



INSTITUTO POLITÉCNICO
DE VIANA DO CASTELO

Albina Raquel Morais Sequeira

REQUISITOS TÉCNICOS DA NP EN ISO/IEC 17025 E OS
ENSAIOS DE CAMPO DE CARACTERIZAÇÃO DE BIOGÁS DE
ATERRO

Mestrado em Gestão da Qualidade em Laboratórios

Trabalho efectuado sob a orientação do

Doutor Pedro Pato

Engenheira Carla Ramos

Julho de 2013

Júri: Doutor Mário Russo

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os colaboradores da empresa ENC ENERGY pela colaboração e disponibilização de toda a informação necessária, em especial ao Eng. Jorge Matos e à Eng. Ana Matos.

Agradeço ao Doutor Pedro Pato e Eng. Carla Ramos toda a orientação e disponibilidade demonstrada no decorrer deste trabalho.

Agradeço à Geotechnical Instruments por toda a informação disponibilizada assim como ao Dr. Andrew Brown da National Physical Laboratory, Dr. Kevin Cleaver da BOC, Dr. Steve Price da Effectech Limited e ao Dr. Charlie Bowen da UKAS a célere resposta e colaboração.

Agradeço aos meus pais, Raquel Sequeira e Albino Sequeira e ao meu irmão Francisco Sequeira toda a força que sempre me deram nos projectos importantes da minha vida, incluindo este.

Um agradecimento especial ao meu namorado, Nuno que tem sido incansável no que respeita à paciência e compreensão para comigo.

Ao meu filho Miguel agradeço o seu sorriso ternurento cheio de vida e força que todos os dias me dá motivação para viver e a sua participação na tese a qual cito “ZX FCCXP...EC...HNNNB BBT3029926D1v3...Jb z ...11”.

RESUMO

A presente tese teve como principal objectivo efectuar o estudo dos requisitos técnicos da Norma NP EN ISO/IEC 17025 para aplicação nos ensaios de determinação dos teores de metano, dióxido de carbono e oxigénio em biogás de aterro com o equipamento portátil GEM 2000 plus. Presentemente estes ensaios são efectuados pela Divisão *Service* da empresa ENC ENERGY com os seguintes objectivos: monitorização e controlo do aterro ou análise da viabilidade da instalação de uma unidade de Valorização Energética de biogás. O facto de serem ensaios de campo confere-lhes um custo mais baixo comparativamente com as respectivas quantificações em laboratório e uma rapidez na obtenção de resultados que é vantajosa para a gestão diária de aterros. A implementação dos Requisitos Técnicos da Norma NP EN ISO/IEC 17025 nestes ensaios irá acrescentar valor à ENC ENERGY, permitindo que os clientes reconheçam a ENC ENERGY como uma empresa com capacidade e competências para a realização dos ensaios em causa e para a obtenção de resultados tecnicamente válidos.

A presente tese está essencialmente dividida em dois capítulos, o Capítulo I – Biogás de Aterro Sanitário e Capítulo II – Requisitos Técnicos da Norma NP EN ISO/IEC 17025. Após uma breve introdução sobre o enquadramento da actividade da empresa ENC ENERGY, no primeiro capítulo são abordados temas relativos à produção de biogás de aterro, a sua monitorização e controlo assim como a importância do conhecimento da composição do biogás nas Centrais de Valorização Energética.

O segundo Capítulo descreve a análise efectuada para a implementação dos requisitos técnicos da Norma NP EN ISO/IEC 17025 aplicáveis aos ensaios acima descritos, indicando as respectivas vantagens técnicas e comerciais. Adicionalmente são apresentados exemplos de metodologias a utilizar para a implementação dos requisitos técnicos da Norma NP EN ISO/IEC 17025 nos ensaios de determinação dos teores de metano, dióxido de carbono e oxigénio em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus.

A elaboração da presente tese permitiu verificar que a implementação dos Requisitos Técnicos da Norma NP EN ISO/IEC 17025 aos ensaios em causa é um processo demorado, complexo e dispendioso pois a complexidade da composição do biogás, a variação da sua composição no aterro ao longo do tempo, as condições do sistema de recolha de biogás nos aterros e a não existência de método normalizado dificultam a validação dos métodos para a determinação do teor de metano, dióxido de carbono e oxigénio em biogás de aterro. Além disso a validação é também dificultada pelo facto de não existirem laboratórios acreditados para a realização destes ensaios em Portugal e por não existir entidades nacionais que efectuem a organização de ensaios interlaboratoriais para biogás de aterro. Este facto incrementa custos consideráveis ao processo de implementação dos requisitos técnicos da Norma NP EN ISO/IEC 17025 dado que os ensaios

interlaboratoriais são cruciais para o estudo das características dos métodos, para a validação dos mesmos assim como para a qualificação dos colaboradores.

Em suma, a acreditação dos ensaios para a determinação dos teores de metano, dióxido de carbono e oxigénio em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus não é economicamente viável, dado que a implementação de alguns requisitos técnicos exige a realização de ensaios interlaboratoriais que teriam de ser efectuados fora de Portugal. No entanto a implementação dos requisitos técnicos, substituindo os ensaios interlaboratoriais por ensaios de colaboração interlaboratorial é vantajosa, pois permite o crescimento e amadurecimento da Divisão *Service* na realização de ensaios de caracterização de biogás assim como promove a melhoria contínua da ENC ENERGY e a satisfação do cliente.

Julho de 2013

ABSTRACT

The main goal of this thesis is to study the technical requirements of the Standard NP EN ISO/IEC 17025 in order to implement them in the methane, carbon dioxide and oxygen quantification tests in landfill biogas. The equipment used on the tests is the portable GEM 2000 plus. At the moment the Service Department of ENC ENERGY company performs these tests with the following goals: landfill monitoring and control and to analyse the economical viability to install a biogas *power* plant. These field tests performed with the portable equipment have lower costs and the results are available faster comparing to the chromatographic laboratory tests. These two facts make the use of this kind of equipment very advantageous for the landfill management. The tests accreditation will add value to ENC ENERGY company because the client will see ENC ENERGY as a company that has the capacity and competences to make the tests and to obtain technically valid results.

This thesis is divided in two main chapters, Chapter I – Landfill Biogas and Chapter II – Standard NP EN ISO/IEC 17025 Technical Requirements. On the first chapter there is a description of the landfill biogas production, monitoring and control and also the importance of the characterization of biogas composition when the landfill has a biogas *power* plant.

