



CATÓLICA  
ESCOLA SUPERIOR DE BIOTECNOLOGIA

---

PORTO

IMPLEMENTAÇÃO DAS NORMAS ISO 8196 E  
9622 PARA ANÁLISE DE LEITE E PRODUTOS  
LÁCTEOS

por

Mariana Santiago Durães

Julho 2023





# CATÓLICA

## ESCOLA SUPERIOR DE BIOTECNOLOGIA

---

PORTO

### IMPLEMENTAÇÃO DAS NORMAS ISO 8196 E 9622 PARA ANÁLISE DE LEITE E PRODUTOS LÁCTEOS

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

por

Mariana Santiago Durães

Orientadora (Empresa): Engenheira Anabela Lima

Tutora (Universidade): Doutora Maria João Monteiro

Julho 2023



## Resumo

Com o avanço tecnológico e a procura por métodos alternativos, surgiu a necessidade de estabelecer normas para a calibração de equipamentos, garantindo a qualidade das medições ao comparar os valores obtidos com valores de referência aceites.

Para abordar a calibração de métodos alternativos, foram desenvolvidas duas normas específicas: a Norma ISO 8196, que se refere a precisão geral dos métodos de análise do leite, e a Norma ISO 9622, que se concentra na aplicação da espectrometria de infravermelho médio em amostras de leite e outros produtos lácteos líquidos.

A empresa Lactogal S.A., local do estágio, adotou metodologias baseadas nessas normas para uniformizar e melhorar as calibrações dos seus equipamentos. Para isso, foi desenvolvido um modelo interno para simplificar o processo de calibração, seguindo diretrizes como o número mínimo de amostras, práticas de manipulação, frequência de calibração e critérios de avaliação. Com base nesse modelo, determinou-se cálculos específicos para manipular os componentes desejados. Os critérios de avaliação incluíram coeficiente de correlação, desvio-padrão dos resíduos, declive e diferenças médias.

Além disso, foi criado um modelo para analisar a estabilidade do sinal dos equipamentos ao longo do tempo, onde foram identificadas instabilidades que poderiam comprometer os resultados. Foi estabelecida a análise gráfica do controlo realizado e definidas as regras que permitem verificar a conformidade do sistema implementado.

A empresa também melhorou os critérios utilizados nos testes interlaboratoriais, que avaliam a precisão e exatidão dos equipamentos em relação aos métodos de referência. Os laboratórios das unidades fabris participaram desses testes, utilizando as diferenças médias entre os valores obtidos e os valores de referência como avaliação.

Em conclusão, a implementação das normas foi realizada de acordo com os critérios estabelecidos por elas e foram introduzidas ou melhoradas outras formas de avaliar a precisão e exatidão dos equipamentos.

Palavras-chaves: Normalização; Calibração; Produtos Lácteos; Implementação de Método



## **Abstract**

With technological advances and the search for alternative methods, the need has arisen to establish standards for the calibration of equipment, ensuring the quality of measurements by comparing the values obtained with accepted reference values.

To address the calibration of alternative methods, two specific standards were developed: ISO 8196, which refers the general accuracy of milk analysis methods, and ISO 9622, which focuses on the application of mid-infrared spectrometry in milk samples and other liquid dairy products.

The company Lactogal S.A., internship location, has adopted methodologies based on these standards to standardise and improve the calibrations of its equipment. An internal model was established to simplify the calibration process, following guidelines such as the minimum number of samples, handling practices, calibration frequency and evaluation criteria. Base on this model, specific calculations were determined to manipulate the desired components. The evaluation criteria included correlation coefficient, standard deviation of residuals, slope and mean differences.

Furthermore, a model was implemented to analyse the stability of the signal of the equipment over time, identifying possible instabilities that could compromise the results. The analysis of the control chart and the established rules allowed the compliance of the system to be verified.

The company also improved the parameters used in the interlaboratory tests, which evaluate the precision and accuracy of the equipment in relation to the reference methods. The laboratories of the manufacturing units participated in these tests, using the average differences between the values obtained and the reference values as an evaluation.

In conclusion, the implementation of the standards was carried out according to the criteria established by them. In addition, other ways of evaluating the accuracy and precision of the equipment were introduced or improved.

**Keywords:** Standardization; Calibration; Dairy Products; Method Implementation



## **Agradecimentos**

Este projeto representa o fim duma jornada repleta de desafios e trabalho árduo e o seu sucesso só foi alcançado graças ao apoio das pessoas ao meu redor. Dessa forma, é com imensa gratidão que desejo expressar os meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que tornaram possível esta trajetória.

Em primeiro lugar, gostaria de dedicar um agradecimento especial à minha mãe, cujo apoio foi fundamental para ser a pessoa que sou hoje.

À Doutora Maria João Monteiro, desejo expressar a minha gratidão por me aceitar como sua orientanda e por dedicar tempo, paciência e orientação.

À Engenheira Anabela Lima, um enorme obrigada por me integrar ao laboratório central, por me guiar e auxiliar nesta jornada. Graças a sua ajuda foi possível concluir este projeto.

À minha família - irmão, avó, tias e primos - quero expressar a minha gratidão. Além de apoiarem neste percurso, estiveram presentes em todas as etapas da minha vida, oferecendo apoio.

Gostaria também de estender os meus agradecimentos às minhas colegas Dora, Susana, Olga, Ondina e Lisa. Devido à vossa disposição em partilhar conhecimentos, dedicar tempo e colaborar neste trabalho.

Por fim, quero expressar reconhecimento às minhas amigas. Vocês estiveram ao meu lado nos momentos mais desafiantes, bem como nas minhas conquistas, tornando esta jornada ainda mais significativa e memorável.



# Índice

Resumo .....	I
Abstract.....	III
Agradecimentos .....	V
Índice de Figuras .....	IX
Índice de Tabelas .....	X
Lista de abreviaturas.....	XII
Lista de Simbologia.....	XII
1. Introdução.....	1
1.1. Contextualização .....	1
1.2. Objetivos Gerais .....	1
1.3. Apresentação da Lactogal – Produtos Alimentares S.A.....	2
1.4. Estrutura.....	4
2. Enquadramento.....	5
2.1. Produtos Lácteos.....	5
2.1.1. Leite .....	5
2.1.2. Leite em pó .....	6
2.1.3. Nata.....	7
2.1.4. Iogurte.....	7
2.1.5. Manteiga .....	8
2.1.6. Queijo.....	9
2.2. Metrologia (definições) .....	10
2.2.1. Precisão.....	10
2.2.2. Exatidão .....	10
2.2.3. Justeza.....	11
2.3. Métodos de Referência .....	11

2.4.	Métodos Alternativos .....	13
2.4.1.	Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR) .....	14
2.4.2.	Espectroscopia de Infravermelho Médio (MIR) .....	14
2.5.	Calibração dos Métodos Alternativos.....	15
2.6.	Testes Interlaboratoriais .....	16
2.7.	Normas ISO: Noções Gerais.....	17
2.7.1.	Introdução aos Conceitos Gerais .....	17
2.7.2.	Normas ISO .....	18
2.8.	IDF ( <i>International Dairy Federation</i> ).....	18
3.	Métodos e equipamentos .....	20
3.1.	Normas ISO 8196 e 9622 .....	20
3.1.1.	Norma ISO 8196: Leite – Definição e avaliação da precisão global dos métodos alternativos de análise do leite.....	20
3.1.2.	Norma ISO 9622: Leite e produtos lácteos líquidos – Diretrizes para a aplicação de espectrometria infravermelho médio.....	22
3.2.	Equipamentos .....	23
3.2.1.	Milkoscan.....	23
3.2.2.	FoodScan .....	24
3.2.3.	NIRS .....	25
3.3.4.	Balanças de Halogéneo.....	26
3.3.5.	SM Tritino 702 .....	27
4.	Resultados e discussão .....	28
4.1.	Contexto anterior das Normas .....	28
4.2.	Implementação das Normas ISO 8196 e 9622 .....	29
4.2.1.	Pré-calibração .....	30
4.2.2.	Amostras .....	32
4.2.3.	Frequência de calibração .....	33

4.2.4. Cálculos e condições/limites.....	34
4.2.5. Auditoria Interna.....	39
4.3. Controlo da estabilidade a curto prazo do equipamento.....	40
4.4. Testes Interlaboratoriais .....	43
4.4.1. Amostras .....	43
4.4.2. Tarefas do laboratório organizador e participantes.....	44
4.4.3. Análises.....	45
4.4.4. Análise Estatística.....	45
5. Conclusão .....	49
6. Trabalhos Futuros.....	51
Bibliografia.....	52
Apêndice I .....	57
Apêndice II .....	59
Apêndice III.....	61
Apêndice IV.....	63

## Índice de Figuras

Figura 1.1: Logotipo da Lactogal - Produtos Alimentares S.A. Fonte:(Cotec, 2023)....	2
Figura 1.2: Organograma das funções operacionais da Lactogal S.A.....	3
Figura 2.1: Diferença entre precisão e exatidão Fonte: (Diferença entre exatidão e precisão de medição, 2023).....	11
Figura 3.1: Foss Milkoscan FT 1 Fonte:(Procesteknologi, 2023).....	24
Figura 3.2: FOSS Foodscan Fonte:(Scanco, 2023a) .....	25
Figura 3.3: FOSS NIRS DS2500 Fonte:(Scanco, 2023b) .....	26
Figura 3.4: Mettler Toledo HB43-S Fonte: (Toledo, 2023).....	26
Figura 3.5: Tritino SM 702 Fonte: (LB, 2023).....	27
Figura 4.1: Diagrama auxiliar de cálculo para a determinação de concentração .....	32

Figura 4.2: Reta de calibração do Anexo C.2 da parte 3 da Norma ISO 8196.....	39
Figura 4.3: Diferenças e diferenças previstas do Anexo C.2. da parte 3 da Norma ISO 8196.....	39
Figura 4.4: Exemplo de um gráfico de controlo modificado e as suas respetivas regras .....	42
Figura 4.5: Exemplo de um gráfico de diferença média dos testes interlaboratoriais..	47

## Índice de Tabelas

Tabela 2.1: Lista de normas ISO com os métodos de referência .....	12
Tabela 4.1: Limites o leite simples e composto .....	36
Tabela 4.2: Limites para o iogurte.....	36
Tabela 4.3: Limites para nata .....	36
Tabela 4.4: Limites para amostras em pó.....	37
Tabela 4.5: Limites para o queijo .....	37
Tabela 4.6: Limites para a manteiga.....	37
Tabela 4.7: Limites para a manteiga magra.....	38
Tabela 4.8: Limites diferença média e desvio-padrão das diferenças do leite .....	46
Tabela 4.9: Limites do diferença média e desvio-padrão das diferenças para a nata...	46
Tabela 4.10: Limites de diferença média e desvio-padrão das diferenças para amostras em pó.....	46
Tabela 4.11: Limites de diferenças e desvio-padrão das diferenças para o queijo.....	46
Tabela 4.12: Limites diferenças e desvio-padrão das diferenças para a manteiga.....	47
Tabela 4.13: Limites diferenças e desvio-padrão das diferenças para a manteiga magra .....	47



## **Lista de abreviaturas**

**ISO** – *International Standards Organization*

**IDF** – *International Dairy Federation*

**NIR** – Espectroscopia de infravermelho próximo

**MIR** – Espectroscopia de infravermelho médio

**CV** – Coeficiente de Variação

**IPQ** – Instituto Português da Qualidade

## **Lista de Simbologia**

**P<sub>xy</sub>** - Soma dos produtos

**s<sub>x</sub>** - Soma dos quadrados associados a x (método alternativo)

**b** – Declive da reta de normalização e/ou calibração

**a** – Interseção da reta de normalização e/ou calibração

**$\bar{y}$**  - Média dos valores de y (método de referência)

**$\bar{x}$**  – Média dos valores de x (método alternativo)

**r<sub>xy</sub>** – Coeficiente de correlação da reta de normalização/calibração

**s<sub>y</sub>** - Soma dos quadrados de y (método de referência)

**s<sub>yx</sub>** - Desvio-padrão dos resíduos da reta de normalização/calibração

**$\bar{d}$**  – Média das diferenças

**s $\bar{d}$**  – Desvio-padrão das diferenças



# **1. Introdução**

## **1.1. Contextualização**

Os produtos lácteos, como o leite e os seus derivados, são de extrema importância para a alimentação humana por serem uma das fontes de nutrientes (De Marchi *et al.*, 2018). Nas últimas décadas, observou-se um aumento significativo no consumo destes produtos, com mais de seis bilhões de consumidores em todo o mundo, tornando-os uma parte essencial da indústria alimentar e contribuidores centrais para a economia de muitos países (FAO, 2023).

Para atender às necessidades e exigências em constante mudança dos consumidores, surgiram produtos lácteos inovadores que oferecem benefícios adicionais à saúde humana (De Marchi *et al.*, 2018). Para além disso os avanços nas tecnologias de processos de laticínios possibilitaram uma produção mais eficiente e sustentável, com um foco cada vez maior na redução de resíduos e no uso consciente de recursos energéticos (Burke *et al.*, 2021).

No entanto, a autenticidade dos produtos lácteos tornou-se uma grande preocupação no setor, devido a vários casos de adulteração em várias etapas do processo que foram descobertos, como a adição de água no leite por parte dos produtores (Levowitz, 1960; Anjos *et al.*, 2020). De facto, produtos que passam por várias etapas de processo antes de chegarem ao mercado são particularmente suscetíveis à falsificação. Por esta razão, torna-se essencial, quer para a satisfação dos consumidores, como das autoridades reguladoras, a garantia da qualidade dos alimentos (Anjos *et al.*, 2020).

Para enfrentar esse desafio, é essencial garantir a qualidade dos ingredientes, através da monitorização contínua dos processos da indústria alimentar (Anjos *et al.*, 2020). Tal pode ser alcançado por meio do desenvolvimento de novas técnicas padronizadas, sofisticadas e precisas, para garantir a conformidade de forma precisa e exata. A implementação dessas análises pode ajudar a garantir a qualidade e a segurança dos produtos lácteos, bem como a proteger a integridade da indústria alimentar em geral (Burke *et al.*, 2021).

## **1.2. Objetivos Gerais**

Com o intuito de viabilizar a elaboração desta dissertação de mestrado, foi realizado um estágio curricular na empresa Lactogal - Produtos Alimentares S.A., com foco na implementação de duas normas ISO, a Norma ISO 8196 e a Norma ISO 9622. Os principais objetivos visados para a conclusão desta dissertação de mestrado são os seguintes:

- Implementar a Norma ISO 8196 referente à calibração dos instrumentos utilizados para análise aos componentes principais do leite e os seus derivados;
- Implementar a Norma ISO 9622 referente à calibração dos instrumentos de espectrometria de infravermelhos médios utilizados para análise aos principais componentes dos produtos lácteos;
- Elaborar as folhas de cálculo e os procedimentos para o cumprimento das normas acima mencionadas;
- Perceber como funcionam os equipamentos de análise do leite e dos seus derivados, bem como, a sua calibração;
- Verificar o cumprimento das normas;
- Elaborar as folhas de cálculo e os procedimentos para testes interlaboratoriais, com o objetivo de verificar a precisão e exatidão dos equipamentos em relação aos métodos de referência.

### 1.3. Apresentação da Lactogal – Produtos Alimentares S.A

Fundada em 1996, a Lactogal ficou com os ativos e as principais marcas das empresas que a formaram: a Cooperativa Agros, a Cooperativa Lacticoop e a Proleite/Mimosa S.A.. A sua atividade centra-se na transformação e comercialização do leite e dos seus derivados, como iogurte, manteiga, leite em pó, nata e queijo. Com mais de duas décadas de experiência, a Lactogal – Produtos Alimentares S.A tem-se consolidado uma empresa líder no mercado nacional de laticínios.



Figura 1.1: Logotipo da Lactogal - Produtos Alimentares S.A. Fonte:(Cotec, 2023)

A empresa tem a sua sede no Porto e conta com três unidades fabris distribuídas pelas regiões Norte e Centro do país: Modivas, Oliveira de Azeméis e Tocha. Possui ainda quatro plataformas logísticas, sendo três nas unidades fabris e uma em Frielas, além de nove delegações comerciais espalhadas por todo o país. Ao todo, emprega cerca de 1500 funcionários, sendo a sua maior unidade fabril, em número de colaboradores, localizada em Oliveira de Azeméis, onde trabalham aproximadamente 600 colaboradores (Lactogal, 2023).

