



Universidade de Aveiro
Ano 2019/2020

**JOANA CARDOSO
MOREIRA**

**VALIDAÇÃO DE MÉTODOS
ANALÍTICOS:
DETERMINAÇÃO DA HUMIDADE POR
TERMOGRAVIMETRIA**



Universidade de Aveiro
Ano 2019/2020

**JOANA CARDOSO
MOREIRA**

**VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS:
DETERMINAÇÃO DA HUMIDADE POR
TERMOGRAVIMETRIA**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Biotecnologia, ramo Biotecnologia Alimentar, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor João Oliveira do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e da Doutora Alice Santos e Engenheira Laura Sousa da empresa Silliker, Portugal, S.A. – Mérieux NutriSciences.

o júri

Presidente	Professora Doutora Luísa Alexandre Seuanes Serafim Martins Leal Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro
Orientador	Prof. Doutor João António Baptista Pereira de Oliveira Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro
Arguente	Professora Doutora Maria Tereza Seabra dos Reis Gomes Professora Associada da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a toda a equipa Silliker, Portugal, S.A. por terem sido uma companhia diária e por se mostrarem sempre disponíveis a orientar, em particular a Liliana Silva, Eng. André Oliveira, Ana Martins e Laura Sousa.

Um agradecimento especial à Dra. Alice Santos, por ter aceitado a minha candidatura ao estágio, ter acreditado nas minhas capacidades e por todo o tempo dedicado.

Ao orientador João Oliveira, um grande obrigada por todos os conselhos, pela disponibilidade e incentivo ao longo do estágio, especialmente nas alturas mais complicadas.

Às minhas colegas de laboratório, Mariana, Rita, Pâmela, Luísa, Beatriz, Carina, Catarina, Ana e Albertina pela amizade, particularmente por todo o apoio e boa disposição.

Aos melhores amigos que a universidade me podia ter dado, Cláudia, Catarina, Tiago, Daniela por todas as conversas e gargalhadas e, em particular, à Raquel por ter sido o meu maior apoio durante estes 5 anos.

Aos melhores amigos de sempre, Rita, Rafael, Bruna, Joana e Ana, um grande obrigada pelo vosso apoio e amizade ao longo de todo este tempo.

Aos meus pais, que sempre acreditaram em mim, me ajudaram e guiaram para que me tornasse na pessoa que sou hoje.

Um obrigada gigante ao Marcos, por ser o meu ombro amigo, o meu porto seguro e por me incentivar a ser a minha melhor versão todos os dias.

Por fim, a todas as pessoas que fazem parte da minha vida, zelam pela minha felicidade e que me acompanharam ao longo desta caminhada. OBRIGADA.

Palavras-chave

Humidade; qualidade alimentar; validação de métodos

Resumo

O presente trabalho foi efetuado na empresa Silliker, Portugal, S.A. pertencente ao grupo Mérieux NutriSciences, líder na prestação de serviços do controlo e qualidade alimentar, no âmbito de Estágio curricular do Mestrado em Biotecnologia Alimentar da Universidade de Aveiro.

O objetivo principal do estágio consistiu na validação de métodos analíticos e no respetivo controlo de qualidade. O método validado foi o método de determinação da humidade por radiação infravermelha nos seguintes grupos de amostras: Alimentos para animais (simples e compostos); Alimentos confeccionados e pré-confeccionados; Alimentos dietéticos, suplementos alimentares, produtos de alimentação especial; Bebidas não alcoólicas; Cereais, leguminosas, pseudo cereais e derivados; Café, chás, infusões e derivados; Carne, produtos cárnicos e derivados; Frutos, algas, produtos hortícolas e derivados; Gorduras, óleos, sementes oleaginosas e derivados; Leites, produtos lácteos e derivados; Ovos e derivados; Peixes e derivados.

Os parâmetros validados foram a precisão (repetibilidade e precisão intermédia), a veracidade, a robustez e a incerteza do método.

Keywords

Humidity food quality; method validation

Abstract

This work was carried out at Silliker, Portugal company, belonging to the Mérieux NutriSciences group, leader in the provision of food quality and control services, within the scope of the curricular internship of the Food Biotechnology Master, in University of Aveiro.

The main objective of this internship was the validation of analytical methods and consequently their quality control. The validated methods were the determination of humidity by infrared radiation in the following groups of: Animal feed (simple and compound); Prepared and pre-cooked foods; Dietary foods, food supplements, special food products; Non-alcoholic drinks; Cereals, legumes, pseudo compounds and derivatives; Coffee, teas, infusions and derivatives; Meat, meat products and derivatives; Fruits, algae, vegetables and derivatives; Fats, oils, oilseeds and derivatives; Milks, dairy products and derivatives; Eggs and derivatives; Fish and fish products.

The validation parameters studied were precision (repeatability and intermediate precision), veracity, robustness and uncertainty of the method.

Índice de Figuras

Figura 1. Silliker, Portugal S.A. situada na zona industrial dos Terços, em Gaia.....	18
Figura 2. Representação de um erro sistemático num método analítico, na qual a curva A apresenta a curva de distribuição dos resultados obtidos pelo método sem viés (sem tendência), enquanto a curva B demonstra a distribuição dos resultados por um método que pode ter um viés significativo (neste caso, um viés positivo relativamente à curva A). (Skoog, 2013)	25
Figura 3. Plano de ensaios para teste de Youden com 3 fatores. (RELACRE, 2000)...	33
Figura 4. Representação esquemática da relação entre o resultado de uma medição, o valor verdadeiro e a respetiva incerteza. (RELACRE, 1996).....	35
Figura 5. Métodos A (à esquerda) e B (à direita) de determinação da humidade por radiação infravermelha	55
Figura 6. Programa de secagem padrão (à esquerda) e programa de secagem gradual (à direita).....	56
Figura 7. Representação esquemática da correta distribuição da amostra sobre a placa de alumínio para posterior análise.....	56
Figura 8. Ilustração dos parâmetros apresentados após finalização da análise como o tempo total da análise e o resultado da humidade.	57

Índice de Tabelas

Tabela 1. Resultados do estudo da temperatura ideal de análise.	58
Tabela 2. Registo dos grupos de amostras e respetivas amostras estudadas para a validação do método A.	60
Tabela 3. Registo dos resultados obtidos relativamente à repetibilidade, para valores de humidade para as diferentes amostras estudadas no método A.	61
Tabela 4. Registo dos valores calculados para o Teste de Grubbs, no Método A.	63
Tabela 5. Registo dos resultados obtidos relativamente ao teste de Cochran, para valores de humidade inferiores a 25 %, para as diferentes amostras estudadas no método A.	65
Tabela 6. Matrizes eliminadas após execução do Teste de Cochran, para amostras com humidade inferior a 25 g/100g, no método A.	66
Tabela 7. Registo dos resultados obtidos relativamente ao teste de Cochran, para valores de humidade entre 25 % e 80 %, para as diferentes amostras estudadas no método A.	66
Tabela 8. Matrizes eliminadas após execução do Teste de Cochran, para amostras com humidade entre 25 e 80 g/100g, no método A.	67
Tabela 9. Registo dos resultados obtidos relativamente ao teste de Cochran, para valores de humidade superiores a 80 %, para as diferentes amostras estudadas no método A.	67
Tabela 10. Matrizes eliminadas após execução do Teste de Cochran, para amostras com humidade superior a 80 g/100g, no método A.	68
Tabela 11. Registo dos resultados obtidos relativamente à precisão intermédia, para as diferentes gamas de humidade utilizadas, no método A.	69
Tabela 12. Registo dos valores certificados, dos valores obtidos experimentalmente e da incerteza associada ao MRC para o estudo da componente sistemática do método A.	70
Tabela 13. Registo dos limites inferior e superior dos valores obtidos experimentalmente pelo método de referência para o estudo da componente sistemática do método A.	71
Tabela 14. Registo dos valores do viés absoluto e relativo obtido para cada amostra estudada, bem como o respetivo valor médio e valor de referência, no método A.	71
Tabela 15. Registo dos valores certificados, dos valores obtidos experimentalmente e da incerteza associada ao MRC para o estudo da componente sistemática do método A, para as diferentes gamas de humidade.	73
Tabela 16. Registo dos fatores utilizados no teste de Youden, do método A.	75
Tabela 17. Resultados do teste de Youden, do método A.	75
Tabela 18. Registo dos grupos de amostras e respetivas amostras estudadas para a validação do método B.	76
Tabela 19. Registo dos resultados obtidos relativamente à repetibilidade, para valores de humidade inferiores a 25 g/100g para as diferentes amostras estudadas no método B.	77
Tabela 20. Registo dos valores calculados para o Teste de Grubbs, no Método B.	79
Tabela 21. Registo dos resultados obtidos relativamente à repetibilidade, para valores de humidade inferiores a 25 g/100g, para as diferentes amostras estudadas no método B.	81
Tabela 22. Matrizes eliminadas após execução do Teste de Cochran, para humidade inferior a 25 g/100g, no método B.	81
Tabela 23. Registo dos resultados obtidos relativamente à repetibilidade, para valores de humidade entre 25 g/100g e 80 g/100g, para as diferentes amostras estudadas no método B.	82
Tabela 24. Matrizes eliminadas após execução do Teste de Cochran, para humidade entre 25 g/100g e 80 g/100g, no método B.	82
Tabela 25. Registo dos resultados obtidos relativamente à repetibilidade, para valores de humidade superiores a 80 g/100g, para as diferentes amostras estudadas no método B.	83
Tabela 26. Matrizes eliminadas após execução do Teste de Cochran, para humidade superior a 80 g/100g, no método B.	84
Tabela 27. Registo dos resultados obtidos relativamente à precisão intermédia, para as diferentes gamas de humidade utilizadas, no método B.	84
Tabela 28. Registo dos valores certificados, dos valores obtidos experimentalmente e da incerteza associada ao MRC para o estudo da componente sistemática do método A.	85
Tabela 29. Registo dos limites inferior e superior dos valores obtidos experimentalmente pelo método de referência para o estudo da componente sistemática do método B.	86
Tabela 30. Registo dos valores do viés absoluto e relativo obtido para cada amostra estudada, bem como o respetivo valor médio e valor de referência, no método B.	87

Tabela 31. Registo dos valores certificados, dos valores obtidos experimentalmente e da incerteza associada ao MRC para o estudo da componente sistemática do método B, para as diferentes gamas de humidade.	89
Tabela 32. Registo dos fatores utilizados no teste de Youden, do método B.	90
Tabela 33. Resultados do teste de Youden, do método B.	91
Tabela 34. Registo dos valores obtidos a partir da realização do teste F da amostra BIPEA Frutos secos, maio 2019.	92
Tabela 35. Registo dos valores obtidos a partir da realização do teste t das médias, para a amostra BIPEA Frutos secos, maio 2019.	92
Tabela 36. Registo dos valores obtidos a partir da realização do teste t emparelhado, excetuando a amostra BIPEA Frutos secos, maio 2019.	93
Tabela 37. Registo dos valores obtidos a partir da realização do teste t emparelhado.	93
Tabela 38. Registo do programa de secagem, valor da massa da toma e respetiva temperatura recomendados pela Sartorius, para as diferentes amostras aqui representadas.	97
Tabela 39. Temperaturas utilizadas/condições de operação.	97
Tabela 40. Registo dos valores da repetibilidade, no Método A.	99
Tabela 41. Registo dos valores da repetibilidade, no Método B.	102
Tabela 42. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra BIPEA Wheat Draff, Maio 2016.	105
Tabela 43. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra BIPEA Sunflower cake, Abril 2017.	105
Tabela 44. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra Amêndoa.	105
Tabela 45. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra Caju.	106
Tabela 46. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra Feijão.	106
Tabela 47. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra DRRR Sample 1, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019.	106
Tabela 48. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra DRRR Sample 2, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019.	107
Tabela 49. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra LGC Sample 28 – Milk CH282, Dezembro 2019.	107
Tabela 50. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra DRRR Egg Pasta, RVEP 180728, Janeiro 2019.	107
Tabela 51. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra Café.	108
Tabela 52. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra BIPEA Apricot Nectar, Maio 2018.	108
Tabela 53. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra Salsicha.	108
Tabela 54. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra LGC Sample 730 – MT281, Outubro 2019.	109
Tabela 55. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra BIPEA Whole Egg – Sample 02-8520, Novembro 2019.	109
Tabela 56. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra LGC Sample 734 - MT283, Dezembro 2019.	109
Tabela 57. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra sumo de maçã.	110
Tabela 58. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra Farinha láctea.	110
Tabela 59. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra ração animal.	110
Tabela 60. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra feijão branco.	111
Tabela 61. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra bacon.	111
Tabela 62. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra leite em pó.	111
Tabela 63. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra batatas fritas.	112
Tabela 64. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra BIPEA maionese, abril 2019.	112
Tabela 65. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra BIPEA frutos secos, maio 2019.	112
Tabela 66. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra massa instantânea.	113

Tabela 67. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra lentilhas.....	113
Tabela 68. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra BIPEA Wheat Draff, Maio 2016.....	114
Tabela 69. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra BIPEA Sunflower cake, Abril 2017.....	114
Tabela 70. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra feijão.....	114
Tabela 71. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra DRRR Sample 1, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019.....	115
Tabela 72. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra DRRR Sample 2, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019.....	115
Tabela 73. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra LGC Sample 28 – Milk, CH282, Dezembro 2019.....	115
Tabela 74. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra DRRR Egg pasta, RVEP 180728, Janeiro 2019.....	116
Tabela 75. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para amostra Café.....	116
Tabela 76. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para amostra BIPEA Apricot Nectar, Maio 2018.....	116
Tabela 77. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra Salsicha.....	117
Tabela 78. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra LGC Sample 730 – MT281, Outubro 2019.....	117
Tabela 79. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra BIPEA Whole Egg – Sample 02-8520, Novembro 2019.....	117
Tabela 80. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra LGC Sample 734 - MT283, Dezembro 2019.....	118
Tabela 81. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra sumo de maçã.....	118
Tabela 82. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra farinha láctea.....	118
Tabela 83. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra ração animal.....	119
Tabela 84. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra feijão branco.....	119
Tabela 85. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra paio.....	119
Tabela 86. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra leite em pó.....	120
Tabela 87. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra BIPEA maionese, abril 2019.....	120
Tabela 88. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra BIPEA Frutos secos, maio 2019.....	120
Tabela 89. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra massa instantânea.....	121
Tabela 90. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra lentilhas.....	121
Tabela 91. Registo dos resultados obtidos para o teste de Youden, no método A.....	121
Tabela 92. Registo dos resultados obtidos para o teste de Youden, no método B.....	121
Tabela 93. Legendas para os certificados BIPEA.....	122
Tabela 94. Sumário dos resultados estatísticos relativos à percentagem de humidade presente no MRC BIPEA - Wheat draff 06-2913 Maio 2016.....	123
Tabela 95. Sumário dos resultados estatísticos relativos à percentagem de humidade presente no MRC BIPEA Sunflower cake 08-0713, Abril 2017.....	123
Tabela 96. Sumário dos resultados estatísticos relativos à percentagem de resíduo seco total presente no MRC BIPEA Whole Egg - Sample 02-8520 Novembro 2019.....	123
Tabela 97. Sumário dos resultados estatísticos relativos à percentagem de resíduo seco total presente no MRC BIPEA - Apricot Nectar 14-0927 March 2018.....	123
Tabela 98. Sumário dos resultados estatísticos relativos à percentagem de resíduo seco total presente no MRC BIPEA - Multi-fruits juice with Stevia 05-3127 May 2018.....	124
Tabela 99. Sumário dos resultados estatísticos relativos à percentagem de humidade presente no MRC BIPEA - Cordon bleu 02-7120 - 02-7220 February 2018.....	124
Tabela 100. Sumário dos resultados estatísticos relativos à percentagem de humidade presente no MRC BIPEA - Liquid nutritive mix 06-5220 September 2018.....	124
Tabela 101. Sumário dos resultados estatísticos relativos à percentagem de humidade presente no MRC BIPEA - Maionese, abril 2019.....	124

Tabela 102. Sumário dos resultados estatísticos relativos à percentagem de humidade presente no MRC BIPEA - Frutos secos, maio 2019.	125
Tabela 103. Sumário dos resultados estatísticos relativos à percentagem de resíduo seco total presente no MRC DRRR - RVEP 180728 egg pasta 10/01/2019.	125
Tabela 104. Sumário dos resultados estatísticos relativos à percentagem de resíduo seco total presente no MRC DRRR - RVEP 190740 yoghurt, Sample 1, 06/12/2019.	125
Tabela 105. Sumário dos resultados estatísticos relativos à percentagem de resíduo seco total presente no MRC DRRR - RVEP 190740 yoghurt, Sample 2, 06/12/2019.	125
Tabela 106. Sumário dos resultados estatísticos relativos à percentagem de humidade presente no MRC LGC - Meat & Fish (QMAS) Sample 730, 29/10/2019.	126
Tabela 107. Sumário dos resultados estatísticos relativos à percentagem de humidade presente no MRC LGC - Meat & Fish (QMAS), Sample 734, 19/12/2019.	126
Tabela 108. Sumário dos resultados estatísticos relativos à percentagem de humidade presente no MRC LGC - Sample 28 - Milk (QMAS) 19/12/2019.	127
Tabela 109. Valores críticos de F para um teste <i>bilateral</i> ($P=0,05$). (Miller & Miller, 2010).....	128
Tabela 110. Valores críticos de G para um teste <i>bilateral</i> ($P=0,05$).....	128
Tabela 111. Valores críticos para o teste C de Cochran.	129
Tabela 112. Valores críticos de $ t $ para teste <i>bilateral</i> . (Miller & Miller, 2010)	129
Tabela 113. Critérios de aceitação para as amostras realizadas com o método de secagem em estufa a 103 °C – PAFQ.019.4.....	129
Tabela 114. Registo da média dos valores obtidos para o Método A e Método B e respetivas diferenças.	130
Tabela 115. Registo dos valores de R_w relativo.....	136
Tabela 116. Registo do número de medições efetuadas em cada MRC (n), da média dos resultados (LV), do valor certificado do MRC (CV) e a respetiva incerteza associada ao certificado do MRC ($U(Cref)$)...	136
Tabela 117. Registo dos valores de viés relativo (<i>biasrelativo</i>), do valor médio quadrático do viés (<i>RMSbias, relativo</i>), do valor da incerteza relativa de cada MRC ($u(CRef)relative$) e da incerteza média relativa ($u(CRef)relative$), do método A.....	137

Lista de abreviaturas

<i>AOAC</i>	Associação dos Químicos Analíticos Oficiais (do inglês “ <i>Association of Official Analytical Chemists</i> ”)
<i>BIPEA</i>	Gabinete Interprofissional de Estudos analíticos (do francês “ <i>Bureau Interprofessionnel d’Etudes Analytiques</i> ”)
<i>CQ</i>	Controlo da Qualidade
<i>DRRR</i>	Gabinete de Referência Alemão para Testes de Proficiência e Materiais de Referência (do alemão “ <i>Deutsches Referenzbüro für Ringversuche und Referenzmaterialien</i> ”)
<i>EGI</i>	Sociedade de Engenharia e Gestão da Qualidade, Lda.
<i>ISO</i>	Organização Internacional da Padronização (do inglês “ <i>International Organization of Standardization</i> ”)
<i>IPAC</i>	Instituto Português da Acreditação
<i>IPQ</i>	Instituto Português da Qualidade
<i>IUPAC</i>	União Internacional da Química Pura Aplicada (do inglês “ <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> ”)
<i>LGC</i>	Laboratório do Químico do Governo (do inglês (“ <i>Laboratory of the Government Chemist</i> ”)
<i>LOD</i>	Limite de deteção, (do inglês “ <i>Limite of detection</i> ”)
<i>LOQ</i>	Limite de quantificação (do inglês “ <i>Limite of quantification</i> ”)
<i>MR</i>	Materiais de referência
<i>MRC</i>	Materiais de referência certificados
<i>MRI</i>	Materiais de referência internos
<i>MIA</i>	Métodos Instrumentais de Análise
<i>NP</i>	Norma Portuguesa
<i>PAFQ</i>	Procedimento interno de Análises Físico Químicas
<i>RI</i>	Radiação infravermelha
<i>SGQ</i>	Sistema de Gestão da Qualidade
<i>UE</i>	União Europeia
<i>VIM</i>	Vocabulário Internacional de Metrologia

Índice

1. Introdução.....	15
1.1. Enquadramento do tema	15
1.2. Objetivos do estágio.....	16
1.3. Silliker Portugal, S.A. - Mérieux NutriSciences.....	17
1.4. Humidade.....	20
1.4.1. Química da molécula da água.....	20
1.4.4. Métodos de análise da humidade.....	23
1.4.4.1. Secagem em estufa.....	23
1.4.4.2. Secagem em estufa a vácuo	24
1.4.4.3. Secagem por infravermelho	24
1.5. Tipos de erros em química analítica	25
1.6. Validação de métodos analíticos.....	26
1.6.1. Estimativa central e de dispersão.....	26
1.6.2. Exatidão	27
1.6.3. Veracidade/Justeza	27
1.6.4. Precisão.....	29
1.6.5. Repetibilidade.....	29
1.6.6. Reprodutibilidade	30
1.6.7. Precisão intermédia.....	31
1.6.8. Seletividade	32
1.6.9. Robustez	32
1.6.10. Incerteza.....	34
1.7. Controlo de qualidade externo	42
1.7.1. Materiais de Referência Certificados	42
1.7.2. Ensaio interlaboratoriais	43
1.7.3. Rastreabilidade	44
1.7.4. Avaliação de desempenho	44
1.8. Controlo de qualidade interno.....	46
1.8.1. Materiais de referência internos	46
1.8.2. Amostras cegas	47
1.8.3. Duplicados	47
1.8.4. Ensaio de recuperação.....	47
1.9. Estatística dos resultados	48
1.9.1. Teste F	48
1.9.2. Teste de Mandel.....	49
1.9.3. Teste de homogeneidade de variâncias	50

1.9.4.	Teste t das médias.....	51
1.9.5.	Teste <i>t</i> emparelhado.....	52
1.9.6.	Teste de Grubbs	53
1.9.7.	Teste de Cochran	54
2.	Parte Experimental	55
2.1.	Determinação do teor de humidade.....	55
3.	Tratamento de Resultados	58
3.1.	Método A	60
3.1.1.	Repetibilidade.....	61
3.1.2.	Teste de Cochran	65
3.1.3.	Precisão intermédia.....	68
3.1.4.	Veracidade	69
3.1.5.	Incerteza.....	73
3.1.6.	Robustez	74
3.2.	Método B	76
3.2.1.	Repetibilidade.....	76
3.2.2.	Teste de Cochran	80
3.2.3.	Precisão intermédia.....	84
3.2.4.	Veracidade	85
3.2.5.	Incerteza.....	88
3.2.6.	Robustez	90
3.3.	Testes comparativos.....	91
4.	Conclusão	94
5.	Bibliografia.....	95
	ANEXOS	97
	ANEXO A – CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DA HUMIDADE	97
	ANEXO B – ESTUDO DA REPETIBILIDADE.....	99
	ANEXO C – ESTUDO DA PRECISÃO INTERMÉDIA.....	105
	ANEXO D – TESTE DE YOUTDEN	121
	ANEXO E – CERTIFICADOS DOS MRC	122
	ANEXO F – TABELAS ESTATÍSTICAS	128
	ANEXO G – DIFERENÇAS NOS VALORES OBTIDOS ENTRE O MÉTODO A E MÉTODO B	130
	ANEXO H – EXEMPLOS DE CÁLCULOS.....	132

1. Introdução

1.1. Enquadramento do tema

Atualmente, vivemos na era da livre circulação de alimentos e das trocas comerciais, o que permite aos consumidores terem acesso a diferentes produtos alimentares. (Conselho da União Europeia & Parlamento Europeu, 2011) Este fácil acesso a uma variedade tão grande de alimentos, permite que os consumidores escolham o que lhes é mais conveniente, com tendência a comprar repetidamente a mesma marca e/ou o mesmo produto, quando estes são de boa qualidade e correspondem às suas expectativas. Por outro lado, faz com que um pequeno incidente, numa empresa alimentar, em que a qualidade ou a segurança dos seus produtos foi comprometida, possa arruinar a imagem da marca e diminuir drasticamente o consumo desse alimento e, conseqüentemente, as vendas da empresa. (SpendEdge, 2019) Desta forma, é crucial que as empresas garantam a segurança e qualidade alimentar dos seus produtos. Para tal, foi necessário o desenvolvimento de diretrizes que garantam que os alimentos comercializados sejam de boa qualidade e não prejudiquem a saúde dos consumidores. (Conselho da União Europeia & Parlamento Europeu, 2011) & (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2019)

Surgiu então a necessidade de criar e desenvolver as devidas normas e legislação para a indústria alimentar, para que as empresas sejam capazes de criar, adaptar ou simplesmente copiar um conjunto de métodos de controlo de qualidade. Estes métodos vão desde a gestão e a organização da empresa até ao controlo preventivo, fazendo parte do seu plano de segurança alimentar. (M.Ryan, 2017) Esta implementação de normas é muito importante uma vez que o controlo dos produtos, a procura de erros e a sua devida correção são menos eficazes do que reconhecer as causas de não conformidades atempadamente. (Djekic & Tomasevic, 2018) Assim sendo, o controlo de qualidade tem como objetivo a identificação e posterior correção dos defeitos nos produtos acabados, através da identificação e eliminação das fontes causadoras de problemas. (Beer, 2011) & (SpendEdge, 2019) Por consequência destes fatores, é um dever fundamental de cada empresa implementar o seu próprio SGQ de forma a potenciar continuamente o seu desempenho geral. O SGQ implementado tem como objetivo a documentação dos processos, dos procedimentos laboratoriais, das responsabilidades do pessoal envolvido e os objetivos da qualidade, tendo como principal meta atender aos requisitos de clientes

e outras partes interessadas, permitindo a evolução da empresa. Assim sendo, cada empresa possui o seu próprio SGQ que permite acompanhar o desenvolvimento das análises e efetuar a validação de cada método, de forma contínua, dentro de um ambiente de qualidade, e aplicar as devidas ferramentas de validação, que garantam a obtenção de excelentes resultados. (Beer, 2011)

1.2. Objetivos do estágio

O presente estágio curricular na empresa Silliker, Portugal S.A. tem como principal objetivo o acompanhamento de métodos de ensaio físico químicos e posteriormente efetuar a sua validação. Será estudado um método termogravimétrico para a determinação de humidade em rações para animais, alimentos confeccionados e pré confeccionados, alimentos dietéticos e suplementos alimentares, bebidas não alcoólicas, chás, carnes, cereais, frutos e produtos hortícolas, produtos lácteos, ovos e peixes, nas quais serão testados dois analisadores de humidade, um que utiliza um elemento de aquecimento de metal e o outro com um elemento de aquecimento de halogénio, ambos por radiação infravermelha. Durante a execução destas atividades, pretende-se essencialmente desenvolver competências no âmbito da Gestão da Qualidade, em contexto de trabalho num laboratório acreditado.

1.3. Silliker Portugal, S.A. - Mérieux NutriSciences

Marcel Mérieux, aluno de Louis Pasteur, foi o grande impulsionador do Instituto Mérieux, em 1897, com a criação de um laboratório de análises a serviço da medicina e da saúde pública, em França. Contudo, esta fundação foi considerada oficial anos mais tarde pelo seu filho, Dr. Charles Mérieux, em 1937, introduzindo a técnica de cultura *in vitro*. (BioMérieux, 2020) (Merieux NutriSciences, 2019) Com esta nova técnica, rapidamente a fundação Mérieux tornou-se na líder mundial no campo das vacinas humanas e veterinárias.

Atualmente, o Instituto Mérieux é formado por 3 grupos distintos: o grupo bioMérieux, direcionado para aplicações clínicas e industriais de soluções de diagnóstico *in vitro*; o grupo Transgene que se dedica ao tratamento do cancro, com o desenvolvimento de vacinas terapêuticas e outros produtos de imunoterapia para o tratamento de doenças infecciosas; e o grupo Mérieux NutriSciences, focado na segurança alimentar e nutrição. (Merieux, 2020)

Relativamente ao grupo Mérieux NutriSciences, foi no final do século XX que o Instituto Mérieux se uniu a uma empresa norte americana de prestação de serviços na área do controlo analítico de alimentos, conhecida como Silliker. (Merieux NutriSciences, 2019) A Silliker é uma empresa americana de análises alimentares, fundada em 1967 por Dr. John H. Silliker, um microbiologista que desenvolveu um grande trabalho no estudo da *Salmonella*, nos Estados Unidos. A aquisição desta empresa pelo Instituto Mérieux deu origem à empresa que hoje conhecemos como Mérieux NutriSciences. (Merieux NutriSciences, 2019)

Em Portugal, a Silliker surge, em 1992, em Vila Nova de Gaia com o nome Sociedade de Engenharia e Gestão da Qualidade, *Lda* (EGI). Esta empresa tornou-se na líder da oferta de serviços de análises e assessoria, uma vez que este setor estava ainda pouco explorado em Portugal. (Silliker Portugal, S.A., 2019) Com o crescimento da empresa EGI, surge o interesse da multinacional norte americana Silliker de a adquirir, o que acontece oficialmente em 2008. Desta forma, a empresa EGI passa a integrar um dos maiores grupos do mundo no que toca a prestação de serviços na área da segurança e qualidade alimentar, apresentando-se como Mérieux NutriSciences. (Silliker Portugal, S.A., 2019)



Figura 1. Silliker, Portugal S.A. situada na zona industrial dos Terços, em Gaia.

Atualmente, a empresa Silliker, Portugal S.A. é reconhecida pelo Instituto Português da Acreditação (*IPAC*), cumprindo com os critérios da acreditação para laboratórios de ensaio previamente estabelecidos na NP EN ISO/IEC 17025, com o certificado de acreditação nº L0087.

O principal objetivo desta empresa é garantir a qualidade e a segurança na indústria alimentar através do controlo analítico dos alimentos, nomeadamente o controlo de alergénios, estudos de vida útil e de estabilidade, contaminantes e resíduos, monitorização de superfícies, do ar e da água, serviços de apoio ao controlo da fraude e autenticidade dos alimentos, conformidade de rótulo, auditorias ao sistema de gestão da qualidade e segurança alimentar, estudo dos materiais em contacto com os alimentos e controlo analítico da água. (Mérieux NutriSciences Portugal, 2019) Tudo isto é possível devido à organização dos diferentes domínios da empresa, que estão divididos entre o domínio administrativo e o domínio laboratorial. O domínio laboratorial da empresa está subdividido em 3 laboratórios distintos, o laboratório de microbiologia, o laboratório de *MIA* e o laboratório de análises físico químicas. Neste último, é onde são realizadas diariamente as análises químicas alimentares, nomeadamente a determinação da humidade.

Nesta empresa, são utilizados métodos de ensaio oficiais, como é o caso das normas portuguesas (*NP*) que são adaptadas a partir das normas publicadas por entidades superiores como é o caso da *ISO – International Organization for Standardization* e a *AOAC – Association of Official Analytical Chemists*. Por outro lado, sendo esta empresa considerada um laboratório acreditado, podem também ser utilizados métodos de ensaio

que correspondem a normas internas (PAFQ) que são desenvolvidas pela empresa e posteriormente validadas e poderão ser acreditadas pelo *IPAC*.

Um exemplo de um dos métodos de ensaio utilizados nesta empresa é a determinação da humidade por radiação infravermelha sendo crucial efetuar a sua validação, de forma a cumprir com a qualidade exigida pelos clientes.

1.4. Humidade

Os ensaios de determinação da humidade são das análises mais importantes realizadas num produto alimentar uma vez que podem ser usados para diversos parâmetros como a determinação do valor nutricional de um alimento e para o cumprimento de normas ou leis da sua composição. (Robert L. Bradley, 2010) Muitas vezes, o teor de humidade é também fundamental porque, em determinados alimentos, existem valores padronizados e o seu valor (ou o valor dos sólidos totais) tem de ser especificado no rótulo. (Pomeranz, 1994) Para além disso, de um ponto de vista económico, a determinação da humidade é também crucial, uma vez que vender alimentos com um teor de humidade menor do que o necessário significa que o produtor perde receita devido à perda de peso desnecessária. Por outro lado, a produção de alimentos com um teor de humidade muito alto pode afetar negativamente a qualidade do alimento, podendo afetar a sua textura e também a segurança alimentar, levando ao crescimento de fungos e a outros problemas relacionados. (The Importance of Moisture in Feed and Food Processing, 2013) (SpendEdge, 2019)

Embora esta análise seja importante a nível operacional, nutricional e económico, a determinação do teor de humidade pode ser também das mais difíceis de se obter dados com precisão e exatidão. (Robert L. Bradley, 2010)

1.4.1. Química da molécula da água

A molécula da água é considerada uma molécula reativa pois, para além de formar ligações fortes com outras moléculas de água e outras moléculas polares, também é capaz de se ligar a muitas outras substâncias. (Pyrrer, 1985)

As dificuldades em remover a água da maioria dos alimentos podem ser melhor compreendidas considerando a natureza das substâncias que fazem parte da constituição do alimento e também pela maneira pela qual a água é mantida nelas.

A água pode ocorrer em alimentos em pelo menos três formas principais. Uma determinada quantidade de água pode estar presente como **água livre** nos espaços intergranulares e dentro dos poros do material. (Pomeranz, 1994) A água livre é considerada a água que pode ser facilmente extraída dos alimentos por ação mecânica, como a compressão. Este tipo de água mantém as propriedades físicas da água pura e serve como um agente dispersante para substâncias coloidais e como um solvente para compostos cristalinos. (Pomeranz, 1994) (Vaclavik & Christian, 2014) Existe também a

água aprisionada que é a água que está contida dentro de células e capilares e que, no entanto, não se encontra ligada a nenhum outro constituinte celular. (Pyrer, 1985)

Um outro tipo de água é a **água fisicamente ligada**. Os componentes mais importantes que estão contidos nos alimentos, como o amido, as pectinas, a celulose, as proteínas e os açúcares são, em grande parte, substâncias coloidais de alto peso molecular. Geralmente é reconhecido que a água é mantida nestas substâncias por forças de adsorção, podendo ser designada de **água adsorvida**. Estas forças de adsorção são muitas vezes atribuídas às forças de van der Waals ou à formação de ligações de hidrogénio. A água adsorvida, uma vez que possui ligações físicas com outros constituintes dos alimentos, não tem as mesmas características da água livre. (Samuel, 2019)

Finalmente, uma parte da água presente na constituição dos alimentos é a **água quimicamente ligada** a outras substâncias (que não outras moléculas de água). Um exemplo é a **água de hidratação**, que também possui características diferentes da água pura. (Pomeranz, 1994)

Na análise da humidade, pretende-se quantificar a água livre, no entanto, muitas vezes é difícil conseguir quantificar sem que ocorram perdas ou ganhos de água ainda antes da análise, nomeadamente durante o armazenamento e no pré-processamento das amostras. Muitas vezes estes tratamentos prévios são responsáveis por alterações na composição das amostras.