The second chapter describes the study made for the implementation of the technical requirements of the NP EN ISO/IEC 17025 Standard to the tests mentioned above. The respective technical and commercial advantages are also identified. In addition there are presented some examples of methodologies that can be used for the NP EN ISO/IEC 17025 standard technical requirements implementation for the methane, carbon dioxide and oxygen quantifications tests in landfill biogas using the portable GEM 2000 plus.

The development of this thesis allowed to conclude that the technical requirements implementation of the NP EN ISO/IEC 17025 Standard is a long, complex and expensive process because of the biogas composition complexity, the composition variability in the landfill and the biogas collection systems that is different for each landfill. Moreover, there isn't accredited laboratories in Portugal for these kind of tests and national entities that can organize the inter-laboratory tests for these tests in landfill biogas. This fact increases the costs of the technical requirements NP EN ISO/IEC 17025 Standard implementation because the inter-laboratory tests are fundamental to calculate the methods parameters, to methods validation and workers qualification.

On this way, the accreditation of the tests for the methane, carbon dioxide and oxygen quantification in landfill biogas using the GEM 2000 plus equipment is not economically viable because the participation on inter-laboratory test out of Portugal is necessary for the implementation of some technical requirements. However the implementation of the technical requirements has advantages for ENC ENERGY so the inter-laboratory tests can be substituted by the inter-laboratory collaboration tests. This implementation will allow grow and maturation of the

Service Division on biogas analysis and will provide the continuous improvement of the ENC ENERGY and the client satisfaction.

July 2013

ÍNDICE

INTRODUÇÃO.....	1
O GRUPO ENC ENERGY	2
CAPÍTULO I – BIOGÁS DE ATERRO SANITÁRIO.....	4
1. O Biogás	4
2. Produção de biogás em aterros sanitários.....	4
3. Controlo e Monitorização do biogás de aterro	7
3.1. Influência da Composição do Biogás nas Centrais de Valorização Energética	10
CAPÍTULO II – REQUISITOS TÉCNICOS DA NORMA NP EN ISO/IEC 17025.....	12
1. Pessoal	14
1.1. Funções, Responsabilidades e Qualificações mínimas.....	14
1.2. Selecção de Novos Colaboradores e Formação e Qualificação dos Colaboradores.....	16
2. Instalações e Condições Ambientais	17
3. Métodos de Ensaio e Calibração e Validação dos Métodos.....	19
3.1. Selecção do Método de Ensaio	19
3.1.1. Método de Ensaio para as quantificações de metano, dióxido de carbono e oxigénio em biogás de aterro sanitário.....	19
3.1.2. Selecção do equipamento de medição	20
Interferências e fontes de erro	25
3.2. Validação do método para a quantificação de CH ₄ , CO ₂ e O ₂ em biogás de aterro com o equipamento portátil GEM 2000 plus	26
3.2.1. Selectividade	27
3.2.2. Parâmetros de Quantificação	28
3.2.2.a) Curvas de calibração	28
3.2.2.b) Gama de Trabalho	28
3.2.2.c) Limiares analíticos	28
3.2.2.d) Sensibilidade.....	29
3.2.3. Precisão	29
3.2.3.a) Repetibilidade	30

3.2.3.b)	Reprodutibilidade	30
3.2.3.c)	Precisão intermédia	31
3.2.3.d)	Comparação de precisão entre métodos	32
3.2.4.	Exactidão	32
3.2.4.a)	Comparação com materiais de referência certificados	32
3.2.4.b)	Ensaio interlaboratoriais	33
3.2.4.c)	Testes comparativos.....	35
3.2.5.	Robustez	37
3.3.	Estimativa da incerteza de medição	37
3.4.	Controlo de Dados	40
4.	Equipamento.....	41
4.1.	Aquisição e Registo do Equipamento	42
4.2.	Calibração dos equipamentos	43
4.3.	Verificação intermédia dos equipamentos.....	44
5.	Rastreabilidade das medições	46
6.	Amostragem do biogás	47
7.	Garantia da qualidade dos resultados dos ensaios	48
8.	Apresentação dos Resultados	52
CONCLUSÃO		53
BIBLIOGRAFIA		54

ANEXOS

ANEXO I – MÉTODO ME001

ANEXO II – PROCEDIMENTOS

ANEXO III – IMPRESSOS

ANEXO IV - INSTRUÇÕES DE TRABALHO

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

FIGURAS	
Figura 1	Organigrama da ENC ENERGY
Figura 2	Esquema de produção de biogás de aterro (Matos & Soares, 2009)
Figura 3	Produção de energia eléctrica a partir de biogás de aterro (Matos & Soares, 2009)
Figura 4	Rede de biogás com respectivos poços verticais (Matos & Soares, 2009)
Figura 5	Foto de poço de biogás
Figura 6	Esquema de poço de drenagem de biogás de aterro
Figura 7	Fotos de locais de recolha de amostras de biogás de aterro sanitário, a) tubagem de alimentação ao motor, b) estação de Regulação, c) poço de Biogás, d) colectores de biogás.
Figura 8	Estrutura da Divisão <i>Service</i>
Figura 9	Bandas de absorção no infravermelho do metano e do dióxido de carbono (NIST, 2011)
Figura 10	Fluxograma do Procedimento de aquisição e registo de equipamento
Figura 11	Pormenor da ligação da tubagem de silicone do equipamento GEM 2000 plus ao ponto de amostragem

TABELAS	
Tabela 1	Características do biogás (Deublein & Steinhauser, 2008)
Tabela 2	Composição média típica do biogás de aterro (Deublein & Steinhauser, 2008)
Tabela 3	Descrição das funções existentes na Divisão <i>Service</i>
Tabela 4	Substituição dos colaboradores
Tabela 5	Características dos vários sensores de gás (East, 1997; Environment Agency, 2004a; Gendebien et al., 1992)
Tabela 6	Valores de teor de metano, dióxido de carbono e oxigénio definidos como necessários quantificar pelo equipamento GEM 2000 plus na monitorização e análise de viabilidade de instalação de Central de valorização energética de biogás de aterro
Tabela 7	Composição das misturas gasosas sintéticas utilizadas para a realização do teste de recuperação (Geotechnical Instruments, 2005)
Tabela 8	Teores típico de metano, dióxido de carbono e oxigénio no ar ambiente e gás natural
Tabela 9	Exemplos de ensaios interlaboratoriais para a determinação de metano, dióxido de carbono e oxigénio em amostras sintéticas, gás natural e gás de refinaria.
Tabela 10	Intervalos de Temperatura e Humidade relativa
Tabela 11	Requisitos da Norma NP EN ISO/IEC 17025 relativamente aos certificados de calibração
Tabela 12	Concentrações de CH ₄ , CO ₂ e O ₂ nas misturas de gases certificados
Tabela 13	Controlo de qualidade dos ensaios para a determinação do metano, dióxido de carbono e oxigénio em biogás de aterro (ME001)

DEFINIÇÕES

Os termos e definições utilizados neste Manual estão de acordo com a Norma NP EN ISO 9001 e a Norma NP EN ISO/IEC 17025.