A Lactogal S.A possui uma estrutura organizada e conta com recursos técnicos e humanos capazes de atender às necessidades dos clientes. Todos os produtos são submetidos a análises físico-químicas e microbiológicas rigorosas para garantir a segurança alimentar e a sua qualidade. Como líder do mercado nacional, a empresa está sempre a inovar e desenvolver novos produtos e processos. A empresa tem, também, implementado um sistema de gestão certificado pelas normas:

- ISO 9001 – Sistema de Gestão de Qualidade;
- IFS - *International Food Standard*;
- Halal;
- Kosher;
- Bem-Estar Animal *Welfare*;
- Produto Certificado – Leite Matinal;
- *Forest Alliance*.

Quanto às funções operacionais, a empresa organiza-se segundo o organograma (Figura 1.2) em infra:

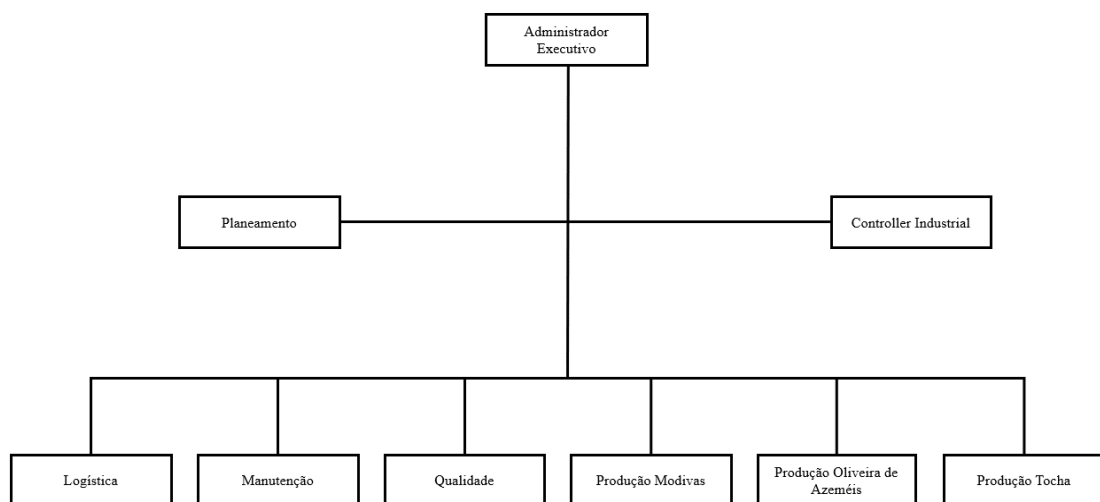


Figura 1.2: Organograma das funções operacionais da Lactogal S.A.

O estágio foi realizado no laboratório central, que desempenha um papel crucial ao oferecer suporte aos laboratórios fabris. Entre outras das suas responsabilidades tem a função de realizar métodos de referência para calibrar os equipamentos utilizados nas unidades de produção, garantindo assim a precisão e exatidão das informações nutricionais dos produtos comercializados. O laboratório central é responsável por realizar testes interlaboratoriais, tanto

dentro das próprias unidades fabris como a nível internacional, em colaboração com laboratórios credenciados.

#### **1.4. Estrutura**

No capítulo introdutório, aborda-se a relevância do leite e a sua qualidade e discutem-se os principais objetivos da presente dissertação de mestrado. É feita uma descrição da empresa, incluindo o seu organograma e os produtos fabricados. Adicionalmente, são fornecidas breves descrições dos tópicos que serão abordados nos capítulos seguintes.

No segundo capítulo, faz-se uma revisão bibliográfica sobre os produtos lácteos produzidos pela Lactogal S.A.. O texto discute os métodos de referência e alternativos usados para análise dos produtos lácteos, bem como a calibração e os testes interlaboratoriais. Além disso, há uma explicação sobre normalização e normas.

No terceiro capítulo, as normas em estudo são abordadas mais pormenorizadamente, detalhando a sua estrutura e fornecendo um pequeno resumo sobre as mesmas. Também, são abordados os equipamentos utilizados na empresa para a análise do leite e seus derivados e algumas das suas especificações.

No quarto capítulo, são discutidas as possíveis melhorias encontradas no processo de calibração dos instrumentos antes da aplicação das normas. Ainda, é explicada a implementação das normas, começando pela pré-calibração e prosseguindo pela frequência de calibração, as amostras e os cálculos necessários, bem como os critérios de avaliação correspondentes. Durante o processo é tratado o controlo da estabilidade do sinal do instrumento e, por fim, é mencionada a realização dos testes interlaboratoriais entre as várias unidades fabris.

No quinto capítulo, apresentam-se as conclusões resultantes do estudo desenvolvido nesta dissertação.

No último capítulo, o sexto, são discutidas as sugestões de melhoria nos modelos de calibração que serão implementadas numa fase posterior pela empresa.

## 2. Enquadramento

### 2.1. Produtos Lácteos

Ao longo da história da alimentação humana, o consumo de leite e produtos lácteos desempenhou um papel fundamental. Com o passar do tempo, foram desenvolvidas novas variedades de produtos derivados do leite (FAO, 2013). Nesta secção, vai ser explorado com maior detalhe alguns dos principais derivados lácteos.

#### 2.1.1. Leite

O leite é obtido através da secreção mamária natural de animais criados, geralmente da ordenha de uma ou mais vacas. Existem diferentes categorias de leite, que incluem (*Regulamento (UE) N° 1308/2013 do Parlamento Europeu e do Conselho, 2013*):

- Leite cru: leite que não foi aquecido a mais de 40 °C nem submetido a qualquer tratamento equivalente;
- Leite inteiro ou leite gordo: leite que passou por pelo menos um tratamento térmico, e cujo teor natural de gordura é de pelo menos 3,50% ou cujo teor de gordura foi regulado para, no mínimo, 3,50%;
- Leite parcialmente desnatado ou leite meio gordo: leite que passou por pelo menos um tratamento térmico, e cujo teor de gordura foi regulado para um valor entre 1,50% e 1,80%;
- Leite desnatado ou leite magro: leite que passou por pelo menos um tratamento térmico, e cujo teor de gordura foi regulado para um valor máximo de 0,50%.

O leite inteiro é composto por aproximadamente 87% de água, sendo as 13% restantes proteínas, gorduras, hidratos de carbono, vitaminas e minerais. Dessa porção, 4% a 5% corresponde a lactose, 3% a proteína, 3% a 4% a gordura, 0,8% a de minerais e 0,1% vitaminas (Pereira, 2014).

No laboratório central, são realizadas diversas análises com métodos de referência no leite. O teor de matéria gorda é determinado por dois métodos, dependendo se o leite é magro ou não. Para leites magros, utiliza-se o método descrito na Norma ISO 1211|IDF 1, método Röse- Gottlieb ou gravimétrico. Já para leites meio gordos e gordos, utiliza-se o método Gerber ou ácido-butirométrico, conforme a Norma ISO 19662|IDF 238.

A determinação do teor de azoto é feita utilizando o princípio de Kjeldahl, e o cálculo da proteína bruta é realizado conforme a Norma ISO 8968|IDF 20. Já a determinação do teor de azoto da caseína segue a Norma ISO 17997|IDF 29.

A determinação da lactose é analisada pelo método de polarimetria.

Por fim, a determinação do teor de matéria seca é feita de acordo com a Norma ISO 6731|IDF 21.

### **2.1.2. Leite em pó**

O leite totalmente desidratado ou leite em pó é um produto pulverulento obtido por remoção da água do leite, do leite parcialmente desnatado, da nata, ou de uma mistura desses produtos. Este é caracterizado pelo teor de humidade igual ou inferior a 5%, em massa, e pode ser classificado nas seguintes categorias (*Decreto- Lei Nº62/2017 de 9 de Junho de 2017 do Diário da República - Série I, 2017*):

- Leite em pó rico em matéria gorda - leite desidratado contendo, em massa, pelo menos 42% de matéria gorda;
- Leite em pó ou leite em pó gordo - leite desidratado contendo, em massa, mais de 26% e menos de 42% de matéria gorda;
- Leite em pó parcialmente desnatado - leite desidratado contendo, em massa, mais de 1,5% e menos de 26% de matéria gorda;
- Leite em pó magro - leite desidratado com teor de matéria gorda máximo de 1,5%, em massa.

No laboratório central, a determinação do teor de humidade segue as diretrizes da Norma ISO 5537|IDF 26. Já o teor de matéria gorda é determinado por meio do método gravimétrico, conforme especificado na Norma ISO 1736|IDF 9. A determinação da proteína segue o mesmo princípio da análise do leite. Para a determinação da acidez titulável, é seguida a Norma ISO 6091|IDF 86.

### 2.1.3. Nata

A nata é um produto derivado do leite que consiste numa emulsão aquosa de gordura, com um teor mínimo de 10% de matéria gorda láctea (*Regulamento (UE) Nº 1308/2013 do Parlamento Europeu e do Conselho*, 2013). Existem diferentes tipos de nata, incluindo (*Portaria Nº 66/88 de 2 de Fevereiro de 1988 do Diário da República Série I*, 1988):

- Nata não maturada: não é acidificada e pode ser espessada ou não, dependendo do tratamento térmico utilizado;
- Nata maturada: é previamente pasteurizada e acidificada por bactérias lácticas específicas;
- Nata para bater ou batida: pode ser maturada ou não e tem um mínimo de 28% (em massa) de matéria gorda, sendo utilizada para bater.

No caso da nata, são conduzidas análises que incluem a determinação do teor de matéria gorda através do método gravimétrico, conforme estabelecido na Norma ISO 2450|IDF 16. Para a determinação da proteína, é aplicado o mesmo método utilizado na análise do leite.

### 2.1.4. Iogurte

O iogurte é um produto coagulado obtido por fermentação láctica causada pela ação exclusiva das bactérias *Lactobacillus delbrueckii subsp. Bulgaricus* e *Streptococcus thermophilus* no leite. A flora bacteriana específica deve estar viva e abundante no produto final, e o mesmo pode ser dividido em duas categorias de composição:

- Iogurte natural - iogurte sem quaisquer adições além das culturas microbianas e dos ingredientes;
- Iogurte açucarado - iogurte natural ao qual se adicionou sacarose, outros açúcares e/ou edulcorante.

O iogurte aromatizado é obtido pela junção dos processos explicados acima com outros constituintes que lhe conferem outro sabor. A parte láctea deve ser pelo menos 75% (m/m) do produto final, e a flora bacteriana específica deve estar viva e abundante. O iogurte aromatizado pode ser dividido em duas categorias:

- Iogurte aromatizado;
- Iogurte aromatizado com pedaços de fruta.

Ambas as categorias de iogurte podem ser divididas pelo tipo e pelo teor de matéria gorda. Quanto ao tipo, o iogurte pode ser classificado como:

- Sólido - coagulado em embalagens individuais para venda a retalho;
- Batido - pré-coagulado e embalado posteriormente;
- Líquido - liquefeito após a coagulação e embalado posteriormente.

Quanto ao teor de matéria gorda, os iogurtes pode ser classificado como (*Portaria Nº742/92 de 24 de Julho de 1992 do Diário da República - Série B, 1992*):

- Gordo - teor mínimo de matéria gorda na parte láctea de 3,5% (m/m);
- Meio gordo - teor mínimo de matéria gorda na parte láctea de 1,5% (m/m) e máximo de 1,8% (m/m);
- Magro - teor máximo de matéria gorda de 0,3% (m/m).

No iogurte, são utilizados dois métodos para calcular o teor de gordura. Para os magros, é aplicado o método gravimétrico, enquanto para os meio gordos e gordos é utilizado o método acido-butirométrico. Quanto à acidez titulável, segue-se a Norma ISO 11869|IDF 150. A análise dos sólidos totais segue a Norma ISO 13580|IDF 151. A determinação do teor de proteína é realizada pelo mesmo método para análise do leite.

### **2.1.5. Manteiga**

As matérias gordas lácteas, também conhecidas como manteiga, são produtos que possuem uma emulsão sólida e maleável, sendo derivadas exclusivamente de leite e/ou de certos produtos lácteos, nos quais a matéria gorda é o componente essencial. No entanto, podem conter outras substâncias necessárias ao processo, desde que não sejam utilizadas como substitutos, total ou parcial, de um dos constituintes do leite. Esses produtos podem ser classificados da seguinte forma (*Regulamento (UE) Nº 1308/2013 do Parlamento Europeu e do Conselho, 2013*):

- Manteiga: produto com um teor mínimo de 80% e máximo de 90% de matéria gorda láctea, com teores máximos de 16% de água e 2% de matérias lácteas secas não gordas;
- Manteiga três quartos: produto com um teor mínimo de 60% e máximo de 62% de matéria gorda láctea;

- Meia manteiga: produto com um teor mínimo de 39% e máximo de 41% de matéria gorda láctea.

A determinação do teor de matéria gorda na manteiga segue a Norma ISO 17189|IDF 191, enquanto o teor de sal é determinado pelo método potenciométrico conforme a Norma ISO 15648|IDF 79. O método de determinação da proteína é similar ao utilizado para o leite.

### **2.1.6. Queijo**

O produto conhecido como queijo é obtido por meio da coagulação e dessoramento do leite, seja ele integral ou parcialmente desnatado, incluindo ainda a nata, o leitelho e a mistura desses produtos, sem a adição de outros alimentos. Pode ser classificado de acordo com sua cura, composição, consistência e teor de matéria gorda.

No contexto da cura, os queijos podem ser categorizados em três tipos principais. O primeiro é o queijo curado, o qual exige um período específico sob condições adequadas para se tornar apto ao consumo. O segundo é o queijo curado pela ação de bolores, cujas características são resultado da presença de bolores no interior e/ou na superfície do queijo. Por último temos o queijo fresco, obtido por meio da coagulação e dessoramento do leite por fermentação láctica, sem passar por um processo de cura.

Em relação à consistência, os queijos podem ser classificados em: extraduro, pasta dura, pasta semidura, pasta semimole e pasta mole, variando de acordo com a quantidade de humidade presente no produto.

Por fim, a classificação quanto à matéria gorda varia entre muito gordo ou extragordo, gordo, meio gordo, pouco gordo e magro, de acordo com a quantidade de matéria gorda presente no produto (*Portaria Nº 73/90 de 1 de Fevereiro de 1990 do Diário da República Série I, 1990*).

No que diz respeito ao queijo, a análise da gordura segue a Norma ISO 23319|IDF 250, enquanto a determinação do teor total em matéria seca é realizada de acordo com a norma ISO 5534|IDF 4. Em relação à proteína, utiliza-se o mesmo método utilizado para a análise do leite.

## **2.2. Metrologia (definições)**

A metrologia abrange a ciência da medição e as suas aplicações, envolvendo todos os aspectos teóricos e práticos da medição, independentemente da incerteza de medição e do campo de aplicação (Instituto Nacional de Metrologia, 2012).

Essa disciplina pode ser dividida em três subcampos: metrologia científica, aplicada e legal. A metrologia científica é fundamental e envolve o desenvolvimento de novos métodos de medição, a criação de padrões de medição e a transferência desses padrões para os utilizadores. A metrologia aplicada abrange a aplicação da ciência da medição em processos de fabrico e outros, garantindo a adequação dos instrumentos de medição, a sua calibração e controlo de qualidade. A metrologia legal refere-se aos requisitos regulatórios de medição e instrumentos de medição estabelecidos para proteger os consumidores e promover o comércio justo (Jorio and Dresselhaus, 2010).

### **2.2.1. Precisão**

A precisão refere-se ao nível de concordância entre as indicações ou valores medidos, obtidos por meio de repetidas medições num mesmo objeto ou objetos similares, em condições especificadas. A precisão de medição é habitualmente expressa numericamente por meio de características como desvio-padrão, variância ou coeficiente de variação, sob condições de medição específicas. Essas condições podem ser de repetibilidade, precisão intermediária ou reprodutibilidade (Instituto Nacional de Metrologia, 2012).

### **2.2.2. Exatidão**

A exatidão refere-se ao grau de concordância entre o valor medido e um valor verdadeiro, sendo que este último é definido como o valor de uma grandeza compatível com a definição da mesma. A exatidão não é em si uma grandeza e não é atribuído um valor numérico a ela. Uma medição é considerada exata quando apresenta um erro de medição menor (Instituto Nacional de Metrologia, 2012).

Na figura seguinte (Figura 2.1) pode-se observar a diferença entre a precisão e exatidão.

