuada pela organização aos seus próprios sistemas, como referido anteriormente. O laboratório desenvolveu um impresso designado Programa Anual de Auditorias Internas, que abrange todos os requisitos da norma NP ISO/IEC 17025:2015, sendo cada requisito auditado, pelo menos, uma vez por ano.

No entanto, também estão descritas neste impresso as auditorias técnicas a realizar para ensaios acreditados e não acreditados, por um analista a cada ciclo de acreditação, ou seja, pelo menos uma vez a cada quatro anos.

O auditor deve ter conhecimentos na área da qualidade e conhecimento e/ou experiência na área que vai auditar. [11] Tendo como responsabilidade a elaboração de um plano de auditoria e de um relatório da mesma. Um relatório de auditoria interna deverá conter os seguintes elementos:

- Data da realização da auditoria e de elaboração do relatório
- Identificação da equipa auditora
- Identificação e registo dos analistas auditados

- Registo das constatações da auditoria
- Lista dos documentos auditados
- Registos de ensaios e equipamentos auditados

Todas as constatações verificadas ao longo da auditoria (não conformidades ou oportunidades de melhoria) devem ser registadas e analisadas de modo a promover as ações corretivas adequadas para prevenir a sua ocorrência. [11]

#### 4.1.1. Resultados das auditorias realizadas

Para auditar um método de ensaio é necessário ter conhecimentos práticos sobre o mesmo, assim como, os pontos críticos e procedimentos de controlo de qualidade que o mesmo exige. Para tomada deste conhecimento foi necessário um acompanhamento presencial com cada analista para que posteriormente pudesse realizar a auditoria do mesmo. [11]

Durante a auditoria interna é também realizada uma auditoria vertical do método, ou seja, repete-se, teoricamente, o ensaio desde a preparação da amostra até a emissão do boletim analítico. De forma a garantir e demonstrar a robustez do Sistema de Gestão implementado assim como a rastreabilidade dos dados produzidos.

Foram realizadas no total 10 auditorias a métodos tanto no laboratório de química clássica como no laboratório de métodos instrumentais de análise, sendo sempre auditado o analisa principal e não o substituto. As auditorias aos métodos de Química ambiental foram realizadas por uma auditora contratada, uma vez que, eram métodos que foram validados para acreditação pelo IPAC.

No laboratório de métodos instrumentais de análise foram auditados os seguintes métodos:

- PAFQ.008 Determinação de cálcio, cobre, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco.
- PAFQ.084.2 Determinação de açúcares componentes

No laboratório de Química clássica foram auditados os seguintes métodos:

- PAFQ.122.2 Determinação da atividade da água.
- PAFQ.098 Determinação da humidade

- NP.1987:02 Determinação da hidroxiprolina
- NP.453 Prova pela fervura e pelo álcool
- NP 3441:2008 Determinação do pH em produtos cárneos
- NP457 Pesquisa da Peroxidase
- NP 471 Determinação do teor de cloretos
- UN ISO 20483:2013 Cereais and pulse, Determination of the nitrogen content and calculation of the crude protein content, Kjeldahl method.

#### 4.1.1.1. Exemplo de auditoria realizada no laboratório de métodos instrumentais analíticos

##### 4.1.1.1.1. Auditoria ao método PAFQ.008 Determinação de cálcio, cobre, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco

O método consiste na determinação de metais em vinhos, onde um determinado volume da amostra é incinerado a  $500 \pm 5$  °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 atômica com chama. Adiciona-se, como modificador de matriz, cloreto de cério na determinação de sódio e de potássio, e cloreto de lantânio para a determinação de cálcio e de magnésio. [14]

Tabela 5: Lista de Reagentes e Material para o PAFQ.008

#### Reagentes utilizados:

#### Aparelhos e utensílios:

○ Solução padrão de cálcio 1 g/L ;	○ Balança;
○ Solução padrão de cobre 1 g/L ;	○ Cadinhos de sílica;
○ Solução padrão de ferro 1 g/L ;	○ Placa elétrica;
○ Solução padrão de magnésio 1 g/L ;	○ Mufla, capaz de manter a temperatura de $500 \pm 5$ °C
○ Solução padrão de manganês 1 g/L ;	○ Espectrofotômetro de absorção atômica com câmara de grafite,
;	

- 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;
  - Acido clorídrico 37%;
  - Acido nítrico a 68%;
  - Óxido de lantânio;
  - Cloreto de céσιο.
- chama e geração de hidretos
- Micropipeta
  - Material volumétrico.



## RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA

Data da auditoria:  
2016-02-29  
e  
2016-03-01

Auditora: Catarina  
França

ITEM	C	NC	NA	Comentários
<b>Método: PAFQ.008 - Determinação de cálcio, cobre, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco.</b>				
Auditoria presencial (amostra analisada no dia da auditoria): a) Os registos dos equipamentos usados estão atualizados? b) Ver se existem etiquetas de identificação, calibração e verificação (se aplicável).	X			a) Verificado o IQ. 13.2 Ficha de registo do equipamento n.º2 - Balanças analíticas. Verificado o IQ.13.2 Ficha de registo do equipamento n.º109 - Espectrofotómetro de absorção atómica com câmara de grafite, chama e geração de hidretos. Verificado o IQ.13.2 Ficha do equipamento n.º 82 - Micropipetas - Química. b) Todos os equipamentos estão devidamente identificados e com as etiquetas de calibração (IQ.146.3 Confirmação do EMA) e de verificação afixados.
Auditoria presencial (amostra analisada no dia da auditoria): - Temperaturas: a) São utilizados os equipamentos adequados? b) Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados? c) Se existem impressos com cálculos automáticos, estes estão devidamente validados? d) As operações de calibração, verificação e manutenção são efetuadas de acordo com o procedimento?			x	
Auditoria presencial (amostra analisada no dia da auditoria): - Volumes: a) São utilizados os equipamentos adequados? b) Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados? c) Se existem impressos com cálculos automáticos, estes estão devidamente validados? d) As operações de calibração, verificação e manutenção são efetuadas de acordo com o procedimento?		X(d1)		<b>a1) Equipamento 82AM</b> b1) CALIBRAÇÃO: calibração efetuada no dia 2016-01-05, certificado de calibração nº02670, emitido pelo Frilabo, apto em 2016-02-01, próxima calibração 2016-05. VERIFICAÇÃO: verificado o IQ.45.0 - Verificação diária das micropipetas- química e ambiente. Os registos encontram-se atualizados. MANUTENÇÃO: Equipamento limpo - OK c1) IQ.45.0 Validado em 2015-12-14 d1) constatou-se que o procedimento PEQ.49.0 Micropipetas, de 2009-01-05 não se encontra atualizado, ou seja, não define as metodologias de calibração e verificação atualmente utilizadas pelo laboratório (Não conformidade já detetada e registada para outro ensaio- ver NC259/Q/Abr2016). <b>a2) Material Volumétrico</b> b2) Certificados de lote: Balão volumétrico de 1000 ml - Lote E 14 - OK Balão volumétrico de 50 ml - Lote F 14 - OK Balão volumétrico de 100 ml - Lote D 14 - OK Pipeta volumétrica de 10 ml - Lote C 14 - OK Pipeta volumétrica de 15 ml - Lote F 14 - OK Pipeta volumétrica de 20 ml - Lote J 14 - OK apenas foi rastreado um lote de cada material volumétrico utilizado. c2) NA d2) NA

		RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 2016-02-29 e 2016-03-01
					Auditora: Catarina França
ITEM	C	NC	NA	Comentários	
<p><u>Método: PAFQ.008 - Determinação de cálcio, cobre, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco.</u></p>					
<p><b>Auditoria presencial (amostra analisada no dia da auditoria):</b> - Massas:</p> <p>a) São utilizados os equipamentos adequados? b) Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados? c) Se existem impressos com cálculos automáticos, estes estão devidamente validados? d) As operações de calibração, verificação e manutenção são efetuadas de acordo com o procedimento?</p>		X(d1) e (d2)		<p><b>a1) Balança 2D</b> b1) Utilização, calibração, verificação e manutenção realizadas de acordo com o definido no Procedimento PEQ.36.1 Instrumentos de pesagem. CALIBRAÇÃO: calibração efetuada no dia 2015-04-16, certificado de calibração nº 2015400496/80-1, emitido pelo CATIM em 2015-04-18, apto em 2015-04-23, próxima calibração em 2016-04. VERIFICAÇÃO: Verificado o IQ.199.2B Verificação interna de balanças diário (2016-02-29 e 2016-03-01) MANUTENÇÃO: Equipamento limpo - OK c1 e c2) IQ.199.2B - validado em 2016-02-23 d1) Desde o dia 2016-02-24 a balança 2D é verificada, diariamente, com as massas 5mg, 1 g, 10 g e 100 g, ou seja, acresceu a verificação da massa de 1g. Desde 2016-03 não é realizada a verificação mensal das balanças. Até a data da auditoria estas constatações ainda não tinham sido efetuadas no procedimento PEQ.36 (Não conformidade já detetada e registada para outro ensaio - ver NC 245/Q/ABR2016). <b>a2) Balança 2B</b> b2) Calibração, verificação e manutenção realizadas de acordo com o definido no procedimento PEQ.49 que se não se encontra atualizado.. CALIBRAÇÃO: calibração efetuada no dia 2015-04-16, certificado de calibração nº 2015400496/90, emitido pelo CATIM em 2015-04-18, apto em 2015-04-23, próxima calibração em 2016-04. VERIFICAÇÃO: Verificado o IQ.199.1B Verificação interna de balanças - Diário (2016-02-29 e 2016-03-01) OK MANUTENÇÃO: Equipamento limpo - OK d2) Desde o dia 2016-02-24 a balança 2B é verificada, diariamente, com as massas 1mg, ag, 10g e 100g, ou seja, a massa de 5g, anteriormente utilizada, foi substituída pela massa de 1 g. Desde 2016-03 não é realizada a verificação mensal das balanças. Até a data da auditoria estas constatações ainda não tinham sido efetuadas no procedimento PEQ.36 (Não conformidade já detetada e registada para outro ensaio - ver NC 245/Q/ABR2016).</p>	
<p><b>Auditoria presencial (amostra analisada no dia da auditoria):</b> - Outros:</p> <p>a) São utilizados os equipamentos adequados? b) Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados? c) Se existem impressos com cálculos automáticos, estes estão devidamente validados? d) As operações de calibração, verificação e manutenção são efetuadas de acordo com o procedimento?</p>	X			<p>a) Espectrofotómetro de absorção atómica com câmara de grafite, chama e geração de hidretos nº 109. b) Utilização, verificação e manutenção realizada de acordo com o definido nos procedimentos PEQ.84.0 Espectrofotómetro de absorção atómica com câmara de grafite, de chama e geração de hidretos Manutenção: última efetuada a 2015-11-17 pela SOQUIMICA c) NA d) NA</p>	



## RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA

Data da auditoria:  
2016-02-29  
e  
2016-03-01

Auditora: Catarina  
França

ITEM	C	NC	NA	Comentários
<b>Método: PAFQ.008 - Determinação de cálcio, cobre, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco.</b>				
<p>Auditoria presencial (amostra analisada no dia da auditoria):</p> <p>a) Existem os registos de controlo de reagentes/soluções/consumíveis?</p> <p>b) Existem os certificados de lote?</p>	X			<p>a) e b) Verificado o IQ.197.1 controlo dos reagentes da Solução padrão 1000mg/l K (lote: HC889014). Verificado também o certificado de lote da Merck.</p> <p>Verificado o IQ.197.1 controlo dos reagentes da Solução padrão 100mg/l Cu (lote: HC42399386). Verificado também o certificado de lote da Merck.</p> <p>Verificado o IQ.197.1 controlo dos reagentes da Solução padrão 1000mg/l Nq (lote: HC409314). Verificado também o certificado de lote da Merck.</p> <p>Verificado o IQ.197.1 controlo dos reagentes da Solução padrão 1000mg/l Fe (lote: HC43468481). Verificado também o certificado de lote da Merck.</p> <p>Verificado o IQ.197.1 controlo dos reagentes da Solução padrão 1000mg/l Zn (lote: HC388622). Verificado também o certificado de lote da Merck.</p> <p>Verificado o IQ.197.1 controlo dos reagentes da Solução padrão 1000mg/l Ca (lote: HC388504). Verificado também o certificado de lote da Merck.</p> <p>Verificado o IQ.197.1 controlo dos reagentes do Cloreto de céσιο (lote: MKBV8148V). Verificado também o certificado de lote da SIGMA.</p> <p>Verificado o IQ.210.2 registo do Controlo da preparação Soluções/placas de TLC, para o cloreto de céσιο a 10%.</p> <p>Verificado o IQ.197.1 controlo dos reagentes do Ácido nítrico 68% (lote: 151080503). Verificado também o certificado de lote da VWR.</p> <p>Verificado o IQ.197.1 controlo dos reagentes do Ácido clorídrico 37% (lote: 15L170519). Verificado também o certificado de lote da VWR.</p> <p>Verificado o IQ.210.2 registo do Controlo da preparação Soluções/placas de TLC, para a solução de HCL 6N.</p> <p>Verificado o IQ.197.1 controlo dos reagentes da Solução padrão 1000mg/L Mn (lote: HC383248). Verificado também o certificado de lote da Merck.</p> <p>Verificado o IQ.197.1 controlo dos reagentes da Solução padrão 1000mg/L Mg (lote: HC388507). Verificado também o certificado de lote da Merck.</p> <p>Verificado o IQ.197.1 registo do controlo dos reagentes do Oxido lantânio (III) (lote:SLBM22670V). Verificado também o certificado de lote da Sigma.</p> <p>Verificado o IQ.210.2 registo do Controlo da preparação Soluções/placas de TLC. Não existem Certificados de lote, para a solução de cloreto de lantânio.</p>
<p>A validação do método está atualizada (≤5 anos)?</p> <p>a) Repetibilidade.</p> <p>b) Precisão intermédia.</p> <p>c) Incerteza.</p>	X			Método validado a 2015-07-13



		RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 2016-02-29 e 2016-03-01
					Auditora: Catarina França
ITEM	C	NC	NA	Comentários	
<u>Método: PAFQ.008 - Determinação de cálcio, cobre, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco.</u>					
Auditoria vertical (amostra com ensaio concluído): a) N.º da amostra. b) N.º da lista de trabalho (quando aplicável). c) N.º do boletim analítico.			X	Não foi realizada auditoria vertical a este método, pois o domínio "vinhos" ainda não se encontra aberto no sistema informático (LIMS)	
Auditoria vertical (amostra com ensaio concluído): - Lista de trabalho (quando aplicável): a) Corretamente preenchida (rúbrica do analista e sem emendas não controladas)? b) Rastreabilidade aos equipamentos? c) Rastreabilidade aos registos de controlo da qualidade (duplicados, DPCS, curvas de calibração, registos gerados pelos equipamentos)?			X		
Auditoria vertical (amostra com ensaio concluído): a) Os cálculos estão corretos (verificar o teste de fórmulas no LIMS ou nos impressos associados)? b) Arredondamento e apresentação dos resultados.			X		
Recursos humanos (PGQ.01): a) A documentação dos recursos humanos (pastas em papel) está atualizada? b) Existem registos da qualificação inicial e descrição das funções?	X			a) Pasta de recursos humanos 1B. Toda a documentação referida no PGQ.01 Gestão de recursos humanos, encontra-se neste dossier. b) IQ.25.2 Descrição de funções (2015-04-15) IQ.26.0 Lista de competências (Competência adquirida antes de 2012-06)	

		RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 2016-02-29 e 2016-03-01
					Auditora: Catarina França
ITEM	C	NC	NA	Comentários	
<u>Método: PAFQ.008 - Determinação de cálcio, cobre, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco.</u>					
<b>Manutenção de competências:</b> a) Existem ensaios de comparação interlaboratorial (ECI's) ou amostras cegas? b) Duas participações por ano? c) As não conformidades geradas por ECI ou amostras cegas fora de limites estão registadas e tratadas?	x			a) Ok b) Ok- Cálcio: Bipea Vinhos: Janeiro 2015 (2015/1949), Fevereiro 2015 (2015/10058), Março 2015 (2015/16826) e Setembro 2015 (2015/064051). Bipea Vinhos do Porto: Janeiro 2015 (2015/1942), Fevereiro 2015 (2015/10051) e Novembro 2015 (2015/081458). Cobre: Bipea Vinhos: Janeiro 2015 (2015/1949), Março 2015 (2015/16826) e Setembro 2015 (2015/064051) Bipea Vinho do Porto: Janeiro 2015 (2015/1942). Ferro: Bipea Vinhos: Janeiro 2015 (2015/1949), Março (2015/16826) e Setembro 2015 (2015/064051). Bipea Vinhos do Porto: Janeiro 2015 (2015/1942), Fevereiro 2015 (2015/10051) e Novembro 2015/08513). Magnésio: Bipea Vinhos: Janeiro 2015 (2015/1949), Março 2015 (2015/16826) e Dezembro 2015 (2015/064051). Manganês: Bipea Vinhos: Janeiro 2015 (2015/1949), Fevereiro 2015 (2015/10058), Março 2015 (2015/16826) e Setembro 2015 (2015/064051). Potássio: Bipea Vinhos: Janeiro 2015 (2015/1949), Março 2015 (2015/16826) e Setembro 2015 (2015/064051). Sódio: Bipea Vinhos: Janeiro 2015 (2015/1949), Março 2015 (2015/16826) e Setembro 2015 (2015/064051). Bipea Vinhos do Porto: Janeiro 2015 (2015/1949), Março 2015 (2015/16826) e Setembro 2015 (2015/064051). Zinco: Bipea Vinhos: Janeiro 2015 (2015/1949), Março 2015 (2015/16826) e Setembro 2015 (2015/064051). c) NA	
<b>Daily Process Control Samples (DPCS):</b> a) Existem amostras diárias de controlo de processo (DPCS)? b) Os registos são corretamente efetuados? c) O Z-Score e o desvio padrão relativo (rsd) estão de acordo com o definido no SOP.08? d) As não conformidades geradas por DPCS fora de limites/tendências estão registadas e tratadas?			X	Constatou-se que o laboratório não tem DPCS para o domínio "Vinhos". Em uso apenas DPCS para o domínio alimentar (infant ceral)	
C - Conforme; NC - Não conforme; NA - Não aplicável					

No decorrer da auditoria não se verificaram erros ao nível da execução da técnica mas verificaram-se algumas não conformidades (NC), nomeadamente nos registos de controlo de qualidade, pois no que diz respeito a equipamentos utilizados para a medição de volumes, verificou-se que o procedimento PEQ.49.0 Micropipetas não se encontrava atualizado, ou seja, não tem definido as metodologias de calibração e verificação utilizadas pelo laboratório atualmente, sendo realizada como ação corretiva para a revisão do procedimento de forma a atualizar estes campos em falta.

Também se constatou que foi atualizado o impresso IQ.199.2B - Verificação interna de balanças diárias, sendo para algumas balanças acrescentadas massas e para outras balanças foram substituídas massas (que não eram necessárias), e por isso mesmo, deixou de ser realizada a verificação mensal de balanças. Sendo assim abertas duas não conformidades: NC 259/Q/Abr2016 e NC 245/Q/Abr2016.

Verificou-se que os registos dos 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) estavam corretos e que não existiam pontos fora dos limites nas cartas de controlo.

Neste método para a matriz vinhos não existem DPCS, caso estes existissem os seus registos eram efetuados numa plataforma mundial (ZETA life). Relativamente à participação em ensaios de comparação interlaboratoriais verificou-se que para cada metal foram realizadas desde de Janeiro de 2015 pelo menos três participações.

#### 4.1.1.1.2. Auditoria ao método PAFQ.122.2 Determinação da atividade da água

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.

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 detecta a alteração da refletância quando a condensação ocorre no espelho. O termopar acoplado ao espelho registra a temperatura a que ocorre a condensação. [15]

---

Tabela 7: Lista de Reagentes e Material para o PAFQ.122.2

---

**Reagentes: Soluções aquosas padrão de KCl**

<b>0,5 M</b>	$a_w = 0,984 \pm 0,003.$
<b>6,0 M</b>	$a_w = 0,760 \pm 0,003$
<b>8,57 M</b>	$a_w = 0,500 \pm 0,003$
<b>13,41 M</b>	$a_w = 0,250 \pm 0,003$

---



## RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA

Data da auditoria: 4 Fevereiro de 2016

Auditora: Catarina França

ITEM	C	NC	NA	Comentários
<b>Método: PAFQ.122.2 Determinação da atividade da água.</b>				
<b>Método/norma:</b> a) Existe? b) Está atualizado? c) Está devidamente controlado?	x			a) Sim b) PAFQ.122.2 de 2016-01-09 c) IQ.148 Índice - Pasta dos PAFQ de FQ e pasta eletrónica de documentação.
Os analistas têm acesso a uma cópia integral? A cópia está devidamente controlada?	x			Cópia controlada com a analista (na capa das cópias dos procedimentos), registadas no IQ.11.5 Fotocópias de documentos e/ou registos originais, com data de 2016-01-29.
O procedimento é seguido pelos analistas?	x			Verificado ao longo da auditoria.
<b>Auditoria presencial (amostra analisada no dia da auditoria):</b> a) N.º da amostra. b) N.º da lista de trabalho (quando aplicável). c) N.º dos equipamentos utilizados.	x			a) amostra nº 2016/005706 b) Lista nº 2016/003607 c) Aqualab 4TE - 103 B
<b>Auditoria presencial (amostra analisada no dia da auditoria):</b> a) Existem impressos associados ao método? b) Se existem impressos com cálculos automáticos, estes estão devidamente validados?			x	Não aplicável uma vez que os resultados são inseridos na lista de trabalho e posteriormente diretamente no LIMS.
<b>Auditoria presencial (amostra analisada no dia da auditoria):</b> a) Os registos dos equipamentos usados estão atualizados? b) Ver se existem etiquetas de identificação, calibração e verificação (se aplicável).	x			a) Verificado o IQ.13.2 Ficha do registo do equipamento nº 103 - Analisador de atividade da água b) Equipamento está devidamente identificado e com etiqueta da calibração externa afixada.

		RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA			Data da auditoria: 4 Fevereiro de 2016
					Auditora: Catarina França
ITEM	C	NC	NA	Comentários	
<u>Método: PAFQ.122.2 Determinação da atividade da água.</u>					
Auditoria presencial (amostra analisada no dia da auditoria): - Temperaturas: a) São utilizados os equipamentos adequados? b) Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados? c) Se existem impressos com cálculos automáticos, estes estão devidamente validados? d) As operações de calibração, verificação e manutenção são efetuadas de acordo com o procedimento?	x			a) O equipamento utilizado é o AQUALAB 4TE (103 B) b) calibração, verificação e manutenção realizadas de acordo com o definido no procedimento PAFQ.122.2 O equipamento foi calibrado pelo LABCELL em 2015-03-17, certificado de calibração nº S40001986, apto em 2015-04-02, próxima calibração em 2016/05 c) Impresso IQ.141.1 Padrão diário - Validado em 2009-08-05 d) Ok	
Auditoria presencial (amostra analisada no dia da auditoria): - Volumes: a) São utilizados os equipamentos adequados? b) Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados? c) Se existem impressos com cálculos automáticos, estes estão devidamente validados? d) As operações de calibração, verificação e manutenção são efetuadas de acordo com o procedimento?			x		
Auditoria presencial (amostra analisada no dia da auditoria): - Massas: a) São utilizados os equipamentos adequados? b) Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados? c) Se existem impressos com cálculos automáticos, estes estão devidamente validados? d) As operações de calibração, verificação e manutenção são efetuadas de acordo com o procedimento?			x		
Auditoria presencial (amostra analisada no dia da auditoria): - Outros: a) São utilizados os equipamentos adequados? b) Os registos das calibrações, verificações e manutenções (se aplicável) estão atualizados? c) Se existem impressos com cálculos automáticos, estes estão devidamente validados? d) As operações de calibração, verificação e manutenção são efetuadas de acordo com o procedimento?			x		



## RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA

Data da auditoria: 4 Fevereiro de 2016

Auditora: Catarina França

ITEM	C	NC	NA	Comentários
<b>Método: PAFQ.122.2 Determinação da atividade da água.</b>				
Auditoria presencial (amostra analisada no dia da auditoria): a) Existem os registos de controlo de reagentes/soluções/consumíveis? b) Existem os certificados de lote?	x			Verificado o impresso IQ.197.1 Controlo dos reagentes da Solução tampão 0,760 aw (lote 1480090). Verificado o certificado de análises AQUALAB deste lote. Verificado o impresso IQ.197.1 Controlo dos reagentes da Solução tampão 0,984aw (lote 1496330). Verificado o certificado de análises AQUALAB deste lote. Verificado o impresso IQ.197.1 Controlo dos reagentes da Solução Cloreto de lítio 13,41 M (lote 1488266). Verificado o certificado de análises AQUALAB deste lote. Verificado o impresso IQ.197.1 Controlo dos reagentes da Solução Cloreto de lítio 8,57 M (lote 1508109). Verificado o certificado de análises AQUALAB deste lote.
A validação do método está atualizada (≤5 anos)? a) Repetibilidade. b) Precisão intermédia. c) Incerteza.	x			Esta a ser realizada a validação do método, uma vez que foi realizada uma revisão do procedimento.
Auditoria vertical (amostra com ensaio concluído): a) N.º da amostra. b) N.º da lista de trabalho (quando aplicável). c) N.º do boletim analítico.			x	Não foi realizada a auditoria vertical, pois a alteração da revisão no sistema informático (LIMS) só é efetuada após auditoria do IPAC. Até ao momento os resultados são emitidos para cliente pela revisão que se encontra acreditada, ou seja, PAFQ.122.1.
Auditoria vertical (amostra com ensaio concluído): - Lista de trabalho (quando aplicável): a) Corretamente preenchida (rúbrica do analista e sem emendas não controladas)? b) Rastreabilidade aos equipamentos? c) Rastreabilidade aos registos de controlo da qualidade (duplicados, DPCS, curvas de calibração, registos gerados pelos equipamentos)?			x	
Auditoria vertical (amostra com ensaio concluído): a) Os cálculos estão corretos (verificar o teste de fórmulas no LIMS ou nos impressos associados)? b) Arredondamento e apresentação dos resultados.			x	



## RELATÓRIO AUDITORIA TÉCNICA - QUÍMICA

Data da auditoria: 4 Fevereiro de 2016

Auditora: Catarina França

ITEM	C	NC	NA	Comentários
<b>Método: PAFQ.122.2 Determinação da atividade da água</b>				
<b>Recursos humanos (PGQ.01):</b> a) A documentação dos recursos humanos (pastas em papel) está atualizada? b) Existem registos da qualificação inicial e descrição das funções?	x			a) Pasta de recursos humanos 1C. Toda a documentação referida no PGQ.01 Gestão de recursos humanos, da analista encontra-se neste dossier. b) A analista está qualificada para esta determinação. IQ.25 Descrição de funções, Lara Pimentel (2015-04-16). IQ.257 Manutenção das competências. IQ.26 Lista de competências (2015-04-13).
<b>Manutenção de competências:</b> a) Existem ensaios de comparação interlaboratorial (ECI's) ou amostras cegas? b) Duas participações por ano? c) As não conformidades geradas por ECI ou amostras cegas fora de limites estão registadas e tratadas?	x			a) Sim b) 2015-01 - Bipea A.A; 2015-04 Bipea A.A e Bipea dietéticos; 2015-09 Bipea dietéticos; 2015-12 - Inter 2000; em curso Bipea A.A de 2016-02 que irá ser realizada com base na nova revisão. c) NA
<b>Daily Process Control Samples (DPCS):</b> a) Existem amostras diárias de controlo de processo (DPCS)? b) Os registos são corretamente efetuados? c) O Z-Score e o desvio padrão relativo (rsd) estão de acordo com o definido no SOP.08? d) As não conformidades geradas por DPCS fora de limites/tendências estão registadas e tratadas?	x			a) O DPCS utilizado é o processed cheese (Barcode: PR 109-NOV15) b) Ok c) RSD temporario 0,208 < 0,5% OK

C - Conforme; NC - Não conforme; NA - Não aplicável



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

Constatou-se que a analista realiza ensaios em duplicado como o definido no procedimento PCQ.04, ponto 6.3 Duplicados (5 a 10% do total das análises). Esta auditoria foi realizada porque em auditorias anteriores verificou-se que o procedimento estaria um pouco incompleto e necessitaria de ser revisto, como foi realizada essa revisão, houve a necessidade de verificar se tudo estava a decorrer conforme. Neste método a analista já tem DPCS que introduz sempre que os realiza na plataforma ZETA life, e não existem DPCS for a dos limites. E tem quatro participações desde Janeiro de 2015 em ensaios interlaboratorias, no entanto, apesar de serem são referentes à antiga revisão (PAFQ.122.1), nenhuma destas participações tinha valores for a dos limites estabelecidos.



## 5. Validação de Métodos

Segundo a Norma NP ISO/IEC 17025:2005, a Validação é a confirmação, através da apresentação de evidências objetivas, de que os requisitos específicos relativos a uma dada utilização são cumpridos. Quando o laboratório se encontra acreditado e adaptado a uma determinada norma ou procedimento interno adaptado são necessários mais elementos para validar os resultados uma vez que não existem dados descritos nem validados como acontece com as normas ISO. Tornando-se fundamente a realização de estudos de repetibilidade, gama de linearidade, limites de deteção e quantificação, precisão, exatidão, e estimativas de incertezas. [11]

Um método necessita de validação 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 no Laboratório.
- É um método que existe mas que vai ser realizado recorrendo a uma matriz diferente ou que sofreu uma alteração significativa.