INTRODUÇÃO

O objectivo da presente tese consiste em estudar a aplicação dos requisitos técnicos da Norma NP EN ISO/IEC 17025 nos ensaios de campo para as quantificações de metano, dióxido de carbono e oxigénio presentes em biogás produzido em aterro sanitário, utilizando para tal o equipamento portátil GEM2000 plus.

Os ensaios acima mencionados são importantes quer na avaliação do potencial energético do aterro sanitário quer na monitorização e gestão do mesmo. A partir dos resultados da qualidade do biogás (teor de metano, dióxido de carbono e oxigénio) é possível verificar o estado de produção de biogás do aterro sanitário e consequentemente calcular o seu potencial energético. Por outro lado permite definir a regulação do caudal de biogás de cada poço necessária para que o biogás alimentado ao equipamento de produção de energia eléctrica contenha um elevado teor de metano e baixo teor de oxigénio.

Assim, a garantia da qualidade dos resultados obtidos pelo equipamento GEM 2000 plus revela-se deste modo fundamental. A implementação dos Requisitos Técnicos da Norma NP EN ISO/IEC 17025 nestes ensaios irá aumentar a confiança dos clientes nos resultados obtidos, tornando-se assim numa mais-valia diferenciadora para a empresa ENC ENERGY.

A presente tese encontra-se dividida nos seguintes Capítulos:

- Capítulo I – Biogás de Aterro Sanitário: Breve descrição dos fundamentos teóricos relativos à produção, monitorização e valorização energética do biogás de aterro sanitário.
- Capítulo II – Requisitos Técnicos da Norma NP EN ISO/IEC 17025: Descrição e análise da implementação dos requisitos Técnicos da Norma NP EN ISO/IEC 17025 nos ensaios de determinação dos teores de metano, dióxido de carbono e oxigénio em biogás de aterro.

O GRUPO ENC ENERGY

A ENC ENERGY é uma empresa de engenharia especializada em soluções para centrais de produção de energia a partir de resíduos e de fontes renováveis assim como em soluções na área da eficiência energética. A ENC ENERGY realiza serviços de projecto, instalação, operação e manutenção. O Grupo encontra-se dividido em três sectores principais: a divisão biogás, a divisão de *power* e a divisão *service*.

A divisão de biogás da ENC ENERGY é especializada em soluções de extracção, condicionamento e valorização energética do biogás. A divisão de *power* realiza serviços e elabora soluções para a optimização da performance energética das organizações. Assim efectua serviços de diagnóstico e auditorias energéticas, projectos de optimização da performance energética e de instalação de sistemas de gestão de energia para monitorização e optimização das fontes de consumo. Além disso presta ainda serviços na área de produção de energia a partir de fontes renováveis (energia solar e biomassa) e na área de reaproveitamento do calor produzido nas centrais de cogeração. Por fim, a divisão *service* é especializada na prestação de serviços de assistência técnica e de operação e manutenção integral a centrais de valorização energética. Esta divisão é provida de técnicos especializados e com vasta experiência na operação e manutenção de centrais com grupos motogeradores. Estes serviços consistem essencialmente na disponibilidade permanente de técnicos e de peças de substituição e na capacidade de operação diária no campo de gás das centrais de valorização energética de biogás, permitindo garantir resposta a qualquer pedido de assistência técnica e elevados índices de disponibilidade das centrais.

A missão da ENC ENERGY é contribuir activamente para a sustentabilidade do planeta, através da disseminação no mercado de soluções tecnológicas inovadoras para: tratamento e valorização de resíduos; produção descentralizada de energia a partir de fontes renováveis; promoção de eficiência energética. Os seus compromissos são: posicionamento como *player* tecnológico; expansão internacional e atracção e desenvolvimento dos seus colaboradores.

A ENC ENERGY tem claramente uma orientação de crescimento e expansão ao nível nacional e define igualmente uma estratégia de expansão internacional assente no princípio de parcerias estratégicas com os mercados alvo estrangeiros. O Organigrama da ENC ENERGY é apresentado na Figura 1.