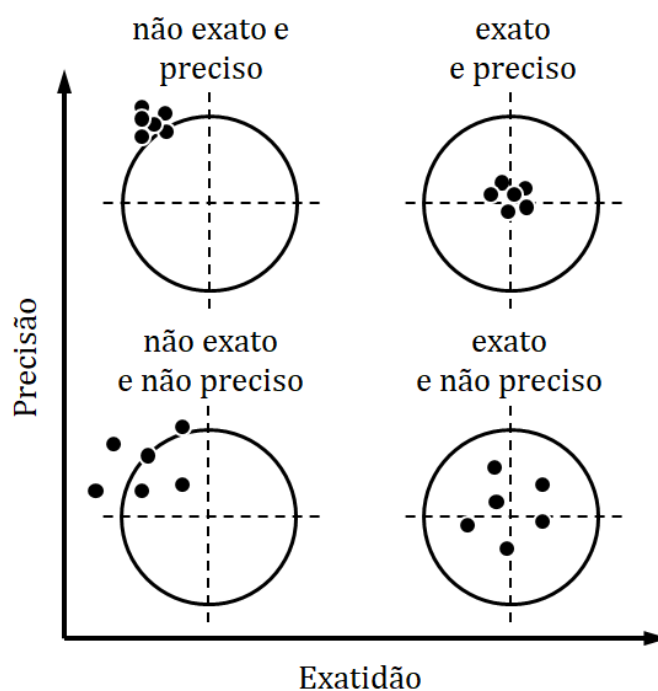


Figura 2.1: Diferença entre precisão e exatidão Fonte: (*Diferença entre exatidão e precisão de medição*, 2023)

### 2.2.3. Justeza

A justeza refere-se ao grau de concordância entre a média de um número infinito de valores medidos repetidamente e um valor de referência. A justeza está inversamente relacionada ao erro sistemático, mas não está relacionada ao erro aleatório (Instituto Nacional de Metrologia, 2012).

## 2.3. Métodos de Referência

Os métodos de referência para análise de leite e seus derivados seguem diversas normas ISO. A maioria destes métodos, como a determinação do extrato seco ou o método Röse-Gottlieb para determinar o teor de gordura, podem ser demorados e levar vários dias para serem concluídos (International Committee for Animal Recording, 2020). Por essa razão, esses métodos não são adequados para o controle de qualidade na produção, pois não permitem a implementação de ações corretivas em tempo útil. Eles são usados para calibrar métodos alternativos e para controle de inspeção ao produto no âmbito da avaliação de conformidade e de carácter legal (Kaylegian *et al.*, 2006; Anjos *et al.*, 2020).

Estes métodos apresentam desvantagens, como consumo de tempo e necessidade de mais recursos, como materiais laboratoriais e reagentes, os quais aumenta o risco para os seus

utilizadores. A implementação e realização destes ensaios requer pessoal especializado e qualificado (Anjos *et al.*, 2020). Outra desvantagem é que eles tendem a ter uma precisão limitada, resultando numa maior variabilidade nos resultados obtidos.

Por outro lado, o método é mais exato, pois aproxima-se dos valores verdadeiros (Mlcek *et al.*, 2016).

Algumas das normas para métodos de referência na análise dos produtos lácteos encontram-se na Tabela 2.1 (ISO, 2023).

Tabela 2.1: Lista de normas ISO com os métodos de referência

<b>Norma</b>	<b>Título</b>
<b>ISO 1211 IDF 1</b>	Leite – Determinação do teor de gordura – Método gravimétrico (Método de referência)
<b>ISO 1736 IDF 9</b>	Leite em pó e produtos à base de leite em pó – Determinação do teor de gordura (Método de referência)
<b>ISO 1738 IDF 12</b>	Manteiga – Determinação do teor de sal
<b>ISO 2450 IDF 16</b>	Nata – Determinação do teor de gordura – Método gravimétrico (Método de referência)
<b>ISO 3727-1 IDF 80-1</b>	Manteiga – Determinação do teor de humidade, matéria seca não gorda e de matéria gorda – Parte 1: Determinação do teor de humidade (Método de referência)
<b>ISO 3727-2 IDF 80-2</b>	Manteiga – Determinação do teor de humidade, matéria seca não gorda e de matéria gorda – Parte 2: Determinação da matéria seca não gorda (Método de referência)
<b>ISO 5534 IDF 4</b>	Queijo e queijo processado – Determinação do teor de sólidos totais (Método de referência)
<b>ISO 5537 IDF 26</b>	Leite em pó e produtos à base de leite em pó – Determinação do teor de humidade (Método de referência)
<b>ISO 6091 IDF 86</b>	Leite em pó – Determinação da acidez titulável (Método de referência)
<b>ISO 6731 IDF 21</b>	Leite, nata e leite evaporado – Determinação do teor total de sólidos (Método de referência)
<b>ISO 7208 IDF 22</b>	Leite desnatado, soro de leite e leiteiro – Determinação do teor de gordura – Método gravimétrico (Método de referência)

<b>ISO 8268-4 IDF 20-4</b>	Leite e produtos lácteos – Determinação do teor de azoto – parte 4: Determinação da azoto proteico e não proteico e cálculo do teor de proteínas verdadeiras (Método de referência)
<b>ISO 12081 IDF 36</b>	Leite – Determinação do teor de cálcio – Método Titrimétrico
<b>ISO 13580 IDF 151</b>	Iogurte – Determinação do teor total de sólidos (Método de referência)
<b>ISO 17189 IDF 194</b>	Manteiga, emulsões de óleos alimentares e matérias gordas para barrar – Determinação do teor de matéria gorda (Método de referência)
<b>ISO 17997-1 IDF 29-1</b>	Leite – Determinação do teor azoto-caseína – Parte 1: Método indireto (Método de referência)

## 2.4. Métodos Alternativos

Os métodos alternativos oferecem diversas vantagens em relação aos métodos de referência, como a rapidez, uso de menor quantidade de amostra e menor custo por ensaio. Esses métodos são amplamente utilizados para garantir a qualidade contínua durante todo o processo de fabrico, permitindo que medidas corretivas sejam implementadas antes da libertação do produto para mercado (Anjos *et al.*, 2020). Aliás, estes métodos são mais precisos do que os métodos de referência, embora possuam a desvantagem de serem menos exatos (Mlcek *et al.*, 2016).

Entre as técnicas mais utilizadas, destacam-se a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) e infravermelho médio (MIR), que são utilizadas na análise e avaliação dos componentes físico-químicos do leite e seus derivados (Anjos *et al.*, 2020).

Os primeiros equipamentos que utilizaram estes métodos eram altamente sofisticados e excessivamente caros, destinados apenas aos laboratórios e utilizados exclusivamente por profissionais especializados. No entanto, esses aparelhos produziam resultados analíticos altamente precisos. Com o passar do tempo, houve uma redução no tamanho e no peso desses instrumentos, permitindo que pudessem passar a ser transportados com maior facilidade. Para além disso, houveram melhorias significativas ao nível do desempenho, como o aumento da velocidade de aquisição do espectro, do processamento de sinal e da sua transmissão e ainda avanços significativos em termos de *hardware* e *software*, o que facilitou o seu manuseamento (Evangelista, Basiricò and Bernabucci, 2021).

#### **2.4.1. Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR)**

A espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) utiliza a região do infravermelho próxima do espectro eletromagnético (750 a 2500 nm). As medições de NIR podem ser realizadas no modo de transmitância ou refletância. O modo de transmitância permite obter informações sobre todo o volume da amostra atravessado pela luz, enquanto a refletância analisa apenas a superfície da mesma (Evangelista, Basiricò and Bernabucci, 2021).

O NIR possui diversas vantagens, tais como a capacidade de fornecer resultados precisos para matrizes complexas, ser uma técnica que não gasta quantidades enormes de amostra, permitir a medição simultânea de diversos parâmetros e possuir alta velocidade de medição. Entretanto, há algumas desvantagens a serem consideradas, tais como a baixa intensidade dos espectros, o que torna as diferenças de sinal mais sutis, a limitação na estimativa de amostras heterogêneas e a dificuldade em identificar componentes com concentrações inferiores a 1%. Além disso, o custo da fonte de luz é mais elevado em comparação com a espectrometria de infravermelho médio (MIR).

Para obter resultados precisos neste método, é fundamental realizar calibrações robustas e seguir os melhores procedimentos de amostragem. Essas etapas garantem a fiabilidade dos dados recolhidos e a validade das conclusões tiradas a partir deles (Anjos *et al.*, 2020).

#### **2.4.2. Espectroscopia de Infravermelho Médio (MIR)**

A espectroscopia MIR (espectroscopia de infravermelho médio) (2500 a 25000 nm) apresenta maior sensibilidade estrutural, de sinal e maior repetibilidade em comparação com a análise NIR. O MIR é um procedimento analítico rápido, descomplicado e não destrutivo que é vantajoso para o estudo aprofundado da estrutura das proteínas.

A técnica de espectrometria MIR apresenta vantagens, tais como a capacidade de identificação qualitativa e quantitativa de grupos funcionais orgânicos, como gordura, proteína e lactose que compõem o leite, além de possuir bandas bem definidas para esses grupos. Além disso, essa técnica requer uma menor quantidade de amostra para análise em comparação com equipamentos que utilizam espectrometria NIR. No entanto, esta técnica também possui desvantagens, como a presença de uma grande banda de absorção de água, uma vez que o leite é composto principalmente por água (cerca de 87%) e tem o preço mais elevado do que os equipamentos que utilizam a espectrometria NIR (Anjos *et al.*, 2020).

## 2.5. Calibração dos Métodos Alternativos

A transição dos métodos de referência para os métodos alternativos trouxe alguns desafios para a indústria de laticínios. Como os equipamentos requerem calibração por meio dos métodos de referência, a primeira prioridade foi avaliar e desenvolver testes de referência e caracterizá-los, para que pudessem ser utilizados na calibração dos instrumentos. Por conseguinte, foram estabelecidas orientações detalhadas para o desenvolvimento de calibrações e verificação da precisão da mesma (Barbano and Clark, 1989).

Pelo Instituto Nacional da Metrologia (2012) a calibração é definida por “Operação que estabelece, sob condições especificadas, numa primeira etapa, uma relação entre os valores e as incertezas de medição fornecidos por padrões e as indicações correspondentes com as incertezas associadas; numa segunda etapa, utiliza esta informação para estabelecer uma relação visando a obtenção dum resultado de medição a partir duma indicação”.

A calibração é essencial para o uso adequado de equipamentos baseados no método NIR e MIR (Corson *et al.*, 1999). Modelos de calibração precisos e robustos são difíceis de obter porque requerem o uso de um elevado número de amostras para incluir todas as variações das propriedades físico-químicas. Além disso, a calibração deve ser constantemente atualizada para adaptar os equipamentos a novas medições e condições das amostras, como por exemplo a variabilidade sazonal. No entanto, uma vez estabelecidas as retas de calibração, o instrumento que utiliza os métodos de infravermelhos oferece uma análise rápida e econômica, capaz de analisar um grande número de amostras (Kaylegian *et al.*, 2006; Restaino *et al.*, 2009).

Antes de realizar a calibração, é comum fazer uma pré-calibração, na qual os fatores do instrumento, como a relação sinal/ruído, repetibilidade, a resposta de interferência, a linearidade e a eficiência do homogeneizador (Barbano and Clark, 1989), bem como os fatores analíticos, como a incerteza do método de referência, são avaliados e analisados. De mais a mais, a pré-calibração pode ser afetada pela deterioração da qualidade da amostra durante o armazenamento, o grau de insaturação da cadeia de ácidos gordos e de ácido gordos livres (Kaylegian *et al.*, 2006).

Depois de realizar a calibração preliminar, existem duas abordagens possíveis para a calibração. A primeira abordagem é conhecida como fator de intercorreção fixo. Neste método, os fatores são determinados para cada instrumento individual e uma equação de calibração pode

ser inserida num computador. Para determinar a resposta de intercorreção, parâmetros do leite, como lactose, gordura e proteína, são diluídos ou concentrados. Ao testar essas amostras, a resposta de intercorreção é registada como coeficientes constantes nas equações de calibração no instrumento.

Na segunda abordagem, chamada de fator de intercorreção variável ou estatístico, o operador obtém um conjunto de amostras com valores obtidos por métodos de referência. Em seguida, essas mesmas amostras são analisadas no aparelho e os dados não corrigidos são recolhidos. A regressão obtida é, então, ajustada aos métodos de referência para determinar todos os fatores de intercorreção. Esse processo visa corrigir as leituras inflacionadas calculadas, de modo a garantir a maior concordância geral possível com os dados provenientes dos métodos de referência. (Barbano and Clark, 1989).

A calibração do aparelho depende de alguns fatores, como o número de amostras utilizadas, a faixa de concentração dos parâmetros e a distribuição dessas amostras dentro dessa amplitude. Quando as amostras estão distribuídas uniformemente ao longo do intervalo de concentração, minimiza-se a influência de amostras individuais. No entanto, a correlação entre as alterações dos componentes pode resultar em erros na determinação do declive e da interseção. (Kaylegian *et al.*, 2006).

## **2.6. Testes Interlaboratoriais**

Os testes interlaboratoriais destinam-se a verificar a capacidade dos laboratórios de fornecer aos clientes resultados de testes precisos e exatos ou de avaliar a eficácia de um determinado método analítico para os fins pretendidos. O teste de proficiência é usado para avaliar a precisão dos resultados do laboratório, enquanto o estudo de validação de método colaborativo verifica se o método analítico tem um desempenho adequado.

Somente os métodos que passam nesses testes podem ser considerados para normalização, como é o caso da ISO. Os laboratórios envolvidos em atividades de controlo devem demonstrar a sua competência na realização desses ensaios, utilizando métodos normalizados de análise e participando em testes de proficiência. Isto é importante para garantir que os resultados dos testes produzidos pelos laboratórios sejam comparáveis e aceitáveis para os clientes (Commision, 2023).

Os testes têm-se tornado uma ferramenta de garantia de qualidade cada vez mais importante para os laboratórios. É fundamental que os laboratórios forneçam aos seus clientes informações precisas sobre a exatidão dos resultados e sobre os instrumentos de calibração utilizados.

Os cenários dos testes interlaboratoriais variam de acordo com as necessidades do setor em que são utilizados, a natureza das amostras, os métodos utilizados e o número de participantes.

Os testes envolvem um grupo de laboratórios que realizam as mesmas medições nas mesmas condições e comparam seus resultados. Normalmente, o laboratório organizador envia amostras e instruções necessárias aos laboratórios participantes. Estes realizam as medições solicitadas e apresentam seus resultados, que são tratados estatisticamente para criar um relatório final. O tratamento de dados compara cada resultado individual com o consenso do grupo. Por fim, cada laboratório recebe um relatório confidencial para comparar o seu desempenho com os participantes.

Os principais requisitos para tais comparações são que as amostras sejam iguais ou semelhantes e que o conjunto de amostras medidas seja adequado para testar e mostrar as semelhanças e diferenças nos resultados (Almira Softić, Nermina Zaimović-Uzunović, 2012).

## **2.7. Normas ISO: Noções Gerais**

### **2.7.1. Introdução aos Conceitos Gerais**

A normalização é uma atividade fundamental que tem como objetivo desenvolver normas de forma organizada e consensual entre as partes interessadas. Esta prática facilita as relações comerciais, prevenindo e solucionando problemas, além de contribuir para a redução de custos tanto para fornecedores quanto para clientes. Através da normalização, aumenta-se a transparência do mercado, promovendo a criação e manutenção de negócios, garantindo que os produtos e serviços atendem aos requisitos de qualidade, segurança e preservação do meio ambiente.

Numa economia aberta, a normalização é de extrema importância para fortalecer a credibilidade das transações comerciais, tanto no mercado nacional quanto internacional (APCER, 2023).

As normas são documentos técnicos que estabelecem regras, diretrizes ou características para atividades ou para os seus resultados, visando atingir um grau ideal de ordem em num determinado contexto. Estas são aprovadas por um organismo de normalização reconhecido e baseiam-se em resultados consolidados da ciência, tecnologia e experiência, com o objetivo de otimizar os benefícios para a sociedade. Embora o uso das normas seja voluntário, elas podem tornar-se obrigatórias quando referenciadas em legislação ou contratos (IPQ, 2019).

O Instituto Português da Qualidade (IPQ) atua como representante do país-membro da ISO. O IPQ é uma entidade pública estabelecida com o propósito de garantir a busca pela qualidade de produtos e serviços, com o objetivo de aumentar a qualidade de vida dos cidadãos e impulsionar a competitividade das atividades económicas num contexto de crescente liberdade de circulação de bens (IPQ, 2023).

### **2.7.2. Normas ISO**

A série das normas ISO 9000 é uma referência para a implementação de sistemas de gestão da qualidade, orientando as empresas a alcançar níveis superiores do mesmo. Mais de um milhão de empresas em todo o mundo possuem certificados desta série (ISO, 2022b). A adoção desta norma traz benefícios como a elevação da competitividade e da qualidade, além de melhorar significativamente todos os níveis organizacionais, desde a gestão até os produtos/serviços e colaboradores (Sampaio, 2008).