1.4.2. Pré-processamentos das amostras

Antes da análise é necessário efetuar uma série de pré-processamentos de forma a garantir a qualidade dos resultados. Alguns destes pré-processamentos, dependendo do tipo de amostra, podem ser, entre outros:

- Seleção de uma parte representativa da amostra como é o exemplo dos frutos secos os quais devem ser previamente descascados.
- Remoção de partes do alimento como é o caso da cabeça e espinhas dos peixes.
- Congelação no caso de amostras altamente perecíveis que serão analisados apenas no dia seguinte à sua preparação.
- Armazenar amostras com baixa humidade em exsiccador.
- Sonicação para a remoção do gás em amostras gaseificadas como alguns refrigerantes.

- Agitação em amostras líquidas.
- Homogeneização de amostras pastosas.
- Trituração de amostras sólidas.

1.4.3. Alterações na composição dos alimentos

Uma vez que a água é uma substância que está presente em todo o lado, podem ocorrer perdas ou ganhos de água nas amostras, se estas não forem preparadas nem armazenadas da melhor forma, uma vez que a água está em constante equilíbrio com o meio envolvente. Desta forma, podem ocorrer diferentes alterações na composição dos alimentos, não só durante o processo de aquecimento para a determinação da humidade, mas também antes da própria análise, mais concretamente durante a preparação da amostra e armazenamento. Os processos de preparação de amostras são fundamentais uma vez que definem se a amostra estará bem preparada, no entanto, podem também ser uma fonte de erro pois os equipamentos podem aquecer ligeiramente, o que pode levar a perdas voláteis, nomeadamente perda de água. Para além disso, quando o alimento não pode ser analisado no próprio dia da preparação, este tem de ser devidamente armazenado. Alimentos húmidos devem ser mantidos refrigerados após a sua preparação e os alimentos secos devem ser mantidos em exsiccador, para impedir que ocorram alterações do teor de água.

Nos métodos de determinação de humidade por aquecimento, pode ocorrer a decomposição de alguns compostos alimentares caso a temperatura utilizada seja elevada ou o tempo de análise seja demasiado longo. (Robert L. Bradley, 2010) Isto acontece de forma recorrente na indústria alimentar pois os métodos baseados em termogravimetria usam o aquecimento da amostra e medição de massa como fundamento para a determinação da humidade. Desta forma, o que ocorre não é só a evaporação da água, que é o analito em estudo, mas também a perda de outras substâncias, nomeadamente a perda de compostos voláteis como é o caso de alguns ácidos como o ácido acético, propiónico e butírico e também compostos como álcoois, ésteres e aldeídos, entre outros compostos de aroma. Assim sendo, neste tipo de análises, a análise da humidade tem de ser considerada como a quantificação da humidade e compostos voláteis. (Janas, 2017)

É então necessário encontrar um compromisso entre o tempo de análise e a temperatura para as quais a decomposição de outras moléculas é minimizada. (Robert L. Bradley, 2010)

1.4.4. Métodos de análise da humidade

O teor de humidade dos alimentos pode ser determinado por uma variedade de métodos, mas a obtenção de dados exatos e precisos é geralmente um desafio. (S. Nielsen, 2010) Os métodos analíticos utilizados para a determinação de humidade podem ser divididos em duas classes distintas, os métodos indiretos e os diretos. Nos métodos diretos, é feita uma tentativa de remover a água presente na amostra para determinar a sua quantidade. Isto é possível através da medição da perda de peso da amostra, devido à remoção da água e da medição da massa perdida ou da extração da água e fazendo com que reaja quantitativamente com algum reagente. Por outro lado, os métodos indiretos não requerem a remoção da água. Estes métodos dependem da variação de algumas propriedades físico-químicas dos materiais com o teor de humidade como, por exemplo, a condutividade elétrica. Os métodos desta classe devem, no entanto, ser calibrados por meio de um dos métodos diretos.

Atualmente, os métodos de secagem (métodos diretos) continuam a ser os ensaios mais comuns para a determinação da humidade nos alimentos, sendo um dos mais utilizados na indústria alimentar a secagem em estufa e a secagem em estufa a vácuo para amostras mais sensíveis. (Isengard & Fa, 1999)

1.4.4.1. Secagem em estufa

O método de **secagem em estufa** a ar é o mais comum e amplamente utilizado em laboratórios padrão em todo o mundo para determinação de humidade de rotina. (Park & L. N. Bell, 2002) Este método convencional de secagem é usado na indústria alimentar para remover a água dos alimentos através do aumento da temperatura sobre as amostras, em equipamentos destinados à secagem, como é o caso das estufas. Nestes aparelhos, o ar quente passa de maneira a transferir o calor para os alimentos possibilitando a remoção da humidade. (Tamboli & Bhong, 2018) Os procedimentos para o método convencional de determinação de humidade usando estufa de secagem e balança analítica envolvem preparação, pesagem, secagem, arrefecimento e nova pesagem de amostras, sendo um método demorado com bastantes etapas de pesagem, até atingir o peso constante. (Park & L. N. Bell, 2002) Existem vários fatores que influenciam a precisão de qualquer secagem específica para a determinação da humidade. Resultados erróneos na determinação da humidade por secagem em estufa podem ser obtidos devido às condições de secagem durante a análise e tratamentos pós-secagem. (S. Nielsen, 2010)

1.4.4.2. Secagem em estufa a vácuo

A **secagem em estufa a vácuo** é amplamente utilizada para a determinação de humidade para a maioria dos alimentos. À pressão atmosférica (1 atm = 760 mmHg), a água entra em ebulição a 100 °C, no entanto, ao diminuir a pressão, a temperatura de ebulição da água diminui, permitindo, desta forma, realizar o processo de análise da humidade a temperaturas inferiores. Geralmente, é mantida uma pressão entre 100 - 600 mmHg com temperaturas entre 60 °C - 70 °C.

Algumas das desvantagens referidas anteriormente no método de secagem na estufa de convecção podem ser ultrapassadas por este método, uma vez que, na secagem a vácuo, os materiais orgânicos voláteis são aquecidos a temperaturas mais baixas. Esta técnica é especialmente desejável para a análise de produtos que contêm açúcar, particularmente alimentos que contêm frutose, substâncias essas que tendem a se decompor durante o processo de secagem. (Park & L. N. Bell, 2002)

Normalmente, a perda de massa por secagem usando o método da estufa por correntes de convecção é usada como método de referência. A perda de humidade por secagem é confiável, fornecendo bons resultados e requer apenas equipamentos de laboratório padrão (uma estufa de secagem e normalmente uma balança analítica). No entanto, o método por perda de massa é lento, geralmente exigindo 2-3 horas para que uma medição seja concluída. Sendo também um método tedioso devido a muitas etapas manuais do processo, muitas vezes não é adequado, exigindo muito tempo para alcançar um resultado. (Mettler Toledo, 2015)

1.4.4.3. Secagem por infravermelho

Devido aos inúmeros problemas associados aos métodos convencionais da determinação de humidade, como o longo tempo de análise, a indústria procura cada vez mais métodos alternativos com elevada rapidez e exatidão. (Janas, 2017) Para reduzir o tempo de determinação nos métodos que utilizam a perda de massa em estufas com aquecimento por convecção, foram desenvolvidas técnicas com princípios de aquecimento mais eficientes, sendo uma delas os analisadores de humidade por radiação infravermelha. (Isengard & Fa, 1999)

Na secagem por infravermelhos, o calor é transmitido maioritariamente por condução, ou seja, quando a energia atinge a superfície do alimento em análise, esta é convertida em calor e vai espalhar-se mais rapidamente por condução, pelo choque entre

partículas. Desta forma, a secagem por radiação infravermelha permite uma secagem direta dos alimentos, ao contrário do método por aquecimento na estufa. (Janas, 2017)

Nos últimos anos, a secagem com analisadores de humidade por RI tornou-se uma técnica importante na indústria alimentar, devido às suas inúmeras vantagens, como a poupança de energia, o menor tempo de secagem, a obtenção de produtos secos de alta qualidade, o fácil controlo dos parâmetros do processo, o uso de temperatura uniforme e ainda permite economizar espaço. (Riadh, Ahmad, Marhaban, & Soh, 2014)

1.5. Tipos de erros em química analítica

Em química analítica, qualquer análise efetuada apresenta alguma dispersão de resultados, o que origina uma distribuição aleatória dos resultados. (Christian, 2004)

Geralmente, as análises químicas são afetadas por três tipos de erros: erros grosseiros, erros aleatórios e erros sistemáticos. Os erros grosseiros são erros causados pela falta de experiência ou pela falta de atenção aquando da realização da medição. Podem também ocorrer devido a falhas no próprio equipamento de medição e cabe ao analista detetar a presença destes erros. Os erros aleatórios são os erros que tendem a ser compensados à medida que o número de medições aumenta, ou seja, não afetam significativamente os dados. Estes erros fazem com que os resultados obtidos a partir de réplicas sejam diferentes entre si de forma imprevista. Por fim, os erros sistemáticos geralmente causam um desvio relativamente ao valor tido como “verdadeiro”, ou seja, provoca uma tendência nos resultados. Assim, a maioria dos resultados vão se situar ou acima ou abaixo do valor real, consoante um erro sistemático positivo ou negativo, respetivamente, tal como se pode verificar pela **Figura 2**. (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2013)

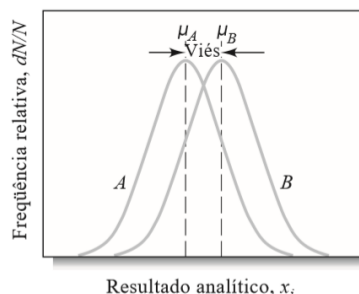


Figura 2. Representação de um erro sistemático num método analítico, na qual a curva A apresenta a curva de distribuição dos resultados obtidos pelo método sem viés (sem tendência), enquanto a curva B demonstra a distribuição dos resultados por um método que pode ter um viés significativo (neste caso, um viés positivo relativamente à curva A). (Skoog et al., 2013)

Devido à existência destes erros, especialmente dos erros sistemáticos que desviam o valor central, é crucial efetuar a devida validação dos métodos analíticos para impedir que estes erros afetem o valor real das medições. De seguida, são apresentadas algumas ferramentas estatística que podem ser usadas para alcançar a devida validação de um método analítico.

1.6. Validação de métodos analíticos

A validação de métodos analíticos apresenta um grande impacto na indústria uma vez que assegura que o método analítico escolhido permite a obtenção de resultados válidos para os clientes. A validação pode ser definida, segundo a ISO 17025, como a “confirmação por exame e fornecimento de evidência objetiva de que os requisitos particulares para um propósito específico são cumpridos”. (B. Magnusson & U. Ornemark, 2014) O principal objetivo da validação é possibilitar o estudo do método de forma a garantir que este obtém os resultados mais exatos e precisos possíveis e, para tal, é necessário recorrer a vários parâmetros estatísticos como, por exemplo, o cálculo da média, do desvio padrão e da variância da amostra em estudo pelo método em questão.

1.6.1. Estimativa central e de dispersão

A média (\bar{x}) do conjunto de valores medidos (n) é dada pelo somatório das medições a dividir pelo número de medições, tal como está representado, de seguida, na equação:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad \text{Equação 1}$$

O desvio padrão da amostra (s) é dado pela seguinte fórmula:

$$s = \sqrt{\sum_i \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad \text{Equação 2}$$

O desvio padrão relativo (RSD), que também pode ser designado por coeficiente de variação, é dado por:

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

A variância da amostra (s^2) também é uma medida da variação dos valores obtidos e é obtida a partir do quadrado do desvio padrão:

$$s^2 = \sum_i \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \quad \text{Equação 4}$$

A partir do cálculo da média e do desvio padrão de análises em produtos alimentares é possível entender a variação dos valores da amostra relativamente ao valor central respetivo e prosseguir com o estudo da validação do método.

Para a validação de um método analítico é necessário o conhecimento de determinados parâmetros que são avaliados como a seletividade, a gama de trabalho do método, a linearidade, a sensibilidade, os limiares analíticos (detecção e quantificação), a robustez, a precisão e a veracidade. Os parâmetros de validação são explicados de seguida, sendo importante realçar que, consoante o método em estudo e o objetivo da validação, podem não ser avaliados todos os parâmetros.

1.6.2. Exatidão

A medição da exatidão expressa a proximidade de um único resultado a um valor de referência, que é considerado o valor verdadeiro. Para a determinação da exatidão é necessária uma análise de todas as fontes de erro, ou seja, o conjunto de erros aleatórios e o conjunto de erros sistemáticos que podem ocorrer num determinado método de ensaio. (Relacre, 1996) A exatidão do método é avaliada a partir do estudo da precisão, que avalia os erros aleatórios, e pelo estudo da veracidade, que avalia os erros sistemáticos.

1.6.3. Veracidade/Justeza

A veracidade pode ser definida, segundo o Guia *Eurochem*, como a “concordância entre a média de um conjunto infinito de valores de replicados medidos quantitativamente e o valor de referência”. (B. Magnusson & U. Ornemark, 2014) Isto significa que, após a obtenção do resultado do valor médio, obtido por um determinado método de ensaio várias vezes, o resultado é justo/verdadeiro se este valor for concordante com o valor real. (Food and Agriculture Organization, 1998) Devido à impossibilidade da realização de um número infinito de medições, a veracidade não pode ser determinada, no entanto, podem ser feitas estimativas. Neste caso, a veracidade passa a ser expressa quantitativamente no que diz respeito à tendência (*viés*) dos resultados e a sua determinação prática passa pela

comparação da média dos resultados com o valor de referência. (B. Magnusson & U. Ornemark, 2014)

Relativamente a ensaios realizados com MR ou ensaios em que se comparam os resultados obtidos a partir de um método de referência e o método alternativo, podem ser utilizadas as seguintes equações para o estudo do viés:

$$b = \bar{x} - x_{ref} \quad \text{Equação 5}$$

$$b(\%) = \frac{\bar{x} - x_{ref}}{x_{ref}} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

$$R(\%) = \frac{\bar{x}}{x_{ref}} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

Nas quais,

b significa *viés* (viés)

$R(\%)$ é a percentagem de recuperação relativa

\bar{x} é a média dos resultados

x_{ref} é o resultado tido como verdadeiro do MR

Na primeira equação, é possível comparar o valor calculado obtido e o valor de referência, em termos absolutos, enquanto que, na segunda equação, obtemos o viés em percentagem. Por fim, na última equação, é possível calcular a recuperação aparente, em percentagem. Nos casos em que se avalia a medição com recurso ao uso de MR, estes cálculos permitem avaliar o método em avaliação e o próprio viés do laboratório. Caso se pretenda avaliar a desempenho de um método novo que se pretende implementar na empresa, ou simplesmente comparar um método de referência com um método alternativo, utilizam-se as mesmas equações referidas anteriormente, sendo que o resultado avalia a desempenho do método novo. No entanto, neste último caso, é importante realçar que o método de referência pode já apresentar algum viés, o que pode influenciar os resultados da veracidade.

O estudo do viés pode também ser efetuado em amostras sem o analito e com o analito, ou seja, amostras de “brancos” e amostras fortificadas. Neste caso, é necessário

comparar a média dos resultados obtidos das amostras fortificadas com os resultados obtidos nos brancos, como se demonstra de seguida.

$$R'(\%) = \frac{\bar{x}' - \bar{x}}{x_{fortificado}} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

Na qual,

\bar{x}' é a média dos resultados obtidos com as amostras fortificadas com o analito

\bar{x} é a média dos resultados obtidos com os brancos

$x_{fortificado}$ é a concentração da amostra após adicionar o analito

$R'(\%)$ é a percentagem de recuperação relativa em amostras fortificadas

1.6.4. Precisão

A precisão é o parâmetro que permite avaliar a dispersão dos resultados obtidos entre ensaios que foram realizados de forma independente, preferencialmente sobre a mesma amostra, em condições definidas. As medidas usadas para avaliar a precisão são a repetibilidade, a reprodutibilidade e a precisão intermédia.

1.6.5. Repetibilidade

A repetibilidade é o parâmetro que exprime a precisão do método analítico e tem de ser estudada em condições idênticas, ou seja, no mesmo laboratório, pelo mesmo analista, utilizando o mesmo equipamento, num curto espaço de tempo. Para a sua determinação, é necessário efetuar uma série de análises (nunca $n < 7$) nas condições de repetibilidade referidas anteriormente.

O limite de repetibilidade, é o valor abaixo do qual a diferença absoluta entre dois resultados do método se deve situar, e pode ser calculado, para um nível de confiança de 95 % (para as condições de repetibilidade) pela seguinte equação:

$$r = 2,8 \times S_{ri} \quad \text{Equação 9}$$

Sendo,

r o limite de repetibilidade

S_{ri} o desvio padrão da repetibilidade associados aos resultados obtidos

O limite da repetibilidade relativo pode ser calculado a partir do valor obtido do limite da repetibilidade dividido pelo valor da média da repetibilidade obtido, como apresentado de seguida:

$$r_{relativo} = \frac{r}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{Equação 10}$$

É importante referir que, são aceites os valores de duas medições efetuadas em condições de repetibilidade tais que $|X_i - X_{i-1}| = r$.

A repetibilidade também pode ser expressa pelo cálculo do Coeficiente de Variação de Repetibilidade (CV_r) que é expresso da seguinte forma:

$$CV_r = \frac{S_{ri}}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{Equação 11}$$

Onde \bar{x} é a média dos valores considerados.

1.6.6. Reprodutibilidade

O parâmetro da reprodutibilidade é referente à precisão de um método em condições de ensaio diferentes, como por exemplo, diferentes analistas, diferentes laboratórios e diferentes épocas, sobre a mesma amostra, utilizando o mesmo método de ensaio.

O limite de reprodutibilidade pode ser calculado, para um nível de confiança de 95 % (para as condições de reprodutibilidade) pela equação:

$$R = 2,8 \times S_{Ri} \quad \text{Equação 12}$$

Sendo,

R o limite da reprodutibilidade

S_{Ri} o desvio padrão da reprodutibilidade associados aos resultados obtidos

A reprodutibilidade pode ser expressa pelo cálculo do Coeficiente de Variação de Reprodutibilidade (CV_R) que é expresso da seguinte forma:

$$CV_R = \frac{S_{Ri}}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{Equação 13}$$

Onde \bar{x} é a média dos valores considerados.

1.6.7. Precisão intermédia

A precisão intermédia é o parâmetro de estudo da variação em laboratório, no qual se faz variar apenas uma das condições já referidas anteriormente como o analista, o equipamento e o tempo. Para a determinação da precisão intermédia, efetuam-se n medições em duplicados sobre a mesma amostra, em condições definidas.

O cálculo do desvio padrão da precisão intermédia (**Equação 14**) é efetuado a partir m valores de n ensaios de amostras e é baseado na dispersão entre ensaio. Quando $n=2$, calcula-se da seguinte forma:

$$S_i = \sqrt{\frac{1}{2 \cdot m} \times \sum_{j=1}^m (y_{j1} - y_{j2})^2} \quad \text{Equação 14}$$

No qual, y_{j1} é o primeiro resultado obtido e y_{j2} é o segundo resultado obtido, para a mesma amostra (j), e S_i é o desvio padrão da precisão intermédia.

O limite de precisão intermédia pode ser calculado, para um nível de confiança de 95 % pela mesma seguinte equação:

$$I = 2,8 \times S_i \quad \text{Equação 15}$$

I é o limite da precisão intermédia

A precisão intermédia também pode ser expressa pelo cálculo do Coeficiente de Variação de Precisão Intermédia (CV_{pi}) que é expresso da seguinte forma:

$$CV_{pi} = \frac{S_i}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{Equação 16}$$

O principal objetivo da validação de métodos em química analítica é garantir a obtenção de resultados com elevada precisão e elevada exatidão. De seguida, são apresentados os restantes parâmetros de validação de métodos.

1.6.8. Seletividade

A seletividade permite avaliar a eficiência de um determinado método de ensaio em identificar e distinguir o analito numa mistura complexa, sem que ocorram interferências de outros constituintes da amostra. Dependendo do método de ensaio, do tipo de amostra e do analito em questão, diz-se que um método é seletivo quando permite obter taxas de recuperação do analito em questão que sejam próximas de 100 %, sendo capaz de especificar que a grandeza medida provém apenas do analito, mesmo na presença de interferências provenientes de outras substâncias. É importante averiguar quais as possíveis interferências presentes no método de ensaio para a matriz a analisar e, para isso, é crucial efetuar testes de recuperação para cada matriz, utilizando uma série de amostras nas quais se faz variar a concentração do analito em proporções conhecidas, ao longo da gama de trabalho, em duplicado e nas mesmas condições. (Relacre, 2000)

Embora as taxas de recuperação sejam um parâmetro de extrema importância para avaliar o desempenho de um método analítico, é importante a realização de outros parâmetros de qualidade de forma a obter resultados satisfatórios. (Relacre, 2000)

1.6.9. Robustez

A robustez avalia o efeito de pequenas alterações nas condições do método. Para a sua determinação, é necessária a realização de um teste, no qual se fazem modificações subtis nas condições de análise do método e avaliam-se os efeitos sentidos nos resultados, facilitando a percepção de quais as grandezas de influência que causam as maiores variações no método, ou seja, as que têm um maior impacto. Este teste é importante pois permite assegurar que, quando o método em específico está a ser usado numa base diária, as variações que causaram um impacto significativo, estão devidamente controladas. Assim sendo, um método diz-se ser robusto se não apresentar sensibilidade a pequenas variações que ocorram durante a sua execução. (B. Magnusson & U. Ornemark, 2014)

Para a determinação da robustez do método, pode se recorrer ao Teste de Youden.

Teste de Youden

O teste de Youden é um teste que permite, não só avaliar a robustez do método, mas também ordenar a influência de cada fator em estudo nos resultados. Desta forma, é necessário escolher entre 3 até 7 fatores que podem influenciar os resultados das análises e efetuar um determinado número de replicados sobre uma mesma amostra.

Para a estudar o efeito dos fatores pode ser usado o planejamento de Plackett-Burman, no qual é necessário escolher, pelo menos, 3 fatores de interesse (A, B e C), que sejam independentes entre si e que podem influenciar os resultados do método. Após a escolha dos fatores, assentam-se os valores nominais (1) e alternativos (-1) para o estudo dos desvios dos fatores e efetua-se um quadro para exemplificar o plano de ensaios, neste caso, para 3 fatores:

Figura 3. Plano de ensaios para teste de Youden com 3 fatores. (Relacre, 2000)

	A	B	C	REi
1° ENSAIO	1	1	1	RE1
2° ENSAIO	1	-1	-1	RE2
3° ENSAIO	-1	1	-1	RE3
4° ENSAIO	-1	-1	1	RE4
	RA	RB	RC	

Sendo que,

REi é o resultado de cada análise i

A, B, C são os fatores em análise

Ri é o respectivo efeito de cada fator (A, B, C)

Usando o planejamento Plackett-Burman, o efeito de cada fator é estimado como a diferença da média obtida pelo valor nominal e da média obtida pelo valor alternativo. O efeito de cada fator (Ri) pode ser determinado a partir da seguinte equação:

$$R_i = \frac{\sum RE_i(1) - \sum RE_i(-1)}{Z} \quad \text{Equação 17}$$

Na qual,

Z corresponde a metade dos ensaios realizados (para 3 fatores e 4 ensaios, Z=2)

O efeito percentual de cada fator pode também ser calculado, de forma a avaliar qual o efeito com maior e menor influência nos resultados, dividindo o respectivo efeito pela média nominal, tal como é demonstrado de seguida.

$$R_i(\%) = \frac{R_i}{\bar{x}_{nominal}} \quad \text{Equação 18}$$

Após o efeito de cada fator (Ri) ser estimado, é necessário avaliar quais as variações que possuem um efeito significativo no resultado. Para tal, efetua-se um teste t

para um determinado número de graus de liberdade e 95 % de confiança. (Vandeginste & Rutan, 1996)

Neste caso, t experimental pode ser estimado a partir da seguinte equação:

$$t = \frac{R_i}{(SE)_e} \quad \text{Equação 19}$$

Na qual,

R_i é o efeito do fator X

SE_e é o desvio padrão do efeito

O desvio padrão do efeito pode ser calculado a partir da seguinte equação:

$$SE = \sqrt{\frac{2s^2}{n}} \quad \text{Equação 20}$$

Na qual,

s^2 é a variância do conjunto de medições do valor nominal

n é o número de ensaios realizados em cada nível para um fator

Para o estudo da robustez, utilizando SE a partir da variância do conjunto de medições do valor nominal, o número de graus de liberdade para t crítico é igual a R-1, em que R é o número de réplicas efetuadas no ensaio do valor nominal.

Se o valor de t obtido experimentalmente para cada efeito for inferior ao t tabelado, conclui-se que as variações obtidas pelos diferentes efeitos estudadas não são significativas e o método é considerado robusto para os efeitos estudados. (Vandeginste & Rutan, 1996)

1.6.10. Incerteza

Na validação de métodos analíticos, um dos parâmetros mais importantes é a incerteza. Este parâmetro é muitas vezes confundido com o erro de medição. No entanto, o erro de uma medição é uma medida da exatidão permitindo avaliar a diferença entre os resultados obtidos e o valor correto, enquanto que a incerteza de uma medição exprime a possibilidade do erro de um resultado. A incerteza de uma medição é definida segundo o guia *Eurachem "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement"* como "o parâmetro associado a um resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos

valores que poderiam ser razoavelmente atribuídos ao mesurando”, sendo o mesurando o que se avalia numa análise química (cor, pH, concentração, etc). (S L R Ellison & A Williams, 2012).

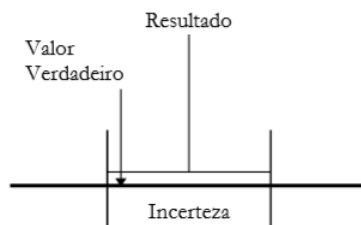


Figura 4. Representação esquemática da relação entre o resultado de uma medição, o valor verdadeiro e a respectiva incerteza. (RELACRE, 1996)

O conhecimento da incerteza permite aumentar o conhecimento e a confiança na validação de um resultado medido. Quando a incerteza é bem estimada, esta pode ser considerada como uma medida da qualidade do resultado e quanto menor a incerteza calculada, maior a confiabilidade do resultado da medição. (Relacre, 1996)

A incerteza de uma medição pode ter inúmeras fontes como:

- amostragem
- efeitos da matriz e interferentes
- condições de armazenamento
- condições ambientais
- incertezas dos equipamentos volumétricos e de massa
- valores de referência
- pureza de reagentes
- aproximações
- erros aleatórios

Visto que existem tantas fontes de incertezas em análises quantitativas, torna-se essencial reduzir a quantidade de incerteza nos métodos analíticos de modo a obter um resultado confiável. (Food and Agriculture Organization, 1998) Todas estas fontes de incerteza têm de ser avaliadas para a posterior determinação da incerteza da medição.

O parâmetro da incerteza pode e deve ser avaliado para provar se o método analítico apresenta resultados confiáveis. A incerteza do método é determinada a partir do estudo de duas componentes, a precisão (componente aleatória) e a veracidade (componente sistemática). A estimativa da incerteza a partir da precisão pode ser efetuada a partir da repetibilidade e/ou da precisão intermédia enquanto que a estimativa da incerteza a partir

da exatidão é feita com base em ensaios interlaboratoriais, em ensaios com MRC e no resultado de amostras fortificadas. É importante também entender que a incerteza do método pode ser determinada por gamas de trabalho, por matrizes ou combinando as duas.

Incerteza associada à precisão

Para quantificar a incerteza associada à precisão de um método, é necessário avaliar a componente aleatória do método em questão. Este parâmetro pode ser avaliado através do uso de padrões de controlo ou de duplicados das amostras, ao longo dos ensaios. É importante que estes ensaios sejam realizados nas mesmas condições que são efetuadas as análises de rotina e, para permitir avaliar a variabilidade que ocorre num laboratório de análises, não se recomenda avaliar amostras e/ou padrões de controlo em condições de repetibilidade, mas sim de precisão intermédia. Também se recomenda o uso de amostras em vez de padrões, uma vez que estes últimos não têm matriz, permitindo assim avaliar também qual o efeito da matriz na precisão intermédia e, conseqüentemente, na estimativa da incerteza. Na equação descrita, de seguida, está demonstrado como se pode proceder ao cálculo da incerteza associada à componente da precisão intermédia das amostras em estudo de um determinado método analítico.

$$u_{R_w \text{ relativo}} = R_w \text{ relativo} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (u(R_w \text{ relativo}; i))^2}{n_{R_w}}} = \frac{R_w}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{Equação 21}$$

Na qual,

n é o número de resultados

R_w representa o desvio padrão associado à precisão intermédia do método

\bar{x} é a média associada aos resultados da precisão intermédia

Esta fórmula foi simplificada, uma vez que, para o estudo da incerteza dos métodos analíticos, serão usados os valores da precisão intermédia para o cálculo da incerteza da componente aleatória. (Relacre, 2018)

Incerteza associada à veracidade

Para quantificar a incerteza associada à veracidade de um método, é necessário avaliar a componente sistemática do método em questão. A componente sistemática deve ser avaliada a partir de participações em ensaios interlaboratoriais, uso de MRC(s),

ensaios de recuperação, entre outras ferramentas. Neste caso, serão apresentadas três formas de calcular a incerteza da componente sistemática dos métodos analíticos:

- Realização de análises com MRC
- Participação em ensaios interlaboratoriais
- Execução de ensaios de recuperação.

Ensaio realizado com MRC

A utilização de MRC é muito importante para a validação de um método, uma vez que permite avaliar os erros sistemáticos que possam existir nas medições e no método em geral. Assim sendo, para o cálculo da incerteza do método, devem se considerar os ensaios realizados com os MRC, permitindo estudar a componente sistemática da estimativa da incerteza.

Quando se utilizam MRC, deve-se ter em atenção os respectivos valores do viés e da incerteza do material, que vêm descritos no respectivo certificado. A incerteza do MRC deve ser convertida numa incerteza padrão e a incerteza do viés deve ser calculada a partir da seguinte equação:

$$u_{b',relativo} = \sqrt{b'_{relativo}{}^2 + \left(\frac{s_{b',relativo}}{\sqrt{n_M}}\right)^2} + u_{C_{ref},relativo}^2 \quad \text{Equação 22}$$

Na qual,

b' representa o viés

n_M é o número de ensaios realizados com o MRC

$u_{C_{ref}}$ representa a incerteza do MRC que geralmente vem discriminado no certificado do MRC

s_b é o desvio padrão dos valores relativos à análise do MRC

Esta fórmula é utilizada quando se efetuam ensaios sobre um único MRC, no entanto, é aconselhável utilizar mais do que um MRC para que uma maior variedade de matrizes poderá ser estudada, tornando a avaliação do método mais completa. De seguida é então apresentada a fórmula para a estimativa da incerteza relativa à veracidade com base na avaliação de ensaios efetuados sobre vários MRC. (Relacre, 2018)

$$u_b = \sqrt{b'_{relativo}_{RMS}^2 + \overline{u(C_{Ref})}_{relativo}^2} \quad \text{Equação 23}$$

Na qual,

$b'_{relativo}_{RMS}$ é o valor médio quadrático das diferenças relativas (*viés*)

$\overline{u(C_{Ref})}_{relativo}$ é o valor médio das incertezas padrão de cada MRC

$$b'_{relativo}_{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (b'_{relativo,i})^2}{N}} \quad \text{Equação 24}$$

$b_{relativo,i}$ é a diferença relativa entre o valor de referência do MRC e o valor medido para cada MRC

N é o número de MRC avaliados

$$bias_{relativo} = \frac{\overline{LV} - CV}{CV} \times 100 \quad \text{Equação 25}$$

Na qual,

\overline{LV} é a média dos resultados obtidos na repetibilidade

CV é o valor certificado do MRC

Por fim, a componente da incerteza média relativa de cada MRC a partir dos diferentes valores dos certificados, em percentagem, é calculada a partir de:

$$\overline{u(C_{Ref})}_{relativo} = \frac{\sum_{i=1}^n u(C_{Ref\ relativo,i})}{N} \times 100 \quad \text{Equação 26}$$

Na qual,

N é o número de MRC que foram analisados

Caso o resultado da incerteza do *viés* for inferior a $\frac{U_{Rw}}{3}$, então o valor de u_b pode ser desprezado para os cálculos da incerteza do método.

Participação em ensaios interlaboratoriais

Os laboratórios de análise devem participar em vários ensaios interlaboratoriais, ao longo do tempo, uma vez que permite avaliar a exatidão do laboratório e dos seus métodos de análise. Desta forma, devem ser avaliados os resultados obtidos nos ensaios

interlaboratoriais para o estudo da componente sistemática da incerteza do método (pelo menos 6 ensaios interlaboratoriais). (Relacre, 2018)

Para o cálculo da incerteza do método devem ser considerados o valor do viés e da incerteza do ensaio interlaboratorial. Após a realização dos ensaios, calcula-se a raiz quadrada da média das diferenças obtidas.

$$D_{srm} = \sqrt{\frac{\sum D_i^2}{n_{ilc}}} \quad \text{Equação 27}$$

Na qual,

D_{srm} é a raiz quadrada da média das diferenças

n_{ilc} é o número de amostras/ensaios interlaboratoriais

D_i é a diferença entre os resultados obtidos para cada amostra e/ou ensaio laboratorial e os respetivos valores estabelecidos como verdadeiros.

Para calcular a incerteza associada ao viés do método a partir dos ensaios interlaboratoriais efetuados, procede-se ao cálculo da incerteza padrão do viés (u_b) tendo em conta a equação apresentada de seguida:

$$u_b = \sqrt{D_{srm}^2 + \bar{u}_{C_{ref}}^2} \quad \text{Equação 28}$$

Na qual,

$u_{C_{ref}}$ representa a incerteza do mesurando estabelecida no ensaio interlaboratorial

Ensaio de recuperação

Por fim, para além da utilização dos MRC e da participação em ensaios interlaboratoriais, podem também ser realizados ensaios de recuperação (quando possível) para avaliar a componente sistemática da incerteza de um método. No caso da realização de ensaios de recuperação em amostras, após a realização do(s) ensaio(s) de recuperação, deve-se calcular a diferença entre a recuperação observada e a recuperação verdadeira (100 % da quantidade adicionada) e deve também calcular-se a incerteza associada à quantidade de analito adicionada à amostra para a realização do ensaio de recuperação.