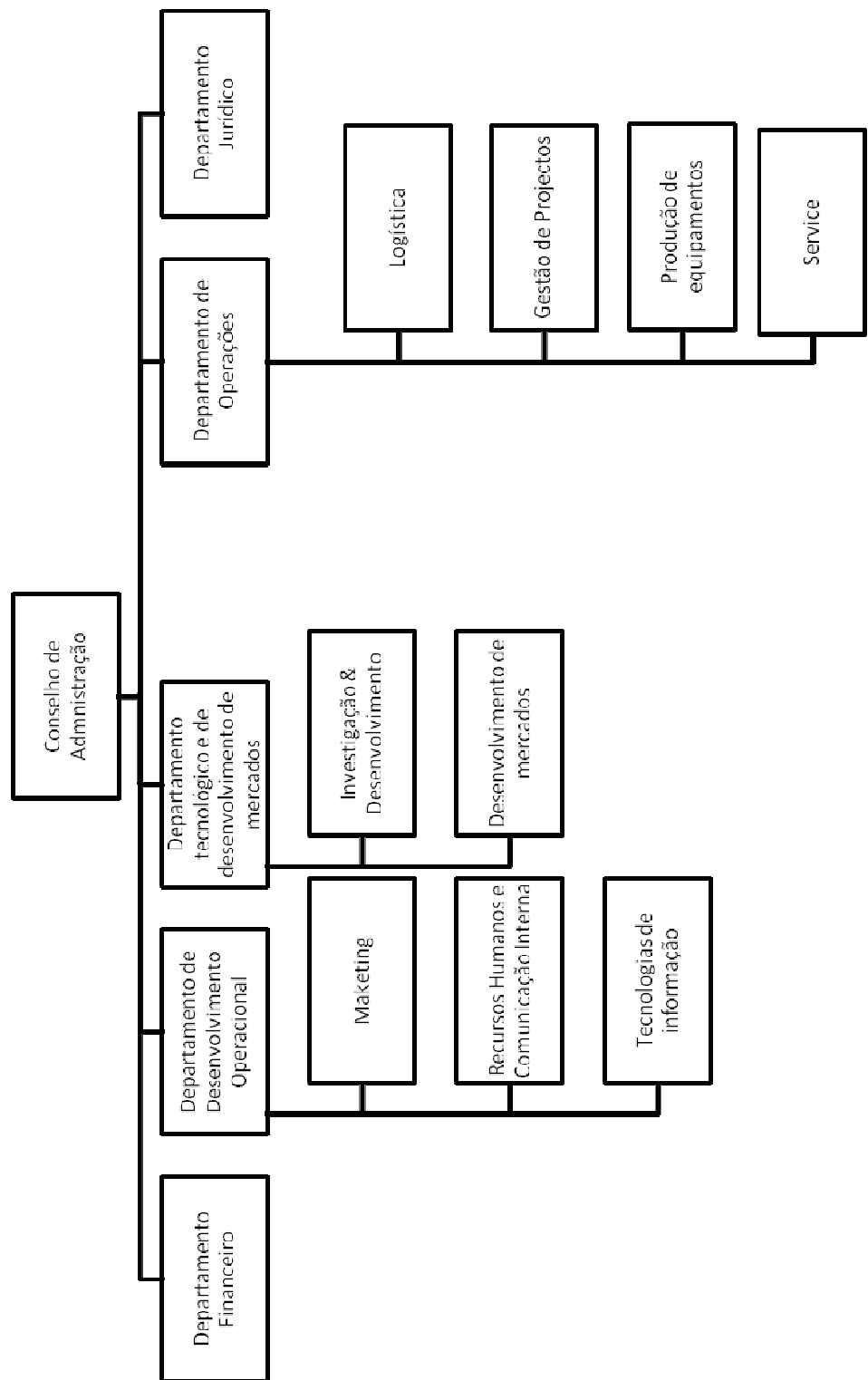


Figura 1 – Organograma ENC ENERGY

CAPÍTULO I – BIOGÁS DE ATERRO SANITÁRIO

1. O Biogás

O biogás é um gás combustível resultante de processos anaeróbios, onde a matéria orgânica é degradada por microrganismos na ausência de oxigénio. Este é constituído maioritariamente por metano e dióxido de carbono o que lhe confere um elevado poder calorífico (Tabela 1), tornando-se assim numa óptima fonte de energia renovável. Assim, este é utilizado em combustões internas para produção de energia eléctrica e térmica, por exemplo em motores de cogeração ou turbinas. Na tabela seguinte são apresentadas algumas características gerais do biogás (Deublein & Steinhauser, 2008; Matos & Soares, 2009).

Tabela 1 – Características do biogás (Deublein & Steinhauser, 2008)

Composição geral	55 a 70% de metano (CH ₄) 30 a 45% de dióxido de carbono (CO ₂) Vestígios de outros gases
Teor energético	21,6-23,4 MJ/m ³
Limites de explosão	6 a 12% de biogás na atmosfera
Temperatura de ignição	650 a 750°C (para os teores acima mencionados)
Pressão crítica	75 a 89 bar
Temperatura crítica	- 82,5°C
Densidade	1,2 kg/m ³
Odor	Ovos estragados
Massa molar	16,043 g/mol

A composição do biogás depende essencialmente da caracterização físico-química do resíduo e do processo de obtenção. Entre alguns dos principais factores que influenciam a produção de biogás incluem-se: a temperatura, humidade, pH, nutrientes (azoto, carbono e sais orgânicos), toxicidade do substrato para alguns microrganismos, entre outros (Angelidaki et al., 2003; Deublein & Steinhauser, 2008).

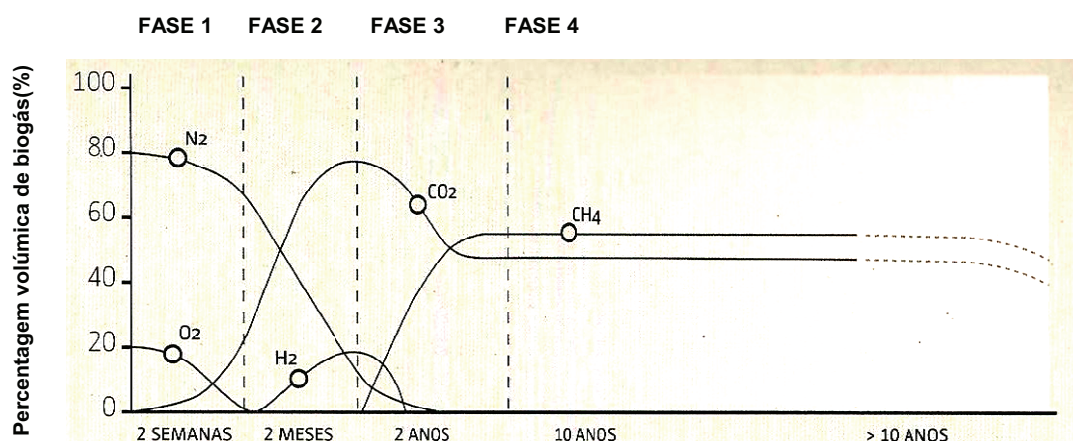
2. Produção de biogás em aterros sanitários

Os resíduos sólidos urbanos foram durante vários anos depositados em lixeiras. No entanto começaram a surgir vários problemas como explosões, infiltrações de lixiviados nos solos e contaminação de bacias de água, o que tornou essencial a implementação de medidas para evitar a existência destes problemas. Em 1995 o PERSU (Plano Estratégico dos Resíduos Sólidos Urbanos) consistiu essencialmente no encerramento de lixeiras e sua recuperação ambiental,

começando-se a depositar os resíduos em aterros sanitários que permitem o controlo do gás produzido através da sua extracção, queima e/ou valorização energética. Além disso, o facto da sua concavidade ser impermeabilizada impede a poluição dos solos provocada por infiltrações dos lixiviados produzidos (Matos & Soares, 2009).

Em Portugal os aterros sanitários possuem uma elevada quantidade de resíduos ricos em matéria orgânica. Embora esteja estipulado no PERSU II que estes deverão ser desviados dos aterros para valorização orgânica, em 2011 cerca de 63% dos resíduos urbanos biodegradáveis produzidos foram depositados em aterro (APA, 2012).

A biodegradação da matéria orgânica existente em aterro é efectuada através de diferentes etapas, onde os microrganismos transformam a matéria orgânica em compostos minerais e gasosos (Weiland, 2010). Em cada etapa existem microrganismos de diferente natureza e por consequência as reacções químicas ocorridas e produtos resultantes são distintos, sendo assim possível identificar as diferentes etapas do processo (Figura 2) (Matos & Soares, 2009).