Existem diversas normas ISO que têm como objetivo a análise de leite com métodos de referência, sendo que existem normas que dão orientações para calibrar os métodos alternativos através dos métodos de referência. Entre essas normas, destacam-se a ISO 8196 e a ISO 9622, que são objeto de estudo nesta dissertação. Como essas normas específicas são aplicáveis à análise do leite, elas foram desenvolvidas em colaboração com a IDF (*International Dairy Federation*), e as suas designações nessa organização foram alteradas para IDF 128 e IDF 141, respetivamente.

### **2.8. IDF (*International Dairy Federation*)**

Desde 1903, a *International Dairy Federation* (IDF) tem sido a principal fonte de conhecimentos científicos e técnicos para todos os intervenientes da cadeia leiteira. Com uma rede de peritos em laticínios em todo o mundo, a IDF proporciona um mecanismo para o sector

leiteiro alcançar um consenso global sobre como ajudar a alimentar o mundo com produtos lácteos seguros e sustentáveis.

Os objetivos da IDF incluem representar globalmente o setor leiteiro, oferecendo conhecimento científico e especializado em apoio ao desenvolvimento e promoção de produtos lácteos de qualidade, visando proporcionar aos consumidores nutrição, saúde e bem-estar.

Reconhecida internacionalmente como uma autoridade no desenvolvimento de normas de base científica para o sector leiteiro, a IDF tem um papel importante na garantia de políticas, normas, práticas e regulamentos adequados para garantir que os produtos lácteos do mundo sejam seguros e sustentáveis. Além disso, tem colaborado com organizações internacionais como a ISO para compartilhar as suas normas e opinião em segurança e práticas de comércio justo para produtos lácteos. Com o seu trabalho, a IDF tem contribuído significativamente para o desenvolvimento de normas para o setor leiteiro em todo o mundo.

A IDF tem mais de 1 200 peritos altamente qualificados no sector leiteiro em 39 países membros em todo o mundo, representando 74% da produção mundial de leite, e fornece uma fonte permanente de informação científica e técnica autorizada relevante para o sector leiteiro (IDF, 2023).

## **3. Métodos e equipamentos**

### **3.1. Normas ISO 8196 e 9622**

#### **3.1.1. Norma ISO 8196: Leite – Definição e avaliação da precisão global dos métodos alternativos de análise do leite**

A Norma ISO 8196|IDF 128, desenvolvida em 2000 e revista em 2009 e 2022, tem como objetivo harmonizar os métodos de calibração de equipamentos utilizados na análise de leite e produtos lácteos em laboratórios auxiliares de empresas de laticínios. Isso permite que esses equipamentos sejam avaliados e certificados por meio dos sistemas estabelecidos pela norma.

Esta norma adota a metodologia de calibração de intercorreção variável, que se baseia em fundamentos estatísticos para avaliar a calibração. Essa abordagem visa identificar e corrigir eventuais erros de medição do instrumento, tornando a calibração mais fiável.

A Norma ISO 8196 é dividida em 3 partes:

1. Atributos analíticos dos métodos alternativos;
2. Calibração e controlo de qualidade no laboratório de laticínios;
3. Protocolo para a avaliação e validação de métodos quantitativos alternativos para a análise do leite.

A primeira parte é composta por 5 capítulos:

1. Âmbito de aplicação;
2. Referências normativas;
3. Termos e definições;
4. Explicação relativas às definições;
5. Avaliação da precisão e exatidão;

Anexo A – Ilustração dos vários critérios envolvidos na precisão global de um método alternativo.

Nesta primeira parte da norma, são estabelecidas as características que permitem avaliar a exatidão de um método. São apresentadas definições cruciais, tais como valor verdadeiro, método de referência, método alternativo, precisão, exatidão e justeza. Ademais, são explicadas detalhadamente as suas expressões matemáticas correspondentes, que são essenciais para

determinar a qualidade da análise. São também abordados os testes interlaboratoriais para assegurar a confiabilidade dos resultados.

Na segunda parte, a norma ISO é separada pelos seguintes capítulos:

1. Âmbito de aplicação;
2. Referências normativas;
3. Termos, definições e símbolos;
4. Calibração dos instrumentos;
5. Controlo de qualidade nos laboratórios de lacticínios de rotina;
6. Exemplo.

A segunda secção da norma aborda as instruções para a calibração dos equipamentos utilizados em laboratórios de lacticínios. É feita uma distinção entre normalização e calibração do instrumento, e são detalhados os princípios envolvidos na calibração, bem como os procedimentos gerais e os controlos preliminares necessários. Em relação à normalização do equipamento, são descritas as características das amostras, incluindo a gama necessária e o número de amostras requeridas, bem como os cálculos e análise estatística necessários para normalização e/ou calibração e cuja frequência também é mencionada. A estabilidade do equipamento a curto prazo é discutida, juntamente com o procedimento para verificação, destacando os possíveis erros que podem surgir. Por fim, é apresentado um exemplo de calibração do instrumento, incluindo os cálculos e análise estatística correspondentes.

Na terceira parte, a norma ISO é fragmentada em 5 capítulos:

1. Âmbito de Aplicação;
2. Referências normativas;
3. Termos e definições;
4. Princípios gerais de validação de métodos alternativos;
5. Protocolo técnico para a validação;  
Anexo A – Processo de medição e exatidão global;  
Anexo B – Limites de características de desempenho com leite cru;  
Anexo C – Exemplos de cálculo;  
Anexo D – Procedimento de preparação de amostras para avaliação da linearidade.

Nesta parte da norma, é especificado o protocolo para avaliar o desempenho de métodos alternativos de análise do leite, levando em conta os parâmetros principais. São abordadas definições importantes, como a validação de métodos alternativos, estudos interlaboratoriais e aprovação nacional. A norma também discute o protocolo de validação quer ao nível nacional como internacional, apresentando critérios para validar o método. Além disso, é tratada a conservação do leite, como a utilização de conservantes e condições de armazenamento. Por fim, a norma fornece orientações sobre como elaborar um relatório de validação a nível nacional e internacional

### **3.1.2. Norma ISO 9622: Leite e produtos lácteos líquidos – Diretrizes para a aplicação de espectrometria infravermelho médio**

A Norma ISO 9622|IDF 141 foi desenvolvida em 1999 e atualizada para a segunda edição em 2013. O seu objetivo principal é harmonizar a calibração dos instrumentos que analisam o leite e seus derivados através da espectrometria infravermelho médio.

Esta Norma é composta por 12 capítulos:

1. Âmbito de aplicação;
2. Referências Normativas;
3. Termos e definições;
4. Princípio;
5. Principais características dos aparelhos de infravermelho;
6. Fatores que afetam as medições;
7. Calibração do instrumento;
8. Amostragem;
9. Determinação;
10. Verificação diária da estabilidade de curto prazo do instrumento;
11. Precisão;
12. Relatório do ensaio.

A norma ISO oferece orientações para a análise da composição de produtos lácteos através da radiação de infravermelho médio, abordando duas definições importantes: a calibração espectral e o declive e interseção da calibração. Esta norma discute o princípio básico da análise e as características dos equipamentos, bem como os fatores que podem afetar as medições, tanto em relação ao instrumento quanto aos fatores físico-químicos e biológicos das

amostras. Também são abordadas as características das amostras e como prepará-las para a análise. A norma trata da calibração do instrumento e da verificação diária de sua estabilidade. Por fim, o relatório do ensaio é detalhado na norma ISO.

## **3.2. Equipamentos**

Os principais equipamentos utilizados foram:

### **3.2.1. Milkoscan**

A empresa Lactogal S.A utiliza vários modelos do FOSS Milkoscan para a análise de diversos parâmetros dos produtos lácteos, como gordura, proteína, sólidos totais, lactose e hidratos de carbono. Os modelos utilizados são o FT 120, FT 1, FT 2 e FT 3, que utilizam a tecnologia de radiação infravermelha média (MIR) para realizar análises desses parâmetros.

O modelo FOSS Milkoscan FT 3 possui calibrações abrangentes para diversos parâmetros presentes no leite, nata e soro de leite. Essas calibrações são desenvolvidas para garantir uma exatidão de menos de 1,0% de Coeficiente de Variação (CV) para os componentes principais e uma repetibilidade menor de 0,25% de CV. Esses valores refletem a confiabilidade e a precisão das medições realizadas pelo equipamento. Adicionalmente o baixo efeito de transmissão\* (< 0,5%), a rapidez na obtenção de resultados (< 30 s) e um volume de amostra de aproximadamente 8 ml tornam esta técnica adequada ao volume de ensaios dos laboratórios da Lactogal S.A..

Outras características do FOSS Milkoscan FT 3 incluem a definição e limpeza automáticas do zero, que garantem uma linha de base precisa para as medições, bem como a limpeza definida de acordo com as propriedades específicas de cada amostra. O equipamento também possui recursos de autoajuste, permitindo a adaptação a cada amostra específica e otimizando a qualidade dos resultados (FOSS, 2023b).

\* O efeito de transmissão é a quantidade residual da amostra anterior, expressa em percentagem do volume total da célula.



Figura 3.1: Foss Milkoscan FT 1 Fonte:(Procesteknologi, 2023)

### 3.2.2. FoodScan

Os equipamentos FOSS FoodScan e FoodScan 2 são amplamente utilizados na indústria alimentar para análise de queijos, manteigas e amostras em pó. Ambos os equipamentos usam a técnica de espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) para realizar medições rápidas e precisas de diversos parâmetros, incluindo gordura, proteína, lactose e sólidos totais.

O FoodScan é um equipamento de análise que utiliza uma faixa de comprimento de onda entre 850 e 1505 nm. Sua precisão é inferior a 0,5 nm e sua exatidão é inferior a 0,01 nm. Com essas características, o FoodScan garante resultados exatos e precisos. Além disso, sua velocidade de análise é rápida (< 50 segundos) (FOSS, 2013). Uma versão mais recente, o FoodScan 2 é capaz de analisar até sete amostras independentes em cerca de 20 segundos. (FOSS, 2023a).



Figura 3.2: FOSS Foodscan Fonte:(Scanco, 2023a)

### 3.2.3. NIRS

O equipamento FOSS NIRS DS2500 é altamente eficiente na análise de amostras em pó, abrangendo uma variedade de produtos lácteos sólidos e semissólidos, como leite em pó e leitelho em pó. Utilizando a tecnologia de espectrometria de infravermelho próximo (NIR), esse equipamento é capaz de avaliar, de forma precisa e rápida, diversos componentes presentes nessas amostras.

O funcionamento do instrumento baseia-se no método de transmissão, no qual a amostra sólida é colocada numa célula de medição transparente e a luz passa através dela. A interação da luz com a amostra gera um espectro de absorção que contém informações sobre os componentes presentes. Num tempo inferior a 40 segundos, o equipamento é capaz de fornecer resultados precisos para vários componentes em amostras de produtos lácteos em pó (FOSS, 2023c).



Figura 3.3: FOSS NIRS DS2500 Fonte:(Scanco, 2023b)

#### 3.3.4. Balanças de Halogéneo

A balança Mettler Toledo HB43-S e HG53 é especialmente projetada para medições precisas de perda de massa em amostras durante o processo de secagem. Ela utiliza o princípio de termogravimetria, que consiste em aquecer a amostra e registrar a variação de massa à medida que a umidade é removida (Toledo, 2023).

A balança Kern DBS possui projetores de halogéneo de vidro de quartzo e uma memória interna capaz de executar automaticamente dez programas de dessecação e cem processos de secagem (Kern, 2023).



Figura 3.4: Mettler Toledo HB43-S Fonte: (Toledo, 2023)

### 3.3.5. SM Tritino 702

O Metrohm SM Tritino 702 é um instrumento utilizado para análises de pH, acidez e cloretos em produtos como leite, manteiga e queijo. A sua principal função é medir essas propriedades químicas, fornecendo resultados precisos e exatos ('Manual SM Tritino 702', 1995).



Figura 3.5: Tritino SM 702 Fonte: (LB, 2023)

## **4. Resultados e discussão**

### **4.1. Contexto anterior das Normas**

A calibração de instrumentos é uma etapa essencial em qualquer processo de análise físico-química, já que é responsável por garantir a precisão e a exatidão dos resultados obtidos. A Lactogal S.A no seu processo de melhoria contínua, visa introduzir alterações significativas no processo de calibração realizado.

A restrição do número mínimo de amostras resultava numa gama limitada e frequentemente não correlacionada entre elas. Essa limitação dificultava a obtenção de uma representação abrangente das características e variações do sistema em análise. Para mais, a falta de correlação entre as amostras afetava negativamente a capacidade de estabelecer relações precisas entre os valores de referência e as leituras dos instrumentos.

A falta de manipulação adequada das amostras, incluindo a diluição em água destilada, tinha um impacto negativo em todos os parâmetros do produto a ser analisado, incluindo aqueles que não eram diretamente alvo de análise. Esta diluição incorreta introduzia distorções nos componentes presentes, afetando a composição e as propriedades do produto como um todo. Essas alterações não intencionais propagavam-se para além dos parâmetros específicos de interesse, afetando também outras características e variáveis relacionadas.

Como consequência, os resultados obtidos apresentavam maior imprecisão e incerteza, uma vez que as amostras manipuladas inadequadamente não refletiam com precisão o estado original do produto.

Era necessário clarificar os conceitos distinguindo entre calibração, normalização e controlo da estabilidade do instrumento, pois cada uma dessas etapas tem um papel específico na garantia da precisão dos resultados e na deteção precoce de problemas que possam afetar a qualidade dos resultados da análise.

Os critérios restritos utilizados durante a calibração dos instrumentos, que incluíam o declive, a interseção e o coeficiente de correlação, resultavam em medidas menos precisas e exatas. Esses critérios não consideravam adequadamente a complexidade dos instrumentos nem os possíveis erros associados a eles. Além disso, não abordavam de forma adequada a linearidade dos dados, o que poderia resultar numa calibração imprecisa

Quando a calibração é realizada de maneira aleatória, sem considerar a frequência de uso dos equipamentos ou a necessidade de manter a precisão dos resultados, há um aumento nos riscos de erros. Isso pode resultar em desajustes e variações nos resultados ao longo do tempo, comprometendo a sua precisão e tornando-os menos exatos.

Além disso, usar amostras que já foram analisadas para fazer os cálculos e avaliar a calibração pode levar a resultados tendenciosos e imprecisos. Isso ocorre porque essas amostras podem estar sujeitas a alterações ou contaminações que afetam os resultados da análise, o que levava a uma calibração inadequada.

Outro fator a melhorar era a uniformização entre as unidades fabris em relação à calibração, normalização e o controlo da estabilidade dos equipamentos. Cada unidade tinha os seus próprios procedimentos de calibração, o que levava a variações nos resultados entre as diferentes unidades, dificultando a comparação dos resultados e a padronização do processo de análise. Por isso, é importante estabelecer procedimentos padronizados para garantir que todos os envolvidos no processo sigam as mesmas orientações.

Resumidamente, é importante que os processos de calibração sejam realizados de forma criteriosa, com um número adequado de amostras que são manipuladas de forma adequada e com uma avaliação apropriada dos resultados. Além disso, é importante que haja uma distinção clara entre as etapas de calibração, normalização e verificação da estabilidade do instrumento, para que cada uma delas possa desempenhar seu papel na garantia da qualidade dos resultados.

Com base nas melhorias possíveis identificadas no processo inicial, optou-se por adotar duas normas ISO específicas: a ISO 8196 e a ISO 9622. Essas normas foram selecionadas para auxiliar na melhoria dos procedimentos de calibração e estabelecer protocolos relacionados à análise da calibração dos equipamentos utilizados.

## **4.2. Implementação das Normas ISO 8196 e 9622**

Uma nova metodologia foi adotada com o objetivo de simplificar o processo de calibração, envolvendo a utilização de duas normas simultaneamente: ISO 8196 e 9622. Essas normas são aplicáveis tanto a equipamentos alternativos quanto a equipamentos que utilizam espectrometria de infravermelho próximo. Ao combinar essas duas normas, é possível simplificar o processo de calibração, independentemente do tipo de equipamento utilizado e do produto lácteo.

As normas em questão foram utilizadas na avaliação de diversos equipamentos de análise para produtos lácteos, tais como leite simples e composto (com adição de frutas ou cacau), iogurtes, leite em pó, manteiga (incluindo a versão magra), nata (com diferentes teores de gordura) e queijo.

Foram aplicadas aos equipamentos utilizados na empresa, já mencionados anteriormente no capítulo 3.

Com o objetivo de simplificar o processo de normalização e/ou calibração para os operadores responsáveis pela calibração dos equipamentos, foi desenvolvido um modelo específico para avaliação da calibração e/ou normalização (Apêndice I). Esse modelo é composto por cálculos, os quais são discriminados mais adiante no documento, e por gráficos que auxiliam na interpretação de resultados e na decisão aquando da sua avaliação.