A incerteza associada à quantidade de analito adicionada é calculada tendo em conta a incerteza do volume de analito adicionado (u_v) e a incerteza da concentração da solução que foi usada para a fortificação da amostra (u_{conc}). Os cálculos para estas duas componentes encontram-se representados de seguida.

$$u_{ad} = \sqrt{u_v^2 + u_{conc}^2} \quad \text{Equação 29}$$

Na qual,

u_v representa a incerteza do volume de analito adicionado

u_{conc} é a incerteza da concentração da solução original usada para fortificar a amostra

Tal como se verifica para a estimativa da incerteza nos casos anteriores, também neste caso se deve considerar o valor do viés e da incerteza do ensaio de recuperação. Após a realização dos ensaios, calcula-se a raiz quadrada da média das diferenças obtidas, a partir da seguinte equação:

$$b_{srm} = \sqrt{\frac{\sum b'_i{}^2}{n_n}} \quad \text{Equação 30}$$

Na qual,

b'_{srm} é o valor da raiz média das diferenças no(s) ensaio(s) de recuperação

b'_i representa a diferença entre a recuperação observada e a recuperação real

n_n é o número total de ensaios de recuperação efetuados para o método em estudo

A incerteza do método de ensaio é então estimada tendo em conta a seguinte equação:

$$u_b = \sqrt{b'_{srm}{}^2 + u_{ad}^2} \quad \text{Equação 31}$$

Na qual,

u_{ad} representa a incerteza associada à quantidade de analito adicionada

b'_{srm} é o valor quadrático médio dos desvios do(s) ensaio(s) de recuperação

Por fim, após o cálculo da componente aleatória e da componente sistemática da incerteza do método, é necessário somar as duas componentes de forma a obter a totalidade da incerteza do método, possibilitando o cálculo da incerteza combinada do método em estudo.

Incerteza combinada

A estimativa da incerteza combinada consiste na combinação da incerteza padrão da precisão e a incerteza padrão da exatidão, expressa de acordo com a seguinte equação:

$$u_c = \sqrt{u_{R_w}^2 + u_{b'}^2} \quad \text{Equação 32}$$

Na qual, u_{R_w} corresponde à incerteza associada à componente da precisão enquanto que $u_{b'}$ corresponde à incerteza associada à componente da veracidade

Tendo calculando a incerteza combinada do método, efetua-se o cálculo da incerteza expandida.

Incerteza expandida

A estimativa da incerteza expandida, U , é obtida a partir da incerteza combinada da precisão e da exatidão, correspondendo à determinação global da incerteza. Este cálculo encontra-se representado na seguinte equação:

$$U = k \times u_c \quad \text{Equação 33}$$

Na qual, u_c representa a incerteza padrão combinada e k é o fator de cobertura que, para um nível de confiança de 95 % é definido um valor de $k = 2$. (S L R Ellison & A Williams, 2012)

Apresentação de resultados

Segundo a norma 17025:2005, “os resultados de cada ensaio (...) devem ser apresentados de forma exata, clara, inequívoca e objetiva”. É necessário apresentar os resultados da análise com os algarismos significativos corretos e apresentar sempre a incerteza associada ao resultado, mesmo que o cliente não o peça. Assim, o resultado de uma determinada medida y deve ser acompanhado com a respetiva incerteza expandida e a respetiva unidade de medida, tal como se verifica na equação 37:

$$\text{Resultado} = y \pm U \text{ unidades} \quad \text{Equação 34}$$

Durante e após o estudo dos parâmetros de validação referidos anteriormente, é necessário que o laboratório exerça, ao longo do tempo, um controlo do método e dos analistas que o efetuam, com a finalidade de garantir que as condições da validação são

respeitadas e são devidamente implementadas. Posto isto, o laboratório pode efetuar um conjunto de medidas de controlo de qualidade, sendo estas medidas dependentes apenas do próprio laboratório (CQ interno) ou dependentes de determinado(s) fator(es) externo(s) (CQ externo).

1.7. Controlo de qualidade externo

O termo qualidade tem muitas definições e, segundo a ISO 9000, a qualidade é definida com “um grau em que um conjunto de características inerentes a um produto atende aos requisitos”. (Djekic & Tomasevic, 2018)

O CQ externo é um conjunto de medidas adotadas pelo laboratório, no entanto a realização destas medidas depende de fatores externos. Desta forma, o CQ externo, para além de avaliar a exatidão dos seus resultados, é também indispensável para que o laboratório consiga avaliar e situar a qualidade dos seus resultados na comunidade laboratorial.

Neste caso, o uso de MRC é muito importante para avaliar a exatidão e o desempenho do laboratório, permitindo comparar os resultados obtidos com um valor de referência. Geralmente, para avaliar a exatidão são usados os Materiais de Referência Certificados (MRC), os ensaios interlaboratoriais e os testes comparativos.

1.7.1. Materiais de Referência Certificados

Segundo o Guia Relacre 3, “um Material de Referência (MR) é um material ou substância com uma ou mais propriedades que estão bem estabelecidas para ser usado na calibração dos equipamentos, avaliação de um método de medida, ou atribuição de valores a materiais”. (Relacre, 1996) Por sua vez, os MRC são materiais de referência certificados que possuem um valor estabelecido de uma determinada grandeza, para cada parâmetro. Estes materiais possuem geralmente uma incerteza associada, e são rastreáveis a um certificado ou outro documento produzido pela respetiva entidade certificadora. Estes materiais têm de ser adquiridos a um organismo fornecedor reconhecido e credível como é exemplo o Instituto Português da Qualidade (IPQ). (Relacre, 2000)

Os MRC são utilizados como uma ferramenta no Controlo de Qualidade Externo (QCE) uma vez que permitem a avaliação do desempenho do laboratório para uma ou mais análises. (Relacre, 1996) O seu uso correto em análise, permite avaliar o desempenho laboratorial, uma vez que a análise de um MRC permite comparar com o

valor certificado, podendo assim possibilitar a determinação do erro e da exatidão do método. O uso de MRC é extremamente importante no CQ externo, uma vez que fornecem informações acerca dos efeitos combinados de potenciais fontes de incerteza. (Food and Agriculture Organization, 1998) Para avaliar os resultados da análise de um MRC, podem ser utilizados vários processos como o cálculo do erro relativo, desvio aleatório padronizado (valor Z) e o erro normalizado, descrito mais à frente na secção de avaliação de desempenho e também a realização de um teste de hipótese descritos na secção estatística dos resultados. (Relacre, 1996); (Relacre, 2000)

Outra ferramenta muito utilizada como CQ externo é a realização de ensaios interlaboratoriais.

1.7.2. Ensaios interlaboratoriais

Um ensaio interlaboratorial, como o próprio nome indica, é um ensaio que é realizado por vários laboratórios, sendo aconselhável que o número de laboratórios participantes seja, pelo menos, dez laboratórios. Dependendo do objetivo do laboratório, este pode realizar diferentes ensaios interlaboratoriais nomeadamente os ensaios de normalização e os ensaios de aptidão. Nos ensaios de aptidão, o laboratório é avaliado consoante o seu desempenho, através do valor Z.

É importante realçar que os ensaios laboratoriais podem ser realizados em diferentes métodos de ensaio como forma de avaliar a exatidão do método e comparar com o resultado obtido por outros laboratórios e com outros métodos, para um determinado material de referência. (Relacre, 1996)

Existem vários tipos de ensaios laboratoriais, destacando-se:

- o **ensaio interlaboratorial de aptidão** que tem como propósito a avaliação do desempenho dos laboratórios que participam no circuito, podendo ser usado como uma condição para a acreditação do laboratório. Neste ensaio interlaboratorial, é importante a rastreabilidade do MRC e cada laboratório utiliza o(s) método(s) que for(em) mais conveniente(s).
- o **ensaio interlaboratorial de normalização** que é realizado para avaliar as características de um método de análise, nomeadamente a sua reprodutibilidade e repetibilidade. Contrariamente ao ensaio anterior, neste caso, cada laboratório pode apenas utilizar o método em estudo.

- **o ensaio interlaboratorial de certificação** que é feito para se obter o valor certificado para um determinado material candidato a MRC. Neste caso, é obrigatória a utilização de diferentes técnicas de ensaio em algumas situações para a obtenção da certificação. (Relacre, 1996)

Podem ser realizados ensaios em apenas 2 laboratórios, no entanto, não é considerado um ensaio interlaboratorial, mas sim, uma cooperação interlaboratorial.

1.7.3. Rastreabilidade

Os materiais de referência certificados são ferramentas extremamente importantes que permitem avaliar a exatidão entre laboratórios e os seus valores devem ser rastreáveis a um documento oficial. Para a rastreabilidade é usada uma hierarquia de métodos para atribuir valores de propriedade a materiais como:

- métodos primários
- métodos com *viés* conhecido
- métodos independentes
- métodos interlaboratoriais.

Muitas vezes, recorre-se a mais que um método de certificação como, por exemplo, para a obtenção de um valor obtido a partir de um ensaio interlaboratorial usam-se métodos primários. Existe então, uma cadeia hierárquica de materiais sendo os que servem de referência os materiais de referência certificados (ou um outro padrão de referência internacional), seguidos pelos materiais de referência e, por último, os padrões de trabalho. Desta forma, a rastreabilidade é aliada à necessidade de se obter resultados comparáveis, sendo crucial recorrer a ensaios interlaboratoriais pertinentes. (Relacre, 1996)

1.7.4. Avaliação de desempenho

No CQ externo é necessário avaliar os resultados obtidos pelo laboratório, quer nos ensaios interlaboratoriais quer nas análises efetuadas a MRC. Para tal, devem ser usadas ferramentas de cálculo como a fórmula do erro relativo, valor Z e do erro normalizado.

- Erro normalizado

Após calcular a incerteza do resultado obtido (U_{lab}), se o valor de X_v não estiver dentro do intervalo de incerteza de X_{lab} , o que poderá ter acontecido é que este intervalo

pode estar subestimado. O cálculo do erro normalizado é realizado para avaliar o desempenho do ensaio e encontra-se representado, de seguida.

$$En = \frac{(X_{lab} - X_v)}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \quad \text{Equação 35}$$

Na qual,

U_{ref} é a incerteza associada ao valor verdadeiro.

Se $|En| \leq 1$, então U_{lab} está bem estimada.

- Desvio aleatório padronizado Z

O fator de desempenho Z é outro parâmetro que avalia o desempenho de um laboratório numa análise a um MRC e é calculado segundo a seguinte equação:

$$Z = \frac{(X_{lab} - X_v)}{S} \quad \text{Equação 36}$$

Na qual,

X_{lab} é o valor obtido, ou a média aritmética dos valores obtidos, experimentalmente

X_v é o valor certificado do MRC

S é a unidade de desvio interna como, por exemplo, a incerteza do MRC

Após calcular Z, consoante o valor obtido, o laboratório conclui se o seu resultado é aceitável [0-2], questionável]2,3] ou incorreto para valores de $Z > 3$. Se $Z \geq 2$, então o laboratório necessita de elaborar um plano de ações corretivas, começando por tentar compreender quais as possíveis causas, efetuar a sua correção e voltar a avaliar o desempenho do laboratório. Outra abordagem também pode passar por repetir análises caso se tenha observado que ocorreu algum erro que afetou os resultados do laboratório no geral e que estes foram comprometidos.

- Erro relativo

Para permitir avaliar a exatidão de um método de ensaio, deve-se calcular o erro relativo (Er), expresso em percentagem (%). O cálculo deste parâmetro encontra-se representado de seguida:

$$Er = \frac{X_{lab} - X_v}{X_v} \times 100 \quad \text{Equação 37}$$

Na qual,

X_{lab} é o valor obtido, ou a média aritmética dos valores obtidos, experimentalmente

X_v é o valor certificado do MRC

Geralmente é utilizado um valor de Er inferior ou igual a 5 %, no entanto, este critério é meramente indicativo. (Relacre, 2000)

Para além do CQ externo, é fundamental o laboratório controlar os seus resultados sem depender de terceiros e é para isso que existe o CQ interno, que complementa as medidas de qualidade referidas até aqui no CQ externo.

1.8. Controlo de qualidade interno

O CQ interno é o conjunto de medidas de controlo da qualidade, exercidas no laboratório, que não dependem de qualquer fator externo.

É certo que em qualquer laboratório de análises é necessário haver um controlo interno da qualidade e, para tal, são utilizadas algumas ferramentas, geralmente com o objetivo de estudar a exatidão obtida nas diferentes análises, para as diferentes amostras. Este controlo pode ser efetuado através do uso de materiais de referência internos, de amostras cegas e também do uso devido de duplicados.

1.8.1. Materiais de referência internos

Os MR possuem uma ou mais propriedades suficientemente homogêneas e bem estabelecidas que podem ser usadas para a calibração, na avaliação de um método ou para atribuir valores a materiais. Para o controlo interno, são utilizados os materiais de referência internos sendo que estes devem possuir estabilidade suficiente para permitir o controlo da precisão e devem ser materiais com composição semelhante à das amostras a analisar no laboratório.

Segundo o Guia Relacre 3, os MR devem fazer parte de pelo menos 5 % do total das análises de rotina efetuadas e para o caso das análises em questão serem pouco frequentes, o uso dos materiais de referência internos deve ser mais frequente. (Relacre, 1996)

1.8.2. Amostras cegas

As amostras cegas são amostras cujos teores são conhecidos pelos supervisores, no entanto, são dadas aos analistas como amostras de rotina de forma a avaliar o seu desempenho. Estas amostras cegas podem ser MRC, MRI ou até mesmo amostras que já tenham sido analisadas previamente no laboratório.

Com a utilização de amostras cegas, o laboratório consegue ter uma maior perceção acerca da precisão dos resultados que são produzidos pelos seus analistas, de forma a analisar o seu desempenho. A utilização de amostras cegas que sejam MRC permite, para além de avaliar a precisão, permite também avaliar a exatidão dos resultados.

1.8.3. Duplicados

O uso de duplicados é frequente nas análises de rotina laboratoriais especialmente para análises com muitos passos e fontes de erro ou em caso de amostras que sejam difíceis de homogeneizar e/ou de fraca estabilidade. Análises em duplicado permitem detetar erros acidentais que possam ocorrer, o que aumenta a confiança do resultado obtido. Pelo menos 5 % a 10 % do total das análises devem ser realizadas em duplicado.

Na Silliker, 10 % das análises são feitas em duplicado para garantir o CQ interno.

1.8.4. Ensaio de recuperação

Os testes de recuperação são efetuados quando se pretende avaliar a exatidão e a seletividade do método. As taxas de recuperação são calculadas segundo a seguinte equação:

$$TR(\%) = \frac{x_{exp} - x_i}{x_t} \times 100 \quad \text{Equação 38}$$

Na qual,

$TR(\%)$ é a taxa de recuperação obtida

x_{exp} é a quantidade de analito determinada experimentalmente

x_i é a quantidade de analito inicial (determinada antes da adição)

x_t é a quantidade de analito teórica (adicionada à amostra em estudo)

Na Silliker S.A., considera-se que a taxa de recuperação é aceitável quando $80 \% < TR < 120 \%$.

Muitas vezes, com a aplicação do CQ externo e interno e o estudo dos parâmetros da validação, verifica-se que nem sempre é possível alcançar resultados exatos e que alguns dos parâmetros estudados devem ser reavaliados e reajustados. A dificuldade de alcançar as condições nas quais o método analítico nos permite chegar ao valor correto deve-se à existência de erros associados às medições. Mesmo na ausência de erros sistemáticos, existem sempre os erros aleatórios que interferem no resultado obtido. Assim, é importante a realização de determinados testes estatísticos de forma a permitir entender se as diferenças entre os valores medidos e o valor real se devem ou não à presença de erros aleatórios.

1.9. Estatística dos resultados

Para além dos parâmetros de validação mencionados até agora, é muito importante estudar e avaliar estatisticamente os resultados obtidos. De seguida, são apresentados alguns testes estatísticos que podem ser aplicados para uma maior compreensão dos resultados obtidos.

1.9.1. Teste F

O teste F permite comparar a variância de cada método, ou seja, avalia os erros aleatórios de cada método. Com este teste, é possível avaliar se um determinado método A é mais preciso que um outro método B ou avaliar apenas se a precisão entre os métodos A e B difere. Para testar se as variâncias são significativamente diferentes, testa-se a hipótese nula de que o método A é igual ao método B.

Para calcular o valor estatístico de F , calcula-se a razão entre as respetivas variâncias, considerando que no numerador fica sempre o maior valor, de acordo com as seguintes fórmulas: (Relacre, 2000)

$$F \text{ exp} = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad \text{Equação 39}$$

$$F \text{ exp} = \frac{S_2^2}{S_1^2} \quad \text{Equação 40}$$

A equação 42 é utilizada se $S_1^2 > S_2^2$ enquanto que a equação 43 é usada se $S_2^2 > S_1^2$.

Se a hipótese nula for verdadeira, então o F calculado vai ser próximo de 1, no entanto, se o valor experimental de F for significativamente superior a um determinado valor crítico então terá de se concluir que a diferença entre as variâncias dos dois métodos não se deve aos erros aleatórios, mas sim a erros sistemáticos e a hipótese nula tem de ser rejeitada. Os valores críticos, para testes unilateral e bilateral encontram-se em **Anexo F, Tabela 109**.

1.9.2. Teste de Mandel

A linearidade de um método pode ser avaliada calculando a função de calibração linear e os respetivos desvios padrão residuais $S_{y/x}$ e S_{y^2} .

A diferença das variâncias (ΔS^2) é calculada pela equação seguinte:

$$\Delta S^2 = (N - 2) \times S_{y/x}^2 - (N - 3) \times S_{y^2}^2 \quad \text{Equação 41}$$

Em que, N é o número de padrões usados e $S_{y/x}^2$ e $S_{y^2}^2$ são os respetivos desvios padrão das funções linear.

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i^n (y_i - \hat{y}_1)^2}{n - 2}} \quad \text{Equação 42}$$

$$S_{y^2} = \sqrt{\frac{\sum_i^n (y_i - \hat{y}_2)^2}{n - 3}} \quad \text{Equação 43}$$

Onde \hat{y}_1 e \hat{y}_2 correspondem aos valores previstos pelo ajuste polinomial de 1º grau e 2º grau, respetivamente.

Calcula-se o valor teste, PG, usando a seguinte equação, e compara-se o valor obtido de PG com o valor tabelado na distribuição F de Snedecor/Fischer. Se $PG \leq F$ então a função é linear, caso contrário ($PG > F$), então a função não é linear.

$$PG = \frac{\Delta S^2}{S_{y^2}^2} \quad \text{Equação 44}$$

Caso $PG > F_{critico}$ então a gama de trabalho deve ser reajustada.

1.9.3. Teste de homogeneidade de variâncias

Para avaliar se a gama de concentrações é adequada ou não é realizado um teste de homogeneidade de variâncias. Para este teste, efetua-se uma análise dos padrões tendo o cuidado de efetuar 10 réplicas independentes do primeiro e do último padrão.

Após obtenção do sinal lido para cada um dos padrões, incluindo as 10 réplicas dos padrões extremos, calculam-se as variâncias associadas ao primeiro e ao último padrão, através da seguinte equação:

$$s_i^2 = \frac{\sum_1^{10} (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1} \quad \text{Equação 45}$$

Onde

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_1^{10} y_{i,j}}{n_i} \quad \text{Equação 46}$$

Na qual,

i é o número do padrão (neste caso representado de 1 a 10)

j é o número de repetições realizadas para cada padrão.

Uma vez calculada a variância do primeiro e do último padrão, efetua-se um teste significativo para avaliar se estas possuem diferenças significativas entre si. Para tal, procede-se ao cálculo do teste F, representado de seguida:

$$F = \frac{s_{10}^2}{s_1^2}, s_{10}^2 > s_1^2 \quad \text{Equação 47}$$

$$F = \frac{s_1^2}{s_{10}^2}, s_1^2 > s_{10}^2 \quad \text{Equação 48}$$

Depois de se obter o F experimental, compara-se o valor obtido com o valor tabelado da distribuição de Fischer, para $n-1$ graus de liberdade. Caso $F \leq F_{critico}$, as variâncias não são significativamente diferentes e a gama de trabalho está bem ajustada.

No entanto, se $F > F_{critico}$, então a gama de trabalho deve ser reduzida de maneira a que as variâncias não sejam significativamente diferentes entre si.

1.9.4. Teste t das médias

Outra forma de avaliar os resultados obtidos no laboratório, pode ser a partir da comparação dos resultados obtidos pelo método escolhido com um outro método que, à partida, seria reconhecido como um método de referência. O teste t das médias é um exemplo de um teste que é efetuado para comparar dois métodos sobre a mesma amostra, utilizando a média dos valores obtidos para cada um dos métodos.

Para este teste, é necessário calcular o valor de F , que é dado pela razão entre as respetivas variâncias (**Equação 50 e 51**).

Após obtenção do valor de F_{exp} , para cada método, comparam-se esses valores de F obtidos com os respetivos valores tabelados da distribuição de F de Snedecor/Fisher, para $n-1$ graus de liberdade. Atendendo aos valores de F calculados e aos respetivos valores F tabelados (**Anexo F, Tabela 109**)

- Quando $F_{exp} < F$ de Snedecor/Fisher, calcula-se o t_{exp} da seguinte forma:

$$t_{exp} = \frac{(X_{m1} - X_{m2})}{S \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)}} \quad \text{Equação 49}$$

Sendo S a média ponderada do desvio padrão e o valor de S^2 é calculado da seguinte forma:

$$S^2 = \frac{((n_1 - 1) \cdot S_1^2 + (n_2 - 1) \cdot S_2^2)}{(n_1 + n_2 - 2)} \quad \text{Equação 50}$$

Após a obtenção do t_{exp} , efetua-se a comparação com o valor de t_{tab} (**Anexo F, Tabela 112**) para um número de graus de liberdade $n_1 + n_2 - 2$.

Se se verificar que, efetivamente, $|t_{exp}| \leq t_{tab}$, então pode-se concluir que os resultados dos dois métodos não são significativamente diferentes.

- Por outro lado, **quando se verifica que $F_{exp} > F$ de Snedecor/Fisher**, o valor de t_{exp} terá de ser calculado outra forma, de acordo com a seguinte da seguinte equação:

$$t_{exp} = \frac{(X_{m1} - X_{m2})}{\sqrt{\left(\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}\right)}} \quad \text{Equação 51}$$

Após o cálculo do t_{exp} , compara-se esse mesmo valor em absoluto com o valor tabelado (t_{tab}), para um determinado grau de confiança. Para tal, é necessário usar o valor de graus de liberdade (GL) que, neste caso, é calculado por:

$$GL = \left(\frac{\left[\left(\frac{S_1^2}{n_1} \right) + \left(\frac{S_2^2}{n_2} \right) \right]^2}{\left(\frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1} \right)^2}{n_1 + 1} + \frac{\left(\frac{S_2^2}{n_2} \right)^2}{n_2 + 1} \right)} \right) - 2 \quad \text{Equação 52}$$

Para este teste, segue-se o critério de aceitação de que o t calculado experimentalmente, em valor absoluto, é igual ou inferior ao t tabelado. Assim, se for comprovado estatisticamente de que $|t_{exp}| \leq t_{tab}$ se verifica, então a hipótese nula é aceite e é possível concluir que os resultados dos dois métodos não são significativamente diferentes.

1.9.5. Teste t emparelhado

Quando queremos comparar dois métodos, de forma a avaliar se estes produzem resultados significativamente diferentes, pode ser utilizado o teste t emparelhado, estudando várias amostras com diferentes concentrações do analito. Anteriormente já foi referido um teste t das médias que também possibilita a comparação das médias obtidas por dois métodos distintos, no entanto, não é o mais correto porque apenas permite avaliar as diferenças obtidas numa só amostra analisada por dois métodos. Por outro lado, o teste t emparelhado avalia a variação devida aos diferentes métodos usados e também separa a variação entre as diferentes medições. Esta variação entre as diferentes amostras

estudadas nos dois métodos pode ser superada pelo teste t emparelhado através do cálculo da diferença entre cada par de resultados obtidos pelos dois métodos. (Miller & Miller, 2010)

Para testar se um determinado número de resultados emparelhados obtidos da mesma população, calcula-se a média e o desvio padrão e calcula-se o d (diferença entre os valores emparelhados). A hipótese nula defende que os métodos não diferem significativamente um do outro, ou seja, a diferença é nula, $d=0$ para um número de graus de liberdade $n-1$. O valor de t é calculado a partir da seguinte equação:

$$t = \frac{\bar{d}\sqrt{n}}{s_d} \quad \text{Equação 53}$$

Na qual,

\bar{d} é a média dos valores obtidos de d , da diferença entre os valores emparelhados

s_d é o desvio padrão dos valores obtidos de d , da diferença entre os valores emparelhados

n é o número de resultados emparelhados

1.9.6. Teste de Grubbs

Quando se efetua uma sequência de medições, ocorre com alguma frequência a existência de um ou mais valores que destoam dos restantes. Estes resultados discrepantes são comumente conhecidos como “*outliers*”. Assim sendo, torna-se crucial estudar se estes valores poderão ser ou não aceites e, para isso, pode-se efetuar um teste estatístico de Grubbs que permite avaliar o desvio do valor suspeito relativamente à média dos valores. (Miller & Miller, 2010) Neste caso, a hipótese nula defende que estes valores dados como discrepantes não são significativamente diferentes da média. Os valores suspeitos são considerados os valores que se situam mais distantes da média e o cálculo estatístico de Grubbs é efetuado com base na seguinte equação:

$$G_p = \frac{|valor\ suspeito - \bar{x}|}{s} \quad \text{Equação 54}$$

Se G_p for superior ao respetivo valor crítico, então o valor suspeito deve ser descartado, caso contrário, pode ser aceite.

1.9.7. Teste de Cochran

O teste C de Cochran estuda a homogeneidade das variâncias, permitindo avaliar se existem diferenças significativas entre variâncias de um determinado grupo de amostras. Este teste permite detetar a existência de uma variância significativamente elevada comparativamente às restantes variâncias obtidas, para os resultados de repetibilidade das amostras estudadas nesse mesmo grupo.

Neste teste, a hipótese nula defende que não existem diferenças significativas nas variâncias dentro de um determinado grupo em estudo, para um determinado grau de confiança (geralmente 95 %) e para um número de graus de liberdade $n - 1$.

Para efetuar este teste, é necessário calcular o valor C a partir do valor mais alto de variância e a soma de todas as variâncias, para n resultados em replicado, tal como se pode verificar pela seguinte equação:

$$C_{calculado} = \frac{S_{max}^2}{\sum_{i=1}^p s_i^2} \quad \text{Equação 55}$$

Na qual, s_i^2 é a variância de cada conjunto de replicados, S_{max}^2 é o maior valor de variância obtido para as matrizes estudadas e p é o número de variâncias calculadas.

Após realizar o teste, se o valor de C obtido for superior ao valor crítico a 5 % e for também menor ou igual ao valor crítico a 1 %, então a variância não deve ser descartada.

Quando o valor de C calculado é superior ao valor crítico a 1 %, então o valor deve ser considerado discrepante e deve-se eliminar a matriz com a maior variância, procedendo à repetição do teste para os restantes resultados.

Para efetuar este teste, é necessário utilizar o mesmo número de replicados obtidos em condições de repetibilidade, no entanto, no caso de eliminar uma ou mais matrizes após análise estatística, esse número pode variar.

2. Parte Experimental

2.1. Determinação do teor de humidade

Resumo do processo

Método termogravimétrico que consiste na introdução da amostra no analisador de humidade onde se realiza a secagem da amostra por radiação infravermelha e, após o cumprimento do critério definido de massa constante automáticos 0,05%, o equipamento determina o teor de humidade na amostra, por diferença de massa.

Aparelhos e utensílios

Método A – analisador de humidade AND, modelo MX-50

Analisador de humidade *AND*, com balança incorporada, de aproximação de 0,001g

Placas de alumínio *AND* (83 x 7 mm)

Filtro de fibra de vidro *VWR* (78 x 7 mm)

Método B – analisador de humidade Sartorius, modelo MA 160

Analisador de humidade *Sartorius*, com balança incorporada, de aproximação de 0,001g

Placas de alumínio *Sartorius* (100 x 7 mm)

Filtro de fibra de vidro *VWR* (95 x 7 mm)



Figura 5. Métodos A (à esquerda) e B (à direita) de determinação da humidade por radiação infravermelha

Técnica

Preparação da amostra

Todas as amostras devem ser homogeneizadas previamente. As amostras líquidas devem ser agitadas antes de analisadas e, no caso das amostras líquidas com gás, deve-se remover o gás (sonicação), para além da agitação; as amostras pastosas devem ser homogeneizadas mexendo com uma vareta; as amostras sólidas devem ser previamente moídas e deve-se utilizar uma parte representativa da amostra. Em amostras congeladas, estas devem primeiro descongelar à temperatura ambiente para permitir uma análise correta.

Metodologia

1. Após ligar o equipamento, selecionar previamente o modo de secagem padrão (figura 6) bem como o critério de peso constante bem como a temperatura de secagem conforme o tipo de amostra a analisar, ambos parâmetros selecionados no próprio equipamento.

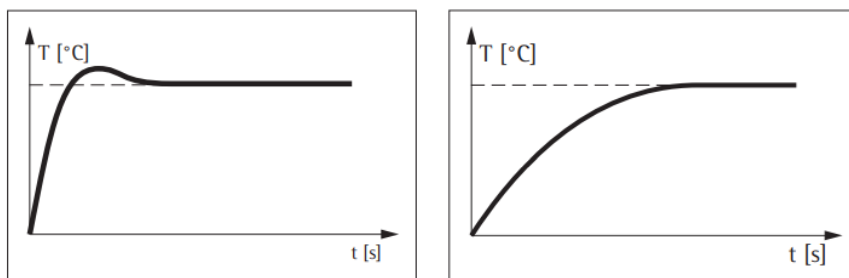


Figura 6. Programa de secagem padrão (à esquerda) e programa de secagem gradual (à direita).

2. Tarar a balança com a placa de alumínio e, de seguida, pesar $3,000 \pm 0,001$ g de amostra devidamente homogeneizada e espalhar com cuidado para a mesma placa de alumínio, tendo cuidado de distribuir a amostra uniformemente sobre a placa de alumínio.

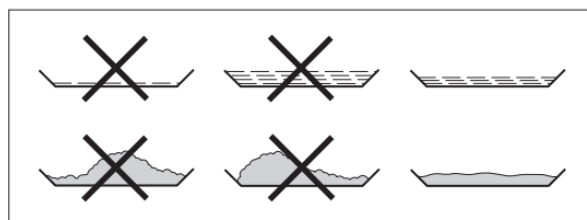


Figura 7. Representação esquemática da correta distribuição da amostra sobre a placa de alumínio para posterior análise.

3. Iniciar a análise, fechando a tampa do equipamento e pressionando *START*. Aguardar a recepção da mensagem sonora e a mensagem de finalização da análise no visor do equipamento.



Figura 8. Ilustração dos parâmetros apresentados após finalização da análise como o tempo total da análise e o resultado da humidade.

4. Por fim, registar a percentagem de humidade calculada dada diretamente no aparelho e retirar a amostra analisada juntamente com a placa de alumínio.

NOTA: no caso de algumas amostras, como é o caso de amostras com bastante gordura, utilizar uma fibra de vidro sobre a amostra.

Análise quantitativa

A humidade pode ser representada pelo teor de humidade ou pelo teor de resíduo seco total, presente na amostra. O teor de humidade/resíduo seco é apresentado em g/100g e é calculado a partir das seguintes equações:

$$\text{Humidade (\%)} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad \text{Equação 56}$$

Sendo,

m_i : A massa da toma da amostra, em gramas.

m_f : A massa da amostra após secagem, em gramas.

A partir do teor de humidade calculado, o equipamento determina a percentagem de peso seco, sendo esta dada por:

$$\text{Resíduo seco total (\%)} = 100 - \text{Humidade (\%)} \quad \text{Equação 57}$$

3. Tratamento de Resultados

Para a validação do método interno de determinação da humidade – PAFQ.120 – foram utilizados dois métodos de secagem, nas mesmas condições de operação, o analisador de humidade AND, modelo MX-50, equipamento 63D e o analisador de humidade Sartorius, modelo MA 160, equipamento 63E.

Inicialmente foi necessário efetuar um estudo da temperatura que se adequa à análise das amostras a validar. Uma vez que se pretendia utilizar ambos os equipamentos, o objetivo passa por encontrar as mesmas condições de análise, neste caso, utilizar as mesmas temperaturas nos dois equipamentos. Para tal, recorreu-se ao uso de MRC para avaliar quais as temperaturas nas quais é possível obter um resultado verdadeiro, para um toma de $3,000 \pm 0,001$ g, tal como se encontra representado de seguida.

Tabela 1. Resultados do estudo da temperatura ideal de análise.

Amostra em estudo	Método A			Método B		
	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Humidade (g/100g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Humidade (g/100g)
BIPEA Wheat Draff, maio 2016 H (g/100g) = 7,7 – 8,9	105	13,4	8,14	105	4,12	7,97
	110	13,6	8,67	110	5,15	8,03
	115	12,2	9,41	115	5,03	8,24
	120	13,4	9,78	120	6,75	8,40
	125	11,3	10,56	125	5,89	9,10
BIPEA Sunflower cake, abril 2017 H (g/100g) = 7,2 – 8,4	130	12,1	11,33	130	8,48	9,27
	105	9,7	7,35	105	4,12	7,63
	110	10,8	7,90	110	5,12	8,35
	115	11,5	8,44	115	4,34	8,76
	120	10,6	8,62	120	4,20	8,99
DRRR Egg pasta, outubro 2019 H (g/100g) = 10,44 – 11,12	125	11,2	9,22	125	5,34	9,68
	130	11,5	9,87	130	4,78	10,20
	105	18,4	10,53	105	7,09	10,34
	110	15,7	10,32	110	7,86	10,51
	115	14,1	10,40	115	7,47	10,65
	120	12,8	10,56	120	6,06	11,07
	125	12,9	11,01	125	6,87	11,15
LGC yoghurt, Sample 1, dezembro 2019 H (g/100g) = 85,26 – 85,58	130	14,9	11,18	130	6,24	11,25
	135	13,5	11,24	135	6,01	11,37
	140	11,1	11,61	140	4,12	11,50
	105	20,3	85,00	105	13,23	84,35
	110	19,8	84,96	110	12,86	84,67
	115	19,4	85,07	115	12,12	84,88
	120	18,9	85,27	120	11,06	84,93
LGC - Meat & Fish Sample 734, 19/12/2019	125	18,1	85,20	125	11,36	85,35
	130	18,9	85,40	130	11,24	85,48
	135	17,4	85,26	135	11,24	85,37
	140	16,3	85,26	140	9,36	85,68
	120	45,7	69,11	120	56,54	69,77
	125	37,6	68,06	125	47,33	70,08
	130	40,3	70,30	130	34,24	70,36
	135	36,7	70,67	135	30,07	71,19
	140	30,4	71,27	140	36,11	70,60

H (g/100g) = 71,3 – 73,0	145	25,48	71,73	145	28,00	71,38
	150	22,1	71,77	150	24,05	71,87
LGC - Meat & Fish Sample 730, 29/10/2019 H (g/100g) = 42,39 – 43,99	120	35,5	42,08	120	34,21	42,02
	125	34,1	42,32	125	27,53	42,27
	130	31,3	42,62	130	24,35	42,92
	135	31,0	42,86	135	24,21	42,92
	140	28,4	43,24	140	23,51	43,15
	145	28,9	43,76	145	23,65	43,76
	150	31,4	43,97	150	22,16	44,01
BIPEA Apricot Nectar 2018 H (g/100g) = 86,77 – 88,03	130	15,8	85,95	130	14,98	86,40
	135	14,6	86,12	135	14,25	86,88
	140	14,9	86,45	140	13,45	87,04
	145	14,3	86,58	145	13,03	87,54
	150	14,2	86,87	150	12,51	87,67
	155	13,9	87,25	155	12,98	87,98
	160	14,1	87,98	160	12,12	88,14
	165	13,6	88,32	165	9,45	88,39
	170	14,3	89,00	170	12,30	88,54

A Sartorius fornece dados acerca da temperatura, método de secagem e massa da toma (**Anexo A, Tabela 38**) recomendada para determinadas amostras, no entanto, o que se verificou posteriormente foi que as temperaturas recomendadas davam origem a resultados erróneos, muitas vezes com humidade muito superior à expectável devido às elevadas temperaturas que eram recomendadas. Desta forma, este estudo da temperatura foi crucial para permitir obter resultados verdadeiros. Tal como se pode verificar pela tabela anterior, os MRC utilizados foram testados a diferentes temperaturas, aumentando gradualmente a temperatura (5 °C em 5 °C). Os resultados indicados a vermelho foram os resultados que se encontram fora do intervalo de valores de humidade do respetivo MRC, quer abaixo quer acima do resultado expectável.