Legenda:

Fase 1 – Fermentação Aeróbia

Fase 2 – Fermentação Anaeróbia Ácida

Fase 3 – Fermentação Anaeróbia, metano instável

Fase 4 – Fermentação Anaeróbia, metano estável

Figura 2 – Esquema de produção de biogás de aterro (Matos & Soares, 2009)

Na primeira fase representada na Figura 2 o oxigénio presente devido à deposição dos resíduos no aterro é consumido pelos microrganismos aeróbios, que por sua vez libertam dióxido de carbono, água e calor. A quantidade de oxigénio e de azoto vai diminuindo a menos que seja restituída através de entrada de ar. A fase 2 é caracterizada por condições anaeróbias, iniciando-se assim o processo de hidrólise e acetanogénico desencadeado por bactérias hidrolíticas e

celulolíticas como *Clostridium spp* e *Bacillus spp*. Neste processo são quebradas as cadeias poliméricas complexas presentes nos resíduos em moléculas mais simples, nomeadamente lípidos, proteínas e hidratos de carbono. Compostos orgânicos de cadeia curta como o ácido acético, acetatos e etanol são produzidos juntamente com amónia, dióxido de carbono, hidrogénio, água e calor.

Na etapa 3 a metanogénese é iniciada e é gradualmente acelerada até se atingir o balanço entre a taxa de hidrólise e da acetogénese. As bactérias metanogénicas são um grupo de microrganismos anaeróbios que utilizam os substratos produzidos nas fases anteriores (etanoato, hidrogénio e dióxido de carbono) para produzir metano e dióxido de carbono. A metanogénese pode ser realizada de duas formas distintas: mecanismo acetogénico, no qual os compostos orgânicos de pequena cadeia são utilizados como substrato ou pelo mecanismo litotrófico que utiliza o hidrogénio e o dióxido de carbono. Na etapa 4 as taxas de hidrólise/acetogénese e metanogénese estão em equilíbrio (Environment Agency, 2004a; Weiland, 2010).

A composição do biogás num aterro sanitário varia de acordo com a localização do mesmo, de célula para célula e ao longo do tempo (Squire & Ramsey, 2001; Matos & Soares, 2009). Esta variação existe devido a diversos factores (Matos & Soares, 2009; Akesson & Wilson, 1998; Weiss et al., 2009) tais como:

- Diferenças na composição dos resíduos, nomeadamente no pré-tratamento efectuado antes da deposição dos resíduos (caso exista) e com o armazenamento dos mesmos;
- Extensão e disposição dos resíduos no aterro;
- Alterações na existência de actividade microbiana anaeróbia e aeróbia;
- Sistema utilizado para o manuseamento do biogás;
- Características hidráulicas do local;
- Propriedades físico-químicas dos resíduos (nomeadamente o teor de ácidos gordos voláteis, amónia);
- Temperatura e pH do meio.

Cerca de 40 a 50% do gás produzido pode ser utilizado para produção de energia (Matos & Soares, 2009). Em geral o biogás de aterro sanitário, no que diz respeito a alguns dos componentes frequentemente monitorizados, apresenta a composição apresentada na Tabela 2 com a qual é possível verificar que os aterros sanitários possuem um elevado potencial energético.

Tabela 2 – Composição média típica do biogás de aterro (Deublein & Steinhäuser, 2008)

Composto	Composição
Metano	45-55 %
Dióxido de Carbono	25-30 %
Oxigénio	1-5 %
Monóxido de carbono	<0,2 %
Sulfureto de Hidrogénio	<8000 mg/m ³
Poder calorífico	18-21,6 MJ/Nm ³

3. Controlo e Monitorização do biogás de aterro

Segundo o Decreto-lei nº 183/2009 de 10 de Agosto os aterros sanitários devem possuir um sistema de drenagem de biogás permitindo assim que este seja captado, tratado e utilizado de forma a reduzir os impactos negativos quer para o ambiente quer para a saúde humana. Caso não seja possível a valorização energética do biogás este deve ser queimado. A Figura 3 apresenta um esquema de produção de energia a partir de biogás de aterro.

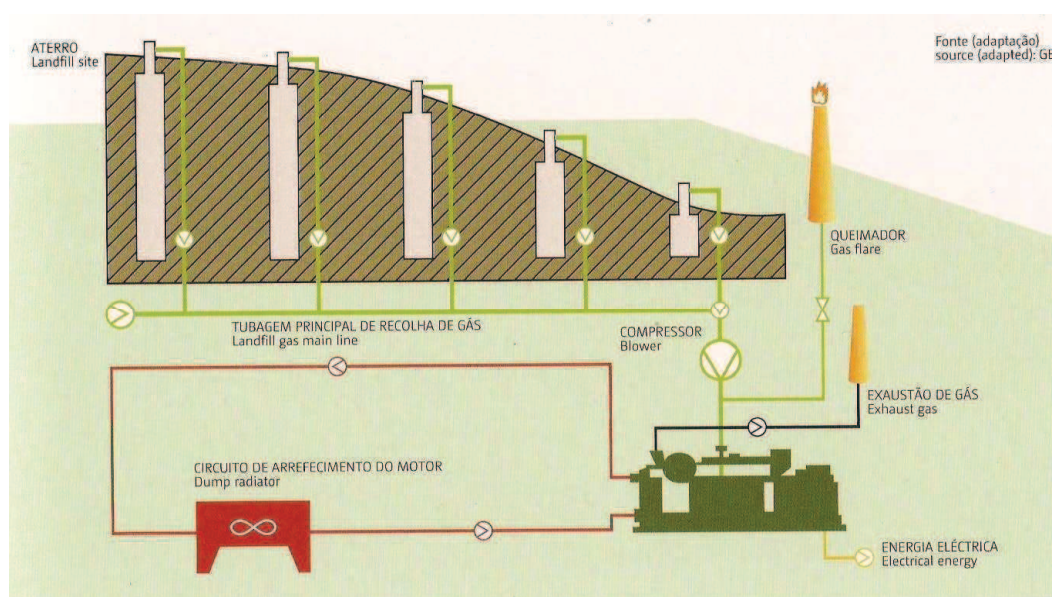


Figura 3 – Produção de energia eléctrica a partir de biogás de aterro (Matos & Soares, 2009)

A rede de biogás para a extracção do mesmo é efectuada através da perfuração de poços (Figura 4 e Figura 5). O design dos poços pode ser vertical ou horizontal e varia com o aterro sanitário em causa. Os poços de recolha são normalmente constituídos por tubagem perfurada que é envolvida por pedras naturais ou agregados com baixo teor de calcário (Environment Agency, 2004a).