Com a utilização desse modelo, os utilizadores são capacitados a realizar a avaliação da calibração de forma mais eficiente e confiável, tornando o processo mais padronizado e melhorado como um todo e garantindo resultados mais precisos e exatos. Ademais, ele proporciona uma base sólida para a tomada de decisões com base nos dados obtidos durante a avaliação da calibração dos equipamentos.

Antes da implementação das normas foi necessário clarificar a distinção entre a normalização e a calibração de um instrumento. A normalização é a avaliação da exatidão da calibração, enquanto a calibração em si envolve o ajuste do sinal do instrumento de forma a aproximar a média dos resultados dos valores medidos pelo instrumento aos valores dados pelo método de referência.

#### **4.2.1. Pré-calibração**

A pré-calibração desempenha um papel essencial no processo de calibração de equipamentos, pois envolve a verificação das condições de operação dos mesmos, assim como a garantia de sua limpeza e ausência de contaminação. A Norma ISO 9622 aborda especificamente esse contexto da pré-calibração, e existem pontos cruciais de avaliação que serão discutidos a seguir.

A avaliação da repetibilidade não foi considerada devido às instruções fornecidas pelo fabricante do equipamento, uma vez que geralmente apresentam coeficientes de variação

inferiores a 0,25%. Se o fabricante garante que o equipamento possui um coeficiente de variação tão baixo, isso indica uma mínima variabilidade nas medições realizadas pelo equipamento. Nesse caso, a repetibilidade, no que se refere à capacidade do equipamento de reproduzir resultados consistentes em condições de medição repetidas, pode não ser um fator relevante na avaliação da pré-calibração.

No que diz respeito à estabilidade do ponto zero, é importante enfatizar que o equipamento foi projetado para realizar esse ajuste automaticamente. Essa funcionalidade permite que o equipamento mantenha de forma constante e precisa o valor do ponto zero ao longo do tempo. É crucial destacar que somente o fabricante tem autorização para efetuar modificações nas configurações relacionadas à estabilidade do ponto zero. Isso ocorre porque qualquer alteração nessas configurações pode afetar a precisão e confiabilidade das medições realizadas pelo equipamento.

É ainda necessário destacar que a avaliação da homogeneização não pode ser conduzida de forma independente, uma vez que essa etapa não ocorre de maneira isolada. A homogeneização é um procedimento que busca assegurar a uniformidade e representatividade da amostra em toda a sua abrangência, sendo exclusivamente aplicada aos equipamentos MilkoScan.

A avaliação da linearidade do equipamento, esta pode ser feita na calibração, uma vez que as amostras podem ser manipuladas para obter diferentes concentrações do componente em análise. Isso permite testar a capacidade do equipamento em apresentar uma resposta linear, ou seja, uma relação proporcional entre a concentração do componente e o sinal de saída do instrumento.

No que se refere à transferência, essa avaliação é restrita ao MilkoScan, mas não é considerada uma vez que aproximadamente 15% da amostra inicial é usada para limpar o sistema e, posteriormente, descartada sem ser analisada.

A presença de vapor de água dentro do equipamento não é considerada, pois não há variações significativas de umidade no laboratório, e essa configuração é exclusiva do fabricante.

#### 4.2.2. Amostras

De acordo com a Norma ISO 8196 parte 2, é recomendado que as amostras a utilizar na normalização e/ou calibração cubram toda a faixa de concentrações do componente a ser analisado, para garantir um ajuste mais preciso da reta de normalização/calibração. Além disso, as amostras devem ser representativas das amostras analisadas rotineiramente.

Seguindo a Norma ISO 9622, o número mínimo de amostras deve ser superior a 8 e essas amostras não devem apresentar sinais de deterioração física, nomeadamente, lipólise, condição física da gordura nos produtos e conservantes.

As diretrizes desta norma também incluem orientações para a manipulação adequada das amostras, visando abranger toda a gama do componente que é regularmente analisado. É importante ressaltar que qualquer adição de componente puro ao leite não deve causar uma alteração significativa nos resultados dos outros componentes, exceto a diluição ou concentração esperada pelo componente adicionado. Para atingir esse objetivo, podem ser aplicadas as seguintes técnicas:

- Para alterar o teor de gordura: adicionar natas ou leite desnatado do mesmo leite;
- Para alterar o teor de proteína: adicionar leite em pó ou proteína ao leite;
- Para alterar o teor de lactose: adicionar lactose seca.

A fim de alcançar a concentração desejada para o componente a ser adicionado, segue-se o seguinte cálculo, o qual foi desenvolvido pela empresa e é composto pelas fórmulas numeradas de (1) a (4):

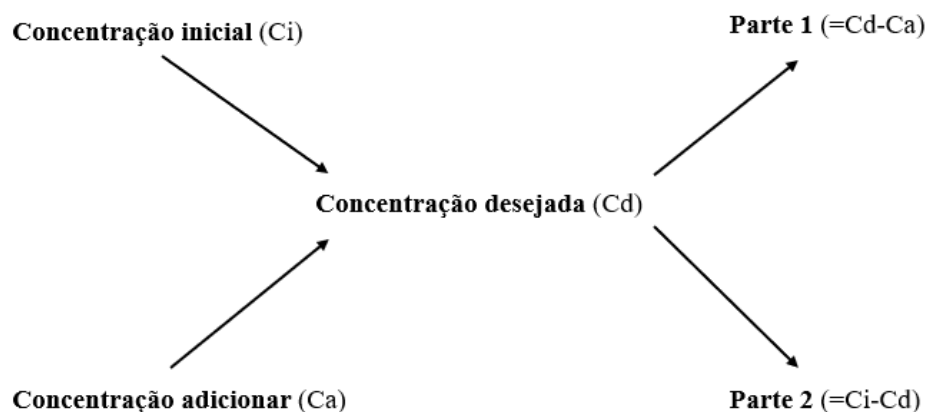


Figura 4.1: Diagrama auxiliar de cálculo para a determinação de concentração

$$Fator = \frac{(Volume\ a\ ser\ preparado)}{Parte\ 1+Parte\ 2} \quad (1)$$

$$Volume\ de\ Ci = Fator \times Parte\ 1 \quad (2)$$

$$Volume\ de\ Ca = Fator \times Parte\ 2 \quad (3)$$

$$Volume\ desejado = Volume\ de\ Ci + Volume\ de\ Ca \quad (4)$$

Para calcular a concentração desejada no componente que pretendemos alterar, é necessário seguir alguns passos. Primeiramente, calculamos a Parte 1, que corresponde à diferença entre a concentração desejada e a concentração inicialmente adicionada (valor conhecido). Em seguida, realizamos o cálculo da Parte 2, que representa a diferença entre a concentração inicial do componente e a concentração desejada que queremos atingir. Após essas etapas, prosseguimos com os cálculos das fórmulas necessárias (1 a 4), tendo em mente que o volume a ser preparado é o volume necessário para obtermos o produto a ser analisado.

Foi determinado que, para realizar a normalização/calibração do instrumento, seria necessário utilizar no mínimo 8 amostras, seguindo as diretrizes estabelecidas na Norma ISO 9622 em relação à manipulação das mesmas. Porém, para a primeira calibração, que geralmente ocorre quando há um produto novo e, conseqüentemente, um novo programa de calibração, é recomendado realizar uma calibração com uma maior quantidade de amostras, utilizando um mínimo de 25 amostras, de forma a garantir que a gama dos componentes seja o mais abrangente possível.

#### **4.2.3. Frequência de calibração**

Na adoção do procedimento da Norma ISO 8196, é estabelecido que os reajustes da reta de calibração são necessários apenas quando ocorrem alterações na relação entre as leituras do instrumento e os métodos de referência. Essas situações incluem:

- Após a reparação ou manutenção dos principais componentes do instrumento, por exemplo a célula, o homogeneizador ou filtros óticos;
- Quando ocorrem alterações nas propriedades ou na composição da matriz analisada, por exemplo por influências sazonais;

- Quando a estabilidade de sinal do equipamento se desvia do desejado;

A fim de garantir a precisão e exatidão contínuas dos equipamentos e métodos analíticos, é recomendado realizar verificações periódicas de normalização e/ou calibração. Essas verificações devem ser realizadas em intervalos regulares, geralmente uma vez por ano.

#### 4.2.4. Cálculos e condições/limites

Para implementar a Norma ISO 8196, foi necessário clarificar os conceitos de precisão, exatidão e justeza e como se aplicam à calibração de métodos alternativos. Essa informação é apresentada na primeira parte da norma.

A avaliação da precisão é realizada por meio do cálculo da repetibilidade e da reprodutibilidade, porém os cálculos correspondentes não são considerados como o principal foco desta metodologia e, portanto, não foram avaliados.

A exatidão de uma medida ou método analítico é uma medida de quão próxima ela está do valor de referência ou da verdadeira relação entre as variáveis em questão. Vários critérios são utilizados para avaliar a exatidão de um método, incluindo o declive e a interseção da reta de calibração, o desvio-padrão dos resíduos e o coeficiente de correlação.

O declive ( $b$ ) é calculado pela fórmula seguinte (5), sendo que  $P_{xy}$  é soma dos produtos e  $S_x$  é soma dos quadrados associados a  $x$  (método alternativo):

$$b = \frac{P_{xy}}{S_x} \quad (5)$$

O valor do declive não pode apresentar diferenças estatisticamente significativas em relação a 1,0. Por esse motivo, é calculado o desvio-padrão do declive  $e$ , assim, esse valor é comparado com o valor teórico do *t-student*. Apesar disso, esses cálculos não são analisados para avaliação do declive, visto que o Anexo B da parte 3 da Norma ISO 8196 estabelece os limites para o valor do mesmo. Esses limites foram estabelecidos com base nessa norma.

A intersecção ( $a$ ) da reta é dada pela fórmula (6), do qual  $\bar{y}$  é a média dos valores de  $y$  (método de referência) e  $\bar{x}$  é a média dos valores de  $x$  (método alternativo):

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (6)$$

A interseção da reta segue o mesmo princípio de avaliação do declive, não podendo apresentar variações estatisticamente de 0,0. No entanto, esses cálculos não são tidos em conta, uma vez que a avaliação do declive também leva em consideração a interseção.

O coeficiente de correlação,  $r_{xy}$ , é dado pela fórmula (7), sendo que  $s_y$  é a soma dos quadrados de  $y$  (método de referência):

$$r_{xy} = \frac{P_{xy}}{(S_x S_y)^{1/2}} \quad (7)$$

De acordo com a Norma ISO 8196, é estabelecido que o coeficiente de correlação deve ser superior a 0,98, sendo uma condição essencial para a avaliação da exatidão. No entanto, a Lactogal S.A. nesta fase inicial optou por ampliar esse limite para 0,95, até que operadores responsáveis pela calibração e/ou normalização estejam familiarizados com a nova metodologia a aplicar.

O cálculo do desvio-padrão dos resíduos,  $s_{yx}$ , é dado pela fórmula (8) seguinte:

$$s_{yx} = \left[ \frac{1}{q-2} \left( s_y - \frac{P_{xy}^2}{S_x} \right) \right]^{1/2} \quad (8)$$

A justeza é o quão próximo o valor de uma medição está do valor de referência conhecido, e é calculada através da média das diferenças e do desvio-padrão das diferenças entre os valores medidos pelo equipamento e os valores dos métodos de referência.

A avaliação da justeza é realizada através do cálculo da média das diferenças ( $\bar{d}$ ) entre o valor medido pelo equipamento e o valor fornecido pelo método de referência. Também é possível avaliar a justeza utilizando o desvio-padrão das diferenças ( $s\bar{d}$ ), calculando o valor observado e comparando-o com o valor teórico do *t-student* para verificar se a diferença média difere estatisticamente de 0,0. Apesar disso, esse último cálculo não foi executado, uma vez que foi opção estabelecer o limite para a média das diferenças.

Os limites do declive (b), desvio-padrão dos resíduos ( $s_{yx}$ ) e média das diferenças ( $\bar{d}$ ) para os componentes principais do leite em determinados intervalos são especificados no Anexo B da parte 3 da Norma ISO 8196. Contudo, esse anexo não aborda os outros componentes analisados nem os demais produtos lácteos. Por esse motivo, esses limites foram estabelecidos pela Lactogal S.A..

Nas tabelas seguintes (Tabela 4.1 a Tabela 4.7), que se referem aos produtos lácteos, é possível verificar os limites estabelecidos para os componentes analisados.

Tabela 4.1: Limites o leite simples e composto

<b>Critérios</b>	<b>Gordura (g/100g)</b>	<b>Proteína (g/100g)</b>	<b>Lactose (g/100g)</b>	<b>Hidratos de carbono (g/100g)</b>	<b>Extrato seco desengordurado (g/100g)</b>
<b>Coefficiente de correlação (<math>r_{xy}</math>)</b>	$\geq 0,95$	$\geq 0,95$	$\geq 0,95$	$\geq 0,95$	$\geq 0,95$
<b>Desvio-padrão dos resíduos (<math>s_{yx}</math>)</b>	$\leq 0,07$	$\leq 0,07$	$\leq 0,10$	$\leq 0,10$	$\leq 0,10$
<b>Declive (b)</b>	$1 \pm 0,10$	$1 \pm 0,10$	$1 \pm 0,20$	$1 \pm 0,20$	$1 \pm 0,20$
<b>Diferença média (<math>\bar{d}</math>)</b>	$\pm 0,07$	$\pm 0,07$	$\pm 0,10$	$\pm 0,10$	$\pm 0,10$

Tabela 4.2: Limites para o iogurte

<b>Critérios</b>	<b>Gordura (g/100g)</b>	<b>Proteína (g/100g)</b>	<b>Lactose (g/100g)</b>	<b>Hidratos de carbono (g/100g)</b>	<b>Extrato seco desengordurado (g/100g)</b>
<b>Coefficiente de correlação (<math>r_{xy}</math>)</b>	$\geq 0,95$	$\geq 0,95$	$\geq 0,95$	$\geq 0,95$	$\geq 0,95$
<b>Desvio-padrão dos resíduos (<math>s_{yx}</math>)</b>	$\leq 0,07$	$\leq 0,07$	$\leq 0,10$	$\leq 0,10$	$\leq 0,20$
<b>Declive (b)</b>	$1 \pm 0,10$	$1 \pm 0,10$	$1 \pm 0,20$	$1 \pm 0,20$	$1 \pm 0,20$
<b>Diferença média (<math>\bar{d}</math>)</b>	$\pm 0,10$	$\pm 0,10$	$\pm 0,10$	$\pm 0,10$	$\pm 0,20$

Tabela 4.3: Limites para nata

<b>Critérios</b>	<b>Gordura 5-19% (g/100g)</b>	<b>Gordura 20-30% (g/100g)</b>	<b>Gordura (31-40%) (g/100g)</b>
<b>Coefficiente de correlação (<math>r_{xy}</math>)</b>	$\geq 0,95$	$\geq 0,95$	$\geq 0,95$
<b>Desvio-padrão dos resíduos (<math>s_{yx}</math>)</b>	$\leq 0,40$	$\leq 0,40$	$\leq 0,40$
<b>Declive (b)</b>	$1 \pm 0,20$	$1 \pm 0,20$	$1 \pm 0,20$
<b>Diferença média (<math>\bar{d}</math>)</b>	$\pm 0,30$	$\pm 0,50$	$\pm 0,50$

Tabela 4.4: Limites para amostras em pó

<b>Crítérios</b>	<b>Gordura (g/100g)</b>	<b>Proteína (g/100g)</b>	<b>Humidade(g/100g)</b>
<b>Coefficiente de correlação (<math>r_{xy}</math>)</b>	$\geq 0,95$	$\geq 0,95$	$\geq 0,95$
<b>Desvio-padrão dos resíduos (<math>s_{yx}</math>)</b>	$\leq 0,20$	0,20	$\leq 0,20$
<b>Declive (b)</b>	$1 \pm 0,20$	$1 \pm 0,20$	$1 \pm 0,20$
<b>Diferença média (<math>\bar{d}</math>)</b>	$\pm 0,20$	$\pm 0,20$	$\pm 0,20$

Tabela 4.5: Limites para o queijo

<b>Crítérios</b>	<b>Gordura (g/100g)</b>	<b>Proteína (g/100g)</b>	<b>Humidade (g/100g)</b>	<b>Cloretos (g/100g)</b>
<b>Coefficiente de correlação (<math>r_{xy}</math>)</b>	$\geq 0,95$	$\geq 0,95$	$\geq 0,95$	$\geq 0,95$
<b>Desvio-padrão dos resíduos (<math>s_{yx}</math>)</b>	$\leq 0,45$	$\leq 0,50$	$\leq 0,50$	$\leq 0,20$
<b>Declive (b)</b>	$1 \pm 0,20$	$1 \pm 0,20$	$1 \pm 0,20$	$1 \pm 0,20$
<b>Diferença média (<math>\bar{d}</math>)</b>	$\pm 0,50$	$\pm 0,50$	$\pm 0,80$	$\pm 0,20$