Para as amostras BIPEA Wheat draff e BIPEA Sunflower cake, a temperatura escolhida foi 105 °C, uma vez que, no método B, os resultados a temperatura igual ou superior a 115 °C eram superiores ao intervalo de valores do MRC e, no método A, a partir de temperatura igual ou superior a 125 °C. Para a amostra DRRR Egg pasta, concluiu-se que a temperatura ideal seria os 120 °C. Para LGC Iogurte Sample 1 seria 130 °C tal como para a amostra LGC Carne. Por fim, tanto para a amostra LGC Peixe como para BIPEA Apricot Nectar, 2018 a temperatura de análise estabelecida foi 150 °C.

A validação, tanto para o método A como para o método B, foi efetuada utilizando estas temperaturas, com massa da toma das amostras de 3,000±0,001 g, método de secagem padrão e critério de peso final constante automático, de forma a simplificar as análises, sendo a única condição de operação do método que é variável, a temperatura.

Neste capítulo serão apresentados os resultados da validação inerente aos métodos da determinação da humidade por secagem com radiação infravermelha, efetuando a discussão dos resultados obtidos para as diversas matrizes avaliadas.

3.1. Método A

Para a validação do método da determinação da humidade, foi necessário avaliar várias amostras de diferentes grupos, indicados de seguida.

Tabela 2. Registo dos grupos de amostras e respetivas amostras estudadas para a validação do método A.

Grupo	Matriz
Alimentos para animais (simples e compostos)	BIPEA Wheat Draff, Maio 2016
	BIPEA Sunflower cake 08-0713, Abril 2017
Alimentos confeccionados e pré-confeccionados	BIPEA Cordon Bleu, Fevereiro 2018
	Batatas fritas
Alimentos dietéticos, suplementos alimentares, produtos de alimentação especial	Farinha láctea
	BIPEA Liquid nutritive mix, Setembro 2018
Bebidas não alcoólicas	Sumo de maçã
	Café
	BIPEA Apricot Nectar, Maio 2018
	BIPEA Apricot Nectar, Março 2018
Carne, produtos cárnicos e derivados	LGC Sample 730 - MT281, Outubro 2019
	Salsicha
Café, chás, infusões e derivados	Chá
Cereais, leguminosas, pseudocereais e derivados	DRRR Egg pasta, RVEP 180728, Janeiro 2019
	Feijão
Frutos, algas, produtos hortícolas e derivados	BIPEA Frutos secos, maio 2019
	Cogumelos
Gorduras, óleos, sementes oleaginosas e derivados	Caju
	BIPEA Maionese, Abril 2019
	Amêndoa
Leites, produtos lácteos e derivados	DRRR Sample 1, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019
	DRRR Sample 2, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019
	Leite em pó
	LGC 28 - Milk, CH282, Dezembro 2019
Ovos e derivados	BIPEA Whole Egg - Sample 02-8520 Novembro 2019
Peixes e derivados	LGC Sample 734 - MT283, Dezembro 2019
	Sardinha em lata

Um dos parâmetros em estudo foi a precisão, para a qual se avaliou a repetibilidade e a precisão intermédia.

3.1.1. Repetibilidade

Para o estudo da repetibilidade, foram efetuados ensaios sobre as amostras referidas anteriormente, em replicado (7 medições) em condições de repetibilidade. As medições efetuadas para cada amostra, para o estudo da repetibilidade do método A, encontram-se registadas em **Anexo B, Tabela 40**.

De seguida, são apresentados os resultados relativamente ao estudo da repetibilidade obtida para as respetivas amostras, para o método A.

Tabela 3. Registo dos resultados obtidos relativamente à repetibilidade, para valores de humidade para as diferentes amostras estudadas no método A.

Teor de humidade (g/100g)	Matriz	Média (g/100g)	Desvio padrão (g/100g)	Coefficiente de variação (%)	Variância (g/100g) ²	Limite da repetibilidade (g/100g)	Limite da repetibilidade relativo (%)
H < 25 g/100g	BIPEA Wheat Draff, Maio 2016	7,79	6,63E-02	0,852	4,40E-03	0,186	2,38
	BIPEA Sunflower cake 08-0713, Abril 2017	7,50	0,110	1,46	1,20E-02	0,307	4,10
	Batatas fritas	1,34	6,43E-02	4,78	4,13E-03	0,180	13,38
	Farinha láctea	3,91	7,21E-02	1,85	5,20E-03	0,202	5,17
	DRRR Egg pasta, RVEP 180728, Janeiro 2019	11,00	6,78E-02	0,616	4,60E-03	0,190	1,73
	Feijão	12,08	0,101	0,840	1,03E-02	0,284	2,35
	Chá	9,68	0,243	2,51	5,88E-02	0,679	7,02
	BIPEA Frutos secos, maio 2019	17,90	0,461	2,58	0,213	1,29	7,22
	Caju	3,01	6,55E-02	2,18	4,29E-03	0,183	6,10
	BIPEA Maionese, Abril 2019	22,56	0,182	0,808	3,32E-02	0,510	2,26
	Amêndoa	4,90	0,101	2,07	1,03E-02	0,284	5,79
	Leite em pó	2,41	5,55E-02	2,30	3,08E-03	0,155	6,45
	25 g/100g < H < 80 g/100g	BIPEA Liquid nutritive mix, Setembro 2018	79,44	0,102	0,128	1,04E-02	0,285
BIPEA Cordon Bleu, Fevereiro 2018		56,41	0,672	1,19	0,451	1,88	3,33
LGC Sample 730 - MT281, Outubro 2019		43,08	0,161	0,374	2,59E-02	0,451	1,05

	Salsicha	71,83	0,239	0,333	5,73E-02	1,24	1,73
	BIPEA Whole Egg - Sample 02- 8520 Novembro 2019	77,29	0,234	0,303	5,48E-02	0,655	0,848
	LGC Sample 734 - MT283, Dezembro 2019	72,03	0,135	0,187	1,82E-02	0,378	0,525
	Sardinha em lata	60,41	0,357	0,591	0,127	0,999	1,65
	Sumo de maçã	96,17	4,06E-2	4,171E-02	1,65E-03	0,115	0,120
	Café	98,63	6,02E-02	6,43E-02	1,69E-03	0,169	0,171
	BIPEA Apricot Nectar, Maio 2018	93,68	6,02E-02	6,89E-02	3,63E-03	0,169	0,181
	BIPEA Apricot Nectar, Março 2018	87,55	6,04E-02	0,211	3,65E-03	0,546	0,624
	Cogumelos	92,48	0,195	7,83E-02	3,80E-2	0,187	0,202
H > 80 g/100g	DRRR Sample 1, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019	85,35	6,68E-02	5,57E-02	4,46E-03	0,131	0,154
	DRRR Sample 2, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019	84,22	4,69E-02	7,39E-02	2,20E-03	0,185	0,220
	LGC 28 - Milk, CH282, Dezembro 2019	89,48	6,61E-02	7,39E-02	4,37E-03	0,185	0,207

Para as matrizes com teor de humidade inferior a 25 g/100g, verifica-se que o coeficiente de variação se situa entre 0,62 % e 4,78 % e o limite de repetibilidade relativo apresenta valores entre 1,72 % e 13,4 % para a amostra DRRR Egg pasta, RVEP 180728, Janeiro 2019 e batatas fritas, respetivamente.

No caso das matrizes com um teor de humidade entre 25 e 80 g/100g, pode-se verificar que o coeficiente de variação mínimo estudado foi 0,13 % para a amostra BIPEA Liquid nutritive mix, Setembro 2018 e o coeficiente de variação máximo calculado nesta gama foi 1,19 % para a amostra BIPEA Cordon Bleu, Fevereiro 2018, nas quais os

resultados obtidos para o limite de repetibilidade relativo foi de 0,36 % e 3,33 %, respetivamente.

Nas amostras cujo teor de humidade é superior a 80 g/100g, o coeficiente de variação menor é 0,042 % enquanto o maior é 0,21 %. O limite da repetibilidade relativo encontra-se entre 0,12 % e 0,62 % para as amostras sumo de maçã e BIPEA Apricot Nectar, Março 2018, respetivamente.

Os limites de repetibilidade calculados para cada amostra nunca foram ultrapassados, sendo possível concluir que, para as mesmas condições de análise, os resultados das análises são concordantes entre medições consecutivas, para as matrizes em estudo.

O coeficiente de variação apresenta valores inferiores a 10 % para as diferentes amostras em estudo, o que indica que a repetibilidade deste método é adequada.

Após a avaliação da repetibilidade, foi necessário efetuar testes estatísticos para avaliar a existência de valores anómalos nos valores obtidos nos ensaios da repetibilidade. Para tal, utilizou-se o teste de Grubbs sobre cada uma das amostras estudadas. Os resultados do teste de Grubbs para o Método A encontram-se registados, de seguida.

Tabela 4. Registo dos valores calculados para o Teste de Grubbs, no Método A.

Matriz	População	Valor crítico 1 %	Valor mínimo	Gp Valor mínimo	Teste ao valor mínimo	Valor máximo	Gp Valor máximo	Teste ao valor máximo
BIPEA Wheat Draff, Maio 2016	7	2,139	7,71	1,206	Aceitável	7,90	1,658	Aceitável
BIPEA Sunflower cake 08-0713, Abril 2017	7	2,139	7,38	1,068	Aceitável	7,68	1,668	Aceitável
Batatas fritas	7	2,139	1,27	1,156	Aceitável	1,45	1,645	Aceitável
Farinha láctea	7	2,139	3,80	1,467	Aceitável	4,00	1,308	Aceitável
DRRR Egg pasta, RVEP 180728, Janeiro 2019	7	2,139	10,90	1,538	Aceitável	11,09	1,264	Aceitável
Feijão	7	2,139	11,94	1,352	Aceitável	12,21	1,310	Aceitável
Chá	7	2,139	9,27	1,685	Aceitável	9,95	1,119	Aceitável
BIPEA Frutos secos, maio 2019	7	2,139	17,55	0,759	Aceitável	18,77	1,886	Aceitável
Caju	7	2,139	2,88	1,941	Aceitável	3,08	1,112	Aceitável
BIPEA Maionese, Abril 2019	7	2,139	22,23	1,811	Aceitável	22,80	1,317	Aceitável

Amêndoa	7	2,139	4,72	1,789	Aceitável	5,00	0,972	Aceitável
Leite em pó	7	2,139	2,34	1,235	Aceitável	2,48	1,287	Aceitável
BIPEA Liquid nutritive mix, Setembro 2018	7	2,139	79,32	1,192	Aceitável	79,63	1,851	Aceitável
BIPEA Cordon Bleu, Fevereiro 2018	7	2,139	55,71	1,049	Aceitável	57,29	1,304	Aceitável
LGC Sample 730 - MT281, Outubro 2019	7	2,139	42,82	1,605	Aceitável	43,28	1,250	Aceitável
Salsicha	7	2,139	71,32	2,142	Aceitável	72,02	0,782	Aceitável
BIPEA Whole Egg - Sample 02- 8520 Novembro 2019	7	2,139	77,03	1,123	Aceitável	77,55	1,099	Aceitável
LGC Sample 734 - MT283, Dezembro 2019	7	2,139	71,83	1,503	Aceitável	72,21	1,312	Aceitável
Sardinha em lata	7	2,139	59,80	1,706	Aceitável	60,88	1,321	Aceitável
Sumo de maçã	7	2,139	96,13	1,021	Aceitável	96,24	1,689	Aceitável
Café	7	2,139	98,58	1,286	Aceitável	98,71	1,876	Aceitável
BIPEA Apricot Nectar, Maio 2018	7	2,139	93,60	1,399	Aceitável	93,75	1,091	Aceitável
BIPEA Apricot Nectar, Março 2018	7	2,139	87,47	1,348	Aceitável	87,62	1,135	Aceitável
Cogumelos	7	2,139	92,17	1,575	Aceitável	92,74	1,348	Aceitável
DRRR Sample 1, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019	7	2,139	85,22	1,882	Aceitável	85,42	1,112	Aceitável
DRRR Sample 2, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019	7	2,139	84,16	1,279	Aceitável	84,28	1,279	Aceitável

Tal como se pode verificar pela análise da tabela anterior, os valores máximo e mínimo de cada amostra foram testados de forma a provar se eram valores discrepantes

relativamente aos restantes. No entanto, foram considerados aceitáveis em todas as matrizes, uma vez que o valor de G_p nunca foi superior ao valor tabelado (valor crítico 1 %). Isto indica que não existiram valores anómalos durante as medições efetuadas para cada amostra, no estudo da repetibilidade.

3.1.2. Teste de Cochran

Foi efetuado um teste de Cochran com o objetivo de estudar os valores obtidos para a variância associada a cada amostra estudada. Para tal, foi necessário dividir os resultados obtidos por gamas de trabalho mais pequenas para possibilitar a comparação dos resultados. Os resultados deste teste estão demonstrados de seguida.

Tabela 5. Registo dos resultados obtidos relativamente ao teste de Cochran, para valores de humidade inferiores a 25 %, para as diferentes amostras estudadas no método A.

Número de ensaios	Nº de matrizes	Maior variância	Valor crítico tabelado C_{cal} (5 %)	C de Cochran calculado	Avaliação	Conclusão
7	12	0,213	0,2439	0,5860	$C_{exp} > C_{tab}$	Rejeitar a maior variância
	11	5,88E-02	0,2631	0,3913	$C_{exp} > C_{tab}$	Rejeitar a maior variância
	10	3,32E-02	0,2823	0,3629	$C_{exp} > C_{tab}$	Rejeitar a maior variância
	9	1,20E-02	0,3067	0,2063	$C_{exp} < C_{tab}$	Valor aceite
Limite da repetibilidade (g/100g)						0,219
Limite da repetibilidade relativo (%)						5,27
Coefficiente de variação médio (%)						1,88

Para a gama de humidade inferior a 25 g/100g, a maior variância observada foi 0,2128 g/100g no caso da amostra BIPEA Frutos secos, maio 2019. Uma vez que $C_{calculado}$ foi de 0,5860, sendo este superior ao valor de $C_{tabelado}$ (0,2439), foi necessário eliminar esta matriz com a maior variância e repetir o teste. Após eliminar a maior variância e realizar novamente o teste, verificou-se que o segundo maior valor da variância das matrizes com humidade inferior a 25 g/100g, relativo à amostra do chá, também não foi aceite visto que o valor de $C_{calculado} > C_{tabelado}$, repetindo-se o mesmo resultado, ao repetir o teste, também para a amostra BIPEA maionese, abril 2019. O teste de Cochran foi realizado 4x até se obter um resultado satisfatório que, para esta

gama de trabalho, o resultado $C_{calculado} < C_{tabelado}$ foi obtido para a amostra BIPEA Sunflower cake 08-0713, Abril 2017.

Após a eliminação da matriz pelo teste de Cochran, obteve-se o valor limite da repetibilidade de 0,22 g/100g, majorado para 0,3 g/100g, o limite da repetibilidade relativo de 5,37 % tendo sido majorado para 5,4 % e, por fim, o coeficiente de variação médio calculado de 1,88 % e foi majorado, considerando o valor 1,9 %.

Na **Tabela 6**, está apresentada a matriz que foi necessário eliminar após a execução do teste de Cochran.

Tabela 6. Matrizes eliminadas após execução do Teste de Cochran, para amostras com humidade inferior a 25 g/100g, no método A.

Matrizes eliminadas (após execução do Teste de Cochran)								
Grupo	Matriz	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7
Frutos, algas, produtos hortícolas e derivados	BIPEA Frutos secos, maio 2019	17,94	17,55	17,81	18,12	18,77	17,78	17,33
Café, chás, infusões e derivados	Chá	9,84	9,65	9,87	9,46	9,27	9,71	9,95
Gorduras, óleos, sementes oleaginosas e derivados	BIPEA Maionese, Abril 2019	22,67	22,23	22,64	22,5	22,47	22,8	22,61

É crucial efetuar o mesmo estudo para as restantes gamas de humidade, tendo sido também efetuado um teste de Cochran para as amostras com humidade entre 25 g/100g e 80 g/100g, representado de seguida.

Tabela 7. Registo dos resultados obtidos relativamente ao teste de Cochran, para valores de humidade entre 25 % e 80 %, para as diferentes amostras estudadas no método A.

Número de ensaios	Nº de matrizes	Maior variância	Valor crítico tabelado C_{cal} (5 %)	C de Cochran calculado	Avaliação	Conclusão
7	7	0,451	0,3726	0,6054	$C_{exp} > C_{tab}$	Rejeitar a maior variância
	6	0,127	0,4194	0,4331	$C_{exp} > C_{tab}$	Rejeitar a maior variância
	5	5,72E-02	0,4783	0,3440	$C_{exp} < C_{tab}$	Valor aceite
Limite da repetibilidade (g/100g)						0,488
Limite da repetibilidade relativo (%)						0,742
Coeficiente de variação médio (%)						0,265

Para a gama de humidade entre 25 e 80 g/100g, a maior variância observada foi de 0,451 g/100g para a amostra BIPEA Cordon Bleu, Fevereiro 2018. Calculou-se o valor C para essa mesma variância e efetuou-se a comparação com o valor C tabelado. Uma vez que C calculado foi de 0,6054 e o valor de C tabelado é 0,3726, a maior variância terá de ser descartada e terá de se efetuar novo teste de Cochran, até obter um resultado que permita aceitar a maior variância. Após a realização do novo teste de Cochran, a maior variância foi de 0,1273 para a amostra sardinha em lata e novamente a variância foi rejeitada, repetindo-se novamente o teste de Cochran para a amostra salsicha com o terceiro maior valor de variância nesta gama e, visto que o valor de C calculado é inferior ao valor crítico, então o valor foi aceite e não foi necessário rejeitar esta última variância.

Relativamente aos valores do limite de repetibilidade e do limite de repetibilidade relativo, os valores calculados para esta gama de humidade foram 0,488 g/100g e 0,742 %, tendo sido majorados para 0,5 g/100g e 0,8 %, respetivamente. No caso do coeficiente de variação, o valor calculado foi 0,265 % e foi majorado a 0,3 %.

As matrizes que foi necessário descartar após a realização do teste de Cochran encontram-se representada na tabela seguinte.

Tabela 8. Matrizes eliminadas após execução do Teste de Cochran, para amostras com humidade entre 25 e 80 g/100g, no método A.

Matrizes eliminadas (após execução do Teste de Cochran)								
Grupo	Matriz	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7
Alimentos confeccionados e pré-confeccionados	BIPEA Cordon Bleu, Fevereiro 2018	55,71	55,91	55,73	56,45	56,56	57,25	57,29
Peixes e derivados	Sardinha em lata	59,8	60,31	60,88	60,39	60,26	60,44	60,78

Por fim, para o método A, foi também realizado o mesmo teste de Cochran para as amostras estudadas com humidade superior a 80 g/100g. Os resultados encontram-se registados de seguida.

Tabela 9. Registo dos resultados obtidos relativamente ao teste de Cochran, para valores de humidade superiores a 80 %, para as diferentes amostras estudadas no método A.

Nº de matrizes	Maior variância	Valor crítico tabelado C_{cal} (5 %)	C de Cochran calculado	Avaliação	Conclusão
8	3,80E-02	0,3362	0,6095	$C_{exp} > C_{tab}$	Rejeitar a maior variância

7	4,46E-03	0,3726	0,07152	C exp < C tab	Valor aceite
Limite da repetibilidade (g/100g)					0,214
Limite da repetibilidade relativo (%)					0,239
Coefficiente de variação médio (%)					0,0842

A maior variância observada nesta gama foi 0,0380 g/100g para a amostra BIPEA Apricot Nectar, Março 2018. Após a realização do teste de Cochran, uma vez que o valor *C calculado* foi 0,328 e este é superior ao valor *C tabelado* de 0,3362, concluiu-se que a respetiva matriz deve ser removida e efetuou-se novo teste de Cochran. Desta vez, o valor da maior variância foi aceite, não sendo considerado um valor discrepante, para um intervalo de confiança de 95 %.

Nesta gama de resultados, o limite da repetibilidade e o limite de repetibilidade relativo obtidos foi 0,214 g/100g e 0,239 %, tendo sido minorados a 0,2 g/100g e 0,2 %, respetivamente. O coeficiente de variação médio calculado foi 0,0842 % e foi majorado a 0,1 %.

Na **Tabela 10**, está apresentada a matriz eliminada após o teste de Cochran considerar o valor da respetiva variância discrepante.

Tabela 10. Matrizes eliminadas após execução do Teste de Cochran, para amostras com humidade superior a 80 g/100g, no método A.

Matrizes eliminadas (após execução do Teste de Cochran)								
Grupo	Matriz	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7
Bebidas alcoólicas	BIPEA Apricot Nectar, Março 2018	87,47	87,48	87,53	87,59	87,56	87,62	87,61

Verifica-se que, tal como seria de esperar, o coeficiente de variação médio obtido para cada gama de trabalho encontra-se abaixo dos 10 %. Uma vez que os resultados obtidos para o coeficiente de variação são inferiores a 10 %, os resultados são considerados satisfatórios e o método A é considerado preciso em condições de repetibilidade.

3.1.3. Precisão intermédia

Para o estudo da precisão intermédia, efetuaram-se ensaios em determinadas amostras, em duplicado, ao longo de 6 dias diferentes. Foram calculados os parâmetros da precisão intermédia para cada amostra do método A (resultados em **Anexo C, Tabela 44 a 69**). Os resultados inerentes ao estudo da precisão intermédia, nomeadamente o

desvio padrão, o coeficiente de variação médio e o limite da precisão intermédia estão representados de seguida.

Tabela 11. Registo dos resultados obtidos relativamente à precisão intermédia, para as diferentes gamas de humidade utilizadas, no método A.

Humidade (g/100g)	H < 25 g/100g	25 < H < 80 g/100g	H > 80 g/100g
População	90	27	36
Desvio padrão da precisão intermédia (g/100g)	0,200	0,325	0,167
Coeficiente de variação médio (%)	2,25	0,477	0,182
Limite da precisão intermédia (%)	6,29	1,33	0,511

Para o método A, na gama da humidade inferior a 25 g/100g, verificou-se que o desvio padrão foi de 0,2 g/100g, o coeficiente de variação médio foi de 2,2 % e o limite da precisão intermédia foi de 6,3 %. Na gama da humidade entre 25 g/100g e 80 g/100g, o desvio padrão foi de 0,3 g/100g, o coeficiente de variação médio foi de 0,5 % e o limite da precisão intermédia foi de 1,3 %. No caso da gama da humidade superior a 80 g/100g, verificou-se que o desvio padrão foi de 0,2 g/100g, o coeficiente de variação médio foi de 0,2 % e o limite da precisão intermédia foi de 0,5 %.

Tal como se pode verificar por análise da tabela anterior, quanto maior for a humidade presente nas amostras, menor é o coeficiente de variação médio e limite da precisão intermédia. Por outro lado, é também possível concluir que os resultados relativamente ao desvio padrão, coeficiente de variação médio e limite de precisão foram superiores no caso das medições efetuadas em condições de precisão intermédia comparativamente às medições feitas em condições de repetibilidade. Isto já era de esperar, visto que as condições de precisão intermédia oferecem uma maior variabilidade de resultados do que as condições de repetibilidade.

Apesar dos resultados serem superiores comparativamente aos obtidos em condições de repetibilidade, o coeficiente de variação é também inferior a 10 %, o que indica que os resultados da validação podem ser aceites e o método A é preciso em condições de precisão intermédia.

3.1.4. Veracidade

Relativamente ao parâmetro de estudo da veracidade do método de determinação da humidade por radiação infravermelha, a veracidade foi demonstrada através dos resultados obtidos na análise de materiais de referência certificados (MRC). Os MRC

possuem uma rastreabilidade a um certificado que permite obter a informação necessária para verificar se o método é justo ou não, dando o valor de referência para a humidade, bem como o limite inferior e superior (que não devem ser excedidos).

Tabela 12. Registo dos valores certificados, dos valores obtidos experimentalmente e da incerteza associada ao MRC para o estudo da componente sistemática do método A.

MRC	Valor medido (g/100g)	Valor certificado (g/100)	Limite inferior (g/100g)	Limite superior (g/100g)	Avaliação da veracidade
BIPEA Wheat Draff, Maio 2016	7,79	8,3	7,7	8,9	OK
BIPEA Sunflower cake, Abril 2017	7,50	7,80	7,2	8,4	OK
BIPEA Cordon Bleu, Fevereiro 2018	56,4	56,6	55,6	57,6	OK
BIPEA Liquid nutritive mix, Setembro 2018	79,44	78,6	77,6	79,6	OK
BIPEA Nectar, Maio 2018	93,68	93,63	93,31	93,94	OK
BIPEA Apricot Nectar, Março 2018	87,55	87,40	86,77	88,03	OK
LGC Sample 730 - MT281, Outubro 2019	43,08	43,19	42,39	43,99	OK
DRRR Egg pasta, RVEP 180728, Janeiro 2019	11,00	10,78	10,44	11,12	OK
DRRR Sample 1, Iogurte RVEP 190740	85,35	85,42	85,26	85,58	OK
DRRR Sample 1, Iogurte RVEP 190740	84,22	84,14	84,02	84,26	OK
LGC 28 - Milk, CH282, Dezembro 2019	89,49	89,46	89,31	89,61	OK
BIPEA Whole Egg - Sample 02-8520 Novembro 2019	77,29	77,3	76,9	77,7	OK
LGC Sample 734 - MT283, Dezembro 2019	72,03	72,2	71,4	73,0	OK
BIPEA Frutos secos, maio 2019	17,90	14,4	9,8	19,0	OK
BIPEA Maionese, Abril 2019	22,56	22,9	21,9	23,9	OK

Tal como se pode verificar por análise da tabela anterior, os critérios de aceitação da veracidade foram cumpridos, uma vez que, os valores obtidos nas análises dos MRC no laboratório encontram-se dentro dos limites inferior e superior dos respetivos MRC.

Visto a empresa possuir um método de referência acreditado para a determinação da humidade – PAFQ.019.4 – foi possível efetuar análises com outras amostras que não MRC e obter também um valor de referência do próprio laboratório, usando os resultados obtidos com o método de referência por secagem em estufa a 103 °C. Neste caso,

utilizaram-se os limites superior e inferior calculados a partir dos critérios de aceitação da precisão intermédia desse mesmo método, para cada amostra (**Anexo F, Tabela 113**).

Tabela 13. Registo dos limites inferior e superior dos valores obtidos experimentalmente pelo método de referência para o estudo da componente sistemática do método A.

Amostra	Valor medido (g/100g)	Valor obtido pelo método de referência (g/100)	Limite inferior calculado (g/100g)	Limite superior calculado (g/100g)	Avaliação da veracidade
Batatas fritas	1,34	1,38	1,27	1,49	OK
Farinha láctea	3,91	4,05	3,73	4,38	OK
Sumo de maçã	96,19	96,3	95,82	96,78	OK
Café	98,62	98,4	97,91	98,89	OK
Salsicha	71,69	71,3	70,47	72,13	OK
Chá	9,68	9,96	9,56	10,36	OK
Feijão	12,08	11,49	11,26	11,72	Atenção
Cogumelos	92,48	92,38	91,92	92,84	OK
Caju	3,01	2,87	2,64	3,10	OK
Amêndoa	4,90	4,90	4,51	5,30	OK
Leite em pó	2,41	2,54	2,34	2,75	OK
Sardinha em lata	60,41	60,36	59,76	60,96	OK

Relativamente à avaliação da veracidade utilizando o método de secagem de referência, pode se verificar que, à exceção da amostra feijão, todas as amostras testadas apresentaram valores dentro dos limites obtidos a partir do valor de referência, à exceção da amostra Feijão.

De seguida, encontram-se registados os resultados do viés de cada MRC e amostras estudadas bem como os respetivos valores de referência usados, valores dados nos respetivos certificados de referência (**Anexo E, Tabela 92 a 108**) e valores calculados a partir do método de referência da Silliker, o método de secagem em estufa a 103 °C - PAFQ.019.4.

Tabela 14. Registo dos valores do viés absoluto e relativo obtido para cada amostra estudada, bem como o respetivo valor médio e valor de referência, no método A.

Amostra	Média (g/100g)	Valor de referência (g/100g)	Viés (g/100g)	Viés (%)
BIPEA Wheat Draff, Maio 2016	7,79	8,3	-0,51	6,14
BIPEA Sunflower cake 08-0713, Abril 2017	7,50	7,8	-0,30	3,88
BIPEA Cordon Bleu, Fevereiro 2018	56,44	56,6	-0,16	0,28
Batatas fritas	1,34	1,38	-0,03	2,38
Farinha láctea	3,91	4,11	-0,20	4,85
BIPEA Liquid nutritive mix, Setembro 2018	79,44	78,6	0,84	1,07

Sumo de maçã	96,19	96,30	-0,11	0,12
Café	98,62	98,30	0,32	0,32
BIPEA Apricot Nectar, Maio 2018	93,68	93,63	0,06	0,06
BIPEA Apricot Nectar, Março 2018	87,55	87,40	0,15	0,17
LGC Sample 730 - MT281, Outubro 2019	43,08	43,19	-0,11	0,26
Salsicha	71,69	71,30	0,39	0,55
Chá	9,68	9,96	-0,28	2,84
DRRR Egg pasta, RVEP 180728, Janeiro 2019	11,00	10,78	0,22	2,08
Feijão	12,08	11,49	0,59	5,12
BIPEA Frutos secos, maio 2019	17,90	14,40	3,50	24,31
Cogumelos	92,48	92,38	0,10	0,11
Caju	3,01	2,87	0,14	4,78
BIPEA Maionese, Abril 2019	22,56	22,9	-0,34	1,48
Amêndoa	4,90	4,91	-0,01	0,17
DRRR Sample 1, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019	85,35	85,42	-0,07	0,09
DRRR Sample 2, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019	84,22	84,14	0,08	0,10
Leite em pó	2,41	2,54	-0,13	5,25
LGC 28 - Milk, CH282, Dezembro 2019	89,49	89,46	0,03	0,04
BIPEA Whole Egg - Sample 02-8520 Novembro 2019	77,29	77,30	-0,01	0,01
LGC Sample 734 - MT283, Dezembro 2019	72,03	72,20	-0,17	0,23
Sardinha em lata	60,41	60,36	0,05	0,08

Apesar da análise do feijão não apresentar um resultado médio dentro dos limites impostos pelo método de referência, uma vez que o viés obtido em relação ao valor de referência é inferior a 10 % para todas as amostras estudadas, o método é considerado justo.

Por análise da tabela anterior, é possível verificar que o *viés* calculado, tanto em valor absoluto como em valor percentual, é mais elevado em amostras com humidade relativamente baixa comparativamente a outras amostras com humidade mais elevada. Alguns exemplos são a farinha láctea, o caju e o feijão com um viés de 4,85 %, 4,78 % e 5,12 % respetivamente. Estes valores são aceitáveis pois são inferiores a 10 %.

Já no caso dos MRC estudados, pode se verificar que a amostra BIPEA Frutos secos, maio 2019 apresenta um viés 24,31 %. Este valor é superior a 10 % o que pode ser indício de que a análise foi mal efetuada e deveria ser repetida. No entanto, a validação da amostra foi considerada satisfatório por ter sido obtido um resultado dentro dos limites impostos pelo MRC e, desta forma, o método A foi considerado justo.

3.1.5. Incerteza

O estudo da incerteza é um dos parâmetros mais importantes uma vez que todos os resultados das análises obtidos na empresa têm de ser fornecidos aos clientes com um nível de confiança. O parâmetro da incerteza é calculado a partir da componente aleatória e da componente sistemática dos resultados obtidos durante o estudo da validação do método. Para a componente sistemática, foram usados os resultados relativos à análise de MRC e para a componente aleatória foram usados os dados relativos à precisão intermédia.

A incerteza foi calculada para as 3 gamas de humidade estudadas. De seguida, estão registados os valores inerentes ao estudo da precisão intermédia para o método A.

Tabela 15. Registo dos valores certificados, dos valores obtidos experimentalmente e da incerteza associada ao MRC para o estudo da componente sistemática do método A, para as diferentes gamas de humidade.

Humidade	MRC	Valor medido (g/100g)	Valor certificado (g/100)	Incerteza associada ao certificado	Incerteza combinada (%)	Incerteza expandida (%)
H < 25 g/100g	BIPEA Wheat Draff, Maio 2016	7,79	8,30	0,0	4,5	9,1
	BIPEA Sunflower cake, Abril 2017	7,50	7,80	0,0		
	DRRR Egg pasta, RVEP 180728, Janeiro 2019	11,0	10,8	0,34		
	BIPEA Maionese, Abril 2019	22,6	22,9	0,1		
25 g/100g < H < 80 g/100g	BIPEA Cordon Bleu, Fevereiro 2018	55,44	55,6	0,1	0,7	1,5
	BIPEA Liquid nutritive mix, Setembro 2018	79,44	78,6	0,1		
	LGC Sample 730 - MT281, Outubro 2019	43,1	43,2	0,08		
	BIPEA Whole Egg - Sample 02-8520 Novembro 2019	77,3	77,3	0,1		
	LGC Sample 734 - MT283,	72,0	72,2	0,05		

Dezembro 2019						
BIPEA						
Apricot Nectar, Maio 2018						
	93,68	84,14	0,094			
DRRR Sample 1, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019						
	85,45	93,6	0,16			
H > 80 g/100g	DRRR Sample 2, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2020					
	84,2	85,3	0,12	0,27	0,5	
LGC 28 - Milk, CH282, Dezembro 2019						
	89,5	84,1	0,02			
BIPEA						
Apricot Nectar, Março 2018						
	87,6	89,5	0,286			

Por análise da tabela anterior, verifica-se que o valor da incerteza é bastante superior na gama de humidade inferior a 25 g/100g quando comparada às duas restantes gamas de humidade superior. Para a gama de humidade inferior a 25 g/100g verifica se que a incerteza é de 9,1 %, o que ainda é um valor bastante elevado. Para a gama de humidade entre 25 g/100g e 80 g/100g, obteve se um valor final de incerteza expandida de 1,5 % enquanto que, para humidade superior a 80 g/100g o valor desce para 0,5 % de incerteza, para um intervalo de confiança de 95 %.