Quando se pretende validar um método deve ser realizada a sua descrição em documentos, de forma detalhada, de modo que qualquer pessoa com preparação adequada o possa executar. Estes documentos deverão conter os mesmos elementos de uma norma.[8]

- Elementos identificadores do documento (Figura 9)
  - Título ou designação do ensaio
  - Código identificador do ensaio
  - Revisão/edição
  - Data da entrada em vigor e responsáveis pela sua elaboração e aprovação
  - Número de cada página e número total de páginas

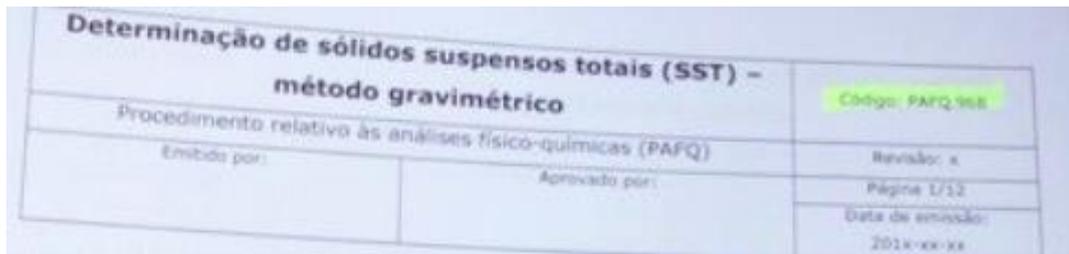


Figura 9: Exemplo da organização dos elementos identificadores de um documento de descrição para um determinado método de ensaio

- Elementos descritivos do método (Figura 10):
  - Resumo ou referência aos princípios teóricos da determinação indicando as grandezas influentes no resultado;
  - Campo de aplicação
  - Equipamento, material e reagentes
  - Processo de calibração
  - Procedimento de ensaio
  - Processo de cálculo de resultados
  - Referências bibliográficas e normativas

<b>0. ÍNDICE</b>	
0. ÍNDICE.....	1
<b>1. OBJECTIVO</b> .....	2
<b>2. CAMPO DE APLICAÇÃO</b> .....	3
<b>3. HISTÓRICO DAS REVISÕES</b> .....	3
<b>4. TERMOS E DEFINIÇÕES</b> .....	3
<b>5. RESPONSABILIDADES</b> .....	5
<b>6. PROCEDIMENTO</b> .....	6
6.1 RESUMO DO PROCESSO.....	6
6.2 REAGENTES.....	6
6.3 APARELHOS E UTENSÍLIOS.....	6
6.4 TÉCNICA.....	7
6.4.1 Amostragem.....	7
6.4.2 Preparação da amostra.....	7
6.4.3 Ensaio em branco.....	7
6.4.4 Padrões de controlo.....	7
6.4.5 Ensaio de recuperação.....	8
6.4.6 Metodologia.....	8
6.5. RESULTADOS.....	8
6.5.1 Expressão dos resultados.....	8
6.5.2 Apresentação dos resultados.....	8
6.6 CONTROLO DA QUALIDADE.....	8
6.7 PONTOS CRÍTICOS.....	9
<b>7. DOCUMENTOS ASSOCIADOS</b> .....	9
7.1 IMPRESSOS.....	9
7.2 PROCEDIMENTOS.....	10
<b>8. SEGURANÇA</b> .....	10
<b>9. DOCUMENTOS DE REFERÊNCIA</b> .....	11
9.1 REFERÊNCIA A ISO 9001 SISTEMAS DE GESTÃO DA QUALIDADE, REQUISITOS.....	11
9.2 REFERÊNCIA A OUTRAS NORMAS ISO RELEVANTES.....	11
9.3 REFERÊNCIA A OUTROS DOCUMENTOS RELEVANTES.....	11
<b>10. FLUXOGRAMA</b> .....	11
<b>11. ANEXOS</b> .....	12
11.1 CROMATOGRAMAS.....	12
11.1.1 Amostra padrão.....	12

Figura 10: Exemplo da organização dos descritivos do método de ensaio que devem ser incluídos no documento

Deverão, sempre que necessário, existir registos complementares como:

- Amostragem
- Características do método utilizado pelo Laboratório
- Precauções de segurança
- Validação do método
- Validação e controlo do software
- Controlo de aplicação em rotina
- Cálculo de incertezas

## 5.1. Avaliação indireta

São considerados parâmetros de 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. [8]

### 5.1.1. Especificidade/Seletividade

A Seletividade é a capacidade de um método identificar e distinguir um analito em particular numa mistura complexa sem interferência dos outros componentes. Diz-se que um método é específico quando permite discriminar o analito relativamente a outras substâncias, eventualmente presentes na amostra a analisar, ou seja, quando oferece garantias que a grandeza medida provém apenas do analito. Assim, será necessário averiguar a possível interferência de outras substâncias eventualmente presentes na amostra, utilizando para o efeito uma amostra complexa (multicompetente). [8]

Um método analítico pode ser considerado aplicável (específico e seletivo) quando na prática, e após a realização de testes de recuperação, se verificar que as taxas de recuperação são próximas de 100%. O êxito das taxas de recuperação depende obviamente do tipo de metodologia praticada, isto é, se para alguns métodos se admite intervalos de recuperação mais alargados devido às próprias características do método, para outros não poderão ser tolerados grandes intervalos. [8]

Compete ao Laboratório, que realiza ensaios de recuperação ter critérios de aceitação relativos às taxas de recuperação conseguidas, baseados em dados e factos credíveis.

#### 5.1.1.1. Quantificação

Para interpretar as informações veiculadas pelos estudos e ensaios efetuados, o analista apoia-se no cálculo de vários parâmetros, entre os quais se destacam:

- Curvas de calibração;
- Limiares analíticos do método de ensaio;
- Sensibilidade.

#### 5.1.1.2. Curvas de Calibração

Em análises quantitativas, a calibração indica um processo pelo qual a resposta dum sistema de medida se relaciona com uma concentração ou uma quantidade de substância conhecida. [8]

Em métodos instrumentais de análise, a calibração analítica do equipamento processa-se geralmente do seguinte modo:

- O analista deve preparar uma série de soluções padrão em que a concentração do parâmetro a dosear é conhecida;
- As soluções padrão de calibração são medidas num equipamento analíticos e com as mesmas condições das amostras a analisar;
- Estabelece-se um gráfico de calibração e determina-se a concentração do parâmetro nas amostras, por interpolação.

Quando não é efetuada a curva de calibração diária, para cada série de amostras, o laboratório deve definir um processo para verificação da validade da curva usada, face a critérios de aceitação de desvios. Os padrões de calibração devem distribuir-se equitativamente pela gama de trabalho. O branco da calibração (solução com todos os reagentes, com exceção do analito a analisar) é muitas vezes diferente de zero e deve ser incluído na curva de calibração, quando aplicável. Quando a curva de calibração representa uma função polinomial do primeiro grau, isto é, uma reta, e caso se utilize o método dos mínimos quadrados para as

regressões lineares, pressupõe-se que os erros têm uma distribuição normal e que existe homogeneidade de variâncias ao longo da reta. [8]

A forma algébrica da equação **(1)** de uma reta é dada por:

$$y = a + b x \quad (1)$$

Em que **a** representa a ordenada na origem e o **b** o declive da reta. Esta reta é formada por um conjunto de pares ordenados e independentes,  $(x_1, y_1)$ ;  $(x_2, y_2)$ ; ...;  $(x_i, y_i)$ ; ...;  $(x_N, y_N)$  que deverá corresponder a N pontos marcados na reta.

O ponto  $(x_1, y_1)$  pertence geralmente ao branco. A média de valores de x (concentração dos padrões utilizados) representa-se por  $\bar{x}$  e a média dos valores de y (sinal instrumental) representa-se por  $\bar{y}$ .

O cálculo do **coeficiente de correlação**, ( $\rho$ ) pode ser usado como um dos parâmetros para avaliar uma calibração analítica, demonstrado pela equação **(2)**:

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^N \{(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})\}}{\sqrt{\left[ \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \cdot \left\{ \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 \right\} \right]}}$$

**(2)**

O valor do coeficiente de correlação, pode tomar valores entre  $-1$  e  $+1$  ( $-1 \leq \rho \leq +1$ ). Na figura abaixo (Figura 11), verifica-se que um valor de  $\rho = +1$  representa uma correlação positiva (reta de declive positivo) e que um valor de  $\rho = -1$  representa uma correlação negativa (declive negativo).