Tabela 4.6: Limites para a manteiga

<b>Crítérios</b>	<b>Gordura (g/100g)</b>	<b>Resíduo seco isento de matéria gora (g/100g)</b>	<b>Humidade (g/100g)</b>	<b>Cloretos (g/100g)</b>
<b>Coefficiente de correlação (<math>r_{xy}</math>)</b>	$\geq 0,95$	$\geq 0,95$	$\geq 0,95$	$\geq 0,95$
<b>Desvio-padrão dos resíduos (<math>s_{yx}</math>)</b>	$\leq 0,50$	$\leq 0,35$	$\leq 0,20$	$\leq 0,08$
<b>Declive (b)</b>	$1 \pm 0,20$	$1 \pm 0,20$	$1 \pm 0,20$	$1 \pm 0,20$
<b>Diferença média (<math>\bar{d}</math>)</b>	$\pm 1,00$	$\pm 0,50$	$\pm 0,30$	$\pm 0,05$

Tabela 4.7: Limites para a manteiga magra

<b>Crêterios</b>	<b>Gordura (g/100g)</b>	<b>Proteína (g/100g)</b>	<b>Humidade (g/100g)</b>	<b>Cloretos (g/100g)</b>
<b>Coefficiente de correla�o (<math>r_{xy}</math>)</b>	$\geq 0,95$	$\geq 0,95$	$\geq 0,95$	$\geq 0,95$
<b>Desvio-padrão dos resíduos (<math>s_{yx}</math>)</b>	$\leq 0,50$	$\leq 0,40$	$\leq 0,20$	$\leq 0,08$
<b>Declive (b)</b>	$1 \pm 0,20$	$1 \pm 0,20$	$1 \pm 0,20$	$1 \pm 0,10$
<b>Diferença média (<math>\bar{d}</math>)</b>	$\pm 1,00$	$\pm 0,70$	$\pm 0,30$	$\pm 0,05$

Além dos limites estabelecidos nas tabelas, também foram construídos dois gráficos com o intuito de realizar uma avalia o visual. Esses proporcionam uma análise gráfica dos resultados obtidos nos métodos alternativos comparativamente aos resultados dos métodos de referência, na análise dos produtos lácteos. Através desses gráficos,   possível observar de forma mais clara e intuitiva a conformidade ou não dos componentes analisados em rela o aos padrões estabelecidos.

No primeiro gráfico criado (Figura 4.2) apresenta-se a reta de normaliza o e/ou calibra o, na qual o eixo x representa os valores do método alternativo utilizado e o eixo y representa os valores do método de referência. Essa reta de calibra o   construída com base numa série de pontos que representam as correspondências entre os resultados obtidos pelos dois métodos. Através dessa reta,   possível estabelecer uma rela o matemática entre os valores obtidos pelo método alternativo e os valores de referência. Isso permite uma compara o direta e quantitativa dos resultados, facilitando a avalia o da precisão e exatidão do método alternativo em rela o ao método de referência.

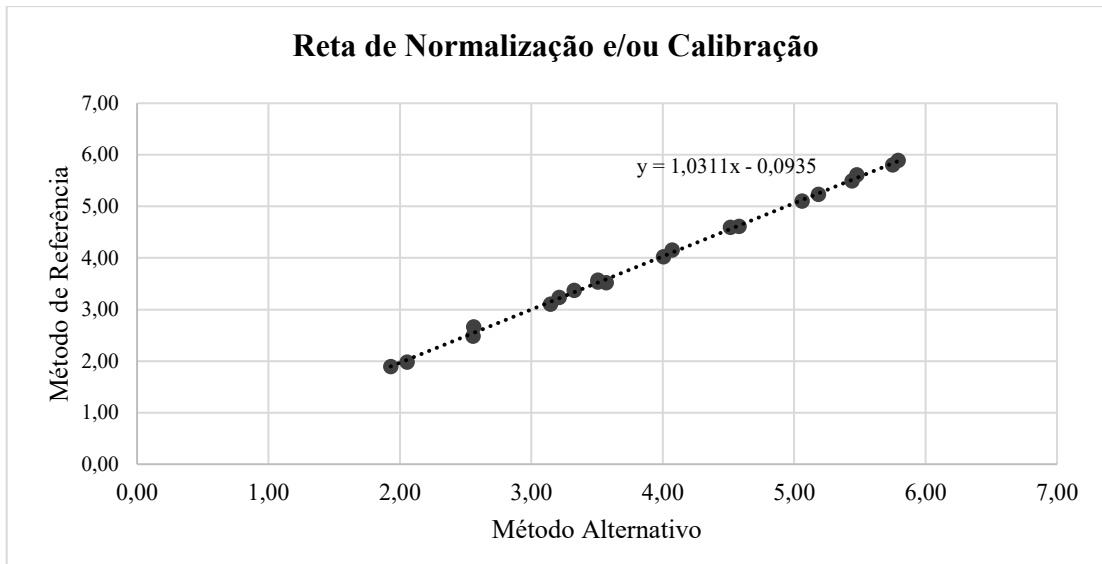


Figura 4.2: Reta de calibração do Anexo C.2 da parte 3 da Norma ISO 8196

No segundo gráfico (Figura 4.3), são exibidas as diferenças entre os resultados obtidos antes da avaliação e as diferenças previstas após a avaliação. Esse gráfico tem o objetivo de visualizar as discrepâncias entre os resultados do método alternativo e do método de referência, antes e depois da normalização e/ou calibração.

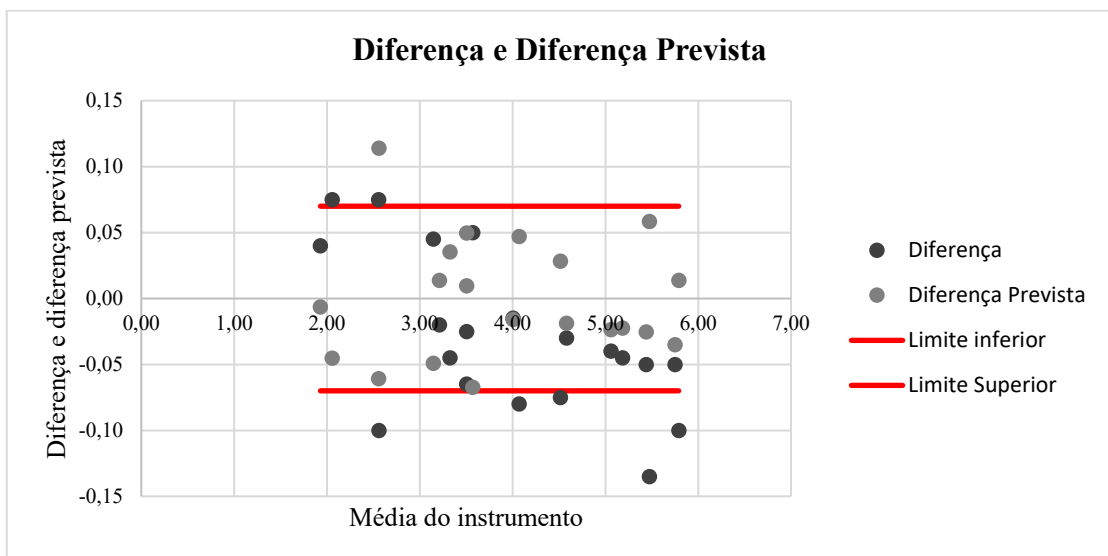


Figura 4.3: Diferenças e diferenças previstas do Anexo C.2. da parte 3 da Norma ISO 8196

#### 4.2.5. Auditoria Interna

Durante a fase inicial da implementação das normas relacionadas às calibrações na unidade fabril de Oliveira de Azeméis, foi decidido realizar uma auditoria interna. O principal objetivo dessa auditoria foi avaliar a aplicação da metodologia pelos responsáveis das calibrações dos equipamentos na unidade fabril.

No contexto específico, a calibração observada foi realizada num lote de iogurte batido grego natural ou biológico, com um foco específico no parâmetro da gordura. Para essa calibração, utilizou-se o equipamento MilkoScan FT 1.

Durante o processo, a primeira etapa envolveu a manipulação das amostras, sendo que quatro foram manipuladas e designadas como "lab" para fins de identificação. As restantes permaneceram com os seus valores iniciais.

O procedimento mencionado anteriormente foi executado para a manipulação das amostras selecionadas, visando diluir ou concentrar especificamente o teor de gordura presente nelas, com o intuito de obter valores abrangentes dentro de uma faixa de medição adequada.

Após a manipulação das amostras e a diluição ou concentração do teor de gordura, deu-se início ao processo de calibração do equipamento MilkoScan FT 1, já que o mesmo tinha sido calibrado pela última vez há um ano.

Pode-se observar o boletim de calibração (Apêndice II), que apresentou um resultado conforme, indicando que a avaliação da calibração está integrada.

### **4.3. Controlo da estabilidade a curto prazo do equipamento**

A verificação da estabilidade do sinal do instrumento é um aspeto crucial no controlo de qualidade das análises laboratoriais, de acordo com a Norma ISO 8196 na parte 2. A estabilidade do sinal diz respeito à habilidade do instrumento em fornecer leituras consistentes e precisas ao longo do tempo.

Existem vários fatores que podem influenciar a estabilidade do sinal, tais como desvios elétricos, flutuações de temperatura e humidade no laboratório, bem como incrustações nas paredes celulares dos equipamentos. Esses fatores podem afetar a precisão e a exatidão das medições, levando a resultados inconsistentes.

Com o intuito de simplificar o processo para os operadores do equipamento, foi desenvolvida uma metodologia para a verificação do mesmo. Essa metodologia resultou na criação de um modelo (Apêndice III), que se tornou uma ferramenta prática para auxiliar os operadores na avaliação sistemática e eficiente dos resultados da verificação e validação do

equipamento. O modelo desenvolvido proporciona um formato estruturado e organizado, que facilita o registo e análise dos dados obtidos durante a verificação do equipamento.

No modelo foi determinado que um gráfico de controlo seria adotado, onde os limites estabelecidos são iguais aos limites das diferenças médias. Essa abordagem oferece uma avaliação direta e simplificada da estabilidade do sinal, tornando mais fácil a deteção de qualquer variação significativa.

Este gráfico segue regras específicas e permite monitorizar o desempenho do instrumento ao longo do tempo. Com base nos dados colhidos, é possível identificar qualquer desvio ou instabilidade do sinal e tomar as medidas corretivas apropriadas

Existem algumas regras essenciais a considerar nos gráficos de controlo que são adotadas para validar o sinal. Quando uma dessas regras é cometida, é um indicativo de que medidas precisam de ser tomadas. Essas regras desempenham um papel fundamental na garantia da precisão e consistência dos resultados obtidos. A seguir estão as regras adotadas:

- Regra 1 – Um ponto qualquer fora dos limites superior e inferior;
- Regra 2 – Nove pontos consecutivos de um mesmo lado da linha central;
- Regra 3 – Seis pontos consecutivos em sentido ascendente ou descendente;
- Regra 4 – Catorze pontos em sentido crescente e decrescente alternadamente;
- Regra 5 – Se em três ou quatro casos, os pontos ficarem próximo do limite superior ou inferior.

Podemos ver na figura seguinte (Figura 4.4) os exemplos das regras aplicadas para o gráfico de controlo.

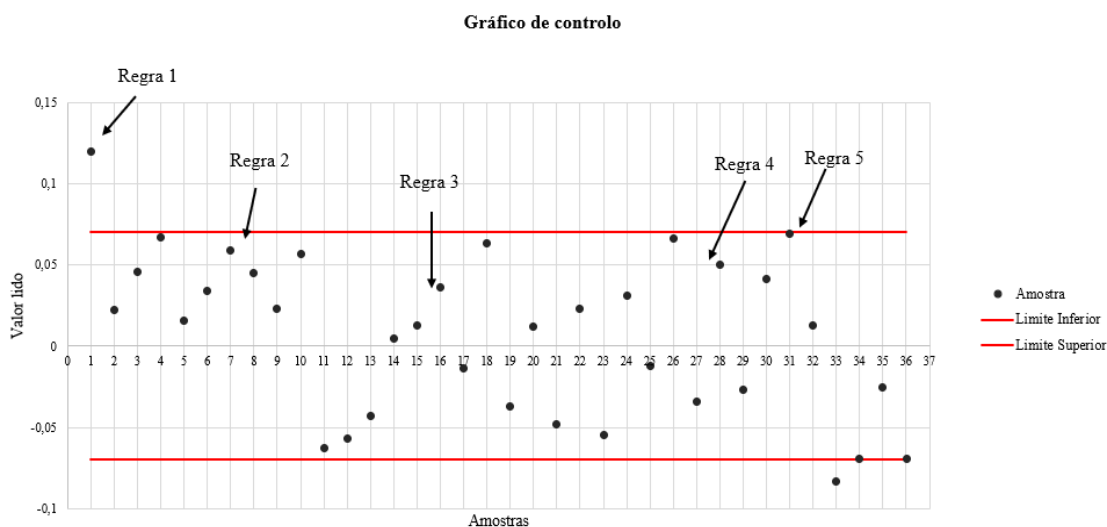


Figura 4.4: Exemplo de um gráfico de controlo modificado e as suas respetivas regras

Foram estabelecidos procedimentos a serem considerados na preparação das amostras para a aplicação desta nova metodologia. As amostras são preservadas com o conservante azida de sódio, a fim de prolongar sua vida útil, e, posteriormente, são congeladas. No entanto, é importante estar ciente de que durante esse processo de verificação, há a possibilidade de ocorrer degradação das amostras, como lipólise, proteólise e alteração o estado físico da gordura, o que pode resultar em leituras incorretas. Nessas situações, torna-se necessário obter novas amostras com o objetivo de realizar a análise de forma precisa e correta.

No que se refere aos cálculos realizados, é calculada a diferença entre o valor registado pelo equipamento e o valor obtido por meio do método de referência.

O cálculo dessa diferença deve ser realizado de maneira regular, idealmente diariamente, a fim de monitorizar o desempenho do equipamento ao longo do tempo. Essa prática permite detetar prontamente qualquer inconsistência ou variação nos resultados e tomar as medidas corretivas adequadas.

Os limites inferiores e superiores para a diferença média são determinados com base nas tabelas anteriores (Tabelas 4.1 a 4.7). Estas estabelecem os limites aceitáveis para a diferença média, levando em consideração os componentes analisados e os requisitos de qualidade aplicáveis.

Ao comparar a diferença média diária com os limites inferiores e superiores estabelecidos, é possível avaliar se os resultados estão dentro do esperado. Caso a diferença

média não cumpra as regras acima mencionadas, é sinal de que podem existir problemas no processo de medição ou no desempenho do equipamento. Nesses casos, é necessário investigar a causa do desvio e, se necessário, realizar ajustes ou calibração no equipamento.

#### **4.4. Testes Interlaboratoriais**

Para assegurar a precisão dos equipamentos utilizados nas unidades fabris, realiza-se um ensaio interlaboratorial entre esses equipamentos e o laboratório central. Esse processo consiste em comparar os resultados obtidos pelos equipamentos nas unidades fabris com os resultados obtidos pelo laboratório central, da qual este último utiliza métodos de referência. Essa comparação permite identificar eventuais desvios ou inconsistências nos equipamentos e garantir que as medições realizadas nas diferentes unidades fabris sejam confiáveis e consistentes.

Foi, também, realizado uma atualização no procedimento referente à metodologia a ser seguida e introduzido um novo modelo de cálculo (Apêndice IV), com o propósito de melhorar o tratamento dos resultados dos testes interlaboratoriais. Essa atualização tem como objetivo facilitar e otimizar a maneira como esses resultados são processados e analisados, visando uma melhoria significativa no procedimento de tratamento dos testes interlaboratoriais.

##### **4.4.1. Amostras**

A metodologia adotada no procedimento aborda a preparação das amostras de forma a garantir a sua adequação para análise e minimizar a ocorrência de interferências indesejadas nos resultados. A preparação das amostras é uma etapa crítica em qualquer processo analítico, pois a qualidade e representatividade das amostras afetam diretamente a precisão e exatidão dos resultados obtidos.