Uma vez que o valor da incerteza de cada gama de trabalho é inferior a 20 %, os valores podem ser aceites e a metodologia pode ser aceite.

3.1.6. Robustez

Um teste de robustez permite a identificação de condições críticas para o desempenho do critério de adequação do sistema do método a ser especificado. Foi efetuado um teste de Youden, utilizando o planeamento Plackett-Burman, no qual se testaram 3 fatores (A, B e C), para os quais a condição original do método é representada por 1 e a condição alternativa por -1.

A amostra utilizada no teste de robustez foi um leite em pó e as condições nominais de análise bem como as condições alternativas são demonstradas de seguida.

Tabela 16. Registro dos fatores utilizados no teste de Youden, do método A.

A	Temperatura 105 °C
B	Programa Padrão
C	Critério de peso constante automático (0,05 % humidade/min)
a	Temperatura 110 °C
b	Programa Gradual
c	Critério de peso constante 0,1 % humidade/min

Após escolher as 3 condições necessárias para efetuar o teste de Youden, efetuaram-se análises em replicado (6 replicados para cada ensaio, resultados em anexo D, Tabela 91), cujo resultado médio de cada ensaio encontra-se representado na **Tabela 17** (RE1, RE2, RE3 e RE4). Após a obtenção do resultado médio de cada ensaio, foi necessário avaliar o efeito de cada fator no resultado da análise, aqui representados por RA, RB e RC.

Tabela 17. Resultados do teste de Youden, do método A.

Experiência	A	B	C	REi	Média dos resultados do ensaio (g/100g)
Ensaio 1	1	1	1	RE1	2,64
Ensaio 2	1	-1	-1	RE2	2,44
Ensaio 3	-1	1	-1	RE3	2,59
Ensaio 4	-1	-1	1	RE4	2,69
	RA	RB	RC	Média nominal	2,64
Efeito total	- 0,0958	+0,0492	+0,153	Desvio padrão nominal (SE)	0,0519
Efeito percentual (%)	-3,6	1,9	5,8		
t calculado	1,85	0,947	2,94	t crítico	2,571

Por análise da tabela anterior, é possível verificar que o fator C é o fator com a maior influência nos resultados (5,8 %), sendo este, à partida, o fator que deve ser mais controlado. Apesar de se constatar que os resultados de cada experiência são diferentes entre si, é necessário avaliar estatisticamente se os efeitos observados são significativos ou não. Após calcular o valor de t experimental foi possível concluir que o método é robusto, com exceção do fator critério de peso constante uma vez que, neste último caso, o t calculado foi superior ao t crítico, para 5 graus de liberdade, o que indica que os resultados obtidos para este fator foram significativamente diferentes e, portanto, recomenda-se repetir a experiência para averiguar a existência de algum erro associado.

3.2. Método B

As amostras utilizadas para a validação do método B, encontram-se registadas de seguida.

Tabela 18. Registo dos grupos de amostras e respetivas amostras estudadas para a validação do método B.

Grupo	Matriz
Alimentos para animais (simples e compostos)	BIPEA Wheat Draff, Maio 2016
	BIPEA Sunflower cake 08-0713, Abril 2017
Alimentos confeccionados e pré-confeccionados	BIPEA Cordon Bleu, Fevereiro 2018
	Batatas fritas
Alimentos dietéticos, suplementos alimentares, produtos de alimentação especial	BIPEA Liquid nutritive mix, Setembro 2018
Bebidas não alcoólicas	Sumo de maçã
	Café
	BIPEA Apricot Nectar, Maio 2018
	BIPEA Apricot Nectar, Março 2018
Carne, produtos cárnicos e derivados	LGC Sample 730 - MT281, Outubro 2019
	Salsicha
Café, chás, infusões e derivados	Chá
Cereais, leguminosas, pseudocereais e derivados	DRRR Egg pasta, RVEP 180728, Janeiro 2019
	Feijão
Frutos, algas, produtos hortícolas e derivados	BIPEA Frutos secos, maio 2019
	Cogumelos
Gorduras, óleos, sementes oleaginosas e derivados	BIPEA Maionese, Abril 2019
	DRRR Sample 1, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019
	DRRR Sample 2, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019
	Leite em pó
Ovos e derivados	LGC 28 - Milk, CH282, Dezembro 2019
	BIPEA Whole Egg - Sample 02-8520 Novembro 2019
Peixes e derivados	LGC Sample 734 - MT283, Dezembro 2019
	Sardinha em lata

Tal como no método A, também foi avaliada a repetibilidade e precisão intermédia para o estudo da precisão do método.

3.2.1. Repetibilidade

Para o estudo da repetibilidade foram efetuadas 7 medições em condições de repetibilidade (resultados das medições em **Anexo B, Tabela 41**). Os resultados da média,

desvio padrão, coeficiente de variação, variância e limite de repetibilidade encontram-se registados de seguida.

Tabela 19. Registo dos resultados obtidos relativamente à repetibilidade, para valores de humidade inferiores a 25 g/100g para as diferentes amostras estudadas no método B.

Teor de humidade (g/100g)	Matriz	Média (g/100g)	Desvio padrão (g/100g)	Coefficiente de variação (%)	Variância (g/100g) ²	Limite da repetibilidade (g/100g)	Limite da repetibilidade relativo (%)
H < 25 g/100g	BIPEA Wheat Draff, Maio 2016	7,79	0,113	1,46	1,29E-02	0,317	4,08
	BIPEA Sunflower cake 08-0713, Abril 2017	7,48	0,107	1,43	1,15E-02	0,301	4,02
	Batatas fritas	1,39	9,50E-02	6,84	9,03E-03	0,266	19,1
	Chá	9,82	0,132	1,34	1,74E-02	0,370	3,76
	DRRR Egg pasta, RVEP 180728, Janeiro 2019	10,78	0,173	1,60	2,99E-02	0,484	4,49
	Feijão	11,88	0,145	1,22	2,09E-02	0,405	3,41
	BIPEA Frutos secos, maio 2019	15,04	0,496	3,30	0,246	1,39	9,23
	BIPEA maionese, Abril 2019	22,33	0,183	0,821	3,36E-02	0,513	2,30
	Leite em pó	2,47	0,142	5,74	2,01E-02	0,397	16,1
	25 g/100g < H < 80 g/100g	BIPEA Cordon Bleu, Fevereiro 2018	56,69	0,574	1,01	0,329	1,61
BIPEA Liquid nutritive mix, Setembro 2018		79,02	0,172	0,217	2,94E-02	0,480	0,608
LGC Sample 730 - MT281, Outubro 2019		42,87	0,180	0,419	3,23E-02	0,503	1,17
Salsicha		71,33	0,261	0,365	6,79E-02	0,730	1,02
LGC Sample 734 - MT283, Dezembro 2019		72,04	0,526	0,731	0,277	1,47	2,05
Sardinha em lata		60,21	0,354	0,587	0,125	0,990	1,64
	BIPEA Whole Egg - Sample 02- 8520	76,98	0,113	0,147	1,28E-02	0,317	0,411

	Novembro 2019						
	Sumo de maçã	96,43	7,24E-02	7,51E-02	5,25E-03	0,203	0,210
	Café	98,40	3,35E-02	3,41E-02	1,12E-03	0,094	0,095
	BIPEA Apricot Nectar, Maio 2018	93,75	5,03E-02	5,36E-02	2,53E-03	0,141	0,150
	BIPEA Apricot Nectar, Março 2018	87,10	6,80E-02	7,81E-02	4,62E-03	0,190	0,219
	Cogumelos	92,38	0,219	0,237	4,79E-02	0,613	0,663
H > 80 g/100g	DRRR Sample 1, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019	85,48	0,127	0,148	1,61E-02	0,355	0,416
	DRRR Sample 2, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019	84,11	9,62E-02	0,114	9,26E-03	0,269	0,320
	LGC 28 - Milk, CH282, Dezembro 2019	89,44	4,24E-02	4,74E-02	1,80E-03	0,119	0,133

Para as matrizes estudadas com humidade inferior a 25 g/100g verifica-se que o coeficiente de variação médio calculado se situa entre 0,82 % para a BIPEA maionese, abril 2019 e 6,84 % para as batatas fritas. O limite de repetibilidade relativo calculado foi também o mais baixo no caso da amostra BIPEA maionese, abril 2019 com um valor de 2,30 % enquanto que o limite de repetibilidade mais elevado foi de 19,1 % para as batatas fritas.

No caso das matrizes com teor de humidade compreendida entre 25 g/100g e 80 g/100g, o menor valor de coeficiente de variação obtido foi de 0,15 % bem como o menor valor do limite de repetibilidade relativo de 0,41 % para a amostra BIPEA Whole Egg, Novembro 2019. Por outro lado, o maior valor de coeficiente de variação calculado e o maior limite de repetibilidade relativo foi de 1,01 % e 2,83 %, respetivamente, para a amostra BIPEA Cordon Bleu, Fevereiro 2018.

Finalmente, para o grupo de matrizes com humidade superior a 80 g/100g, o coeficiente de variação calculado está entre 0,03 % para a amostra Café e 0,24 % foi o

valor máximo observado para a amostra Cogumelos. O mesmo acontecesse para o limite de repetibilidade relativo que, para esta gama de humidade, é inferior no caso da amostra café com um valor de 0,095 % e é superior na amostra cogumelos, com um valor de 0,66 %.

Uma vez que o coeficiente de variação foi inferior a 10 % para todas as matrizes, os resultados foram considerados satisfatórios e o método foi considerado preciso em condições de repetibilidade.

Para estudar a existência de valores discrepantes no estudo da repetibilidade do método B, foi efetuado o teste de Grubbs sobre cada uma das amostras. Os resultados deste teste para o método B encontram-se registados, de seguida.

Tabela 20. Registo dos valores calculados para o Teste de Grubbs, no Método B.

Matriz	População	Valor crítico 1 %	Valor mínimo	Gp Valor mínimo	Teste ao valor mínimo	Valor máximo	Gp Valor máximo	Teste ao valor máximo
BIPEA Wheat Draff, Maio 2016	7	2,139	7,66	1,121	Aceitável	7,93	1,260	Aceitável
BIPEA Sunflower cake 08-0713, Abril 2017	7	2,139	7,35	1,238	Aceitável	7,66	1,650	Aceitável
Batatas fritas	7	2,139	1,27	1,263	Aceitável	1,48	0,947	Aceitável
Chá	7	2,139	9,60	1,699	Aceitável	10,01	1,407	Aceitável
DRRR Egg pasta, RVEP 180728, Janeiro 2019	7	2,139	10,56	1,298	Aceitável	11,10	1,827	Aceitável
Feijão	7	2,139	11,72	1,136	Aceitável	12,07	1,284	Aceitável
BIPEA Frutos secos, maio 2019	7	2,139	14,54	1,014	Aceitável	15,85	1,627	Aceitável
BIPEA maionese, Abril 2019	7	2,139	22,09	1,302	Aceitável	22,61	1,536	Aceitável
Leite em pó	7	2,139	2,34	0,937	Aceitável	2,73	1,813	Aceitável
BIPEA Cordon Bleu, Fevereiro 2018	7	2,139	55,92	1,342	Aceitável	57,32	1,098	Aceitável
BIPEA Liquid nutritive mix, Setembro 2018	7	2,139	78,75	1,566	Aceitável	79,26	1,408	Aceitável
LGC Sample 730 - MT281, Outubro 2019	7	2,139	42,70	0,970	Aceitável	43,19	1,757	Aceitável
Salsicha	7	2,139	70,75	2,221	Aceitável	71,50	0,658	Aceitável

LGC Sample 734 - MT283, Dezembro 2019	7	2,139	71,44	1,148	Aceitável	73,05	1,910	Aceitável
Sardinha em lata	7	2,139	59,84	1,050	Aceitável	60,82	1,721	Aceitável
BIPEA Whole Egg - Sample 02-8520 Novembro 2019	7	2,139	76,86	1,074	Aceitável	77,16	1,580	Aceitável
Sumo de maçã	7	2,139	96,36	0,947	Aceitável	96,55	1,676	Aceitável
Café	7	2,139	98,34	1,705	Aceitável	98,43	0,980	Aceitável
BIPEA Apricot Nectar, Maio 2018	7	2,139	93,68	1,307	Aceitável	93,84	1,875	Aceitável
BIPEA Apricot Nectar, Março 2018	7	2,139	87,02	1,134	Aceitável	87,20	1,513	Aceitável
Cogumelos	7	2,139	92,06	1,462	Aceitável	92,71	1,508	Aceitável
DRRR Sample 1, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019	7	2,139	85,32	1,295	Aceitável	85,65	1,306	Aceitável
DRRR Sample 2, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019	7	2,139	83,99	1,291	Aceitável	84,25	1,410	Aceitável
LGC 28 - Milk, CH282, Dezembro 2019	7	2,139	89,39	1,179	Aceitável	89,51	1,650	Aceitável

Após efetuar o teste de Grubbs nas amostras estudadas no método B para a determinação de humidade, verificou-se que nenhum dos valores máximo e mínimo de cada uma das amostras foi considerado um valor discrepante, para um intervalo de confiança de 99 %. Desta forma, nenhum valor foi descartado e, portanto, não é necessário eliminar qualquer valor obtido nas medições das amostras.

3.2.2. Teste de Cochran

Para além da possível existência de valores anómalos no estudo da repetibilidade, é também importante estudar a possibilidade de ocorrerem valores aberrantes nos valores obtidos para a variância, em condições de repetibilidade. Para tal, foi efetuado um teste de Cochran com o objetivo de estudar os valores obtidos da variância em cada amostra estudada. Assim, tal como já tinha sido representado anteriormente, os resultados obtidos no método B no que toca ao estudo da repetibilidade, foram divididos por 3 gamas de humidade que permitem avaliar se existe alguma amostra para a qual o seu valor de

variância é significativamente diferente das restantes variâncias pertencentes a essa mesma gama de trabalho. Os resultados deste teste estão demonstrados na **Tabela 21**.

Tabela 21. Registo dos resultados obtidos relativamente à repetibilidade, para valores de humidade inferiores a 25 g/100g, para as diferentes amostras estudadas no método B.

Número de ensaios	Nº de matrizes	Maior variância	Valor crítico tabelado C_{cal} (5 %)	C de Cochran calculado	Avaliação	Conclusão
7	9	0,246	0,3067	0,6131	$C_{exp} > C_{tab}$	Rejeitar a maior variância
	8	3,36E-02	0,3362	0,2162	$C_{exp} < C_{tab}$	Valor aceite
Limite da repetibilidade (g/100g)						0,382
Limite da repetibilidade relativo (%)						7,16
Coefficiente de variação médio (%)						2,56

Para a gama de humidade inferior a 25 g/100g, a maior variância observada foi 0,246 g/100g. Após a realização do teste de Cochran, verificou-se que esta matriz teria de ser eliminada uma vez que a variância é um valor discrepante. Após a eliminação da matriz, é necessário efetuar um novo teste para garantir a não existência de valores anómalos de variâncias. Assim sendo, a segunda maior variância observada foi de 0,0336 g/100g e, neste caso, após efetuar o teste de Cochran, foi possível concluir que este valor de variância não foi considerado um valor anómalo e o seu valor foi aceite, uma vez que o valor de $C_{calculado} < C_{tabelado}$.

Para esta gama de humidade, o limite da repetibilidade calculado foi de 0,382 g/100g, majorado para 0,4 g/100g, o limite da repetibilidade relativo foi 7,16 % tendo sido majorado para 7,2 % e, por fim, o coeficiente de variação médio calculado foi de 2,56 % e foi minorado a 2,6 %.

Na **Tabela 22**, está apresentada a matriz que foi necessário eliminar após a execução do teste de Cochran.

Tabela 22. Matrizes eliminadas após execução do Teste de Cochran, para humidade inferior a 25 g/100g, no método B.

Matrizes eliminadas (após execução do Teste de Cochran)								
Grupo	Matriz	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7
Frutos, algas, produtos hortícolas e derivados	BIPEA Frutos secos, maio 2019	15,18	15,51	14,78	14,54	14,55	15,85	14,89

O mesmo estudo foi aplicado para as restantes gamas de humidade e os seus resultados estão representados de seguida.

Tabela 23. Registo dos resultados obtidos relativamente à repetibilidade, para valores de humidade entre 25 g/100g e 80 g/100g, para as diferentes amostras estudadas no método B.

Número de ensaios	Nº de matrizes	Maior variância	Valor crítico tabelado C_{cal} (5 %)	C de Cochran calculado	Avaliação	Conclusão
7	7	0,329	0,3726	0,3767	$C_{exp} > C_{tab}$	Rejeitar a maior variância
	6	0,277	0,4194	0,5089	$C_{exp} > C_{tab}$	Rejeitar a maior variância
	5	0,125	0,4783	0,4677	$C_{exp} < C_{tab}$	Valor aceite
Limite da repetibilidade (g/100g)						0,604
Limite da repetibilidade relativo (%)						0,972
Coefficiente de variação médio (%)						0,347

Para a gama de humidade entre 25 g/100g e 80 g/100g, a maior variância observada foi de 0,329 g/100g. Após a realização do teste, verificou-se que este valor terá de ser descartado e terá de se efetuar novo teste de Cochran, até obter um resultado que permita aceitar a maior variância. Após a realização do novo teste de Cochran, a maior variância foi de 0,277, sendo esta também eliminada e por fim, visto que o valor de C calculado é inferior ao valor crítico para a variância 0,125 da amostra sardinha em lata, então o valor foi aceite.

Relativamente aos valores do limite de repetibilidade e do limite de repetibilidade relativo, os valores calculados para esta gama de humidade foram 0,604 g/100g e 0,947 %, tendo sido minorado para 0,6 g/100g e majorado a 1,0 %, respetivamente. No caso do coeficiente de variação, o valor calculado foi 0,347 % considerando-se um valor de 0,4 %. As matrizes que foi necessário eliminar após a realização do teste de Cochran encontram-se representada na tabela seguinte.

Tabela 24. Matrizes eliminadas após execução do Teste de Cochran, para humidade entre 25 g/100g e 80 g/100g, no método B.

Matrizes eliminadas (após execução do Teste de Cochran)								
Grupo	Matriz	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7
Alimentos confeccionados e pré-confeccionados	BIPEA Cordon Bleu, Fevereiro 2018	55,92	55,97	56,78	57,32	57,23	57,07	56,54

Peixes e derivados	LGC Sample 734 - MT283, Dezembro 2019							
	72,33	73,05	71,94	71,44	71,76	72,08	71,71	

Por fim, foi também realizado o mesmo teste de Cochran para as amostras estudadas com humidade superior a 80 g/100g. Os resultados encontram-se registados de seguida.

Tabela 25. Registo dos resultados obtidos relativamente à repetibilidade, para valores de humidade superiores a 80 g/100g, para as diferentes amostras estudadas no método B.

Número de ensaios	Nº de matrizes	Maior variância	Valor crítico tabelado C_{cal} (5 %)	C de Cochran calculado	Avaliação	Conclusão
7	8	0,0479	0,3362	0,5407	$C_{exp} > C_{tab}$	Rejeitar a maior variância
	7	1,61E-02	0,3726	0,3956	$C_{exp} > C_{tab}$	Rejeitar a maior variância
	6	9,26E-03	0,4194	0,3767	$C_{exp} < C_{tab}$	Valor aceite
Limite da repetibilidade (g/100g)						0,169
Limite da repetibilidade relativo (%)						0,188
Coefficiente de variação médio (%)						0,0671

A maior variância observada nesta gama foi 0,0479 g/100g. Após a realização do teste de Cochran, uma vez que o valor $C_{calculado}$ foi 0,4507 e este é superior ao valor $C_{tabelado}$ de 0,3362, concluiu-se que a respetiva matriz deve ser removida. O mesmo aconteceu quando se efetuou novamente o teste de Cochran. De seguida, efetuou-se novo teste de Cochran e, desta vez, o valor da maior variância foi aceite, não sendo considerado um valor discrepante, para um intervalo de confiança de 95 %.

Nesta gama de resultados, o limite da repetibilidade e o limite de repetibilidade relativo obtidos foi 0,169 g/100g e 0,188 %, tendo sido majorados a 0,2 g/100g e 0,2 %, respetivamente. O coeficiente de variação médio calculado foi 0,671 % sendo majorado a 0,1 %.

De seguida, estão apresentadas as matrizes eliminadas após o teste de Cochran considerar o valor da respetiva variância discrepante.

Tabela 26. Matrizes eliminadas após execução do Teste de Cochran, para humidade superior a 80 g/100g, no método B.

Matrizes eliminadas (após execução do Teste de Cochran)								
Grupo	Matriz	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7
Frutos, algas, produtos hortícolas e derivados	Cogumelos	92,45	92,48	92,5	92,71	92,06	92,26	92,2
Leites, produtos lácteos e derivados	DRRR Sample 1, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019	85,65	85,32	85,51	85,42	85,37	85,48	85,64

Os valores do coeficiente de variação obtidos em cada gama foram também inferiores a 10 %, sendo considerados resultados satisfatórios e o método foi considerado preciso em condições de repetibilidade.

3.2.3. Precisão intermédia

Para além do estudo da repetibilidade, foi também avaliada a precisão intermédia. Para este estudo, efetuaram-se ensaios em variadas amostras, em duplicado, em dias diferentes e foram calculados os parâmetros da precisão intermédia para cada amostra (resultados em **Anexo C, Tabela 70 a 92**). Os resultados inerentes ao estudo da precisão intermédia, nomeadamente o desvio padrão, o coeficiente de variação médio e o limite da precisão intermédia estão representados de seguida.

Tabela 27. Registo dos resultados obtidos relativamente à precisão intermédia, para as diferentes gamas de humidade utilizadas, no método B.

Humidade (g/100g)	H < 25 g/100g	25 < H < 80 g/100g	H > 80 g/100g
População	90	27	36
Desvio padrão da precisão intermédia (g/100g)	0,373	0,219	0,0806
Coefficiente de variação médio (%)	3,79	0,338	0,0885
Limite da precisão intermédia (%)	9,84	0,946	0,248

Neste método, para a gama de humidade inferior a 25 g/100g, o desvio padrão da precisão intermédia foi 0,373 g/100g majorado a 0,4 g/100g, o coeficiente de variação médio foi de 3,79 %, majorado a 3,8 % e o limite da precisão intermédia foi de 9,84 %, majorado a 9,9 %.

Na gama da humidade entre 25 g/100g e 80 g/100g, verificou-se que o desvio padrão foi de 0,219 g/100g, minorado a 0,2 g/100g, o coeficiente de variação médio foi

de 0,338 %, minorado a 0,3 % e o limite da precisão intermédia calculado foi de 0,946 %, majorado a 1,0 %.

No caso da gama da humidade superior a 80 g/100g, verificou-se que o desvio padrão foi de 0,0806 g/100g, tendo sido majorado a 0,1 g/100g, o coeficiente de variação médio foi de 0,0885 %, majorado a 0,1 % e o limite da precisão intermédia foi de 0,248 %, também majorado a 0,3 %.

Tal como no método A, verifica-se que, quanto maior a humidade presente nas amostras, menor é o coeficiente de variação médio e o limite da precisão intermédia. Também se verificou que os resultados relativos à precisão intermédia são superiores comparativamente aos resultados em condições de repetibilidade. Isto já era de esperar, visto que as condições de precisão intermédia oferecem uma maior variabilidade de resultados do que as condições de repetibilidade.

Uma vez que o coeficiente de variação obtido para cada gama foi inferior a 10 %, os resultados foram satisfatórios e o método foi considerado preciso em condições de precisão intermédia.

3.2.4. Veracidade

Para o estudo da veracidade, foram efetuadas várias análises de materiais de referência certificados (MRC), permitindo avaliar a proximidade entre o valor obtido e o valor de referência do MRC. Os resultados das análises efetuadas em MRC encontram-se registados na **Tabela 28**, bem como os respetivos valores de referência e o limite inferior e superior (que não devem ser excedidos).

Tabela 28. Registo dos valores certificados, dos valores obtidos experimentalmente e da incerteza associada ao MRC para o estudo da componente sistemática do método A.

MRC	Valor medido (g/100g)	Valor certificado (g/100)	Limite inferior (g/100g)	Limite superior (g/100g)	Avaliação da veracidade
BIPEA Wheat Draff, Maio 2016	7,79	8,30	7,70	8,90	OK
BIPEA Sunflower cake, Abril 2017	7,50	7,80	7,20	8,40	OK
BIPEA Cordon Bleu, Fevereiro 2018	56,69	56,60	55,60	57,60	OK
BIPEA Liquid nutritive mix, Setembro 2018	79,02	78,60	77,60	79,60	OK
BIPEA Nectar, Maio 2018	93,75	93,63	93,31	93,94	OK

BIPEA Apricot Nectar, Março 2018	87,10	87,4	86,77	88,03	OK
LGC Sample 730 - MT281, Outubro 2019	42,87	43,19	42,39	43,99	OK
DRRR Egg pasta, RVEP 180728, Janeiro 2019	10,78	10,78	10,44	11,12	OK
DRRR Sample 1, Iogurte RVEP 190740	85,48	85,42	85,26	85,58	OK
DRRR Sample 1, Iogurte RVEP 190740	84,11	84,14	84,02	84,26	OK
LGC 28 - Milk, CH282, Dezembro 2019	89,44	89,46	89,31	89,61	OK
BIPEA Whole Egg - Sample 02-8520 Novembro 2019	76,98	77,30	76,90	77,70	OK
LGC Sample 734 - MT283, Dezembro 2019	72,04	72,20	71,40	73,00	OK
BIPEA Frutos secos, maio 2019	15,04	14,4	9,8	19,0	OK
BIPEA maionese, Abril 2019	22,33	22,9	21,9	23,9	OK

Tal como se pode verificar por análise da tabela anterior, é possível concluir que que os critérios de aceitação da veracidade foram cumpridos, uma vez que, os valores obtidos nas análises dos MRC no laboratório encontram-se dentro dos limites inferior e superior dos respetivos MRC.

Para além do estudo com MRC, foi também usado um método de determinação da humidade de referência acreditado – PAFQ.019.4 – que permitiu, desta forma, obter um valor de referência do próprio laboratório, usando os resultados obtidos com o método de referência por secagem em estufa a 103 °C. Neste caso, utilizaram-se os limites superior e inferior calculados a partir dos critérios de aceitação da precisão intermédia desse mesmo método, para cada amostra (**Anexo F, Tabela 113**).

Tabela 29. Registo dos limites inferior e superior dos valores obtidos experimentalmente pelo método de referência para o estudo da componente sistemática do método B.

Amostra	Valor medido (g/100g)	Valor obtido pelo método de referência (g/100)	Limite inferior calculado (g/100g)	Limite superior calculado (g/100g)	Avaliação da veracidade
Batatas fritas	1,39	1,38	1,27	1,49	OK

Sumo de maçã	96,43	96,3	95,82	96,78	OK
Café	98,40	98,3	97,91	98,89	OK
Salsicha	71,33	71,3	70,47	72,13	OK
Chá	9,82	9,96	9,56	10,36	OK
Feijão	11,88	11,49	11,26	11,72	Atenção
Cogumelos	92,38	92,38	91,92	92,84	OK
Leite em pó	2,47	2,54	2,34	2,75	OK
Sardinha em lata	60,21	60,36	59,76	60,96	OK

Relativamente à avaliação da veracidade utilizando o método de secagem de referência, pode se verificar que, tal como aconteceu no método A, à exceção da amostra feijão, todas as amostras testadas apresentaram valores dentro dos limites obtidos a partir do valor de referência.

De seguida, encontram-se registados os resultados relativos ao viés calculado para cada MRC e amostras estudadas bem como os respetivos valores de referência usados, valores dados nos respetivos certificados de referência (**Anexo E, Tabela 92 a 108**) e valores calculados a partir do método de referência da Siliker, o método de secagem em estufa a 103 °C.

Tabela 30. Registo dos valores do viés absoluto e relativo obtido para cada amostra estudada, bem como o respetivo valor médio e valor de referência, no método B.

Amostra	Média (g/100g)	Valor de referência (g/100g)	Viés (g/100g)	Viés (%)
BIPEA Wheat Draff, Maio 2016	7,79	8,3	-0,51	6,18
BIPEA Sunflower cake, Abril 2017	7,48	7,8	-0,32	4,07
BIPEA Cordon Bleu, Fevereiro 2018	56,69	56,6	0,09	0,16
Batatas fritas	1,39	1,38	0,01	0,94
BIPEA Liquid nutritive mix, Setembro 2018	79,02	78,6	0,42	0,53
Sumo de maçã	96,43	96,3	0,13	0,13
Café	98,40	98,3	0,10	0,10
BIPEA Apricot Nectar, Maio 2018	93,75	93,6	0,15	0,16
BIPEA Apricot Nectar, Março 2018	87,10	87,4	-0,30	0,35
LGC Sample 730 - MT281, Outubro 2019	42,87	43,19	-0,32	0,73
Salsicha	71,33	71,3	0,03	0,04
Chá	9,82	9,961	-0,14	1,37
DRRR Egg pasta, RVEP 180728, Janeiro 2019	10,78	10,78	0,00	0,04
Feijão	11,88	11,49	0,40	3,44
BIPEA Frutos secos, maio 2019	15,04	14,40	0,64	4,46
Cogumelos	92,38	92,38	0,00	0,00
BIPEA Maionese, Abril 2019	22,33	22,9	-0,57	2,50

DRRR Sample 1, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019	85,48	85,42	0,06	0,08
DRRR Sample 2, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019	84,11	84,14	-0,03	0,03
Leite em pó	2,47	2,54	-0,07	2,72
LGC 28 - Milk, CH282, Dezembro 2019	89,44	89,46	-0,02	0,02
BIPEA Whole Egg - Sample 02- 8520 Novembro 2019	76,98	77,3	-0,32	0,41
LGC Sample 734 - MT283, Dezembro 2019	72,04	72,2	-0,16	0,22
Sardinha em lata	60,21	60,36	-0,15	0,25

Por análise da tabela anterior, é possível verificar que o *viés* calculado, tanto em valor absoluto como em valor percentual, é mais elevado em amostras e MRC com humidade mais baixa comparativamente a outras amostras e MRC com humidade mais elevada, como é o caso do chá (1,37 %), do feijão (3,44 %) e do leite em pó (2,47 %).

Já no caso dos MRC estudados, pode se verificar que a amostra BIPEA Wheat Draff, maio 2016 obteve um viés de 6,08 %, a amostra BIPEA Sunflower cake, abril 2017 apresentou um viés de 4,07 % e a amostra BIPEA Frutos secos, maio 2019 um viés 4,46 %. Uma vez que o viés obtido para as amostras estudadas foi inferior a 10 %, os resultados são considerados satisfatórios para todas as amostras, ou seja, o método é considerado justo.

3.2.5. Incerteza

O estudo da incerteza é um dos parâmetros mais importantes uma vez que todos os resultados das análises obtidos na empresa têm de ser fornecidos aos clientes com um intervalo de confiança. O parâmetro da incerteza é calculado a partir da componente aleatória e da componente sistemática dos resultados obtidos durante o estudo da validação do método. Para a componente sistemática, foram usados os resultados relativos à análise de MRC e para a componente aleatória foram usados os dados relativos à precisão intermédia.

A incerteza foi calculada para as 3 gamas de humidade estudadas. De seguida, estão registados os valores inerentes ao estudo da precisão intermédia para o método B.

Tabela 31. Registo dos valores certificados, dos valores obtidos experimentalmente e da incerteza associada ao MRC para o estudo da componente sistemática do método B, para as diferentes gamas de humidade.

Humidade	MRC	Valor medido (g/100g)	Valor certificado (g/100)	Incerteza associada ao certificado	Incerteza combinada (%)	Incerteza expandida (%)
H < 25 g/100g	BIPEA Wheat Draff, Maio 2016	7,79	8,30	0,0		
	BIPEA Sunflower cake, Abril 2017	7,50	7,80	0,0		
	DRRR Egg pasta, RVEP 180728, Janeiro 2019	11,0	10,8	0,34	5,4	10,8
	BIPEA Maionese, Abril 2019	22,6	22,9	0,1		
	BIPEA Frutos secos, maio 2019	15,04	14,4	0,5		
25 < H < 80 g/100g	BIPEA Cordon Bleu, Fevereiro 2018	56,69	56,6	0,1		
	BIPEA Liquid nutritive mix, Setembro 2018	79,02	78,6	0,1		
	LGC Sample 730 - MT281, Outubro 2019	42,9	43,2	0,08	0,7	1,4
	BIPEA Whole Egg - Sample 02-8520 Novembro 2019	77,0	77,3	0,1		
	LGC Sample 734 - MT283, Dezembro 2019	72,0	72,2	0,05		
	BIPEA Apricot Nectar, Maio 2018	93,75	93,6	0,094		
	DRRR Sample 1, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019	85,5	85,3	0,16	0,27	0,5
	DRRR Sample 2,	84,1	84,1	0,12		

Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2020			
LGC 28 - Milk, CH282, Dezembro 2019	89,4	89,5	0,02
BIPEA Apricot Nectar, Março 2018	87,1	87,4	0,286

Por análise da tabela anterior, verifica-se que o valor da incerteza é bastante superior na gama de humidade inferior a 25 g/100g quando comparada às duas restantes gamas de humidade superior. Para a gama de humidade inferior a 25 g/100g verifica-se que a incerteza é de 10,8 %. Para a gama de humidade entre 25 g/100g e 80 g/100g, obteve-se um valor final de incerteza expandida de 1,5 % enquanto que, para humidade superior a 80 g/100g o valor desce para 0,5 % de incerteza, para um intervalo de confiança de 95 %. Uma vez que as incertezas calculadas foram inferiores a 20 %, a metodologia pode ser aceite.

3.2.6. Robustez

Tal como para o método A, foi também realizado um teste de Youden para o estudo da robustez do método, no qual se testaram 3 fatores (A, B e C), sendo a condição original do método representada por 1 e a condição alternativa por -1.

A amostra utilizada no teste de robustez foi um leite em pó e as condições nominais de análise bem como as condições alternativas são demonstradas de seguida, na **Tabela 32**.

Tabela 32. Registo dos fatores utilizados no teste de Youden, do método B.