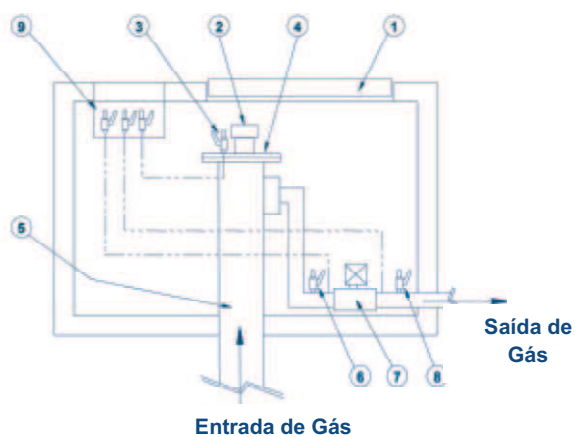


Figura 4 – Rede de biogás com respectivos poços verticais (Matos & Soares, 2009)



Figura 5 – Foto de poço de biogás

A configuração dos poços (Figura 6) e respectiva profundidade são aspectos importantes pois devem garantir que o gás é extraído. Assim a profundidade, espaçamento entre os poços e *layout* são definidos de acordo com a geometria do aterro (Environment Agency, 2004a)



Legenda:

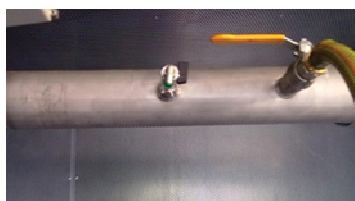
- 1 – Tampa de acesso de segurança
- 2 – Tampa removível para acesso ao poço
- 3 – Válvula para recolha de biogás
- 4 – Flange para aperto do poço
- 5 – Invólucro do poço de gás
- 6 – Válvula de controlo de pressão
- 7 – Válvula de controlo do caudal de gás
- 8 – Válvula de controlo de pressão
- 9 – Local alternativo para a válvula de controlo

Figura 6 - Esquema de poço de drenagem de biogás de aterro

Os poços de biogás estão ligados a uma tubagem que permite o reencaminhamento do biogás até ao local onde irá ser tratado/valorizado. A aspiração do biogás é efectuada normalmente por compressores ou sopradores que através de diferença de pressão conseguem extrair o biogás dos poços e encaminha-lo através da tubagem de biogás até ao local de tratamento. A produção de biogás ocorre a uma temperatura entre 30°C a 40°C com saturação a 100%, pelo que quando a temperatura baixa formam-se condensados que podem ficar acumulados na tubagem de biogás provocando assim o mau funcionamento da mesma e condicionando a valorização do biogás. Desta forma é crucial prever um sistema adequado para remoção dos condensados (Environment Agency, 2004a).

O controlo e monitorização do biogás de aterro são efectuados recorrendo a equipamentos portáteis para realização de medições de metano, dióxido de carbono e oxigénio nos poços de biogás. É possível efectuar análises cromatográficas para determinação destes parâmetros, no entanto estas são dispendiosas e os seus resultados ficam disponíveis apenas em alguns dias ou semanas. Assim, o baixo custo e a rapidez na obtenção dos resultados tornam os equipamentos portáteis vantajosos para a monitorização e consequentemente gestão do aterro sanitário.

A medição ou recolha de amostras de biogás podem ser efectuadas em diferentes pontos de amostragem existentes no aterro sanitário por exemplo: tubagem de alimentação ao motor ou ao queimador; colectores de biogás, estações de regulação e poços de biogás (**Erro! A origem da referência não foi encontrada.**) (Environment Agency, 2004b).



a)



b)



c)



d)

Figura 7 - Fotos de locais de recolha de amostras de biogás de aterro sanitário, a) tubagem de alimentação ao motor, b) estação de Regulação, c) poço de Biogás, d) colectores de biogás.

O modo de funcionamento dos pontos de amostragem e o estado dos mesmos influenciam a recolha das amostras de biogás. A amostragem do biogás pode ser considerada não representativa sempre que surjam as seguintes situações:

- Diluição com quantidades elevadas de ar (através de elevadas concentrações de oxigénio e azoto) (Environment Agency, 2004b);
- Contaminação com emissões resultantes do local onde se efectua a combustão no aterro (próximo da *flare*), que é evidenciada por elevadas concentrações de monóxido de carbono (Environment Agency, 2004b).

Factores como a temperatura, pressão e o teor de humidade do biogás influenciam os resultados das medições de caracterização de biogás no entanto estes são insignificantes comparativamente aos erros obtidos na recolha de biogás (Environment Agency, 2004b).

3.1. Influência da Composição do Biogás nas Centrais de Valorização Energética

O biogás produzido poderá ser valorizado através da sua utilização como combustível em motores de cogeração. A combustão interna deste combustível permite a produção de energia eléctrica e térmica. Existem dois tipos de motores de combustão interna: por ignição através de velas (como os motores Otto) e motores de ignição de compressão como os motores diesel ou de duplo combustível. Os motores para utilização de biogás necessitam de estar adaptados para tal, uma vez que como o biogás não tem propriedades de lubrificação, as válvulas devem ser construídas em materiais mais resistentes. Além disso devido à presença de sulfureto de hidrogénio todas as peças do motor em cobre devem ser substituídas (Gendebien et al., 1992). Devido à variação da concentração de metano no biogás de aterro é necessário efectuar vários ajustes no vaporizador e na ignição. Estas variações podem ser minimizadas através do controlo da qualidade do biogás e a correcta e cuidadosa manutenção da recolha de biogás. Os fornecedores dos motores definem o valor mínimo de metano necessário, no entanto em geral um motor Otto deve funcionar com um teor mínimo de metano de 35% (Gendebien et al., 1992).

A composição do biogás influencia a sua qualidade como combustível, sendo que uma baixa qualidade de biogás traduz-se num baixo poder calorífico, logo uma combustão menos eficiente exigindo assim uma maior manutenção dos equipamentos de valorização energética (motores de cogeração e turbinas). Tal como referido anteriormente relativamente à presença de sulfureto de hidrogénio no biogás em determinadas concentrações, algumas impurezas podem resultar num desgaste acrescido dos motores e em riscos para a segurança do processo. Apesar de existirem soluções técnicas para a remoção destas impurezas do biogás é importante monitorizar a sua

presença para avaliar a necessidade de implantação de tais sistemas de purificação do gás antes da sua combustão.