No processo de preparação das amostras de leite, o primeiro passo é adicionar azida de sódio como conservante para assegurar sua preservação adequada durante o transporte. Em seguida, é necessário agitar as amostras de leite de forma adequada até que o conservante se dissolva completamente, garantindo uma homogeneização eficiente. Uma vez homogeneizadas, as amostras são distribuídas em frascos de capacidade adequada.

No caso de outros produtos lácteos, como manteiga, queijo ou produtos em pó, nos quais o uso de conservante não é aplicável, é fundamental seguir condições adequadas de homogeneização e conservação específicas para cada tipo de produto. Isso é necessário para

garantir que esses produtos sejam preparados e armazenados corretamente, preservando a sua integridade e qualidade.

É de suma importância respeitar o intervalo de tempo entre a colheita e a preparação das amostras, bem como assegurar as condições adequadas de temperatura, a fim de preservar a integridade e a qualidade dos materiais colhidos. É crucial manter esse intervalo o mais breve possível, não ultrapassando 48 horas. Durante esse período, é fundamental manter as amostras refrigeradas para minimizar a atividade enzimática, o crescimento de microrganismos indesejáveis e outras reações químicas indesejáveis. Ademais, é essencial evitar variações de temperatura durante a preparação das amostras.

#### **4.4.2. Tarefas do laboratório organizador e participantes**

O laboratório organizador, neste caso o laboratório central, desempenha um papel crucial no processo de testes interlaboratoriais. As suas funções abrangem várias etapas do processo, visando garantir a qualidade e a conformidade dos resultados obtidos pelos laboratórios participantes. A seguir, discrimina-se mais detalhadamente cada uma dessas funções:

- Responsabilidade de realizar análises utilizando métodos de referência estabelecidos;
- Garantir que o plano estabelecido pela empresa para os testes interlaboratoriais seja seguido adequadamente. O cumprimento do plano é essencial para garantir a consistência e a comparabilidade dos resultados obtidos;
- Monitorizar e verificar se os prazos estabelecidos para a realização dos ensaios são cumpridos pelos laboratórios participantes;
- Recolha de todos os dados gerados. Esses dados são então submetidos a um tratamento estatístico;
- Envio dos resultados a cada laboratório;
- Avaliar a conformidade dos resultados de acordo com os critérios previamente definidos.

Os laboratórios participantes, sendo o laboratório fabril de Oliveira de Azeméis, Modivas e Tocha, possuem as seguintes responsabilidades no processo:

- Receber e preparar as amostras seguindo as instruções fornecidas;

- Analisar as amostras requeridas pelo laboratório organizador;
- Enviar os resultados;
- Implementar ações corretivas.

#### **4.4.3. Análises**

Antes de proceder à análise das amostras, é fundamental realizar uma verificação para garantir que o instrumento está a efetuar leituras corretas. Além disso, é necessário realizar a análise das amostras em condições de repetibilidade, o que implica realizar a análise num curto intervalo de tempo e pelo mesmo operador.

No caso em que o operador originalmente designado esteja indisponível, é permitido que outro operador, que realize os testes de forma rotineira, assuma a responsabilidade de concluir a análise. Contudo, é importante ressaltar que essa substituição deve ocorrer entre duas amostras diferentes e não no meio de um grupo de medições referentes à mesma amostra.

É imprescindível que o teste seja realizado no mesmo equipamento, sem efetuar calibrações durante o processo de teste interlaboratorial. Dessa forma, procura-se manter a uniformidade e a consistência dos resultados obtidos, evitando influências externas que possam comprometer a validade e a comparabilidade dos dados analisados.

#### **4.4.4. Análise Estatística**

Devido à participação limitada de laboratórios, foi necessário simplificar os cálculos relacionados aos testes interlaboratorial. Para a avaliação estatística dos resultados adotou-se a abordagem recomendada pela CECALAIT (2021), a qual envolve a comparação da diferença entre o valor obtido pelo equipamento ou laboratório em análise e o valor de referência estabelecido pelo método de referência executado pelo Laboratório Central. Além disso, é recomendado avaliar o desvio-padrão dessas diferenças, respeitando os limites estabelecidos.

Os limites dessa diferença média e o seu respetivo desvio-padrão foram definidos pela empresa. Nas tabelas seguintes (Tabela 4.8 a 4.13) apresentam-se os produtos lácteos analisados, os seus respetivos parâmetros e os limites definidos.

Tabela 4.8: Limites diferença média e desvio-padrão das diferenças do leite

<b>Crítérios</b>	<b>Gordura (g/100g)</b>	<b>Proteína (g/100g)</b>	<b>Lactose (g/100g)</b>	<b>Extrato seco desengordurado (g/100g)</b>	<b>Acidez (ml NaOH N/ dm<sup>3</sup>)</b>	<b>pH</b>
<b>Diferença média (<math>\bar{d}</math>)</b>	±0,07	±0,07	±0,10	±0,10	±2,00	±0,10
<b>Desvio-padrão da diferença (sd)</b>	≤0,07	≤0,06	≤0,10	≤0,10	≤1,00	≤0,05

Tabela 4.9: Limites do diferença média e desvio-padrão das diferenças para a nata

<b>Crítérios</b>	<b>Gordura (g/100g)</b>	<b>Acidez (ml NaOH N/100g)</b>
<b>Diferença média (<math>\bar{d}</math>)</b>	±0,80	±0,14
<b>Desvio-padrão da diferença (sd)</b>	≤0,50	≤0,14

Tabela 4.10: Limites de diferença média e desvio-padrão das diferenças para amostras em pó

<b>Crítérios</b>	<b>Gordura (g/100g)</b>	<b>Proteína (g/100g)</b>	<b>Humidade (g/100g)</b>	<b>Acidez (ml NaOH N/100g)</b>	<b>pH</b>
<b>Diferença média (<math>\bar{d}</math>)</b>	±0,20	±0,20	±0,20	±1,00	±0,10
<b>Desvio-padrão da diferença (sd)</b>	≤0,20	≤0,20	≤0,20	≤1,00	≤0,10

Tabela 4.11: Limites de diferenças e desvio-padrão das diferenças para o queijo

<b>Crítérios</b>	<b>Gordura (g/100g)</b>	<b>Proteína (g/100g)</b>	<b>Humidade (g/100g)</b>	<b>Cloretos (g/100g)</b>	<b>Gordura no Extrato Seco (g/100g)</b>
<b>Diferença média (<math>\bar{d}</math>)</b>	±0,50	±0,50	±0,80	±0,20	±1,30
<b>Desvio-padrão da diferença (sd)</b>	≤0,30	≤0,30	≤0,60	≤0,20	≤1,00

Tabela 4.12: Limites diferenças e desvio-padrão das diferenças para a manteiga

<b>Crítérios</b>	<b>Gordur a (g/100g)</b>	<b>Resíduo Seco Isento de Matéria Gord a (g/100g)</b>	<b>Humidad e (g/100g)</b>	<b>Cloretos (g/100g)</b>	<b>pH</b>
<b>Diferença média (<math>\bar{d}</math>)</b>	±1,00	±0,50	±0,30	±0,05	±0,15
<b>Desvio-padrão da diferença (sd)</b>	≤0,80	≤0,20	≤0,30	≤0,05	≤0,10

Tabela 4.13: Limites diferenças e desvio-padrão das diferenças para a manteiga magra

<b>Crítérios</b>	<b>Gordura (g/100g)</b>	<b>Resíduo Seco Isento de Matéria Gord a (g/100g)</b>	<b>Humidade (g/100g)</b>
<b>Diferença média (<math>\bar{d}</math>)</b>	±1,00	±0,70	±0,30
<b>Desvio-padrão da diferença (sd)</b>	≤0,80	≤0,30	≤0,30

O recurso ao uso de gráficos é uma ferramenta valiosa para visualizar e compreender as discrepâncias entre amostras e os limites estabelecidos. Com o intuito de facilitar essa compreensão é apresentado o gráfico da Figura 4.5 para avaliar a diferença média ( $\bar{d}$ ) de cada amostra em relação aos limites estabelecidos nas tabelas anteriores (Tabela 4.8 a 4.13).

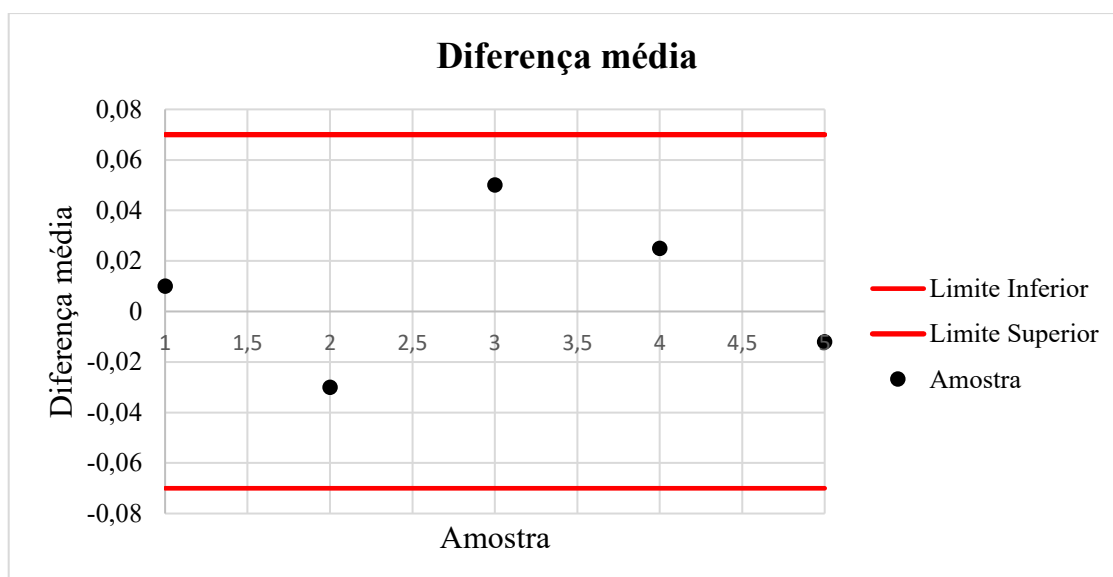


Figura 4.5: Exemplo de um gráfico de diferença média dos testes interlaboratoriais

Com base nos limites estabelecidos e na análise gráfica, é viável verificar se cada amostra satisfaz os requisitos e se o equipamento está preciso e exato em relação aos métodos de referência. Entretanto, caso algum ponto exceda os limites estabelecidos, será preciso investigar a possível origem desse desvio e adotar medidas corretivas, se for o caso. Uma dessas medidas poderá ser a realização de uma nova calibração ao equipamento.

## 5. Conclusão

Com o avanço cada vez mais rápido da tecnologia e a crescente procura por métodos de medição mais rápidos, surgiu a necessidade de estabelecer normas para os métodos de referência utilizados na calibração desses equipamentos. Essas normas desempenham um papel fundamental ao garantir resultados mais precisos e exatos assegurando que os equipamentos estejam devidamente calibrados.

A implementação das Normas ISO 8196 e ISO 9622 na Lactogal S.A. teve um papel fundamental na normalização e melhoria das calibrações dos equipamentos utilizados na análise do leite e produtos lácteos líquidos. Essas normas forneceram diretrizes específicas para a definição da precisão geral dos métodos alternativos de análise, bem como para a aplicação da espectrometria de infravermelho médio nessas amostras.

Com a realização deste trabalho, a empresa adotou metodologias baseadas nessas normas, levando em consideração as diretrizes abrangentes estabelecidas, as quais garantiram uma abordagem padronizada e consistente para as calibrações realizadas pelos operadores responsáveis.

Com o objetivo de melhoria a que se propôs foram desenvolvidos modelos de cálculo específicos que permitiram aumentar a garantia da precisão e exatidão dos resultados obtidos durante as análises.

Também, foi implementado um modelo específico para analisar a estabilidade do sinal dos equipamentos ao longo do tempo, o que permitiu uma avaliação contínua e a realização de novas calibrações, caso necessário, para garantir que o sistema estivesse em conformidade com as especificações estabelecidas.

No decurso deste trabalho, a Lactogal S.A. decidiu melhorar os parâmetros utilizados nos testes interlaboratoriais, utilizando as diferenças médias entre os valores obtidos pelo laboratório participante e os valores de referência como medida de precisão. Esses testes foram conduzidos entre as diferentes unidades fabris da empresa, visando garantir a precisão dos equipamentos em comparação com os métodos de referência.

Em suma, os objetivos definidos para o projeto foram totalmente alcançados, resultando em melhorias significativas na qualidade dos resultados obtidos. Isso contribuiu para promover

confiabilidade e excelência nas atividades desenvolvidas. As realizações alcançadas também tiveram um impacto positivo tanto para os responsáveis pelos equipamentos quanto para os colaboradores que os utilizam diariamente. Além disso, a procura contínua pela melhoria tem motivado a alcançar níveis de desempenho cada vez mais elevados.

## 6. Trabalhos Futuros

Considerando que se encontra numa fase inicial de implementação das novas metodologias e modelos de normalização e/ou calibração, foi decidido ampliar os limites para os operadores responsáveis pela calibração dos equipamentos, a fim de permitir que se familiarizem com esses novos modelos.

Nas etapas seguintes da implementação das normas, é previsto que os critérios estabelecidos para os parâmetros de cada produto lácteo se tornem mais rigorosos e precisos. Além disso, o limite para o coeficiente de correlação será restrito a 0,98, seguindo a recomendação estabelecida pela norma.

Se necessário espera-se que no futuro haja a avaliação da repetibilidade e reprodutibilidade do equipamento utilizado.

Também, nesta fase inicial de implementação das normas e modelos de normalização e/ou calibração, alguns cálculos específicos ainda não foram incorporados ao modelo. Esses cálculos incluem a avaliação estatística para determinar se o declive difere significativamente de 1,0, utilizando o desvio-padrão em comparação com o valor teórico do teste *t-student*. Da mesma forma, há a avaliação estatística para verificar se a interseção difere significativamente de 0,0, também utilizando o desvio-padrão e o valor teórico do teste *t-student*. Outro cálculo pendente é o desvio-padrão das diferenças médias em relação ao valor teórico do teste *t-student*, permitindo a avaliação de uma possível diferença estatisticamente significativa em relação a 0,0.

No entanto, é importante destacar que esses cálculos poderão ser considerados para melhorias futuras do modelo. A introdução desses cálculos adicionais pode ter como objetivo aperfeiçoar a avaliação da normalização e/ou calibração, fornecendo informações estatísticas mais robustas e abrangentes sobre os parâmetros analisados.

Antecipa-se que a implementação desses processos seja constantemente revista e melhorada ao longo do tempo, por meio de pesquisas, que têm como objetivo a melhoria da qualidade desses procedimentos. Essa evolução pode ocorrer devido à incorporação de novos dados, como normas atualizadas ou fontes bibliográficas adicionais, bem como a solução de problemas que possam surgir.

## Bibliografia

Almira Softić, Nermina Zaimović-Uzunović, H. B. (2012) ‘Proficiency testing and interlaboratory comparisons in laboratory for dimensional measurement’, *Journal of Trends in the Development of Machinery and Associated Technology*, 16(1).

Anjos, V. *et al.* (2020) ‘Near And Mid Infrared Spectroscopy To Assess Milk Products Quality: A Review Of Recent Applications’, *Journal of Dairy Research & Technology*, 3(1), pp. 1–10. doi: 10.24966/drt-9315/100014.

APCER (2023) *O que é a normalização*. Available at: <https://apcergroup.com/pt/faqs/68-faqs-pt/177-o-que-e-a-normalizacao> (Accessed: 26 February 2023).

Barbano, D. M. and Clark, J. L. (1989) ‘Infrared Milk Analysis — Challenges for the Future’, *Journal of Dairy Science*, 72(6), pp. 1627–1636. doi: 10.3168/jds.S0022-0302(89)79275-4.

Burke, N. *et al.* (2021) ‘A comparison of analytical test methods in dairy processing’, *Food Control*, 121(June 2020), p. 107637. doi: 10.1016/j.foodcont.2020.107637.

CECALAIT (2021) ‘Notice Explicative - Rapport d’essai d’aptitude Physico-Chimie CECALAIT’.

Commision, E. (2023) *Interlaboratory comparisons*. Available at: [https://joint-research-centre.ec.europa.eu/reference-measurement/interlaboratory-comparisons\\_en](https://joint-research-centre.ec.europa.eu/reference-measurement/interlaboratory-comparisons_en) (Accessed: 3 May 2023).

Corson, D. C. *et al.* (1999) ‘NIRS: Forage analysis and livestock feeding’, *Proceedings of the New Zealand Grassland Association*, 132, pp. 127–132. doi: 10.33584/jnzg.1999.61.2340.

Cotec (2023) *Lactogal Logo*. Available at: <https://cotecportugal.pt/associates/lactogal-produtos-alimentares-sa/>.