A	Temperatura 105 °C
B	Programa Padrão
C	Critério de peso constante automático (0,05 % humidade/min)
a	Temperatura 110 °C
b	Programa Gradual
c	Critério de peso constante 0,1 % humidade/min

Foram realizados 6 replicados em cada ensaio (resultados em anexo D, Tabela 91), cujo resultado médio encontra-se representado na **Tabela 33** (RE1, RE2, RE3 e

RE4). Após a obtenção do resultado médio de cada ensaio, foi necessário avaliar o efeito de cada fator no resultado da análise, aqui representados por RA, RB e RC.

Tabela 33. Resultados do teste de Youden, do método B.

Experiência	A	B	C	REi	Resultado do ensaio (g/100g)
Ensaio 1	1	1	1	RE1	2,63
Ensaio 2	1	-1	-1	RE2	2,41
Ensaio 3	-1	1	-1	RE3	2,56
Ensaio 4	-1	-1	1	RE4	2,57
	RA	RB	RC	Média nominal	2,63
Efeito total	-0,0442	+0,108	+0,113	Desvio padrão nominal (SE)	0,301
Efeito percentual (%)	-1,7	4,1	4,3		
t calculado	0,147	0,357	0,373	t crítico	2,571

Pela observação da tabela anterior, é possível verificar que o fator C é o fator com a maior influência nos resultados (4,3 %), sendo este, à partida, o fator que deve ser mais controlado. No entanto, para além do cálculo dos efeitos a nível percentual, de forma a avaliar se o método B é robusto ou não, foi calculado um t experimental para cada fator, a partir do efeito de cada fator e do desvio padrão nominal. Visto que se verificou que, tanto para o fator A, como para o fator B e C, o valor t experimental foi inferior ao t crítico para 5 graus de liberdade, sendo possível concluir que o método é robusto para estes fatores.

3.3. Testes comparativos

Visto que foram validados dois métodos para a determinação da humidade, foi possível estudar se os métodos são ou não significativamente diferentes, tendo em conta os resultados obtidos.

Após análise das diferenças entre os pares de dados obtidos durante a validação dos dois métodos, verificou-se que, no caso da amostra BIPEA Frutos secos, maio 2019, a diferença da média obtida entre os métodos é relativamente elevada quando comparada à diferença entre os restantes pares de dados (**anexo H, Tabela 114**). Assim sendo, efetuou-se um teste t das médias com o objetivo de avaliar se o resultado no Método A é significativamente diferente do resultado no Método B, para essa amostra em questão. O resultado encontra-se registado, de seguida.

Teste t das médias para a amostra BIPEA Frutos secos, maio 2019

Para a realização do teste t das médias, primeiro é necessário efetuar um teste F para avaliar se as amostras possuem variâncias significativamente diferentes.

Tabela 34. Registo dos valores obtidos a partir da realização do teste F da amostra BIPEA Frutos secos, maio 2019.

	<i>Método A</i>	<i>Método B</i>
Média	17,90	15,04
Variância	0,2128	0,2461
Observações	7	7
Graus de liberdade	6	6
F calculado	1,16	
F crítico bilateral	5,82	

Visto que $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$, pode se concluir que as amostras possuem variâncias que não são significativamente diferentes. Desta forma, procedeu-se à realização do teste t das médias, no qual o objetivo foi avaliar se a diferença entre a média obtida pelos dois métodos é nula ou não, para a amostra em questão. O resultado do teste t das médias encontra-se registado na **Tabela 35**.

Tabela 35. Registo dos valores obtidos a partir da realização do teste t das médias, para a amostra BIPEA Frutos secos, maio 2019.

	<i>Método A</i>	<i>Método B</i>
Média	17,9	15,04
Variância	0,213	0,246
Observações	7	7
Hipótese de diferença de média	0	
Graus de liberdade	12	
t estatístico	11,2	
t crítico bilateral	2,18	

A partir da tabela anterior, concluiu-se que as médias obtidas pelos dois métodos, para a amostra BIPEA Frutos secos, maio 2019, diferem significativamente, uma vez que $t_{\text{calculado}} > t_{\text{crítico}}$. Desta forma, esta amostra foi descartada para o estudo da diferença de médias total entre os dois métodos.

Foi então realizado um teste estatístico e o teste escolhido foi o teste t emparelhado, que permite comparar a média dos resultados obtidos pelos dois métodos. Neste teste, avaliou-se se ambos os métodos eram significativamente diferentes.

Os valores obtidos no teste t emparelhado para os pares de dados obtidos, excetuando a amostra BIPEA Frutos secos, maio 2019, estão representados de seguida, na **Tabela 36**.

Tabela 36. Registo dos valores obtidos a partir da realização do teste t emparelhado, excetuando a amostra BIPEA Frutos secos, maio 2019.

	<i>Método A</i>	<i>Método B</i>
Observações	23	23
Média das diferenças observadas	0,2080	
<i>t experimental</i>	2,23	
<i>t crítico bilateral</i>	2,07	

Após descartar os valores obtidos a partir da análise da amostra BIPEA Frutos secos, maio 2019 foi possível concluir que os métodos são significativamente diferentes, para um intervalo de confiança de 95 %, uma vez que $t_{calculado} > t_{crítico}$.

Foi também efetuado o teste t emparelhado, de forma a calcular o valor t para as 24 amostras, conservando a análise da amostra BIPEA Frutos secos, maio 2019. Os resultados são apresentados de seguida.

Tabela 37. Registo dos valores obtidos a partir da realização do teste t emparelhado.

	<i>Método A</i>	<i>Método B</i>
Observações	24	24
Média das diferenças observadas	0,093	
<i>t experimental</i>	1,71	
<i>t crítico bilateral</i>	2,07	

As médias obtidas em cada um dos métodos foram 53,36 g/100g para o método A e 53,13 g/100g para o método B. O valor de $t_{calculado}$ foi de 1,71 enquanto que o valor de $t_{crítico}$ bilateral é de 2,07 para 23 graus de liberdade (anexo F, Tabela 112). Uma vez que o valor de $t_{experimental}$ é inferior ao valor de $t_{crítico}$, neste caso, foi possível concluir de que os métodos não são significativamente diferentes, para um intervalo de confiança de 95 %.

4. Conclusão

Em qualquer laboratório de calibração ou análises, a validação dos métodos analíticos é muito importante e é um processo constante ao longo do tempo. Quando a validação é bem efetuada e devidamente documentada, esta irá fornecer evidência objetiva de que a empresa e o respetivo método analítico são adequados para a obtenção de resultados exatos, para os respetivos métodos validados.

Ao longo do estágio, a integração nos laboratórios de análises físico-químicas e MIA foi crucial pois permitiu o contacto com diferentes técnicas analíticas, bem como o manuseio de diversas amostras, materiais e reagentes, proporcionando também a leitura e aprendizagem de documentação utilizada nos laboratórios. Por outro lado, possibilitou o desenvolvimento de competências de gestão e controlo de qualidade, realizadas diariamente nos laboratórios.

A determinação da humidade por radiação infravermelha foi o método implementado pela empresa em alternativa ao método de referência da empresa, por obter resultados de forma imediata para os grupos estudados e permitir quantificar o analito com exatidão. A sua validação foi finalizada, tendo sido considerado preciso em condições de repetibilidade e precisão intermédia, justo e robusto. A incerteza calculada também foi aceite e, no final, ainda se realizaram testes t e, considerou-se que, para um intervalo de confiança de 95 %, os métodos são significativamente diferentes. Os métodos aguardam acreditação pelo IPAC para alguns dos grupos estudados, entre eles os laticínios, as carnes, os peixes e as bebidas não alcoólicas.

De uma perspetiva pessoal, o estágio na empresa Silliker alargou a minha visão sobre o mundo laboral e essencialmente sobre o funcionamento de um laboratório acreditado, com especial foco nas ferramentas do controlo da qualidade, rigor e organização laboratorial, bem como o desenvolvimento de competências da execução de técnicas analíticas.

5. Bibliografia

- B. Magnusson and U. Örnemark (eds.) Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, (2nd ed. 2014). ISBN 978-91-87461-59-0. Disponível em www.eurachem.org
- Beer, J. O. De. (2011). Ensuring the quality of results from food control laboratories: laboratory accreditation, method validation and measurement uncertainty. In *Determining mycotoxins and mycotoxigenic fungi in food and feed* (pp. 194–222). Woodhead Publishing Limited: Belgium. <https://doi.org/10.1533/9780857090973.2.194>
- Christian, G. D. (2004). Data handling and spreadsheets in analytical chemistry. In *Analytical Chemistry* (6th ed., pp. 65–113). Wiley: New Jersey.
- Conselho da União Europeia, & Parlamento Europeu. (2011). Regulamento (UE) n. 1168/2011 do Parlamento Europeu e do Conselho. *Jornal Oficial Da União Europeia*, 18–63.
- Djekic, I., & Tomasevic, I. (2018). Tools in Improving Quality Assurance and Food Control. In A. M. Holban & A. M. Grumezescu (Eds.), *Handbook of Bioengineering* (pp. 63–104). Academic Press: Massachusetts. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811445-2.00003-9>
- Food and Agriculture Organization. (1998). Validation of analytical methods for food control. In *FAO Food and Nutrition Paper* (pp. 1–18). FAO/IAEA: Vienna.
- Isengard, H., & Fa, J. (1999). “Hidden parameters” of infrared drying for determining low water contents in instant powders. *Talanta*, 50(2), 239–246. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(99\)00022-3](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(99)00022-3)
- Janas, S. (2017). The compendium of knowledge on moisture analysers. In *RADWAG moisture analysers and moisture content measurement guidebook* (1st ed., pp. 1–62). Radwag: Radom Poland.
- M.Ryan, J. (2017). Step-by-step implementation of your valid food safety and quality preventive control system. In *Validating Preventive Food Safety and Quality Controls* (pp. 309–313). Academic Press: Massachusetts. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810994-6.00010-9>
- Miller, J. N., & Miller, J. C. (2010). Statistics of repeated measurements. In *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry* (6th ed., pp. 1–69). Pearson Education Limited: London.
- Nielsen, S. (2010). Determination of Moisture Content. In *Food Analysis Laboratory Manual* (pp. 17–27). Springer Science+Business Media: Berlin. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1463-7_3
- Park, Y. W., & L. N. Bell. (2002). Determination of Moisture and Ash contents of Foods. In L. M. L. Nollet & F. Toldra (Eds.), *Handbook of Food Analysis* (2nd ed., pp. 55–82). Marcel Dekker, Inc: New York.
- Pomeranz, Y. (1994). Determination of Moisture. In *Food Analysis* (pp. 575–601). Chapman & Hall, Inc: London. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-1-4615-6998-5_34
- Pyrrer, J. W. (1985). The determination of moisture in solids - A selected review. *Analytica Chimica Acta*, 170, 159–175.
- Relacre. (1996). Guia Relacre 3 - Validação de Resultados em laboratórios Químicos (pp. 1–47).
- Relacre. (2000). Guia Relacre 13 - Validação de métodos internos de ensaio em análise química (pp. 1–50).
- Relacre. (2018). Guia Relacre 31 - Quantificação de incerteza de medição em ensaios químicos (Maio 2018, pp. 1–43).
- Riadh, M. H., Ahmad, S. A. B., Marhaban, M. H., & Soh, A. C. (2014). Infrared Heating in Food Drying: An Overview. In *Drying Technology: An International Journal* (pp. 37–41). Taylor & Francis: London. <https://doi.org/10.1080/07373937.2014.951124>
- Robert L. Bradley, J. (2010). Moisture and Total Solids Analysis. In S. S. Nielsen (Ed.), *Food Analysis Fourth Edition* (4th ed., pp. 86–106). Springer International: Cham, Switzerland.
- S L R Ellison and A Williams (Eds). Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third edition, (2012) ISBN 978-0-948926-30-3. Disponível em www.eurachem.org.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2013). Tools of Analytical Chemistry. In *Fundamentals of Analytical Chemistry* (9th ed., pp. 14–195). Brooks/Cole: Belmont, USA.
- Tamboli, T. G., & Bhong, M. G. (2018). Review on Different Drying Methods: Applications & Advancements. *International Journal on Theoretical and Applied Research in Mechanical Engineering*, 7(1), 33–40.
- Vaclavik, V., & Christian, E. W. (2014). Water. In *Essentials of Food Science* (pp. 17–24). Food Science Text Series. Springer: New York, NY. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-1-4614-9138-5_2
- Vandeginste, B. G. M., & Rutan, S. C. (1996). Robustness of analytical chemical methods and pharmaceutical technological products. In M. M. W. B. Hendriks, J. H. de Boer, & A. K. Smilde (Eds.), *Data handling in science and technology* (1st-Volume ed., pp. 191–230). Elsevier Science B. V: Amsterdam, The Netherlands.
- BioMérieux. (2020). *BioMérieux*. <https://www.biomerieux.pt/sobre-nos/sobre-biomerieux/nossa-historia> , acedido em janeiro de 2020.

- Food and Agriculture Organization of the United Nations*. (2019). <http://www.fao.org/food-safety/background/en/>, acessado em dezembro de 2019.
- Merieux NutriSciences*. (2019). <https://www.merieuxnutrisciences.com/us/en/anniversary-about-us>, acessado em dezembro de 2019.
- Mérieux NutriSciences Portugal*. (2019). <https://www.merieuxnutrisciences.com/pt/qualidade-e-seguranca-alimentar>, acessado em dezembro de 2019.
- Merieux, I. (2020). *Institut Merieux*. <https://www.institut-merieux.com/en/home/>, acessado em janeiro de 2020.
- Mettler Toledo (2015). *Drying Oven vs. Halogen Moisture Analyzer*. https://www.mt.com/ch/en/home/library/white-papers/laboratory-weighing/Drying_Oven_vs_Halogen_Moisture_Analyzer.html, acessado em janeiro 2020.
- Samuel, O. (2019). *Determination of water*. https://www.academia.edu/3607171/DETERMINATION_OF_WATER_MOISTURE_CONTENT_OF_FOODS, acessado em dezembro de 2019.
- Silliker Portugal, S.A.* (2019). <https://www.merieuxnutrisciences.com/pt/silliker-portugal>, acessado em dezembro de 2019.
- SpendEdge. (2019). <https://www.spendedge.com/blogs/quality-control-food-industry#>, acessado em dezembro de 2019.
- The Importance of Moisture in Feed and Food Processing*. (2013, Janeiro 11). <https://hpdeziagn.com/the-importance-of-moisture-in-feed-and-food-processing/>, acessado em janeiro de 2020.

ANEXOS

ANEXO A – CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DA HUMIDADE

Tabela 38. Registo do programa de secagem, valor da massa da toma e respetiva temperatura recomendados pela Sartorius, para as diferentes amostras aqui representadas.

Amostra	Programa de secagem	Massa da toma (g)	Temperatura (° C)
Farinha	Método de secagem padrão	5	200
Caju		5	140
Maionese		1	160
Batatas fritas		5	140
Leite		1	140
Iogurte		1	160
Sumo		1	140
Peixe		2	200

Tabela 39. Temperaturas utilizadas/condições de operação.

Grupo	Matriz	Temperatura (° C)
Alimentos para animais (simples e compostos)	BIPEA Wheat Draff, Maio 2016	105
	BIPEA Sunflower cake, Abril 2017	
Alimentos confeccionados e pré-confeccionados	BIPEA Cordon Bleu, Fevereiro 2018	130
Alimentos dietéticos, suplementos alimentares, produtos de alimentação especial	Farinha láctea	105
	BIPEA Liquid Nutritive Mix, Setembro 2018	150
Bebidas não alcoólicas	Sumo de maçã	150
	Café	150
	BIPEA Apricot Nectar, Maio 2018	
	BIPEA Apricot Nectar, Março 2018	
Cereais, leguminosas, pseudo cereais e derivados	DRRR Egg pasta, RVEP 180728, Janeiro 2019	120
	Feijão	
Café, chás, infusões e derivados	Chá	105
	LGC Sample 730 - MT281, Outubro 2019	135

Carne, produtos cárnicos e derivados	Salsicha	130
Frutos, algas, produtos hortícolas e derivados	Cogumelos	150
	BIPEA Frutos secos, maio 2019	130
Gorduras, óleos, sementes oleaginosas e derivados	Caju	105
	Amêndoa	
	BIPEA Maionese, abril 2019	130
Leites, produtos lácteos e derivados	DRRR Sample 1, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019	130
	DRRR Sample 2, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019	
	LGC 28 - Milk, CH282, Dezembro 2019	150
Ovos e derivados	BIPEA Whole Egg - Sample 02-8520, Novembro 2019	150
Peixes e derivados	LGC Sample 734 - MT283, Dezembro 2019	150

ANEXO B – ESTUDO DA REPETIBILIDADE

Tabela 40. Registo dos valores da repetibilidade, no Método A.

Humidade (g/100g)	Grupo	Matriz	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7	Média (g/100g)	Desvio padrão (g/100g)	Coefficiente de variação (g/100g)	Variância (g/100g)	Limite da repetibilidade (g/100g)	Limite da repetibilidade relativo (g/100g)
H < 25 g/100g	Alimentos para animais (simples e compostos)	BIPEA Wheat Draff, Maio 2016	7,81	7,79	7,74	7,74	7,71	7,84	7,9	7,79	6,63E-02	0,852	4,40E-03	0,186	2,38
		BIPEA Sunflower cake 08-0713, Abril 2017	7,68	7,46	7,61	7,38	7,41	7,5	7,44	7,50	0,110	1,46	1,20E-02	0,307	4,10
	Alimentos confeccionados e pré confeccionados	Batatas fritas	1,37	1,35	1,32	1,45	1,27	1,38	1,27	1,34	0,0643	4,78	4,13E-03	0,180	13,4
	Alimentos dietéticos, suplementos alimentares, produtos de alimentação especial	Farinha láctea	3,8	3,9	3,95	3,84	3,97	3,88	4	3,91	7,21E-02	1,85	5,20E-03	0,202	5,17
	Cereais, leguminosas, pseudocereais e derivados	DRRR Egg pasta, RVEP 180728, Janeiro 2019	11,07	10,9	11,09	10,94	10,99	11,03	11,01	11,00	6,78E-02	0,616	4,60E-03	0,190	1,72
		Feijão	12,14	12,16	11,94	12,08	12,05	11,96	12,21	12,08	0,101	0,840	1,03E-02	0,284	2,35
	Café, chás, infusões e derivados	Chá	9,84	9,65	9,87	9,46	9,27	9,71	9,95	9,68	0,243	2,51	5,88E-02	0,679	7,02
		Frutos, algas, produtos hortícolas e derivados	BIPEA Frutos secos, maio 2019	17,94	17,55	17,81	18,12	18,77	17,78	17,33	17,90	0,461	2,58	2,13E-01	1,29

25 g/100g < H < 80 g/100g	Gorduras, óleos, sementes oleaginosas e derivados	Caju	3,02	3,08	3,03	2,88	2,98	3,06	3	3,01	6,55E-02	2,18	4,29E-03	0,183	6,10
		BIPEA Maionese, Abril 2019	22,67	22,23	22,64	22,5	22,47	22,8	22,61	22,56	0,182	0,808	3,32E-02	0,510	2,26
		Amêndoa	5	4,84	4,72	5	4,94	4,95	4,86	4,90	0,101	2,07	1,03E-02	0,284	5,79
	Leites, produtos lácteos e derivados	Leite em pó	2,46	2,48	2,42	2,35	2,34	2,44	2,37	2,41	5,55E-02	2,30	3,08E-03	0,155	6,45
	Alimentos dietéticos, suplementos alimentares, produtos de alimentação especial	BIPEA Liquid nutritive mix, Setembro 2018	79,52	79,41	79,39	79,4	79,63	79,32	79,42	79,44	0,102	0,128	1,04E-02	0,285	0,359
	Alimentos confeccionados e pré-confeccionados	BIPEA Cordon Bleu, Fevereiro 2018	55,71	55,91	55,73	56,45	56,56	57,25	57,29	56,41	0,672	1,19	4,51E-01	1,881	3,333
	Carne, produtos cárnicos e derivados	LGC Sample 730 - MT281, Outubro 2019	43,22	43,28	43,17	42,98	43,1	42,98	42,82	43,08	0,161	0,374	2,59E-02	0,451	1,05
		Salsicha	71,77	71,92	71,98	71,32	71,93	71,89	72,02	71,83	0,239	0,333	5,73E-02	0,670	0,933
	Ovos e derivados	BIPEA Whole Egg - Sample 02-8520 Novembro 2019	77,06	77,03	77,05	77,41	77,47	77,55	77,48	77,29	0,234	0,303	5,48E-02	0,655	0,848
	Peixes e derivados	LGC Sample 734 - MT283, Dezembro 2019	71,83	72,07	72,19	71,95	72	71,98	72,21	72,03	0,135	0,187	1,82E-02	0,378	0,525
Sardinha em lata		59,8	60,31	60,88	60,39	60,26	60,44	60,78	60,41	0,357	0,591	1,27E-01	0,999	1,65	
H > 80 g/100g	Bebidas não alcoólicas	Sumo de maçã	96,24	96,21	96,15	96,13	96,18	96,15	96,14	96,17	4,06E-02	4,17E-02	1,65E-03	0,115	0,120

	Café	98,63	98,58	98,65	98,61	98,71	98,61	98,64	98,63	4,11E-02	6,43E-02	1,69E-03	0,169	0,171
	BIPEA Apricot Nectar, Maio 2018	93,65	93,72	93,6	93,62	93,75	93,74	93,71	93,68	6,02E-02	6,90E-02	3,63E-03	0,169	0,181
	BIPEA Apricot Nectar, Março 2018	87,47	87,48	87,53	87,59	87,56	87,62	87,61	87,55	6,04E-02	0,211	3,65E-03	0,546	0,624
Frutos, algas, produtos hortícolas e derivados	Cogumel os	92,68	92,74	92,17	92,5	92,44	92,33	92,48	92,48	0,195	7,83E-02	3,80E-02	0,187	0,202
	DRRR Sample 1, Iogurte RVEP 190740, Dezembr o 2019	85,36	85,3	85,22	85,35	85,39	85,42	85,38	85,35	6,68E-02	5,57E-02	4,46E-03	0,131	0,154
Leites, produtos lácteos e derivados	DRRR Sample 2, Iogurte RVEP 190740, Dezembr o 2019	84,18	84,25	84,16	84,27	84,28	84,19	84,21	84,22	4,69E-02	7,38E-02	2,20E-03	0,185	0,220
	LGC 28 - Milk, CH282, Dezembr o 2019	89,55	89,53	89,51	89,41	89,48	89,37	89,51	89,48	6,61E-02	7,38E-02	4,37E-03	0,185	0,207

Tabela 41. Registo dos valores da repetibilidade, no Método B.

Humidade (g/100g)	Grupo	Matriz	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7	Média (g/100g)	Desvio padrão (g/100g)	Coefficiente de variação (g/100g)	Variância (g/100g)	Limite da repetibilidade (g/100g)	Limite da repetibilidade relativo (g/100g)
H < 25 g/100g	Alimentos para animais (simples e compostos)	BIPEA Wheat Draff, Maio 2016	7,68	7,68	7,89	7,66	7,8	7,87	7,68	7,79	0,113	1,46	1,29E-02	0,317	7,79
		BIPEA Sunflower cake 08-0713, Abril 2017	7,66	7,58	7,43	7,51	7,41	7,35	7,66	7,48	0,107	1,43	1,15E-02	0,301	7,48
	Alimentos confeccionados e pré confeccionados	Batatas fritas	1,48	1,45	1,45	1,31	1,27	1,29	1,48	1,39	9,50E-02	6,84	9,03E-03	0,266	1,39
	Cereais, leguminosas, pseudocereais e derivados	DRRR Egg pasta, RVEP 180728, Janeiro 2019	11,10	10,56	10,84	10,86	10,66	10,74	10,73	10,78	0,173	1,60	2,99E-02	0,484	4,49
		Feijão	11,93	12,07	12,05	11,74	11,77	11,91	11,72	11,88	0,145	1,22	2,09E-02	0,405	3,41
	Café, chás, infusões e derivados	Chá	9,60	9,78	9,87	9,74	9,91	10,01	9,86	9,82	0,132	1,34	1,74E-02	0,370	3,76
	Frutos, algas, produtos hortícolas e derivados	BIPEA Frutos secos, maio 2019	15,18	15,51	14,78	14,54	14,55	15,85	14,89	15,04	0,496	3,30	0,246	1,39	9,23
	Gorduras, óleos, sementes oleaginosas e derivados	BIPEA Maionese, Abril 2019	22,44	22,37	22,11	22,61	22,38	22,09	22,30	22,33	0,183	0,821	3,36E-02	0,513	2,30
	Leites, produtos lácteos e derivados	Leite em pó	2,41	2,36	2,73	2,52	2,57	2,34	2,38	2,47	0,142	5,74	2,01E-02	0,397	16,1
	25 g/100g < H < 80 g/100g	Alimentos dietéticos, suplementos alimentares, produtos de alimentação especial	BIPEA Liquid nutritive mix, Setembro 2018	79,26	78,75	78,93	79,1	79,17	78,93	78,99	79,02	0,172	0,217	2,94E-02	0,480
BIPEA Cordon Bleu,			55,92	55,97	56,78	57,32	57,23	57,07	56,54	56,69	0,574	1,01	0,329	1,61	2,83

		Fevereiro 2018													
		LGC Sample 730 - MT281, Outubro 2019	43,03	42,7	42,7	42,83	42,88	43,19	42,79	42,87	0,180	0,419	3,23E-02	0,503	1,17
	Carne, produtos cárnicos e derivados	Salsicha	71,40	71,44	71,37	71,48	71,5	71,36	70,75	71,33	0,261	0,365	6,79E-02	0,730	1,02
		BIPEA Whole Egg - Sample 02- 8520 Novembro 2019	76,90	76,86	76,99	76,94	77,16	77,11	76,91	76,98	0,113	0,147	1,28E-02	0,317	0,411
	Ovos e derivados	LGC Sample 734 - MT283, Dezembro 2019	72,33	73,05	71,94	71,44	71,76	72,08	71,71	72,04	0,526	0,731	0,277	1,47	2,05
	Peixes e derivados	Sardinha em lata	59,84	60,03	60,16	60,37	60,82	59,84	60,42	60,21	0,354	0,587	0,125	0,990	1,64
		Sumo de maçã	96,48	96,55	96,36	96,37	96,47	96,37	96,40	96,43	7,24E-02	7,51E-02	5,25E-03	0,203	0,210
		Café	98,39	98,43	98,37	98,34	98,42	98,4	98,43	98,40	3,35E-02	3,41E-02	1,12E-03	0,094	0,095
	Bebidas não alcoólicas	BIPEA Apricot Nectar, Maio 2018	93,68	93,84	93,77	93,71	93,74	93,74	93,74	93,75	5,03E-02	5,36E-02	2,53E-03	0,141	0,150
		BIPEA Apricot Nectar, Março 2018	87,17	87,12	87,2	87,07	87,06	87,04	87,02	87,10	6,80E-02	7,81E-02	4,62E-03	0,190	0,219
	Frutos, algas, produtos hortícolas e derivados	Cogumelos	92,45	92,48	92,50	92,71	92,06	92,26	92,2	92,38	0,219	0,237	4,79E-02	0,613	0,663
		DRRR Sample 1, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019	85,65	85,32	85,51	85,42	85,37	85,48	85,64	85,48	0,127	0,148	1,61E-02	0,355	0,416
	Leites, produtos lácteos e derivados	DRRR Sample 2, Iogurte	83,99	84,01	84,08	84,13	84,25	84,21	84,13	84,11	9,62E-02	0,11441	9,26E-03	0,269	0,320

**H > 80
g/100g**

RVEP
190740,
Dezembro
2019

LGC 28 -
Milk,
CH282,
Dezembro
2019

89,51	89,45	89,46	89,41	89,39	89,46	89,40	89,44	4,24E-02	4,74E-02	1,80E-03	0,119	0,133
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	----------	----------	----------	-------	-------

ANEXO C – ESTUDO DA PRECISÃO INTERMÉDIA

Tabela 42. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra BIPEA Wheat Draff, Maio 2016.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
BIPEA Wheat Draff, Maio 2016	1	7,81	7,85	0,04	1,60E-03	7,83	-0,02	0,02
	2	7,73	7,92	0,19	0,0361	7,825	-0,095	0,095
	3	7,84	7,83	0,01	1,00E-04	7,835	0,005	-0,005
	4	8,23	8,32	0,09	8,10E-03	8,275	-0,045	0,045
	5	7,93	7,44	0,49	0,2401	7,685	0,245	-0,245
	6	7,82	7,69	0,13	0,0169	7,755	0,065	-0,065
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)							0,159	
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)							2,02	
Limite de precisão intermédia (%)							5,65	

Tabela 43. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra BIPEA Sunflower cake, Abril 2017.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
BIPEA Wheat Draff, Maio 2016	1	7,81	7,85	0,04	1,60E-03	7,83	-0,02	0,02
	2	7,73	7,92	0,19	0,0361	7,825	-0,095	0,095
	3	7,84	7,83	0,01	1,00E-04	7,835	0,005	-0,005
	4	8,23	8,32	0,09	8,10E-03	8,275	-0,045	0,045
	5	7,93	7,44	0,49	0,2401	7,685	0,245	-0,245
	6	7,82	7,69	0,13	0,0169	7,755	0,065	-0,065
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)							0,159	
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)							2,02	
Limite de precisão intermédia (%)							3,36	

Tabela 44. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra Amêndoa.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
Amêndoa	1	4,80	4,77	0,03	9,00E-04	4,785	0,015	-0,015
	2	4,82	5,03	0,21	0,0441	4,925	-0,105	0,105
	3	4,85	4,96	0,11	0,0121	4,905	-0,055	0,055
	4	4,92	4,85	0,07	4,90E-03	4,885	0,035	-0,035
	5	5,32	4,93	0,39	0,152	5,125	0,195	-0,195
	6	4,88	4,89	0,01	1,00E-04	4,885	-0,005	0,005
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)							0,134	
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)							2,74	
Limite de precisão intermédia (%)							7,61	

Tabela 45. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra Caju.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
Caju	1	2,98	2,91	0,07	4,90E-03	2,945	0,035	-0,035
	2	3,04	3,01	0,03	9,00E-04	3,025	0,015	-0,015
	3	3,01	2,93	0,08	6,40E-03	2,97	0,04	-0,04
	4	3,07	3,00	0,07	4,90E-03	3,035	0,035	-0,035
	5	3,04	3,05	0,01	1,00E-04	3,045	-0,005	0,005
	6	2,99	2,90	0,09	8,10E-03	2,945	0,045	-0,045
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,0459
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								1,53
Limite de precisão intermédia (%)								4,29

Tabela 46. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra Feijão.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
Feijão	1	12,05	11,95	0,1	0,0100	12	0,05	-0,05
	2	11,94	11,88	0,06	3,60E-03	11,91	0,03	-0,03
	3	12,06	12,17	0,11	0,0121	12,115	-0,055	0,055
	4	12,05	12,07	0,02	4,00E-04	12,06	-0,01	0,01
	5	11,99	12,08	0,09	8,10E-03	12,035	-0,045	0,045
	6	12,07	12,00	0,07	4,90E-03	12,035	0,035	-0,035
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,0571
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								0,474
Limite de precisão intermédia (%)								1,33

Tabela 47. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra DRRR Sample 1, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
DRRR Sample 1, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019	1	85,56	85,46	0,1	0,0100	85,51	0,05	-0,05
	2	85,48	85,37	0,11	0,0121	85,425	0,055	-0,055
	3	85,26	85,19	0,07	4,90E-03	85,225	0,035	-0,035
	4	85,36	85,30	0,06	3,60E-03	85,33	0,03	-0,03
	5	85,64	85,84	0,2	0,0400	85,74	-0,10	0,10
	6	85,17	85,11	0,059	3,48E-03	85,1405	0,0295	-0,0295
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,0767
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								0,0898
Limite de precisão intermédia (%)								0,252

Tabela 48. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra DRRR Sample 2, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
DRRR Sample 2, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019	1	84,59	84,36	0,23	0,0529	84,475	0,115	-0,115
	2	84,32	84,39	0,07	4,90E-03	84,355	-0,035	0,035
	3	84,51	84,57	0,06	3,60E-03	84,54	-0,03	0,03
	4	84,18	84,26	0,08	6,40E-03	84,22	-0,04	0,04
	5	84,18	84,25	0,07	4,90E-03	84,215	-0,035	0,035
	6	84,01	84,38	0,37	0,137	84,195	-0,185	0,185
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,132
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								0,157
Limite de precisão intermédia (%)								0,439

Tabela 49. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra LGC Sample 28 – Milk CH282, Dezembro 2019.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
LGC 28 - Milk, CH282, Dezembro 2019	1	89,41	89,51	0,1	0,0100	89,46	-0,05	0,05
	2	89,74	89,53	0,21	0,0441	89,635	0,105	-0,105
	3	89,11	89,40	0,29	0,0841	89,255	-0,145	0,145
	4	89,59	89,49	0,1	0,0100	89,54	0,05	-0,05
	5	89,54	89,55	0,01	1,00E-04	89,545	-0,005	0,005
	6	89,50	89,77	0,27	0,0729	89,635	-0,135	0,135
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,136
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								0,152
Limite de precisão intermédia (%)								0,425

Tabela 50. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra DRRR Egg Pasta, RVEP 180728, Janeiro 2019.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
DRRR Egg pasta, RVEP 180728, Janeiro 2019	1	11,13	11,06	0,07	4,90E-03	11,095	0,035	-0,035
	2	10,89	11,13	0,24	0,0576	11,01	-0,12	0,12
	3	11,07	11,08	0,01	1,00E-04	11,075	-0,005	0,005
	4	11,10	10,93	0,17	0,0289	11,015	0,085	-0,085
	5	10,96	11,00	0,04	1,60E-03	10,98	-0,02	0,02
	6	10,83	10,90	0,07	4,90E-03	10,865	-0,035	0,035
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,0904
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								0,821
Limite de precisão intermédia (%)								2,29

Tabela 51. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra Café.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
Café	1	98,63	98,62	0,01	1,00E-04	98,625	0,005	-0,005
	2	98,63	98,58	0,05	2,50E-3	98,605	0,025	-0,025
	3	98,62	98,62	0,00	0,00	98,62	0,00	0,00
	4	98,61	98,53	0,08	6,40E-03	98,57	0,04	-0,04
	5	98,47	98,56	0,09	8,10E-03	98,515	-0,045	0,045
	6	98,46	98,62	0,16	0,0256	98,54	-0,08	0,08
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,0597
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								0,0605
Limite de precisão intermédia (%)								0,169

Tabela 52. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra BIPEA Apricot Nectar, Maio 2018.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
BIPEA Apricot Nectar, Maio 2018	1	93,89	93,91	0,02	4,00E-04	93,9	-0,01	0,01
	2	93,71	93,81	0,10	0,0100	93,76	-0,05	0,05
	3	93,81	93,92	0,11	0,0121	93,865	-0,055	0,055
	4	93,92	93,95	0,03	9,00E-04	93,935	-0,015	0,015
	5	93,96	93,83	0,13	0,0169	93,895	0,065	-0,065
	6	93,96	93,85	0,11	0,0121	93,905	0,055	-0,055
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,0661
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								0,0704
Limite de precisão intermédia (%)								0,1971