Em análise química, dependendo dos critérios internos do Laboratório e do próprio método analítico, as curvas de calibração, geralmente, devem ter valores de coeficientes de correlação superiores a 0,995. [8]

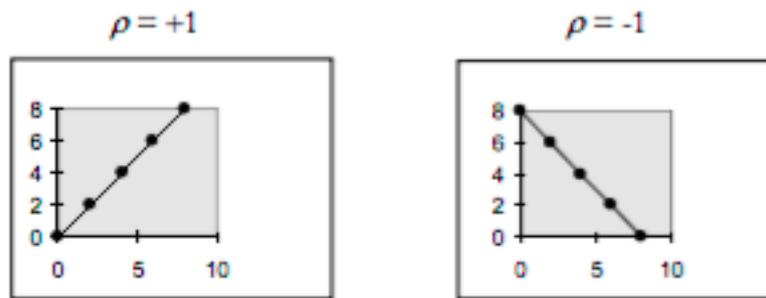


Figura 11: Representações gráficas do declive

### 5.1.1.3. Gama de trabalho

Para métodos que não envolvam curvas de calibração, a gama de trabalho pode ser em função da quantidade de amostra disponível, da boa visualização dos pontos de viragem e volumes gastos em volumetria. [16] A gama de trabalho de um método de análise pode ser avaliada utilizando o teste de homogeneidade das variâncias. Para métodos que usam modelos lineares devem ser utilizados dez (10) pontos, podendo ser usados no mínimo cinco (5) pontos para a calibração. [16]

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. [16] Para um exemplo de padrões o quadro utilizado é o que se visualiza na Tabela 7.

Tabela 9: Tabela utilizada para o registo de dados para determinar a gama de trabalho de um método

i	x <sub>i</sub>	y <sub>i,1</sub>	y <sub>i,2</sub>	y <sub>i,3</sub>	y <sub>i,4</sub>	y <sub>i,5</sub>	y <sub>i,6</sub>	y <sub>i,7</sub>	y <sub>i,8</sub>	y <sub>i,9</sub>	y <sub>i,10</sub>
1											
2											
3											
4											
5											
6											
7											
8											
9											
10											

Para realizar o teste de homogeneidade de variâncias é necessário determinar inicialmente as variâncias do primeiro ( $S^2_1$ ) e do último padrão ( $S^2_{10}$ ) [8] :

$$S_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{10} (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1} \quad (3)$$

Sendo:

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^{10} y_{i,j}}{n_i} \quad (4)$$

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. 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. 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  $F_{exp} \leq F_{tab}$  a gama de trabalho está bem ajustada, sendo que as diferenças entre as variâncias não são significativas. No caso contrário ( $F_{exp} > F_{tab}$ ) as diferenças entre as variâncias são significativas, logo a gama de trabalho não está bem ajustada e deve ser reduzida até  $F_{exp} \leq F_{tab}$ . [8]

#### 5.1.1.3.1. 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. 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,  $S_{y/x}$ ). 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. [8]

#### 5.1.1.3.2. Limiares analíticos

Estes limiares ao estimados tendo em conta a incerteza da quantificação de um analito, e podem ser determinados através de: réplicas do branco, incerteza de parâmetros da curva de calibração, incerteza na dispersão dos valores em torno da curva de calibração. Como anteriormente referido os limiares analíticos são constituídos por dois limites: Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ). [16]

#### 5.1.1.3.3. Limite de Detecção (LD)

É o teor mínimo medido, a partir do qual é possível detetar a presença do analito com uma certeza estatística razoável. Este limiar analítico corresponde à

mais pequena quantidade de substância a analisar que pode ser detetada numa amostra, mas não necessariamente quantificada como valor exato. No entanto, 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. [8]

O limite de deteção é obtido por:

$$LD = x_0 + K \cdot \sigma_0 \quad (5)$$

em que :

- $X_0$  é a média aritmética do teor medido de uma série de brancos ou padrões vestígio (entre 10 e 20 ensaios), preparados de forma independente e lidos ao longo de vários dias de trabalho, isto é, reproduzindo o mais possível a situação de rotina;
- $\sigma_0$  representa o desvio padrão associado a  $X_0$ .

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

$$LD = \frac{[3,3 \cdot S_{y/x}]}{b} \quad (6)$$

em que:

- $S_{y/x}$  é o desvio padrão residual da curva de calibração (ver método dos mínimos quadrados).
- $b$  é o declive da mesma.

#### 5.1.1.3.4. 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. Ou

seja, é a menor concentração de um analito possível de quantificar com uma exatidão e uma precisão aceitáveis. [8]

Este limiar é dado por:

$$LQ = x_0 + 10 \cdot \sigma_0 \quad (7)$$

em que:

- $X_0$  é a média aritmética do teor medido de uma série de brancos (entre 10 e 20 ensaios), preparados de forma independente e lidos ao longo de vários dias de trabalho, isto é, reproduzindo o mais possível a situação de rotina;
- $\sigma_0$  representa o desvio padrão associado a  $X_0$ .

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

$$LQ = \frac{[10 \cdot S_{y/x}]}{b} \quad (8)$$

em que :

- $S_{y/x}$  é o desvio padrão residual da curva de calibração (ver método dos mínimos quadrados);
- $b$  é o declive da mesma.

### 5.1.2. 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 detecção de um método. Pode

definir-se sensibilidade como “o quociente entre o acréscimo do valor lido  $\Delta L$  e a variação da concentração  $\Delta C$  a que corresponde aquele acréscimo”. [8]

$$\text{Sensibilidade} = \frac{\Delta L}{\Delta C} \quad (9)$$

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. [8]

### 5.1.3. Precisão

A precisão pretende avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes e repetidos sobre uma mesma amostra ou amostras semelhante, em condições definidas. Existem duas medidas extremas para avaliar esta dispersão, designadas por repetibilidade e reprodutibilidade. Entre estas duas medidas extremas de precisão existe uma situação intermédia que se designa por precisão intermédia. É importante salientar que geralmente a precisão varia com a gama de concentrações. [16]

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 analista, utilizando o mesmo equipamento e os mesmos reagentes dentro de um curto período de tempo. [8]

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 analista diferente, com diferentes equipamentos e em épocas do ano diferentes. Em relação à repetibilidade do método, a reprodutibilidade deste vai apresentar um erro aleatório maior, devido às condições em que são realizadas. [8]

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 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. A precisão intermédia pode ser calculada da seguinte forma:

$$Si_{( )} = \sqrt{\frac{1}{t(n-1)} \sum_{j=1}^t \sum_{k=1}^n (y_{jk} - \bar{y}_j)^2}$$

(10)

Sendo:

- $Si_{( )}$  - desvio padrão de precisão intermédia (onde os símbolos relativos às condições intermédias de precisão podem aparecer entre parêntesis, Ex.:  $Si_{(T.O.)}$  significa tempo e Operadores diferentes)
- $t$  – nº de amostras ensaiadas (não confundir com  $t$  de Student);
- $n$  – nº ensaios efectuados por amostra,
- $j$  – nº da amostra (que vai de 1 a  $t$  amostras);
- $k$  – nº do resultado obtido para a amostra  $j$  (que vai de 1 a  $n$ );
- $y_{jk}$  – resultado individual ( $k$ ) para a amostra  $j$  de 1 a  $t$
- $\bar{y}_j$  – representa a média aritmética dos resultados da amostra  $j$  de 1 a  $t$ .