*Decreto- Lei Nº 62/2017 de 9 de Junho de 2017 do Diário da República - Série I* (2017). Available at: <https://dre.pt/dre/detalhe/decreto-lei/62-2017-107495709>.

*Diferença entre exatidão e precisão de medição* (2023) 2020. Available at: <https://focusmetrologiaequalidade.wordpress.com/2020/06/25/exatidao-vs-precisao-de-medicao/> (Accessed: 28 June 2023).

Evangelista, C., Basiricò, L. and Bernabucci, U. (2021) ‘An overview on the use of near infrared spectroscopy (NIRS) on farms for the management of dairy cows’, *Agriculture (Switzerland)*, 11(4). doi: 10.3390/agriculture11040296.

FAO (2013) *Milk and dairy products in human Nutrition, Nutrition and Biochemistry of Milk/maintenance*. Rome.

FAO (2023) *Milk and milk products*. Available at: <https://www.fao.org/dairy-production-products/products/en/> (Accessed: 26 April 2023).

FOSS (2013) ‘FoodScan™ for dairy’.

FOSS (2023a) ‘FoodScan 2 Dairy’, pp. 10–11.

FOSS (2023b) ‘MilkoScan FT3’.

FOSS (2023c) ‘NIRS DS500’.

IDF (2023) *IDF*. Available at: <https://fil-idf.org/> (Accessed: 25 March 2023).

Instituto Nacional de Metrologia, Q. e T. (2012) *Vocabulário Internacional de Metrologia, Inmetro*. Available at: [http://www.inmetro.gov.br/inovacao/publicacoes/vim\\_2012.pdf](http://www.inmetro.gov.br/inovacao/publicacoes/vim_2012.pdf) [https://www.cambridge.org/core/product/identifier/CBO9781107415324A009/type/book\\_part](https://www.cambridge.org/core/product/identifier/CBO9781107415324A009/type/book_part).

International Committee for Animal Recording (2020) ‘Section 12 - Guidelines for Milk Analysis’, (April).

IPQ (2019) ‘O que são Normas?’

IPQ (2023) *Instituto Português da Qualidade*. Available at: <https://www.ipq.pt/sobre-o-ipq/> (Accessed: 11 March 2023).

ISO (2009a) *ISO 8196-1|IDF 128-1 - Milk - Definition and evaluation of overall*

*accuracy of alternative methods of milk analysis.*

ISO (2009b) *ISO 8196-2|IDF 128-2 - Milk - Definition and evaluation of overall accuracy of alternative methods of milk analysis.*

ISO (2013) *ISO 9622|IDF 141 - Milk and liquid milk products — Guidelines for the application of mid- infrared spectrometry.* Available at: <https://www.sis.se/std-916585>.

ISO (2022a) *ISO 8196-3|IDF 128-3 - Milk - Definition and evaluation of the overall accuracy of alternative methods of milk analysis.*

ISO (2022b) ‘The ISO Survey of Management System Standard Certifications -2021 - Explanatory Note’, *ISO Survey*, (September), pp. 2017–2018.

ISO (2023) *Standards by ISO/TC 34/SC 5.* Available at: <https://www.iso.org/committee/47878/x/catalogue/p/1/u/1/w/0/d/0> (Accessed: 7 June 2023).

Jorio, A. and Dresselhaus, M. S. (2010) ‘Nanostructure Materials: Metrology’, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 1–7. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.02591-1>.

Kaylegian, K. E. *et al.* (2006) ‘Calibration of infrared milk analyzers: Modified milk versus producer milk’, *Journal of Dairy Science*, 89(8), pp. 2817–2832. doi: [10.3168/jds.S0022-0302\(06\)72555-3](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(06)72555-3).

Kern (2023) *Medidor de humidade DBS.* Available at: <https://www.kern-sohn.com/shop/pt/balancas-de-laboratorio/medidores-de-humidade/DBS/> (Accessed: 26 May 2023).

Lactogal (2023) *Lactogal.* Available at: <https://www.lactogal.pt/content.aspx?menuid=31> (Accessed: 25 March 2023).

LB, G. (2023) *Metrohm 702 SM Tritino potentiometric titrator.* Available at: <https://www.geminibv.com/labware/metrohm-702-sm-titrino-potentiometric-titrator/> (Accessed: 24 May 2023).

Levowitz, D. (1960) ‘the Problem of Added Water in Milk, and Its Detection’, *Journal*

*of Milk and Food Technology*, 23(2), pp. 40–42. doi: 10.4315/0022-2747-23.2.40.

‘Manual SM Tritino 702’ (1995), p. 142.

De Marchi, M. *et al.* (2018) ‘Invited review: Use of infrared technologies for the assessment of dairy products—Applications and perspectives’, *Journal of Dairy Science*, 101(12), pp. 10589–10604. doi: 10.3168/jds.2018-15202.

Mlcek, J. *et al.* (2016) ‘Accuracy of the FT-NIR method in evaluating the fat content of milk using calibration models developed for the reference methods according to Röse-Gottlieb and Gerber’, *Journal of AOAC International*, 99(5), pp. 1305–1309. doi: 10.5740/jaoacint.16-0107.

Pereira, P. C. (2014) ‘Milk nutritional composition and its role in human health’, *Nutrition*, pp. 619–627. doi: 10.1016/j.nut.2013.10.011.

*Portaria Nº 66/88 de 2 de Fevereiro de 1988 do Diário da República Série I* (1988). Portugal. Available at: <https://dre.pt/dre/detalhe/portaria/66-282914>.

*Portaria Nº 73/90 de 1 de Fevereiro de 1990 do Diário da República Série I* (1990). Portugal.

*Portaria Nº 742/92 de 24 de Julho de 1992 do Diário da República - Série B* (1992). Available at: <https://dre.pt/dre/detalhe/portaria/742-1992-292747>.

Procesteknologi (2023) *MilkoScan FTI*. Available at: <https://videnscenterportalen.dk/pt/2019/09/17/hvad-er-en-milkoscan/> (Accessed: 16 May 2023).

*Regulamento (UE) Nº 1308/2013 do Parlamento Europeu e do Conselho* (2013).

Restaino, E. A. *et al.* (2009) ‘Prediction of the Nutritive Value of Pasture Silage by Near Infrared Spectroscopy (NIRS)’, *Chilean Journal of Agricultural Research*, 69(4), pp. 560–566. doi: 10.4067/S0718-58392009000400011.

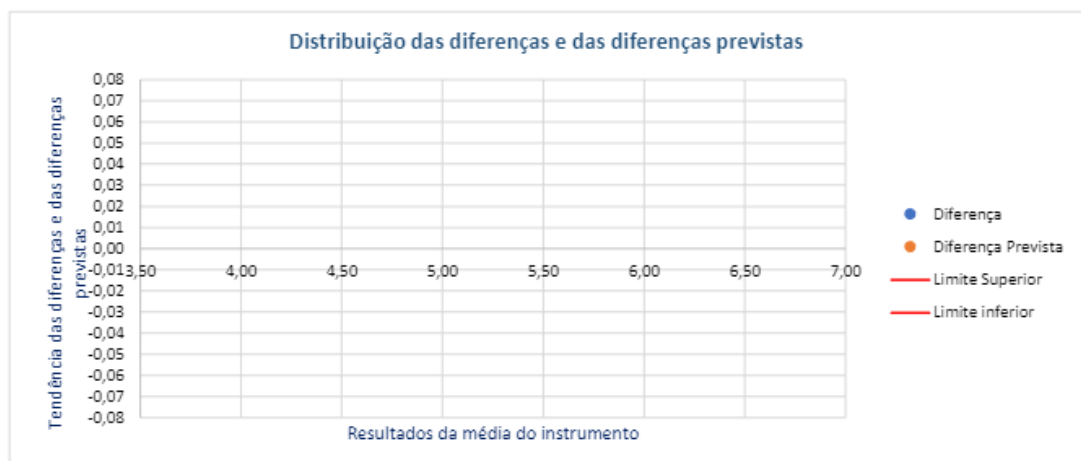
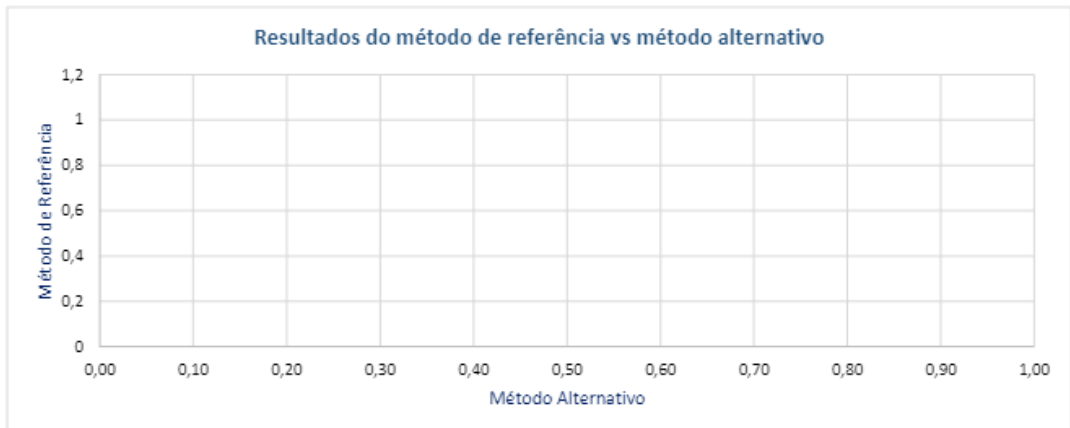
Sampaio, P. (2008) *Estudo do Fenómeno ISO 9000: Origens, Motivações, Consequência e Perspectivas*. University of Minho.

Scanco (2023a) *FoodScan Dairy Analyser*. Available at: <https://scancotec.com/en/products/foodscan-analizador-para-lacteos/#> (Accessed: 16 May 2023).

Scanco (2023b) *NIRS DS2500 DAIRY POWDER ANALYSER*. Available at: <https://scancotec.com/en/products/nirs-ds2500-analizador-para-lacteos-en-polvo/> (Accessed: 16 May 2023).

Toledo, M. (2023) *Moisture Analyzer HB43-S*. Available at: [https://www.mt.com/br/pt/home/phased\\_out\\_products/Laboratory\\_Weighing\\_Solutions/moisture-analyzer/Advanced\\_Moisture/HB43-S.html](https://www.mt.com/br/pt/home/phased_out_products/Laboratory_Weighing_Solutions/moisture-analyzer/Advanced_Moisture/HB43-S.html) (Accessed: 16 May 2023).



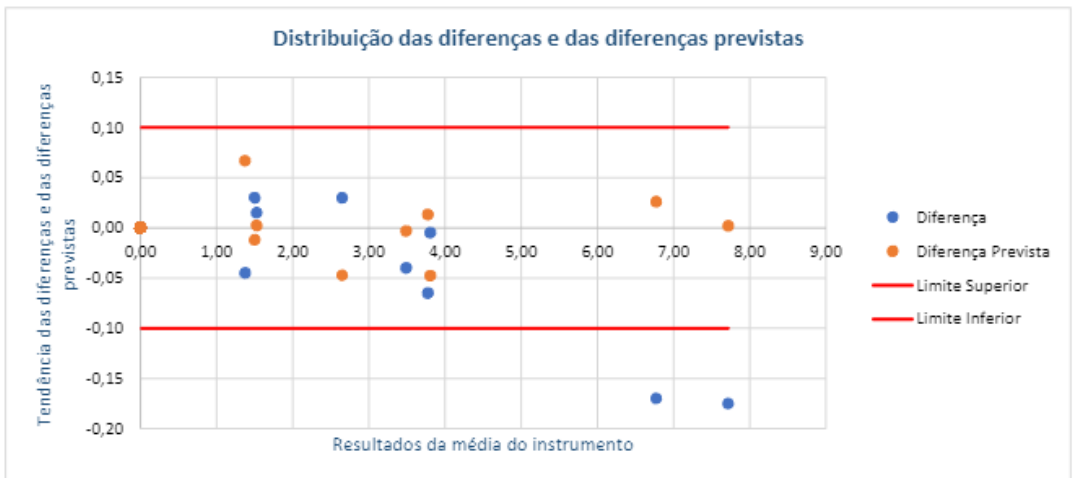
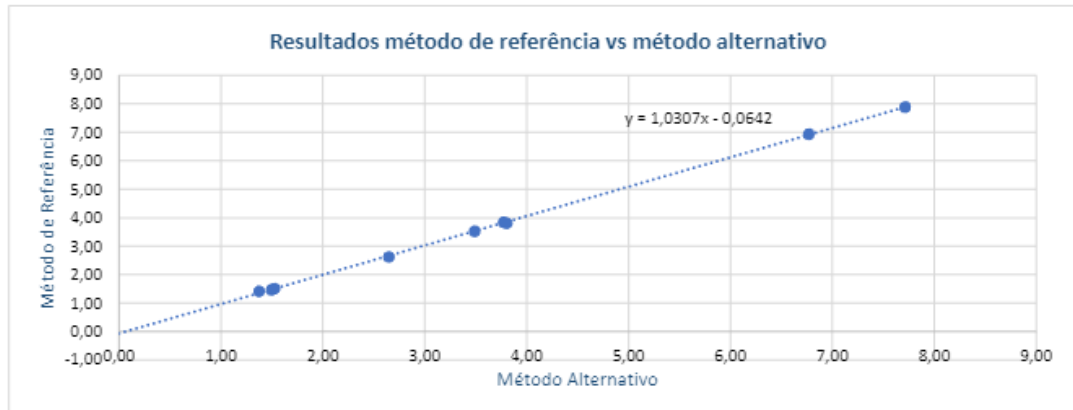


	Parâmetro	Símbolo	Cálculo	Limite/Condição	Conformidade
Exatidão	Coefficiente de correlação	$r_{xy}$	#DIV/0!	$r_{xy} \geq 0,95$	#DIV/0!
	DP resíduos	$S_{xy}$	#DIV/0!	$S_{xy} \leq 0,07$	#DIV/0!
	Declive	$b$	#DIV/0!	$1 \pm 0,10$	#DIV/0!
	Interseção	$a$	#DIV/0!		
Justeza	Diferença média	$\bar{d}$	#DIV/0!	$\pm 0,07$	#DIV/0!

Data de emissão:

Realizado por:





Parâmetro	Símbolo	Cálculo	Limite/Condição	Conformidade	
Exatidão	Coefficiente de correlação	$r_{xy}$	1,00	$r_{xy} \geq 0,95$	SIM
	DP resíduos	$S_{xy}$	0,04	$S_{xy} \leq 0,07$	SIM
	Declive	$b$	1,03	$1 \pm 0,10$	SIM
	Intersecção	$a$	-0,06		
Justeza	Diferença média	$\bar{d}$	-0,05	$\pm 0,10$	SIM

Data de emissão:

Realizado por:





# Apêndice IV



## Testes Interlaboratoriais

Operação	Produto:	
	Parâmetro	
	Nº Lab/Equi:	

Lab OAZ												
Nº amostra	1	2	3	4	5	6	7	8	Avaliação			
FT 1 - VTIS												
FT 1 - Conc												
1												
2												
FT 1 -QUJ												
FT 120 -LAB												
Ref												
										d (Méd) (±0,07)	Sd (DP) (0,07)	Conformidade
d ( ref vs FT 1 - VTIS)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	CONFORME
d (ref vs FT 1 - Conc)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	CONFORME
d ( ref vs FT 1 - QUJ)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	CONFORME
d (ref vs FT 120 - Lab)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	CONFORME
d	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	CONFORME
d	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	CONFORME

Testes Interlaboratoriais

Lab TO											
Nºamostra	1	2	3	4	5	6	7	8	Avaliação		
FT 120 - Conc											
FT 120 -UHT											
1											
2											
FT 3											
Ref											
									d (Méd) (±0,07)	Sd (DP) (0,07)	Conformidade
d (ref vs FT 120 - Conc)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	CONFORME
d (ref vs FT 120 - UHT)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	CONFORME
d (ref vs FT 3)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	CONFORME
d	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	CONFORME
d	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	CONFORME

Testes Interlaboratoriais

Lab MO											
Nºamostra	1	2	3	4	5	6	7	8	Avaliação		
FT 2											
SSOENCH											
1											
2											
FT 3											
SSOAUTC											
FT 1											
Ref											
									d (Méd) (±0,07)	Sd (DP) (0,07)	Conformidade
d (ref vs FT 29)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	CONFORME
d (ref vs SSOENCH)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	CONFORME
d (ref vs FT 3)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	CONFORME
d (ref vs SSOAUTC)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	CONFORME
d (ref vs FT 1)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	CONFORME
d	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	CONFORME
d	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	CONFORME