Tabela 53. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra Salsicha.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
Salsicha	1	71,57	71,70	0,13	0,0169	71,635	-0,065	0,065
	2	71,98	71,82	0,16	0,0256	71,9	0,08	-0,08
	3	71,89	71,54	0,35	0,123	71,715	0,175	-0,175
	4	71,09	71,94	0,85	0,723	71,52	-0,425	0,425
	5	71,49	71,69	0,2	0,04	71,59	-0,1	0,1
	6	72,42	72,96	0,46	0,212	72,19	0,23	-0,23
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								2,270
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								3,14
Limite de precisão intermédia (%)								8,78

Tabela 54. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra LGC Sample 730 – MT281, Outubro 2019.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
LGC Sample 730 - MT281, Outubro 2019	1	43,13	43,26	0,13	0,0169	43,195	-0,065	0,065
	2	42,85	42,89	0,04	1,60E-03	42,87	-0,02	0,02
	3	42,85	42,67	0,18	0,0324	42,76	0,09	-0,09
	4	43,16	43,44	0,28	0,0784	43,40	-0,14	0,14
População								4
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,104
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								0,241
Limite de precisão intermédia (%)								0,675

Tabela 55. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra BIPEA Whole Egg – Sample 02-8520, Novembro 2019.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
BIPEA Whole Egg - Sample 02-8520, Novembro 2019	1	77,76	77,21	0,55	0,303	77,485	0,275	-0,275
	2	77,19	77,40	0,21	0,0441	77,295	-0,105	0,105
	3	79,58	79,23	0,35	0,123	79,405	0,175	-0,175
	4	80,03	79,12	0,91	0,828	79,575	0,455	-0,455
	5	79,02	78,94	0,08	6,40E-03	78,98	0,04	-0,04
	6	77,65	77,10	0,55	0,303	77,375	0,275	-0,275
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,366
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								0,467
Limite de precisão intermédia (%)								1,31

Tabela 56. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra LGC Sample 734 - MT283, Dezembro 2019.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
LGC Sample 734 - MT283, Dezembro 2019	1	71,38	70,60	0,78	0,608	70,99	0,39	-0,39
	2	70,92	71,53	0,61	0,372	71,225	-0,305	0,305
	3	71,15	71,15	0,00	0,00	71,15	0,00	0,00
	4	70,48	71,01	0,53	0,281	70,745	-0,265	0,265
	5	70,03	70,86	0,83	0,689	70,445	-0,415	0,415
População								5
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,403
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								0,569
Limite de precisão intermédia (%)								1,592

Tabela 57. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra sumo de maçã.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
Sumo de maçã	1	96,36	96,50	0,14	0,0196	96,43	-0,07	0,07
	2	96,33	96,49	0,16	0,0256	96,41	-0,08	0,08
	3	96,31	96,41	0,10	0,01	96,36	-0,05	0,05
	4	96,29	96,28	0,01	1,00E-04	96,285	0,005	-0,005
	5	96,11	96,14	0,03	9,0E-04	96,125	-0,015	0,015
	6	96,13	96,54	0,41	0,168	96,335	-0,205	0,205
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,137
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								0,142
Limite de precisão intermédia (%)								0,397

Tabela 58. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra Farinha láctea.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
Farinha láctea	1	3,59	3,61	0,02	4,00E-04	3,6	-0,01	0,01
	2	3,48	3,45	0,03	9,00E-04	3,465	0,015	-0,015
	3	3,71	3,69	0,02	4,00E-04	3,7	0,01	-0,01
	4	3,62	3,68	0,06	3,60E-03	3,65	-0,03	0,03
	5	3,31	3,68	0,37	0,137	3,495	-0,185	0,185
	6	3,47	4,65	1,18	1,39	4,06	-0,59	0,59
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,357
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								9,77
Limite de precisão intermédia (%)								27,35

Tabela 59. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra ração animal.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
Ração animal	1	8,57	7,60	0,97	0,941	8,085	0,485	-0,485
	2	7,86	7,79	0,07	4,90E-03	7,825	0,035	-0,035
	3	6,96	7,04	0,08	6,40E-03	7	-0,04	0,04
	4	7,05	7,14	0,09	8,10E-03	7,095	-0,045	0,045
	5	7,14	7,23	0,09	8,10E-03	7,185	-0,045	0,045
	6	7,31	7,28	0,03	9,00E-04	7,295	0,015	-0,015
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,284
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								3,83
Limite de precisão intermédia (%)								10,73

Tabela 60. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra feijão branco.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
Feijão branco	1	14,54	14,55	0,01	1,0E-04	14,545	-0,005	0,005
	2	14,55	14,64	0,09	8,10E-03	14,595	-0,045	0,045
	3	14,27	14,19	0,08	6,40E-03	14,23	0,04	-0,04
	4	14,55	14,69	0,14	0,0196	14,62	-0,07	0,07
	5	14,44	14,57	0,13	0,0169	14,505	-0,065	0,065
	6	14,62	14,72	0,1	0,0100	14,67	-0,05	0,05
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,0714
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								0,491
Limite de precisão intermédia (%)								1,38

Tabela 61. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra bacon.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
Bacon	1	69,800	69,510	0,29	0,0841	69,655	0,145	-0,145
	2	69,180	69,440	0,26	0,0676	69,31	-0,13	0,13
	3	67,740	68,140	0,4	0,160	67,94	-0,2	0,2
	4	67,53	66,99	0,54	0,292	67,26	0,27	-0,27
	5	68,46	67,92	0,54	0,292	68,19	0,27	-0,27
	6	69,80	69,88	0,08	6,40E-03	69,84	-0,04	0,04
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,274
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								0,399
Limite de precisão intermédia (%)								1,12

Tabela 62. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra leite em pó.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
Leite em pó	1	2,43	2,35	0,08	6,40E-03	2,39	0,04	-0,04
	2	2,35	2,43	0,08	6,40E-03	2,39	-0,04	0,04
	3	2,26	2,25	0,01	1,00E-04	2,255	0,005	-0,005
	4	2,40	2,45	0,05	2,50E-03	2,425	-0,025	0,025
	5	2,50	1,98	0,52	0,270	2,24	0,26	-0,26
	6	2,93	2,5	0,43	0,185	2,715	0,215	-0,215
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,198
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								8,24
Limite de precisão intermédia (%)								23,1

Tabela 63. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra batatas fritas.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
Batatas fritas	1	1,49	1,41	0,08	6,40E-03	1,45	0,04	-0,04
	2	1,28	1,44	0,16	0,0256	1,36	-0,08	0,08
	3	1,50	1,50	0,00	0,00	1,50	0,00	0,00
	4	0,62	0,59	0,03	9,0E-04	0,605	0,015	-0,015
	5	1,8	1,39	0,41	0,1681	1,595	0,205	-0,205
	6	1,47	1,48	0,01	1,0E-04	1,475	-0,005	0,005
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,129
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								9,73
Limite de precisão intermédia (%)								27,2

Tabela 64. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra BIPEA maionese, abril 2019.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
BIPEA Maionese, abril 2019	1	22,93	22,59	0,34	0,1156	22,76	0,17	-0,17
	2	22,72	22,95	0,23	0,0529	22,835	-0,115	0,115
	3	22,19	22,94	0,75	0,5625	22,565	-0,375	0,375
	4	22,29	22,22	0,07	0,0049	22,255	0,035	-0,035
	5	22,28	22,79	0,51	0,2601	22,535	-0,255	0,255
	6	21,6	21,7	0,10	0,01	21,65	-0,05	0,05
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,290
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								1,29
Limite de precisão intermédia (%)								3,61

Tabela 65. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra BIPEA frutos secos, maio 2019.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
BIPEA Frutos secos, maio 2019	1	17,08	17,54	0,46	0,212	17,31	-0,23	0,23
	2	16,81	16,93	0,12	0,0144	16,87	-0,06	0,06
	3	16,83	17,53	0,70	0,49	17,18	-0,35	0,35
	4	16,86	17,3	0,44	0,194	17,08	-0,22	0,22
	5	18,36	17,56	0,8	0,64	17,96	0,4	-0,4
	6	17,25	16,59	0,66	0,436	16,92	0,33	-0,33
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,407
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								2,36
Limite de precisão intermédia (%)								6,61

Tabela 66. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra massa instantânea.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi²	X	A-X	B-X
Massa instantânea	1	6,41	6,19	0,22	0,0484	6,3	0,11	-0,11
	2	6,25	6,28	0,03	9,00E-04	6,265	-0,015	0,015
	3	6,39	6,42	0,03	9,00E-04	6,405	-0,015	0,015
	4	6,45	6,33	0,12	0,0144	6,39	0,06	-0,06
	5	6,52	6,41	0,11	0,0121	6,465	0,055	-0,055
	6	6,14	6,32	0,18	0,0324	6,23	-0,09	0,09
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,0953
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								1,50
Limite de precisão intermédia (%)								4,21

Tabela 67. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método A, para a amostra lentilhas.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi²	X	A-X	B-X
Lentilhas	1	11,98	12,00	0,02	4,00E-04	11,99	-0,01	0,01
	2	12,03	12,20	0,17	0,0289	12,115	-0,085	0,085
	3	12,09	12,20	0,11	0,0121	12,145	-0,055	0,055
	4	11,93	12,16	0,23	0,0529	12,045	-0,115	0,115
	5	12,03	12,18	0,15	0,0225	12,105	-0,075	0,075
	6	12,05	11,97	0,08	6,40E-03	12,01	0,04	-0,04
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,101
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								0,840
Limite de precisão intermédia (%)								2,35

Tabela 68. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra BIPEA Wheat Draff, Maio 2016.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
BIPEA Wheat Draff, Maio 2016	1	7,69	7,69	0,00	0,00	7,69	0	0
	2	7,41	7,21	0,20	0,04	7,31	0,1	-0,1
	3	7,75	7,70	0,05	2,50e-03	7,725	0,025	-0,025
	4	7,20	7,32	0,12	0,0144	7,26	-0,06	0,06
	5	7,14	7,15	0,01	1,0e-04	7,145	-0,005	0,005
	6	7,22	7,35	0,13	0,0169	7,285	-0,065	0,065
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,0785
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								1,06
Limite de precisão intermédia (%)								2,97

Tabela 69. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra BIPEA Sunflower cake, Abril 2017.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
BIPEA Sunflower cake, Abril 2017	1	7,42	7,65	0,23	0,0529	7,535	-0,115	0,115
	2	7,47	7,45	0,02	4,00E-04	7,46	0,01	-0,01
	3	7,52	7,30	0,22	0,0484	7,41	0,11	-0,11
	4	7,20	7,34	0,14	0,0196	7,27	-0,07	0,07
	5	7,06	7,15	0,09	8,10E-03	7,105	-0,045	0,045
	6	7,23	7,06	0,17	0,0289	7,145	0,085	-0,085
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,115
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								1,57
Limite de precisão intermédia (%)								4,39

Tabela 70. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra feijão.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
Feijão	1	12,42	11,49	0,93	0,8649	11,955	0,465	-0,465
	2	11,81	11,56	0,25	0,0625	11,685	0,125	-0,125
	3	11,81	11,78	0,03	9,00E-04	11,795	0,015	-0,015
	4	11,78	11,44	0,34	0,116	11,61	0,17	-0,17
	5	12,34	12,06	0,28	0,0784	12,20	0,14	-0,14
	6	12,12	11,93	0,19	0,0361	12,025	0,095	-0,095
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,311
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								2,62
Limite de precisão intermédia (%)								7,32

Tabela 71. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra DRRR Sample 1, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
DRRR Sample 1, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019	1	85,46	85,56	0,1	0,0100	85,51	-0,05	0,05
	2	85,48	85,37	0,11	0,0121	85,425	0,055	-0,055
	3	85,26	85,19	0,07	4,90E-03	85,225	0,035	-0,035
	4	85,36	85,30	0,06	3,60E-03	85,33	0,03	-0,03
	5	85,37	85,42	0,05	2,50E-03	85,395	-0,025	0,025
	6	85,520	85,70	0,18	0,0324	85,61	-0,09	0,09
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,0739
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								0,0865
Limite de precisão intermédia (%)								0,242

Tabela 72. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra DRRR Sample 2, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
DRRR Sample 2, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019	1	84,28	84,32	0,04	1,60E-03	84,3	-0,02	0,02
	2	84,32	84,39	0,07	4,90E-03	84,355	-0,035	0,035
	3	84,51	84,57	0,06	3,60E-03	84,54	-0,03	0,03
	4	83,99	84,01	0,02	4,00E-04	84	-0,01	0,01
	5	84,01	84,13	0,12	0,0144	84,07	-0,06	0,06
	6	83,85	83,80	0,05	2,5E-03	83,825	0,025	-0,025
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,0478
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								0,0568
Limite de precisão intermédia (%)								0,159

Tabela 73. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra LGC Sample 28 – Milk, CH282, Dezembro 2019.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
LGC Sample 28 - Milk, CH282, Dezembro 2019	1	89,47	89,37	0,1	0,0100	89,42	0,05	-0,05
	2	89,49	89,52	0,03	9,00E-04	89,505	-0,015	0,015
	3	89,51	89,35	0,16	0,0256	89,43	0,08	-0,08
	4	89,36	89,24	0,12	0,0144	89,3	0,06	-0,06
	5	89,08	89,19	0,11	0,0121	89,135	-0,055	0,055
	6	89,21	89,14	0,07	4,90E-03	89,175	0,035	-0,035
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,0752
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								0,0842
Limite de precisão intermédia (%)								0,236

Tabela 74. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra DRRR Egg pasta, RVEP 180728, Janeiro 2019.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
DRRR Egg pasta, RVEP 180728, Janeiro 2019	1	11,40	11,06	0,34	0,116	11,23	0,17	-0,17
	2	11,06	10,88	0,18	0,0324	10,97	0,09	-0,09
	3	11,09	10,91	0,18	0,0324	11	0,09	-0,09
	4	10,78	10,61	0,17	0,0289	10,695	0,085	-0,085
	5	10,49	10,53	0,04	1,60E-03	10,51	-0,02	0,02
	6	10,24	10,38	0,14	0,0196	10,31	-0,07	0,07
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,139
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								1,29
Limite de precisão intermédia (%)								3,60

Tabela 75. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para amostra Café.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
Café	1	98,38	98,28	0,10	0,01	98,33	0,05	-0,05
	2	98,39	98,43	0,04	1,60E-03	98,41	-0,02	0,02
	3	98,54	98,38	0,16	0,0256	98,46	0,08	-0,08
	4	98,27	98,34	0,07	4,90E-03	98,305	-0,035	0,035
	5	98,22	98,25	0,03	9,00E-04	98,235	-0,015	0,015
	6	98,23	98,32	0,09	8,10E-03	98,275	-0,045	0,045
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,0653
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								0,0664
Limite de precisão intermédia (%)								0,186

Tabela 76. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para amostra BIPEA Apricot Nectar, Maio 2018.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
BIPEA Apricot Nectar, Maio 2018	1	93,68	93,65	0,03	9,00E-04	93,665	0,015	-0,015
	2	93,57	93,61	0,04	1,60E-03	93,59	-0,02	0,02
	3	93,49	93,67	0,18	0,0324	93,58	-0,09	0,09
	4	93,66	93,70	0,04	1,60E-03	93,68	-0,02	0,02
	5	93,40	93,53	0,13	0,0169	93,465	-0,065	0,065
	6	93,42	93,49	0,07	4,90E-03	93,455	-0,035	0,035
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,0697
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								0,0745
Limite de precisão intermédia (%)								0,209

Tabela 77. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra Salsicha.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
Salsicha	1	71,29	71,09	0,20	0,040	71,19	0,1	-0,1
	2	71,82	71,75	0,07	4,90E-03	71,785	0,035	-0,035
	3	71,70	71,19	0,51	0,260	71,445	0,255	-0,255
	4	70,74	70,95	0,21	0,044	70,845	-0,105	0,105
	5	71,67	72,00	0,33	0,109	71,835	-0,165	0,165
População								5
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,195
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								0,273
Limite de precisão intermédia (%)								0,766

Tabela 78. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra LGC Sample 730 – MT281, Outubro 2019.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
LGC Sample 730 - MT281, Outubro 2019	1	42,51	42,79	0,28	0,0784	42,65	-0,14	0,14
	2	42,26	42,61	0,35	0,123	42,435	-0,175	0,175
	3	42,70	42,71	0,01	1,00E-04	42,705	-0,005	0,005
	4	41,38	41,95	0,57	0,325	41,665	-0,285	0,285
População								3
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,129
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								0,304
Limite de precisão intermédia (%)								0,851

Tabela 79. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra BIPEA Whole Egg – Sample 02-8520, Novembro 2019.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
BIPEA Whole Egg - Sample 02- 8520, Novembro 2019	1	77,01	77,48	0,47	0,221	77,245	-0,235	0,235
	2	77,07	77,58	0,51	0,260	77,325	-0,255	0,255
	3	78,83	79,53	0,70	0,490	79,18	-0,35	0,35
	4	79,53	78,69	0,84	0,706	79,11	0,42	-0,42
	5	79,53	78,69	0,84	0,706	79,11	0,42	-0,42
	6	77,35	77,91	0,56	0,314	77,63	-0,28	0,28
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,474
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								0,606
Limite de precisão intermédia (%)								1,67

Tabela 80. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra LGC Sample 734 - MT283, Dezembro 2019.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
LGC Sample 734 - MT283, Dezembro 2019	1	71,73	71,77	0,04	1,60E-03	71,75	-0,02	0,02
	2	70,72	70,33	0,39	0,152	70,525	0,195	-0,195
	3	70,15	69,65	0,50	0,250	69,9	0,25	-0,25
	4	69,39	69,22	0,17	0,0289	69,305	0,085	-0,085
	5	69,02	69,81	0,79	0,624	69,415	-0,395	0,395
População								5
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,297
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								0,423
Limite de precisão intermédia (%)								1,18

Tabela 81. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra sumo de maçã.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
Sumo de maçã	1	96,19	96,30	0,11	0,0121	96,245	-0,055	0,055
	2	96,10	96,76	0,66	0,436	96,43	-0,33	0,33
	3	96,00	96,17	0,17	0,0289	96,085	-0,085	0,085
	4	96,10	96,29	0,19	0,0361	96,195	-0,095	0,095
	5	96,11	96,14	0,03	9,00E-04	96,125	-0,015	0,015
	6	96,08	96,18	0,1	0,0100	96,13	-0,05	0,05
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,209
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								0,217
Limite de precisão intermédia (%)								0,608

Tabela 82. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra farinha láctea.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
Farinha láctea	1	3,59	3,61	0,02	4,00E-04	3,6	-0,01	0,01
	2	3,48	3,45	0,03	9,00E-04	3,465	0,015	-0,015
	3	2,26	2,72	0,46	0,212	2,49	-0,23	0,23
	4	3,49	3,5	0,01	1,00E-04	3,495	-0,005	0,005
	5	2,54	2,79	0,25	0,0625	2,665	-0,125	0,125
	6	2,34	2,81	0,47	0,221	2,575	-0,235	0,235
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,203
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								6,67
Limite de precisão intermédia (%)								18,7

Tabela 83. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra ração animal.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
Ração animal	1	6,68	6,63	0,05	2,50E-03	6,655	0,025	-0,025
	2	6,94	6,84	0,10	0,0100	6,89	0,05	-0,05
	3	6,23	6,43	0,20	0,0400	6,33	-0,1	0,1
	4	6,74	6,44	0,30	0,0900	6,59	0,15	-0,15
	5	7,04	6,73	0,31	0,0961	6,885	0,155	-0,155
	6	6,47	6,14	0,33	0,109	6,305	0,165	-0,165
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,170
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								2,57
Limite de precisão intermédia (%)								7,21

Tabela 84. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra feijão branco.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
Feijão branco	1	14,54	14,55	0,01	1,00E-04	14,545	-0,005	0,005
	2	13,84	13,59	0,25	0,0625	13,715	0,125	-0,125
	3	14,35	14,06	0,29	0,0841	14,205	0,145	-0,145
	4	14,28	14,16	0,12	0,0144	14,22	0,06	-0,06
	5	14,34	14,27	0,07	4,90E-03	14,305	0,035	-0,035
	6	14,42	14,21	0,21	0,0441	14,315	0,105	-0,105
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,132
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								0,931
Limite de precisão intermédia (%)								2,61

Tabela 85. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra paio.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
Paio	1	58,24	57,75	0,49	0,240	57,995	0,245	-0,245
	2	56,06	56,56	0,50	0,250	56,31	-0,25	0,25
	3	56,98	56,54	0,44	0,194	56,76	0,22	-0,22
	4	54,55	54,81	0,26	0,0676	54,68	-0,13	0,13
	5	54,81	55,34	0,53	0,281	55,075	-0,265	0,265
	6	55,11	54,92	0,19	0,0361	55,015	0,095	-0,095
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,298
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								0,533
Limite de precisão intermédia (%)								1,49

Tabela 86. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra leite em pó.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
Leite em pó	1	1,77	1,91	0,14	0,0196	1,84	-0,07	0,07
	2	1,78	1,30	0,48	0,230	1,54	0,24	-0,24
	3	2,46	2,36	0,10	0,0100	2,41	0,05	-0,05
	4	2,88	2,8	0,08	6,40E-03	2,84	0,04	-0,04
	5	2,14	2,63	0,49	0,240	2,385	-0,245	0,245
	6	3,11	2,86	0,25	0,0625	2,985	0,125	-0,125
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,218
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								9,33
Limite de precisão intermédia (%)								26,1

Tabela 87. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra BIPEA maionese, abril 2019.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
BIPEA maionese, abril 2019	1	22,83	22,95	0,12	0,0144	22,89	-0,06	0,06
	2	22,58	22,08	0,50	0,250	22,33	0,25	-0,25
	3	22,43	22,15	0,28	0,0784	22,29	0,14	-0,14
	4	22,44	22,38	0,06	3,60E-03	22,41	0,03	-0,03
	5	22,28	21,79	0,49	0,240	22,035	0,245	-0,245
	6	22,28	21,93	0,35	0,123	22,105	0,175	-0,175
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,243
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								1,09
Limite de precisão intermédia (%)								3,05

Tabela 88. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra BIPEA Frutos secos, maio 2019.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
BIPEA Frutos secos, maio 2019	1	16,13	13,94	2,19	4,80	15,035	1,095	-1,095
	2	17,03	15,58	1,45	2,10	16,305	0,725	-0,725
	3	15,59	14,92	0,67	0,449	15,255	0,335	-0,335
	4	14,32	13,14	1,18	1,39	13,73	0,59	-0,59
	5	13,54	14,11	0,57	0,325	13,825	-0,285	0,285
	6	14,64	13,85	0,79	0,624	14,245	0,395	-0,395
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,899
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								6,10
Limite de precisão intermédia (%)								17,1

Tabela 89. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra massa instantânea.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
Massa instantânea	1	4,48	4,76	0,28	0,0784	4,62	-0,14	0,14
	2	4,70	4,66	0,04	1,60E-03	4,68	0,02	-0,02
	3	6,19	5,32	0,87	0,757	5,755	0,435	-0,435
	4	5,59	5,34	0,25	0,0625	5,465	0,125	-0,125
	5	5,57	5,55	0,02	4,00E-04	5,56	0,01	-0,01
	6	5,26	5,46	0,20	0,0400	5,36	-0,10	0,10
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,280
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								5,34
Limite de precisão intermédia (%)								15,0

Tabela 90. Registo dos valores relativos à precisão intermédia Método B, para a amostra lentilhas.

Matriz	Dias	Ensaio A	Ensaio B	Wi	Wi ²	X	A-X	B-X
Lentilhas	1	11,98	12,00	0,02	4,00E-04	11,99	-0,01	0,01
	2	11,17	11,08	0,09	8,10E-03	11,125	0,045	-0,045
	3	11,01	11,56	0,55	0,303	11,285	-0,275	0,275
	4	11,23	11,56	0,33	0,109	11,395	-0,165	0,165
	5	11,29	11,73	0,44	0,194	11,51	-0,22	0,22
	6	11,44	11,66	0,22	0,0484	11,55	-0,11	0,11
População								6
Desvio padrão da precisão intermédia (Si) (g/100g)								0,235
Coefficiente de variação médio (CV_{pi}) (%)								2,05
Limite de precisão intermédia (%)								5,73

ANEXO D – TESTE DE YOUTDEN

Tabela 91. Registo dos resultados obtidos para o teste de Youden, no método A.

Fatores	Experiência	Resultados humidade (g/100g)						Média (g/100g)	Variância (g/100g) ²
ABC	Ensaio 1	2,65	2,70	2,69	2,64	2,61	2,56	2,64	2,70E-03
Abc	Ensaio 2	2,36	2,55	2,54	2,27	2,44	2,48	2,44	1,18E-02
aBc	Ensaio 3	2,53	2,58	2,64	2,6	2,52	2,64	2,59	2,71E-03
abC	Ensaio 4	2,65	2,69	2,66	2,72	2,7	2,71	2,67	7,77E-04

Tabela 92. Registo dos resultados obtidos para o teste de Youden, no método B.

Fatores	Experiência	Resultados humidade (g/100g)						Média (g/100g)	Variância (g/100g) ²
ABC	Ensaio 1	2,72	2,96	2,89	2,5	2,58	2,13	2,63	9,08E-02
Abc	Ensaio 2	2,47	2,23	2,41	2,37	2,36	2,62	2,41	1,68E-02
aBc	Ensaio 3	2,8	2,71	2,51	2,32	2,61	2,42	2,56	3,25E-02
abC	Ensaio 4	2,71	2,44	2,57	2,68	2,46	2,54	2,57	1,23E-02

ANEXO E – CERTIFICADOS DOS MRC

Nesta seção estão apresentados os dados retirados dos certificados dos MRC utilizados. Uma vez que os certificados dos MRC são demasiado extensos, só estão registados os dados usados para este relatório.

Tabela 93. Legendas para os certificados BIPEA.

Légende / Legend:

VALEUR ASSIGNEE / ASSIGNED VALUE						
Paramètre / Parameter	X	u _x	s [*] x	p _x	CV _x (%)	
Intitulé / Title	Valeur assignée Assigned value	Incertitude-type sur la valeur assignée Standard uncertainty of the assigned value	Ecart-type robuste des résultats Robust standard deviation of the results	Effectif des résultats Number of results	Coefficient de variation Coefficient of variation	

APTITUDE / PROFICIENCY						
Paramètre / Parameter	SDPA	VT = 2 x SDPA	X + 2 x SDPA	X - 2 x SDPA	p ₀	% p ₀
Intitulé / Title	Ecart-type pour l'évaluation de l'aptitude Standard deviation for proficiency assessment	Valeur de tolérance Tolerance value	Valeur maximum Maximum value	Valeur minimum Minimum value	Effectif des résultats non justes Number of untrue results	Pourcentage de résultats non justes Percentage of untrue results

POPULATION TOTALE / TOTAL POPULATION							
Paramètre / Parameter	P _{CA}	x [*] tot	s [*] tot	P _{tot}	CV _{tot} (%)	% p _{INC}	% p _{NQ}
Intitulé / Title	Nombre de réponses (P _{tot} + P _{INC} + P _{NQ}) Number of answers (P _{tot} + P _{INC} + P _{NQ})	Moyenne robuste Robust mean	Ecart-type robuste Robust standard deviation	Effectif total des résultats Total number of results	Coefficient de variation Coefficient of variation	Pourcentage de résultats incohérents Percentage of incoherent results	Pourcentage de résultats non quantitatifs Percentage of non quantitative results

Code / Code	Critère / Criteria
EAU13 AL*	TENEUR en EAU. Méthode C.E.E. MOISTURE CONTENT. EEC method
EAUA13*	TENEUR en EAU. Autre méthode, à préciser MOISTURE CONTENT. Other method, please specify
EAU20A	HUMIDITE. MOISTURE CONTENT.
RST27*	RESIDU SEC TOTAL (étuve). TOTAL DRY RESIDUE (dry oven).
MS20*	MATIERE SECHE. Méthode officielle DRY MATTER. Official method
MSA20*	MATIERE SECHE. Autre méthode DRY MATTER. Other method

Tabela 94. Sumário dos resultados estatísticos relativos à percentagem de humidade presente no MRC BIPEA - Wheat draff 06-2913 Maio 2016.

Critère / Criterion	Unités / Unit	Valeur assignée / Assigned value					Aptitude / Proficiency						Population totale / Total population						
		X	u _x	s [*] _x	p _x	CV _x (%)	SDPA	VT = 2 x SDPA	X + 2 x SDPA	X - 2 x SDPA	p _D	% p _D	p _{CA}	x [*] _{tot}	s [*] _{tot}	p _{tot}	CV _{tot} (%)	% p _{INC}	% p _{NQ}
EB13	kcal.kg ⁻¹	4472	17	39	8	1	39	78	4550	4394	0	0	9	4472	39	8	1	11	0
ERGO13	mg.kg ⁻¹											2						0	0
PHYTA	FTU/g											3						0	33
EAU13	%	8,3	0,0	0,3	89	4	0,3	0,6	8,9	7,7	3	21	14	8,4	0,6	14	7	0	0
CENDIR13	%	3,8	0,0	0,0	105	0	0,2	0,4	4,2	3,4	6	67	9	4,6	1,2	9	26	0	0
PROTIR13	%	27,5	0,1	0,4	77	1	0,4	0,8	28,3	26,7	5	63	8	27,3	1,5	8	5	0	0
PROD13	%	27,8	0,1	0,3	45	1	0,4	0,8	28,6	27,0	2	29	7	27,8	0,9	7	3	0	0
MGBAIR	%	4,2	0,0	0,2	91	5	0,5	1,0	5,2	3,2	1	8	12	4,6	0,6	12	13	0	0
MGBBIR	%	5,7	0,1	0,3	65	5	0,5	1,0	6,7	4,7	1	50	2	5,3	1,2	2	23	0	0
NDFIR13	%	25,9	0,7	2,0	13	8	1,0	2,0	27,9	23,9	1	100	1	0,0		1	0	0	0
CELIR13	%	5,9	0,1	0,5	55	8	0,4	0,8	6,7	5,1	3	23	13	6,1	0,7	13	11	0	0
AMIPIR13	%	11,9	0,3	0,4	4	3	0,8	1,5	13,4	10,4	4	44	9	12,4	3,0	9	24	0	0
AMIEIR13	%											0						0	0

Tabela 95. Sumário dos resultados estatísticos relativos à percentagem de humidade presente no MRC BIPEA Sunflower cake 08-0713, Abril 2017.

Critère / Criterion	Unités / Unit	Valeur assignée / Assigned value					Aptitude / Proficiency						Population totale / Total population						
		X	u _x	s [*] _x	p _x	CV _x (%)	SDPA	VT = 2 x SDPA	X + 2 x SDPA	X - 2 x SDPA	p _D	% p _D	p _{CA}	x [*] _{tot}	s [*] _{tot}	p _{tot}	CV _{tot} (%)	% p _{INC}	% p _{NQ}
EAU13 T	%	7,8	0,0	0,3	102	4	0,3	0,6	8,4	7,2	5	5	104	7,8	0,3	104	4	0	0
EAU13	%	7,8	0,0	0,3	102	4	0,3	0,6	8,4	7,2	10	31	32	8,0	0,6	32	8	0	0
CENDB13	%	6,1	0,0	0,1	123	2	0,2	0,4	6,5	5,7	2	2	124	6,1	0,1	124	2	0	0
PROT13	%	36,0	0,1	0,7	91	2	0,6	1,1	37,1	34,9	19	20	93	36,0	0,7	93	2	0	0
PROD13	%	36,4	0,1	0,7	55	2	0,6	1,1	37,5	35,3	6	11	56	36,4	0,7	56	2	0	0
MAS	%	28,7	2,2	4,4	6	15	2,9	5,7	34,4	23,0	1	14	7	27,2	6,0	7	22	0	0

Tabela 96. Sumário dos resultados estatísticos relativos à percentagem de resíduo seco total presente no MRC BIPEA Whole Egg - Sample 02-8520 Novembro 2019.

Critère / Criterion	Unités / Unit	Valeur assignée / Assigned value						Aptitude / Proficiency						Population totale / Total population					
		x _{pt}	u(x _{pt})	s(x _{pt})	p(x _{pt})	CV(x _{pt}) %	σ _{pt}	VT	Max	Min	p _D	p _D %	p _{CA}	x [*] _{tot} %	s [*] _{tot} %	p _{tot}	CV _{tot} %	p _{INC} %	p _{NQ} %
EAU20A	g / 100 g	77,3	0,1	0,2	8	0	0,2	0,4	77,7	76,9	1	13	8	77,3	0,2	8	0	0	0
MGLB20A	g / 100 g	9,1	0,3	0,7	7	8	0,7	1,4	10,5	7,7	0	0	7	9,1	0,7	7	8	0	0
PROT20a	g / 100 g	12,0	0,1	0,2	4	2	0,3	0,5	12,5	11,5	0	0	4	12,0	0,2	4	2	0	0
PROA20a	g / 100 g	12,0	0,1	0,2	4	2	0,3	0,5	12,5	11,5	0	0	1	0,0		1	0	0	0
PROD20a	g / 100 g	12,5	0,3	0,5	4	4	0,3	0,5	13,0	12,0	1	25	4	12,5	0,5	4	4	0	0
CI20A	g / 100 g	0,3	0,0	0,0	5	0	0,1	0,1	0,4	0,2	0	0	5	0,3	0,0	5	0	0	0
pH20A		7,81	0,04	0,08	6	1	0,08	0,16	7,97	7,65	1	17	6	7,81	0,08	6	1	0	0

Tabela 97. Sumário dos resultados estatísticos relativos à percentagem de resíduo seco total presente no MRC BIPEA - Apricot Nectar 14-0927 March 2018.

Critère / Criterion	Unités / Unit	Valeur assignée / Assigned value					Aptitude / Proficiency						Population totale / Total population						
		x _{pt}	u(x _{pt})	s(x _{pt})	p(x _{pt})	CV(x _{pt}) %	σ _{pt}	VT	Max	Min	p _D	p _D %	p _{CA}	x [*] _{tot} %	s [*] _{tot} %	p _{tot}	CV _{tot} %	p _{INC} %	p _{NQ} %
MVOL27	g.cm ³	1,0491	0,0003	0,0008	11	0	0,0013	0,0025	1,0516	1,0466	5	23	22	1,0485	0,0017	22	0	0	0
DENS27 2		1,0500	0,0009	0,0018	6	0	0,0013	0,0025	1,0525	1,0475	1	7	15	1,0498	0,0017	15	0	0	0
RST27	g.l ³	132,20	2,93	4,68	4	4	3,31	6,61	138,81	125,59	0	0	11	131,21	3,64	11	3	0	0
ESR27	%	12,30	0,02	0,11	30	1	0,11	0,22	12,52	12,08	4	13	31	12,30	0,10	31	1	0	0
SOL27	g.l ³												3					0	0
ESHS27	g.l ³												2					0	0
pH27		3,47	0,01	0,06	31	2	0,06	0,12	3,59	3,35	3	9	32	3,47	0,06	32	2	0	0

Tabela 98. Sumário dos resultados estatísticos relativos à percentagem de resíduo seco total presente no MRC BIPEA - Multi-fruits juice with Stevia 05-3127 May 2018.