Neste caso, a determinação da precisão intermédia é feita através da recolha de  $t$  valores de  $n$  ensaios de amostras ou padrões. A precisão intermédia, tal como mostra a expressão de cálculo, é baseada na dispersão entre ensaios. É recomendado que o valor de “ $t(n-1)$ ” seja, pelo menos, igual a 15. [8]

#### 5.1.4. Robustez

A robustez de um método de análise define-se como a capacidade deste para se manter inalterado face a pequenas alterações aos parâmetros do método. Esta sensibilidade dá uma indicação sobre a fiabilidade dos resultados gerados pelo

método de análise. Os testes de robustez de um método servem também para verificar a influência que determinados parâmetros têm sobre o resultado gerado.

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. [8]

Uma forma de verificar a robustez de um método de ensaio é realizando o teste de YOUNG. Ao utilizar o teste de YOUNG é possível não só testar a robustez do método como determinar quais os parâmetros que mais influenciam cada um e em que sentido ocorre essa variação do resultado. [8]

Para se realizar corretamente o teste de YOUNG 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 YOUNG 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. [8]

## 5.2. Avaliação Direta

Este tipo de avaliação visa essencialmente conhecer a exatidão dos métodos de ensaio. Esta é definida como sendo a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceite como convencionalmente verdadeiro. [16]

Os processos normalmente utilizados para avaliar a exatidão de uma metodologia são, entre outros, os seguintes:

- Materiais de Referência Certificados (MRC);
- Ensaio Interlaboratoriais (ECL's);
- Testes comparativos.

## 5.2.1. 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. [8]

Quando se adquire um material de referência certificado é fornecido um valor de concentração associado ao valor da incerteza. A utilização de um MRC numa análise serve para comparar o resultado obtido com o valor verdadeiro conhecido (que vem discriminado 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. [8]

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

- Erro relativo.
- Teste de hipóteses (teste t).
- Fator de desempenho Z (“Z-score”).
- Erro normalizado.

### 5.2.1.1. Erro relativo

Uma forma de avaliar a exatidão de um método de ensaio é através do cálculo do erro relativo (Er), expresso em percentagem (%). Este é calculado pela expressão:

$$\text{Erro relativo (\%)} = \frac{(x_{lab} - x_v)}{x_v} \cdot 100 \quad (11)$$

em que:

- $X_{lab}$  - valor obtido experimentalmente (ou a média aritmética de valores obtidos);
- $X_v$  - valor aceite como verdadeiro, ou seja, o valor certificado do MRC.

### 5.2.1.2. 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:

$$t = \frac{(x_{lab} - x_v) \cdot \sqrt{N}}{S_{x_{lab}}} \quad (12)$$

em que :

- $X_{lab}$  - média dos valores experimentais obtidos pelo laboratório na análise do MRC;
- N - número de amostras ensaiadas;
- $S_{x_{lab}}$  - o desvio padrão associado à média dos valores do laboratório ( $X_{lab}$ ).

Em seguida o valor **t** é comparado com o valor crítico  $t_{tab}$  e toma-se como critério de aceitação :

- Se  $|t| \geq t_{tab}$  , não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e logo o ensaio é satisfatório;
- Se  $|t| > t_{tab}$  , ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos e logo o ensaio é não satisfatório.

### 5.2.1.3. 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:

$$Z = \frac{(x_{lab} - x_v)}{S} \quad (13)$$

em que :

- $X_{lab}$  - valor obtido pelo Laboratório;
- $X_v$  - valor aceite como verdadeiro, ou seja, o valor certificado do MRC;
- $S$  - unidade de desvio, que pode ser a incerteza do MRC ou ainda outra unidade de desvio interna.

A comparação poderá ser feita de acordo com seguinte escala:

- $|Z| \leq 2$  : Satisfatório
- $2 < |Z| \leq 3$  : Questionável
- $|Z| > 3$  : Incorreto

### 5.2.1.4. 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, pela seguinte equação:

$$En = \frac{(x_{lab} - x_v)}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \quad (14)$$

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. [8]

### 5.2.2. Ensaio interlaboratoriais

Existem diversos tipos de ensaios interlaboratoriais, consoante os objetivos a que se destinam. Refira-se, entre outros:

- Ensaio Interlaboratorial de Aptidão: destina-se a avaliar o desempenho dos laboratórios participantes. Se possível, deve estar rastreado a um MRC, podendo geralmente os participantes usar os métodos que entenderem;
- Ensaio Interlaboratorial de Normalização: destina-se a estudar as características de um método de análise, nomeadamente a sua reprodutibilidade e repetibilidade.

Quando o Laboratório pretender avaliar a repetibilidade e a reprodutibilidade (parâmetros característicos) de um método, e demonstrar em simultâneo que tem uma precisão compatível com a de outros laboratórios, pode recorrer a um ensaio do tipo de normalização. Quando tem por objetivo evidenciar a exatidão dos seus resultados, então pode participar em ensaios do tipo de aptidão. [8]

### 5.2.3. 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. [8]

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.

#### 5.2.3.1. Validação de Métodos de Ensaio de Química Ambiental

Era necessário fazer a validação de três métodos de análise química para o departamento de química ambiental, com vista a serem auditados e acreditados pelo IPAC. Tornando-se essencial criar evidências de que os requisitos da norma NP ISO/IEC 17025:2005 são cumpridos. O tempo era escasso então os únicos pontos em que foi possível a minha participação, foi na preparação dos procedimentos e documentos internos para os diferentes métodos e a realização prática de ensaios de repetibilidade, ensaios em branco e ensaios de recuperação, para os mesmos.

Desta forma todos os resultados foram tratados estatisticamente pelo Responsável do Departamento e foram também criados e/ou adaptados Impressos da Qualidade. Depois de todos os resultados da repetibilidade, dos brancos, e todos os documentos inerentes estarem de acordo com o exigido, o Laboratório contratou um Auditor Externo, qualificado para auditar estes métodos, de forma a obter a acreditação dos mesmos por parte do IPAC para o próximo ciclo de acreditação.

### 5.2.3.2. Determinação da Carência Química de Oxigênio (CQO)

A Carência Química de Oxigênio (CQO) permite determinar a quantidade de oxidante químico necessário para oxidar a matéria orgânica presente na amostra a analisar. [17]

A sua determinação consiste na oxidação química da matéria orgânica presente na amostra em meio ácido, utilizando o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), um agente oxidante forte em excesso, o dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ), e um catalisador de reação, o sulfato de prata ( $Ag_2SO_4$ ). [17]

A amostra é digerida a 150 °C durante aproximadamente duas horas, após a digestão e arrefecimento da amostra digerida, o conteúdo é transferido para uma cuvete de 10mm de percurso ótico, e é realizada a leitura espectrofotométrica a 600nm para a Gama alta de trabalho e a 440nm para a Gama baixa de trabalho. A concentração final de CQO é obtida a partir da uma curva de referência. As Gamas de trabalho são divididas como Gama baixa 30-90  $mgO_2/L$  e Gama alta 100-900  $mgO_2/L$ . [17]

Para o cálculo do resultado final de CQO é usado o IQ.76.1A – Reta de Calibração (Figura 12), que calcula automaticamente os resultados finais em comparação com a curva de calibração e os resultados das absorvâncias obtidos no aparelho.







### 5.2.3.3. Determinação de sólidos Suspensos totais (SST)

Este método apenas se aplica à matriz de águas residuais, a amostra é filtrada através de um filtro de fibra de vidro utilizando um equipamento de filtração sob vácuo. O filtro é antecipadamente pesado, após filtração é colocado numa estufa a aproximadamente  $104 \pm 1$  °C até obter peso constante. Para a realização de padrões são utilizadas soluções padrão de celulose de 500mg/l, 50mg/L e 5mg/L. Em cada série de trabalho é sempre realizado um ensaio em branco, os 3 padrões de celulose anteriormente referidos, em amostra em duplicado por cada lote de 10 amostras e é feito um ensaio de recuperação. [18]

Também para este método foram realizados estudos de repetibilidade usando o impresso da Figura 13, ensaios de recuperação utilizando o impresso da Figura 14.