CAPÍTULO II – REQUISITOS TÉCNICOS DA NORMA NP EN ISO/IEC 17025

A primeira edição da Norma NP EN ISO/IEC 17025 foi elaborada em 1999 e surgiu da experiência da implementação do Guia ISO 25 e da Norma NP EN 45001 que por sua vez foram substituídos pela mesma. Esta mencionava todos os requisitos que os laboratórios de ensaios e de calibração deviam cumprir para demonstrar a sua capacidade de produzir resultados tecnicamente válidos. Esta edição fazia referência às normas NP EN ISO 9001:1994 e ISO 9002:2000 que foram substituídas pela NP EN ISO 9001:2000 pelo que surgiu a NP EN ISO/IEC 17025:2005. A segunda edição é constituída pelos requisitos de gestão da Norma NP EN ISO 9001 considerados relevantes para os serviços de ensaios e calibração e pelos requisitos técnicos. A Norma NP EN ISO/IEC 17025 é utilizada como norma base para a acreditação de laboratórios de ensaios e/ou calibração. A acreditação é definida como um procedimento através do qual um organismo nacional de acreditação (ONA; em Portugal o Instituto Português de Acreditação, IPAC) reconhece, formalmente, a competência técnica dos agentes de avaliação da conformidade de acordo com referenciais internacionais.

A Norma NP EN ISO/IEC 17025 está dividida em cinco secções, sendo as essenciais a secção 4 que descreve os requisitos de gestão e a secção 5 relativa aos requisitos de competência técnica para os ensaios e/ou calibrações realizados pelo laboratório. Se o laboratório cumprir todos os requisitos presentes na Norma também irá satisfazer os requisitos da Norma NP EN ISO 9001. Além disso, o cumprimento dos requisitos da Norma NP EN ISO/IEC 17025 facilita a aceitação dos resultados dos ensaios e calibrações entre países, permitindo também a cooperação entre laboratórios e outros organismos, a partilha de informação e experiência e a harmonização de normas e procedimentos (NP EN ISO/IEC 17025:2005).

Um método de ensaio é um processo que é constituído por várias intervenções às quais estão associados erros (sistemáticos e/ou aleatórios) que ao acumularem-se podem por vezes alterar significativamente o valor do resultado final. Assim torna-se fundamental que os laboratórios disponham de metodologia que permita demonstrar que os métodos que utilizam são adequados aos objectivos dos ensaios e que os resultados são credíveis (RELACRE- Guia 13, 2000).

A implementação dos Requisitos Técnicos da Norma NP EN ISO/IEC 17025 aos ensaios de quantificação de metano, dióxido de carbono e oxigénio no biogás de aterro é importante para demonstrar competência aos clientes e para a obtenção de resultados tecnicamente válidos. Em Portugal, não existem ensaios acreditados para a determinação dos teores de metano, dióxido de carbono e oxigénio em biogás. No Reino Unido existem alguns laboratórios acreditados para a realização destes ensaios mas os ensaios são realizados em laboratório e não em campo. Apesar das análises em laboratório (após recolha de amostras de biogás) beneficiarem de métodos analíticos mais desenvolvidos, sensíveis e selectivos, apresentam também alguns inconvenientes (e.g., tempo de obtenção do resultado da análise, alterações da amostra) e por isso devem ser considerados como complementares aos ensaios de campo em aterro (Berkley, 2006). Através

desta abordagem consegue-se tirar partido das vantagens de ambos os procedimentos e colmatar alguma das suas fragilidades. No caso das análises em laboratório, as amostras de biogás são recolhidas para *tedlar bags* e são posteriormente analisadas através de métodos cromatográficos (Environment Agency, 2004b; Goedert, 2006). Este tipo de metodologia é mais utilizada com o objectivo de quantificar os diferentes compostos minoritários para avaliar a existência de concentrações de siloxanos, compostos clorados e de outros compostos químicos, que possam danificar os equipamentos de produção energética. O guia LFTGN04 “Guidance for monitoring trace components in landfill gas” (Environment Agency, 2004b) foi elaborado pela Agência Ambiental do Reino Unido e estabelece métodos para a recolha, manuseamento e transporte das amostras de biogás. Este guia estabelece ainda métodos para a análise de amostras no laboratório, indicando limites de detecção ideais para a determinação dos diferentes compostos residuais do biogás (Watson, 2011).

De seguida é apresentado o estudo da implementação dos Requisitos Técnicos da Norma NP EN ISO/IEC 17025 para os ensaios de quantificação dos teores de metano, dióxido de carbono e oxigénio em biogás de aterro.

1. Pessoal

Os recursos humanos encontram-se classificados como um dos factores que pode afectar o desempenho de um laboratório (NP EN ISO/IEC 17025, 2005). É por isso necessário que sejam definidas funções e responsabilidades dos colaboradores, critérios de selecção dos colaboradores e que lhes seja garantida a formação adequada para que se possam qualificar para o desempenho das funções atribuídas.

1.1. Funções, Responsabilidades e Qualificações mínimas

O grupo ENC ENERGY possui recursos humanos com formação e experiência adequada aos trabalhos realizados, que podem ser comprovadas pelas referências da empresa e pelos *curricula* dos seus colaboradores. Os ensaios de campo de caracterização de biogás de aterro são efectuados pela Divisão *Service*. Esta é constituída por colaboradores que possuem qualificação mínima, formação e experiência adequada comprovada pelos seus *curricula*, a qual se encontra registada na respectiva Ficha pessoal de colaborador (Impresso I001). O seguinte diagrama (Figura 8) representa a estrutura da Divisão *Service* necessária para a realização dos ensaios.

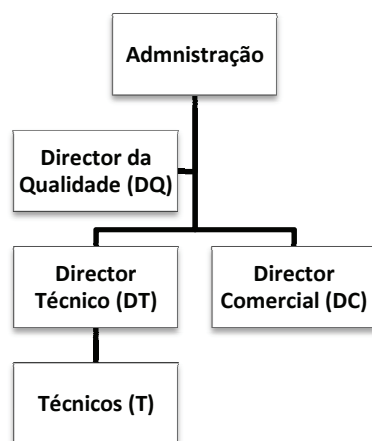


Figura 8 – Estrutura da Divisão *Service*

A gestão da qualidade da Divisão *Service* é da competência do Director da Qualidade (DQ) que responde directamente à Administração. O Director Técnico (DT) e o DQ são os responsáveis pela gestão das respectivas áreas e pela implementação das políticas de qualidade aprovadas pelo que respondem perante a Administração quanto ao seu grau de cumprimento, eficiência e eficácia. É da competência e responsabilidade da Administração dotar a Divisão *Service* com um quadro de pessoal e meios necessários para a sua actividade. No que respeita à admissão de novos técnicos o DT, o DQ e o Departamento de Recursos Humanos e Comunicação interna auxiliam a Administração.