Critère / Criterion	Unités / Unit	Valeur assignée / Assigned value					Aptitude / Proficiency						Population totale / Total population						
		x_{pt}	$u(x_{pt})$	$s(x_{pt})$	$p(x_{pt})$	$CV(x_{pt})$ %	σ_{pt}	VT	Max	Min	p_D	p_D %	p_{CA}	x^{*}_{tot}	s^{*}_{tot}	p_{tot}	CV_{tot} %	p_{INC} %	p_{NIQ} %
MVOL27	g.cm ⁻³	1,0244	0,0002	0,0006	13	0	0,0013	0,0025	1,0269	1,0219	1	4	26	1,0242	0,0007	26	0	0	0
DENS27 2		1,0246	0,0007	0,0015	7	0	0,0013	0,0025	1,0271	1,0221	2	11	19	1,0250	0,0015	19	0	0	0
RST27	g.l ¹	65,29	0,96	1,53	4	2	1,63	3,26	68,55	62,03	2	15	13	65,10	2,32	13	4	0	0
ESR27	%	6,33	0,01	0,07	37	1	0,07	0,14	6,47	6,19	6	15	41	6,33	0,08	40	1	2	0
SOL27	g.l ¹											3						0	0
ESHS27	g.l ¹											1						0	0
pH27		3,67	0,01	0,05	40	1	0,06	0,12	3,79	3,55	3	7	42	3,67	0,05	42	1	0	0

Tabela 99. Sumário dos resultados estatísticos relativos à percentagem de humidade presente no MRC BIPEA - Cordon bleu 02-7120 - 02-7220 February 2018.

Critère / Criterion	Unités / Unit	Valeur assignée / Assigned value					Aptitude / Proficiency						Population totale / Total population						
		x_{pt}	$u(x_{pt})$	$s(x_{pt})$	$p(x_{pt})$	$CV(x_{pt})$ %	σ_{pt}	VT	Max	Min	p_D	p_D %	p_{CA}	x^{*}_{tot}	s^{*}_{tot}	p_{tot}	CV_{tot} %	p_{INC} %	p_{NIQ} %
MS20	g	43,4	0,1	0,5	34	1	0,5	1,0	44,4	42,4	2	6	37	43,3	0,5	36	1	3	0
MSA20	g	43,4	0,1	0,5	34	1	0,5	1,0	44,4	42,4	4	13	30	43,1	0,5	30	1	0	0
CEND20	g	1,85	0,01	0,05	63	3	0,20	0,40	2,25	1,45	2	3	66	1,85	0,05	66	3	0	0
pH20		6,15	0,04	0,20	42	3	0,20	0,40	6,55	5,75	7	16	44	6,16	0,18	44	3	0	0

Tabela 100. Sumário dos resultados estatísticos relativos à percentagem de humidade presente no MRC BIPEA - Liquid nutritive mix 06-5220 September 2018.

Critère / Criterion	Unités / Unit	Valeur assignée / Assigned value					Aptitude / Proficiency						Population totale / Total population						
		x_{pt}	$u(x_{pt})$	$s(x_{pt})$	$p(x_{pt})$	$CV(x_{pt})$ %	σ_{pt}	VT	Max	Min	p_D	p_D %	p_{CA}	x^{*}_{tot}	s^{*}_{tot}	p_{tot}	CV_{tot} %	p_{INC} %	p_{NIQ} %
MS20	g	21,4	0,1	0,5	35	2	0,5	1,0	22,4	20,4	2	6	37	21,4	0,5	36	2	3	0
MSA20	g	21,4	0,1	0,5	35	2	0,5	1,0	22,4	20,4	3	13	23	21,1	0,7	23	3	0	0
MVOL20	g.cm ⁻³	1,0689	0,0017	0,0065	24	1	0,0065	0,0130	1,0819	1,0559	4	17	24	1,0689	0,0065	24	1	0	0
CEND20	g	1,10	0,01	0,06	59	5	0,20	0,40	1,50	0,70	1	2	60	1,10	0,06	60	5	0	0
pH20		6,72	0,02	0,10	46	1	0,10	0,20	6,92	6,52	5	11	46	6,72	0,10	46	1	0	0

Tabela 101. Sumário dos resultados estatísticos relativos à percentagem de humidade presente no MRC BIPEA - Maionese, abril 2019.

Critère / Criterion	Unités / Unit	Valeur assignée / Assigned value					Aptitude / Proficiency						Population totale / Total population						
		x_{pt}	$u(x_{pt})$	$s(x_{pt})$	$p(x_{pt})$	$CV(x_{pt})$ %	σ_{pt}	VT	Max	Min	p_D	p_D %	p_{CA}	x^{*}_{tot}	s^{*}_{tot}	p_{tot}	CV_{tot} %	p_{INC} %	p_{NIQ} %
MS20	g / 100 g	77,1	0,1	0,4	31	1	0,5	1,0	78,1	76,1	1	3	31	77,1	0,4	31	1	0	0
MSA20	g / 100 g	77,1	0,1	0,4	31	1	0,5	1,0	78,1	76,1	1	4	25	77,1	0,4	25	1	0	0
CEND20	g / 100 g	1,34	0,01	0,05	54	4	0,20	0,40	1,74	0,94	0	0	54	1,34	0,05	54	4	0	0
pH20		3,64	0,03	0,16	32	4	0,16	0,32	3,96	3,32	3	9	32	3,64	0,16	32	4	0	0

Tabela 102. Sumário dos resultados estatísticos relativos à percentagem de humidade presente no MRC BIPEA - Frutos secos, maio 2019.

Critère / Criterion	Unités / Unit	Valeur assignée / Assigned value					Aptitude / Proficiency					Population totale / Total population							
		x_{pt}	$u(x_{pt})$	$s(x_{pt})$	$p(x_{pt})$	$CV(x_{pt})$ %	σ_{pt}	VT	Max	Min	p_D	p_D %	p_{CA}	x^*_{int}	s^*_{int}	p_{int}	CV_{int} %	p_{TNC} %	p_{NQ} %
MS20	g / 100 g	85,6	0,5	2,3	33	3	2,3	4,6	90,2	81,0	4	11	36	85,7	2,0	36	2	0	0
MSA20	g / 100 g	85,6	0,5	2,3	33	3	2,3	4,6	90,2	81,0	5	20	26	84,1	3,5	25	4	4	0
AW20		0,528	0,004	0,020	41	4	0,020	0,040	0,568	0,488	1	2	45	0,527	0,020	44	4	0	2
CEND20	g / 100 g	2,92	0,16	0,94	51	32	0,94	1,88	4,80	1,04	15	24	63	3,33	1,59	63	48	0	0
pH20		4,24	0,03	0,16	39	4	0,16	0,32	4,56	3,92	2	5	42	4,24	0,15	42	4	0	0

Tabela 103. Sumário dos resultados estatísticos relativos à percentagem de resíduo seco total presente no MRC DRRR - RVEP 180728 egg pasta 10/01/2019.

summarized evaluation		
dry matter sample 1 + sample 2		
qualified statistics:		sensible statistic excluding outlier
best estimate for the true value [g/100 g] (alle Methoden/all methods)	89,22	
± uncertainty (95,5 %)	0,34	
standard deviation (sbest)	0,60	
no. of datasets excluding outlier	14	
no. of outlier	2	
chi ² -value	1,22	




Tabela 104. Sumário dos resultados estatísticos relativos à percentagem de resíduo seco total presente no MRC DRRR - RVEP 190740 yoghurt, Sample 1, 06/12/2019.

summarized evaluation		
dry matter sample 1		
qualified statistics:		robust statistic (Q-method)
best estimate for the true value [g/100g] (102°C ±2°C)	14,58	
± uncertainty (95,5 %)	0,16	
standard deviation (sbest)	0,24	
no. of datasets excluding outlier	11	
no. of outlier	0	
chi ² -value	1,07	




Tabela 105. Sumário dos resultados estatísticos relativos à percentagem de resíduo seco total presente no MRC DRRR - RVEP 190740 yoghurt, Sample 2, 06/12/2019.

summarized evaluation		
dry matter sample 2		
qualified statistics:		sensible statistic of all values
best estimate for the true value [g/100g] (102°C ±2°C)	15,86	
± uncertainty (95,5 %)	0,12	
standard deviation (sbest)	0,18	
no. of datasets excluding outlier	11	
no. of outlier	0	
chi ² -value	7,12	




Tabela 106. Sumário dos resultados estatísticos relativos à percentagem de humidade presente no MRC LGC - Meat & Fish (QMAS) Sample 730, 29/10/2019.

Sample: 730 - Chemical analysis of meat and meat based products									
Analyte: Moisture									
Quantitative Statistics									
Assessment Statistics	Unit	Assigned Value	Uncertainty of Assigned Value	SDPA	Exp SDPA	Satisfactory Range	Satisfactory %	Questionable %	Unsatisfactory %
ALL	%	43.19	0.08	0.4	N/A	42.39 to 43.99	79.6%	10.2%	10.2%
Result Statistics	Unit	Number of Results	Number of Excluded Results	Mean	Median	Standard Deviation	Robust Standard Deviation	Result Range	
ALL	%	49	2	43.13	43.19	0.570	0.430	41.64 to 44.61	

Tabela 107. Sumário dos resultados estatísticos relativos à percentagem de humidade presente no MRC LGC - Meat & Fish (QMAS), Sample 734, 19/12/2019.

Sample: 734 - Fish Based Sample									
Analyte: Moisture									
Quantitative Statistics									
Assessment Statistics	Unit	Assigned Value	Uncertainty of Assigned Value	SDPA	Exp SDPA	Satisfactory Range	Satisfactory %	Questionable %	Unsatisfactory %
ALL	%	72.20	0.07	0.4	N/A	71.4 to 73.0	82.1%	0.0%	17.9%
Result Statistics	Unit	Number of Results	Number of Excluded Results	Mean	Median	Standard Deviation	Robust Standard Deviation	Result Range	
ALL	%	28	3	72.03	72.20	0.522	0.297	70.5 to 72.62	

Tabela 108. Sumário dos resultados estatísticos relativos à percentagem de humidade presente no MRC LGC – Sample 28 - Milk (QMAS) 19/12/2019.

Sample: 28 - Milk									
Analyte: Total Solids									
Quantitative Statistics									
Assessment Statistics	Unit	Assigned Value	Uncertainty of Assigned Value	SDPA	Exp.SDPA	Satisfactory Range	Satisfactory %	Questionable %	Unsatisfactory %
ALL	%	10.54	0.02	0.07	N/A	10.39 to 10.69	74.2%	9.7%	16.1%

Result Statistics	Unit	Number of Results	Number of Excluded Results	Mean	Median	Standard Deviation	Robust Standard Deviation	Result Range
ALL	%	31	4	10.55	10.54	0.091	0.074	10.3 to 10.76

ANEXO F – TABELAS ESTATÍSTICAS

Tabela 109. Valores críticos de F para um teste *bilateral* ($P=0,05$). (Miller & Miller, 2010)

v ₂	v ₁												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
1	647.8	799.5	864.2	899.6	921.8	937.1	948.2	956.7	963.3	968.6	976.7	984.9	993.1
2	38.51	39.00	39.17	39.25	39.30	39.33	39.36	39.37	39.39	39.40	39.41	39.43	39.45
3	17.44	16.04	15.44	15.10	14.88	14.73	14.62	14.54	14.47	14.42	14.34	14.25	14.17
4	12.22	10.65	9.979	9.605	9.364	9.197	9.074	8.980	8.905	8.844	8.751	8.657	8.560
5	10.01	8.434	7.764	7.388	7.146	6.978	6.853	6.757	6.681	6.619	6.525	6.428	6.329
6	8.813	7.260	6.599	6.227	5.988	5.820	5.695	5.600	5.523	5.461	5.366	5.269	5.168
7	8.073	6.542	5.890	5.523	5.285	5.119	4.995	4.899	4.823	4.761	4.666	4.568	4.467
8	7.571	6.059	5.416	5.053	4.817	4.652	4.529	4.433	4.357	4.295	4.200	4.101	3.999
9	7.209	5.715	5.078	4.718	4.484	4.320	4.197	4.102	4.026	3.964	3.868	3.769	3.667
10	6.937	5.456	4.826	4.468	4.236	4.072	3.950	3.855	3.779	3.717	3.621	3.522	3.419
11	6.724	5.256	4.630	4.275	4.044	3.881	3.759	3.664	3.588	3.526	3.430	3.330	3.226
12	6.554	5.096	4.474	4.121	3.891	3.728	3.607	3.512	3.436	3.374	3.277	3.177	3.073
13	6.414	4.965	4.347	3.996	3.767	3.604	3.483	3.388	3.312	3.250	3.153	3.053	2.948
14	6.298	4.857	4.242	3.892	3.663	3.501	3.380	3.285	3.209	3.147	3.050	2.949	2.844
15	6.200	4.765	4.153	3.804	3.576	3.415	3.293	3.199	3.123	3.060	2.963	2.862	2.756
16	6.115	4.687	4.077	3.729	3.502	3.341	3.219	3.125	3.049	2.986	2.889	2.788	2.681
17	6.042	4.619	4.011	3.665	3.438	3.277	3.156	3.061	2.985	2.922	2.825	2.723	2.616
18	5.978	4.560	3.954	3.608	3.382	3.221	3.100	3.005	2.929	2.866	2.769	2.667	2.559
19	5.922	4.508	3.903	3.559	3.333	3.172	3.051	2.956	2.880	2.817	2.720	2.617	2.509
20	5.871	4.461	3.859	3.515	3.289	3.128	3.007	2.913	2.837	2.774	2.676	2.573	2.464

v₁= número de graus de liberdade do numerador; v₂= número de graus de liberdade do denominador.

Tabela 110. Valores críticos de G para um teste *bilateral* ($P=0,05$).

n	Valor crítico
3	1,155
4	1,496
5	1,764
6	1,973
7	2,139
8	2,274
9	2,387
10	2,482

Tabela 111. Valores críticos para o teste C de Cochran.

nº matrizes	nº ensaios								
	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2	0,9985	0,975	0,9392	0,9057	0,8772	0,8534	0,8332	0,8159	0,801
3	0,9669	0,8709	0,7977	0,7457	0,7071	0,6771	0,653	0,6333	0,6167
4	0,9065	0,7679	0,6841	0,6287	0,5895	0,5598	0,5365	0,5175	0,5017
5	0,8413	0,6838	0,5931	0,5441	0,5065	0,4783	0,4564	0,4387	0,4241
6	0,7808	0,6161	0,5321	0,4803	0,4447	0,4194	0,398	0,3817	0,3682
7	0,7271	0,5612	0,4800	0,4307	0,3974	0,3726	0,3535	0,3384	0,3299
8	0,6798	0,5157	0,4377	0,391	0,3595	0,3362	0,3185	0,3043	0,2926
9	0,6385	0,4775	0,4027	0,3584	0,3286	0,3067	0,2901	0,2768	0,2659
10	0,602	0,445	0,3733	0,3311	0,3029	0,2823	0,2666	0,2541	0,2439
12	0,541	0,3924	0,3264	0,288	0,2624	0,2439	0,2299	0,2187	0,2098
15	0,4709	0,3346	0,2758	0,2419	0,2195	0,2034	0,1911	0,1815	0,1736
20	0,3894	0,2705	0,2205	0,1921	0,1735	0,1602	0,1501	0,1422	0,1357
24	0,3434	0,2354	0,1907	0,1656	0,1493	0,1374	0,1246	0,1216	0,1160
30	0,2929	0,198	0,1593	0,1377	0,1237	0,1137	0,1061	0,1002	0,0958
40	0,237	0,1576	0,1259	0,1082	0,0968	0,0887	0,0827	0,078	0,0745

Tabela 112. Valores críticos de $|t|$ para teste bilateral. (Miller & Miller, 2010)

Value of t for a confidence interval of Critical value of $ t $ for P values of number of degrees of freedom	90% 0.10	95% 0.05	98% 0.02	99% 0.01
1	6.31	12.71	31.82	63.66
2	2.92	4.30	6.96	9.92
3	2.35	3.18	4.54	5.84
4	2.13	2.78	3.75	4.60
5	2.02	2.57	3.36	4.03
6	1.94	2.45	3.14	3.71
7	1.89	2.36	3.00	3.50
8	1.86	2.31	2.90	3.36
9	1.83	2.26	2.82	3.25
10	1.81	2.23	2.76	3.17
12	1.78	2.18	2.68	3.05
14	1.76	2.14	2.62	2.98
16	1.75	2.12	2.58	2.92
18	1.73	2.10	2.55	2.88
20	1.72	2.09	2.53	2.85
30	1.70	2.04	2.46	2.75
50	1.68	2.01	2.40	2.68
∞	1.64	1.96	2.33	2.58

Tabela 113. Critérios de aceitação para as amostras realizadas com o método de secagem em estufa a 103 °C – PAFQ.019.4.

Precisão intermédia	g/100g	Limite de precisão intermédia relativo (%)
	H < 5,00	8,0
	5,00 ≤ H < 10,00	4,0
	10,00 ≤ H < 25,00	2,0
	25,00 ≤ H < 65,0	1,0
	H ≥ 65,00	0,5

ANEXO G – DIFERENÇAS NOS VALORES OBTIDOS ENTRE O MÉTODO A E MÉTODO B

Tabela 114. Registo da média dos valores obtidos para o Método A e Método B e respetivas diferenças.

Grupo	Matriz	Método A (63D)			Método B (63E)			Diferenças A-B (g/100g)
		Média (g/100g)	Desvio padrão (g/100g)	Variância (g/100g) ²	Média (g/100g)	Desvio padrão (g/100g)	Variância (g/100g) ²	
Alimentos para animais (simples e compostos)	BIPEA Wheat Draff, Maio 2016	7,79	6,63E-02	4,40E-03	7,79	0,113	1,29E-02	0,00
	BIPEA Sunflower cake 08-0713, Abril 2017	7,50	0,110	1,20E-02	7,48	0,107	1,15E-02	0,01
Alimentos confeccionados e pré-confeccionados	BIPEA Cordon Bleu, Fevereiro 2018	56,44	0,718	0,515	56,69	0,574	0,329	-0,25
	Batatas fritas	1,34	6,43E-02	4,13E-03	1,39	9,50E-02	9,03E-03	-0,05
Alimentos dietéticos	BIPEA Liquid nutritive mix, Setembro 2018	79,44	0,102	1,04E-02	79,02	0,172	2,94E-02	0,42
Bebidas não alcoólicas	Sumo de maçã	96,19	5,68E-02	3,23E-03	96,43	7,24E-02	5,25E-03	-0,24
	Café	98,62	5,37E-02	2,88E-03	98,40	3,35E-02	1,12E-03	0,22
	BIPEA Apricot Nectar, Maio 2018	93,68	6,02E-02	3,63E-03	93,75	5,03E-02	2,53E-03	-0,06
	BIPEA Apricot Nectar, Março 2018	87,55	6,04E-02	3,65E-03	87,10	6,80E-02	4,62E-03	0,45
Carne, produtos cárnicos e derivados	LGC Sample 730 - MT281, Outubro 2019	43,08	0,161	2,59E-02	42,87	0,180	3,23E-02	0,20
	Salsicha	71,69	0,444	0,197	71,33	0,261	6,79E-02	0,36
Café, chás, infusões e derivados	Chá	9,68	0,243	5,88E-02	9,82	0,132	1,74E-02	-0,15

Cereais, leguminosas, pseudocereais e derivados	DRRR Egg pasta, RVEP 180728, Janeiro 2019	11,00	6,78E-02	4,60E-03	10,78	0,173	2,99E-02	0,22
	Feijão	12,08	0,101	1,03E-02	11,88	0,145	2,09E-02	0,19
Frutos, algas, hortícolas e derivados	BIPEA Frutos secos, maio 2019	17,90	0,461	2,13E-01	15,04	0,496	0,246	2,86
	Cogumelos	92,48	0,195	3,80E-02	92,38	0,219	4,79E-02	0,10
Gorduras, óleos, sementes oleaginosas e derivados	BIPEA Maionese, Abril 2019	22,56	0,182	3,32E-02	22,33	0,183	3,36E-02	0,23
Leites, produtos lácteos e derivados	DRRR Sample 1, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019	85,35	6,68E-02	4,46E-03	85,48	0,127	1,61E-02	-0,14
	DRRR Sample 2, Iogurte RVEP 190740, Dezembro 2019	84,22	4,69E-02	2,20E-03	84,11	9,62E-02	9,26E-03	0,11
	Leite em pó	2,41	5,55E-02	3,08E-03	2,47	0,142	2,01E-02	-0,06
	LGC 28 - Milk, CH282, Dezembro 2019	89,49	8,24E-02	6,80E-03	89,44	4,24E-02	1,80E-03	0,05
	BIPEA Whole Egg - Sample 02-8520 Novembro 2019	77,29	0,234	5,48E-02	76,98	0,113	1,28E-02	0,31
Ovos e derivados	LGC Sample 734 - MT283, Dezembro 2019	72,03	0,135	1,82E-02	72,04	0,526	0,277	-0,01
	Sardinha em lata	60,41	3,57E-01	0,127	60,21	0,354	0,125	0,20

ANEXO H – EXEMPLOS DE CÁLCULOS

Cálculo da determinação da humidade

Para determinar a humidade recorre-se à seguinte expressão:

$$\text{Humidade (\%)} = \frac{\text{massa}_{\text{inicial}} - \text{massa}_{\text{final}}}{\text{massa}_{\text{inicial}}} \times 100$$

Sendo,

$\text{massa}_{\text{inicial}}$: A massa da toma da amostra, em gramas.

$\text{massa}_{\text{final}}$: A massa da amostra após secagem, em gramas.

A partir do teor de humidade calculado, o equipamento determina a percentagem de peso seco, sendo esta dada por:

$$\text{Resíduo seco total (\%)} = 100 - \text{Humidade (\%)}$$

Os cálculos apresentados de seguida referem-se à amostra BIPEA Wheat Draff, Maio 2016 pelo método A.

Método A - Exemplos de cálculo com a amostra BIPEA Wheat Draff, Maio 2016

Repetibilidade

- Média

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = \frac{7,81 + 7,79 + 7,74 + 7,74 + 7,71 + 7,84 + 7,90}{7} = 7,79 \text{ g/100g}$$

- Variância

$$\begin{aligned} S_{ri}^2 &= \sum_i \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n - 1} = \frac{(7,81 - 7,82)^2 + \dots + (7,90 - 7,82)^2}{7 - 1} \\ &= 4,40E - 03 \text{ g/100g} \end{aligned}$$

- Desvio padrão da repetibilidade

$$S_{ri} = \sqrt{\sum_i \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{4,40E-03} = 0,0663 \text{ g/100g}$$

- Coeficiente de variação da repetibilidade (Desvio padrão relativo)

$$CV_r = \frac{S_{ri}}{\bar{x}} \times 100 = \frac{0,0663}{7,79} \times 100 = 0,85 \%$$

- Limite da repetibilidade

$$r = 1,96 \times \sqrt{2} \times S_{ri} = 1,96 \times \sqrt{2} \times 0,0663 = 0,186 \text{ g/100g}$$

- Limite da repetibilidade relativo

$$r_{relativo} = \frac{r}{\bar{x}} \times 100 = \frac{0,186}{7,79} \times 100 = 2,38 \%$$

Exemplo de aplicação do Teste de Grubbs

População: 7

Valor mínimo: 7,71 g/100g

- Teste ao valor mínimo

$$GP_{mínimo} = \frac{|x_{mínimo} - \bar{x}|}{S_{ri}} = \frac{|7,71 - 7,79|}{0,0663} = 1,206$$

Valor crítico (99 % confiança): 2,139

Como $1,206 < 2,139$, então o valor é aceite.

Valor máximo; 7,90 g/100g

- Teste ao valor máximo

$$GP_{máximo} = \frac{|x_{máximo} - \bar{x}|}{S_{ri}} = \frac{|7,90 - 7,79|}{0,0663} = 1,658$$

Valor crítico (99 % confiança): 2,139

Como $1,658 < 2,139$, então o valor é aceite.

Os exemplos de cálculos efetuados de seguida para o teste de Cochran, bem como os exemplos de cálculos para a precisão intermédia, foram relativos à gama de humidade inferior a 25 g/100g, para o método A.

Exemplo de aplicação do Teste de Cochran

Pretende-se que, $C_{calculado} < C_{tabelado\ 95\%}$ para que a variância maior não seja descartada.

Gama Humidade < 25 g/100g

Nº de matrizes: 12

Maior variância observada:

$$S_{ri\ max}^2 = 0,213$$

- Teste à maior variância

$$C_{calculado} = \frac{S_{max}^2}{\sum_{i=1}^p S_i^2} = \frac{0,213}{0,363} = 0,586$$

Valor crítico (95 %): 0,2439

Como $0,586 > 0,2439$, é necessário eliminar a maior variância e repetir o teste até ser aceite.

Precisão intermédia

Exemplo para gama de trabalho H < 25 %

- Desvio padrão da precisão intermédia

Amostra BIPEA Wheat Draff, maio 2019

População (t) = 6

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

$$\sum_{j=1}^t (y_{j1} - y_{j2})^2 = 0,3212$$

$$S_i = \sqrt{\frac{1}{2t} \sum_{j=1}^t (y_{j1} - y_{j2})^2} = \sqrt{\frac{1}{2 \times 6} \times 0,3212} = 0,1589 \text{ g/100g}$$

- Coeficiente de variação médio da precisão intermédia (CV_{PI})

Média das médias dos duplicados, $\bar{\bar{x}} = 7,8675 \text{ g/100g}$

$$CV_{PI} = \frac{S_i}{\bar{\bar{x}}} \times 100 = \frac{0,1589}{7,8675} \times 100 = 2,0197 \%$$

- Limite da precisão intermédia

$$R = \frac{S_i \times 2,8}{\bar{\bar{x}}} \times 100 = 2,0197 \times 2,8 = 5,654 \%$$

Veracidade

Para a veracidade, efetuaram-se os exemplos de cálculos para a amostra BIPEA Wheat Draff, maio 2016 pelo método A.

- Viés absoluto e relativo

$$b = \bar{x} - x_{ref} = 7,79 - 8,30 = -0,51 \text{ g/100g}$$

$$b (\%) = \frac{\bar{x} - x_{ref}}{x_{ref}} \times 100 = \frac{7,79 - 8,30}{8,30} \times 100 = 6,14 \%$$

Incerteza

Para a incerteza, utilizaram-se novamente os dados relativos ao método A.

- Incerteza associada à componente da precisão intermédia

Para a componente da precisão intermédia, é preciso calcular o desvio padrão relativo da população ($R_{W,relativo}$).

Tabela 115. Registo dos valores de R_w relativo.

	$H < 25 \text{ g/100g}$	$25 \text{ g/100g} < H < 80 \text{ g/100g}$	$PI > 80 \text{ g/100g}$
$R_W \text{ (g/100g)}$	0,20	0,32	0,17
$\bar{x} \text{ (g/100g)}$	8,92	66,5	91,4
$R_{W,relativo} \text{ (g/100g)}$	2,24	0,50	0,20

Exemplos de cálculos:

$$R_{W,relativo}(H < 25 \%) = \frac{R_w}{\bar{x}} \times 100 = \frac{0,20}{8,92} \times 100 = 2,24 \%$$

Após obter a incerteza padrão da componente da precisão intermédia é necessário estudar a componente da veracidade.

- Incerteza associada à componente da veracidade

Para esta componente, foi escolhida a abordagem de análises de vários MRC, pelo que os dados dos cálculos para a incerteza associada à componente da veracidade, encontram-se registados de seguida.

Tabela 116. Registo do número de medições efetuadas em cada MRC (n), da média dos resultados (\overline{LV}), do valor certificado do MRC (CV) e a respetiva incerteza associada ao certificado do MRC ($U(C_{ref})$).

MRC	n	\overline{LV}	CV	$U(C_{ref})$
BIPEA Wheat Draff, Maio 2016	7	7,79	8,3	0,00
BIPEA Sunflower cake 08-0713, Abril 2017	7	7,50	7,8	0,00
DRRR Egg pasta, RVEP 180728	7	11,0	10,8	0,34
BIPEA maionese, abril 2019	7	22,6	22,9	0,10

Com os dados da tabela anterior, é possível efetuar os diferentes passos para calcular a incerteza. Primeiro determinou-se o viés relativo de cada MRC nas medições em condições de repetibilidade, com o objetivo de calcular o valor médio quadrático do viés ($RMS_{bias,relativo}$) e, a partir da incerteza do certificado de cada MRC determinou-

se a incerteza relativa. A partir desses resultados, calculou-se a incerteza média relativa dos ensaios realizados.

Tabela 117. Registro dos valores de viés relativo ($bias_{relativo}$), do valor médio quadrático do viés ($RMS_{bias,relativo}$), do valor da incerteza relativa de cada MRC ($u(C_{Ref})_{relativo}$) e da incerteza média relativa ($\overline{u(C_{Ref})_{relativo}}$), do método A.

MRC	$bias_{relativo}$ $= \frac{\overline{LV} - CV}{CV}$ $\times 100$	$RMS_{bias,relativo}$ $= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (b_{relativo,i})^2}{N}}$	$u(C_{Ref})_{relativo}$ $= \frac{u(C_{ref})}{CV}$ $\times 100$	$\overline{u(C_{Ref})_{relativo}}$ $= \frac{\sum_{i=1}^n u(C_{Ref})_{relativo,i}}{n}$
BIPEA Wheat Draff, Maio 2016	-6,145		0,000	
BIPEA Sunflower cake 08-0713, Abril 2017	-3,846		0,128	
DRRR Egg pasta, RVEP 180728	2,041	3,84	1,072	0,898
BIPEA maionese, abril 2019	-1,485		0,007	

Uma vez calculados o valor do quadrado da média das diferenças relativas (viés) e o valor da incerteza média relativa do conjunto de ensaios, foi possível chegar ao valor da incerteza relativa da componente da veracidade (viés).

$$u(bias)_{relativo} = \sqrt{RMS_{bias,relativo}^2 + \overline{u(C_{Ref})_{relativo}}^2} = \sqrt{3,84^2 + 0,898^2} = 3,94$$

- Incerteza combinada

A partir dos valores calculados anteriormente, foi determinada a incerteza combinada para a gama de trabalho de humidade inferior a 25 g/100g, através do cálculo apresentado.

$$u_{combinada} = \sqrt{u(R_{W,relativo,c})^2 + u(bias)_{relativo}^2} = \sqrt{2,24^2 + 3,94^2} = 4,5 \%$$

- Incerteza expandida

Por fim, a incerteza expandida é determinada multiplicando o valor obtido da incerteza combinada com o fator k que, para um intervalo de confiança de 95 %, é 2.

$$U_{\text{expandida}} = k \times u_{\text{combinada}} (=) U = 2 \times 4,5 = 9,1 \%$$

Robustez

Para o estudo da robustez do método, foi preciso calcular o efeito de cada fator em estudo, bem como o respectivo desvio padrão nominal do efeito, tal como é demonstrado de seguida para o fator A, do método A.

$$R_A = \frac{\sum RE_A(1) - \sum RE_A(-1)}{Z} = \frac{2,64 + 2,44 - 2,59 - 2,69}{2} = -0,0958 \text{ g/100g}$$

$$SE = \sqrt{\frac{2s^2}{n}} = \sqrt{\frac{2s^2}{2}} = s = 5,19E - 02 \text{ g/100g}$$

Após calcular o efeito para o respetivo fator e o desvio padrão total do efeito, foi possível determinar o t experimental.

$$t_{\text{experimental}} = \frac{E_x}{(SE)_e} = \frac{|-9,58E - 02|}{5,19E - 02} = 1,85$$

Uma vez que, o t experimental foi inferior a t crítico para 5 graus de liberdade (2,571), então conclui-se que o método A é robusto para o fator A.

Foi também possível calcular o efeito percentual de cada fator, seguindo-se o exemplo do fator A.

$$E(\%) = \frac{R_A}{\bar{x}_{\text{nominal}}} = \frac{-0,0958}{2,64} \times 100 = -3,6\%$$

Teste t das médias – amostra BIPEA Frutos secos, maio 2019

Inicialmente, foi necessário efetuar um teste F, a partir do valor da variância de cada método, tal como se demonstra de seguida:

$$F_{\text{exp}} = \frac{S_{\text{frutos secos, B}}^2}{S_{\text{frutos secos, A}}^2} = \frac{0,246}{0,213} = 1,16$$

Para esta amostra, foram realizados 7 replicados em cada método, ou seja, o número de graus de liberdade do numerador e do denominador são ambos 6. Para um intervalo de confiança de 95%, o F crítico é 5,820 (**Anexo F, Tabela 109**) portanto a diferença entre as duas variâncias não é significativamente diferente e procedeu-se ao cálculo do t experimental.

Visto que F experimental foi inferior ao F crítico, o t experimental pode ser calculado a partir da **Equação 50 e 51**. Primeiro calculou-se a média ponderada do desvio padrão e depois determinou-se o valor de t experimental, tal como é demonstrado de seguida.

$$S^2 = \frac{((n_1 - 1) \cdot S_1^2 + (n_2 - 1) \cdot S_2^2)}{(n_1 + n_2 - 2)} = \frac{((7 - 1) \cdot 0,246 + (7 - 1) \cdot 0,213)}{(7 + 7 - 2)} = 0,229$$

$$t_{exp} = \frac{(X_{m1} - X_{m2})}{S \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)}} = \frac{17,90 - 15,04}{\sqrt{0,229} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{7} + \frac{1}{7}\right)}} = 11,16$$

Visto que o t experimental é superior ao t crítico ($11,16 > 2,18$) (**Anexo F, Tabela 112**) para 12 graus de liberdade, conclui-se que os resultados obtidos nos dois métodos da amostra BIPEA Frutos secos, maio 2019 são significativamente diferentes.

Teste t emparelhado

Para este teste, foi necessário determinar o t experimental para comparar o resultado com t crítico com 23 graus de liberdade e decidir se os métodos são iguais estatisticamente.

$$t_{exp} = \frac{\bar{d}\sqrt{n}}{s_d} = \frac{0,2080 \times \sqrt{24}}{0,5971} = 1,706$$

Neste estudo, a hipótese nula admite que a diferença de média dos dois métodos em estudo será nula, ou seja, os métodos são iguais para um intervalo de confiança de 95

%. Após calcular o t experimental, verificou-se que a hipótese nula pode ser aceite visto que t experimental é inferior a t crítico bilateral ($1,70 < 2,07$).