O estudo da repetibilidade para este método, foi mais demorado a nível prático, pois para além de ser um método que exige muito tempo para estabilização do peso, os resultados obtidos dos padrões estavam a ter taxas de recuperação inferiores a 80% (valor mínimo) ou então superiores a 120% (valor máximo). [18]

Posteriormente foi desenvolvido um Impresso da qualidade para do cálculo final o IQ.195.0B Cálculo do teor dos Sólidos suspensos totais, exemplificado na Figura 15.

Este método também foi auditado por um auditor contratado, todos os documentos dos cálculos realizados e da auditoria foram enviados para o IPAC, que posteriormente procedeu à auditoria externa.



#### 5.2.3.4. Determinação da Carência Bioquímica de Oxigénio

A determinação da carência bioquímica de oxigénio a cinco dias consiste num teste empírico que determina a concentração mássica do oxigénio consumido durante cinco dias, num recipiente fechado (OXYTOP) em condições de temperatura e agitação constantes, pela oxidação biológica da matéria orgânica da água. A quantidade de oxigénio consumido é dada em função da alteração de pressão causada pelo consumo de oxigénio a volume constante. O dióxido de carbono produzido é removido por absorção em pastilhas de hidróxido de sódio colocado no interior do recipiente. [19]

Neste método, há a utilização de um equipamento designado por OXITOP, que regista e armazena os valores de pressão negativa, com o recurso a sensores electrónicos, gerada proporcionalmente ao consumo de oxigénio no “headspace” – espaço gasoso existente acima da amostra líquida a analisar. Se o volume de amostra for adequado à sua concentração e ao tamanho do frasco, a quantidade de oxigénio que fica armazenado no “headspace” do frasco será suficiente para que o decréscimo seja detetado e para que a partir deste se possa calcular a carência bioquímica de oxigénio. [19]

Foram realizados também ensaios de repetibilidade usando o mesmo impresso da figura 13, e foi desenvolvido um impresso da qualidade IQ.195.0C Cálculo do teor de CBO5, como está exemplificado na Figura 16.





## 6. Conclusão

Um Laboratório com um SGQ implementado tem estabelecido estruturas organizacionais robustas, com um suporte documental amplo e organizado. 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 métodos que realiza. Ao obter a acreditação segundo a Norma NP ISO/IEC 17025:2005 o laboratório comprova a sua competência e a fiabilidade aos clientes e às entidades regulamentadoras.

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 do Laboratório no seu SGQ.

A realização de auditorias, tanto internas como externas, tem como principal objetivo obter evidências que confirmam a eficácia e conformidade do que está a ser realizado, detetar e corrigir discrepâncias que possam existir no sistema ou mesmo melhorar alguns parâmetros de forma a aumentar o desempenho e a qualidade dos resultados obtidos.

Com a realização de auditorias técnicas, ao longo do estágio, foi possível detetar algumas não conformidades, tanto a nível do controlo de qualidade como a nível laboratorial.

As auditorias técnicas por mim realizadas serviram para ajudar o laboratório a dar cumprimento ao plano de auditoria a 4 anos que se encontra atualmente em vigor. Desta forma, foram encontradas algumas não conformidades em relação a documentação da qualidade, ou seja, documentos que não estavam bem preenchidos pelos analistas, impressos que não se encontravam validados e alguns procedimentos externos que não se encontravam completos, no entanto todas as não conformidades encontradas no ano anterior pelo IPAC já tinham sido tratadas. Todas estas não conformidades detetas nas auditorias internas foram tratadas pelo Laboratório e foram também criadas algumas oportunidades de melhoria para procedimentos que estavam incompletos com a realização de revisões do procedimento, para os impressos que não se encontravam validados foram realizadas a sua validação, e os analistas responsáveis foram alertados e sensibilizados para estas mudanças.

A validação experimental dos métodos analíticos no departamento de química ambiental foi realizada, tendo estes métodos sido posteriormente auditados internamente e externamente pelo IPAC. Uma grande parte de todo o trabalho laboratorial necessário para as validações dos métodos foi realizado por mim, sob supervisão do responsável do laboratório de ambiente.

A validação é um processo essencial que bem definido e documentado fornece evidências objetivas de que o método é adequado ao uso pretendido.

## 7. Referências Bibliográficas

[1] <http://www.merieuxnutrisciences.pt/pt/por/grupo/história> , consultado a 20 de Agosto de 2016, pelas 21horas de Portugal Continental.

[2] <http://www.merieuxnutrisciences.pt/pt/por/silliker/sobre-a-silliker/silliker-portugal> , consultado a 20 de Agosto de 2016, pelas 21horas de Portugal Continental.

[3] <http://www.merieuxnutrisciences.pt/pt/por/silliker/sobre-a-silliker/sobre-a-silliker/garantia-da-qualidade-dos-servicos-analiticos> , consultado a 20 de Agosto de 2016, pelas 21horas de Portugal Continental.

[4] <http://www.merieuxnutrisciences.pt/pt/por/noticias-e-eventos/noticias/dia-mundial-da-saude-do-campo-ao-prato-criando-alimentos-seguros/610> , consultado a 20 de Agosto de 2016, pelas 21horas de Portugal Continental.

[5] <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/about-codex/en/> , consultado a 20 de Agosto de 2016, pelas 21horas de Portugal Continental.

[6] <http://www.merieuxnutrisciences.pt/pt/por/servicos/seguranca-e-qualidade-alimentar/os-nossos-servicos/controlo-analitico-de-alimentos> , Consultado a 26 de Agosto de 2016, pelas 15 horas de Portugal Continental.

[7] <http://www.merieuxnutrisciences.pt/pt/por/servicos/seguranca-e-qualidade-alimentar/os-nossos-servicos/controlo-analitico-de-agua> , Consultado a 26 de Agosto de 2016, pelas 15 horas de Portugal Continental.

[8] Guia Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química, Guia 13, Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal (RELACRE)

[9] <http://www.merieuxnutrisciences.pt/pt/por/silliker/sobre-a-silliker/sobre-a-silliker/acreditacao-e-reconhecimentos> , Consultado a 26 de Agosto de 2016, pelas 15 horas de Portugal Continental.

[10] Guia Aplicação da NP EN ISO/IEC 17025, OGC001, 2010, Instituto Português de Acreditação (IPAC)

[11] ISSO/IEC 17025, General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories. Geneva Switzerland. 2005;

[12] Silliker; Manual da Qualidade, Silliker SA, 2014

[13] Guia Acreditação de Laboratórios Químicos, OGC002, 2011, Instituto Português de Acreditação (IPAC)

[14] Silliker; Procedimento de Análise Físico-Química.008.1 Determinação do cálcio, cobre, ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e zinco, 2014

[15] Silliker; Procedimento de Análise Físico-Química.122.2 Determinação da atividade da água, 2016

[16] Silliker, Procedimento do controlo da qualidade.34, Validação de métodos de análise química, 2014

[17] Silliker, Procedimento de Análise Físico-Química.969.0 Determinação da Carência Química de Oxigénio (CQO), 2016

[18] Silliker, Procedimento de Análise Físico-Química.968.0 Determinação de Sólidos Suspensos Totais (SST)- Método Gravimétrico, 2016

[19] Silliker, Procedimento de Análise Físico-Química.970.0 Determinação da Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO<sub>5</sub>) – Método Respirométrico, 2016