As habilitações/competências mínimas e descrição das funções existentes (Tabela 3) são registadas no Impresso I002, onde são igualmente definidos os colaboradores aptos a executar determinadas funções assim como os respectivos substitutos. Os substitutos definidos possuem qualificações, formação e experiência adequada comprovada pelo seu *curriculum* e Ficha pessoal de colaborador (Impresso I001). Os estagiários não estão autorizados a efectuar os ensaios de determinação de determinação do teor de CH₄, CO₂ e O₂ em biogás de aterro.

Tabela 3 – Descrição das funções existentes na Divisão Service

Função	Habilitações/Competências mínimas	Descrição das Funções
- Director da Qualidade	Licenciatura; Formação e experiência: Formação mínima de 60 horas em Qualidade; Conhecimento das normas e regulamentos aplicáveis; Experiência na elaboração de Manuais de Qualidade e no acompanhamento de Auditorias. Conhecimentos gerais sobre a monitorização de aterros sanitários.	Implementação e coordenação do Sistema de Gestão da Qualidade (SGQ) do Laboratório; Definição, planeamento e controlo do Manual da Qualidade; Coordenação da melhoria dos processos; Monitorização da acreditação; Orientação das Auditorias Internas; Análise das necessidades de formação dos colaboradores e elaboração de Plano de Formação; - Controlo de Qualidade; - Avaliação de desempenho do laboratório.
- Director Técnico	Licenciatura; Formação e experiência: - Funcionamento do Equipamento GEM 2000 plus; - Qualidade (mínimo 30 horas); - Normas e regulamentos aplicáveis; - Monitorização de aterros e Centrais de valorização energética de biogás (mínimo 1 ano).	- Planeamento dos trabalhos relativos às medições de caracterização de biogás e atribuição dos mesmos aos respectivos colaboradores qualificados para o efeito. Elaboração do Plano de Medições; - Orientação e Coordenação da realização dos ensaios; - Planeamento e controlo da gestão de reagentes e consumíveis; - Supervisão dos técnicos; - Validação de métodos - Validação dos resultados; - Elaboração do Boletim de ensaios; - Elaboração e cumprimento do Plano de Manutenção e Calibração; - Avaliação do desempenho dos técnicos.
- Director Comercial	Licenciatura. Experiência na área comercial. Conhecimentos básicos de Qualidade.	Realização de trabalhos comerciais, nomeadamente: Contactos com o cliente; Angariação de potenciais clientes.

Tabela 3 (continuação) - Descrição das funções existentes na Divisão Service

Função	Habilitações/Competências mínimas	Descrição das Funções
- Técnico	12º Ano de escolaridade. Formação e experiência: - Funcionamento de aterros sanitários e centrais de valorização energética de biogás (mínimo 1 ano).; - Requisitos de segurança na realização dos ensaios; - Funcionamento do equipamento de medição; - Experiência na realização dos ensaios de campo de caracterização de biogás de aterro (mínimo 1 ano).	- Realização dos ensaios de determinação do teor de metano, dióxido de carbono e oxigénio; - Realização de ensaios de controlo de qualidade; - Realização de ensaios para a avaliação de desempenho.

A substituição dos colaboradores é efectuada de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4 – Substituição dos colaboradores

Na ausência	Substituído por:	Para as seguintes responsabilidades:
- Director da Qualidade	- Director Técnico	Manutenção do sistema de acordo com a NP EN ISO/IEC 17025
- Director Técnico	- Director da Qualidade	Orientação e Coordenação dos ensaios Supervisão dos Técnicos
- Técnico	- Outro Técnico	Todas
- Director Comercial	- Director Técnico	Todas

1.2. Selecção de Novos Colaboradores e Formação e Qualificação dos Colaboradores

Com o objectivo de manter um nível de conhecimento adequado às necessidades, encontra-se previsto no Procedimento P001 o levantamento periódico das necessidades de formação e consequentemente a elaboração de planos de formação (Impresso I003). Este levantamento é efectuado anualmente, no entanto, os colaboradores poderão propor a realização de formação complementar ao Plano de Formação já aprovado. A Formação pode ser realizada interna ou externamente.

A admissão de novos colaboradores e qualificação são realizadas de acordo com o Procedimento P002, o qual estabelece a forma de selecção assim como os critérios de qualificação dos mesmos.

2. Instalações e Condições Ambientais

Os requisitos na Norma NP EN ISO/IEC 17025 relacionados com as instalações e condições ambientais têm como principal objectivo garantir que as instalações não influenciam a qualidade dos resultados. Os ensaios de caracterização do biogás de aterro sanitário são realizados nas instalações do cliente, ou seja, no próprio aterro sanitário. De forma a garantir a qualidade dos resultados, a realização destes ensaios exige a existência de determinadas condições que são transmitidas ao cliente através do Impresso I007 - Proposta comercial. A adjudicação da proposta implica o preenchimento do Formulário de Adjudicação que se encontra na última página da Proposta Comercial que é devidamente assinado e datado pelo cliente. Este procedimento garante que o cliente toma conhecimento e aceita todas as condições necessárias para a realização dos ensaios. O equipamento GEM 2000 plus apresenta limitações de funcionamento relativamente às condições do local, nomeadamente relativamente à temperatura e humidade do local onde está a ser utilizado. Estes parâmetros são medidos antes da realização dos ensaios (ver ME001) e sempre que não existam as condições adequadas à realização dos ensaios estes são cancelados e o cliente é informado. No boletim de ensaios (Impresso I006) são apresentadas ao cliente as condições ambientais verificadas no local (temperatura e humidade), assim como o estado do ponto de amostragem e outras observações que o colaborador registou durante a realização dos ensaios.

Para apoio à realização dos ensaios de determinação de metano, dióxido de carbono e oxigénio em biogás de aterro é necessário a existência de duas salas designadas por Sala de ensaios e Armazém. Na Sala de ensaios é realizada a preparação dos ensaios, nomeadamente a verificação dos equipamentos e materiais necessários para a realização dos mesmos (ver ME001). Além disso a mesma poderá ser utilizada para o armazenamento dos equipamentos e materiais que se encontram devidamente identificados e acondicionados de acordo com as instruções dos Fornecedores. Por sua vez os reagentes, nomeadamente os cilindros de gás são armazenados numa sala designada por Armazém. Ambos os compartimentos devem estar providos de ventilação adequada, iluminação antideflagrante e sistema de detecção de gases. A temperatura é igualmente medida e registada diariamente no Impresso I014 utilizando termómetros existentes em cada compartimento. Os cilindros de gás devem estar devidamente identificados e acondicionados com base nas indicações do fornecedor e de segurança, nomeadamente:

- presos de forma a evitar quedas;
- longe de fontes de calor directo ou lume;
- as garrafas vazias estão identificadas como vazio e em local separado das cheias;
- os gases inflamáveis encontram-se armazenados ao nível do chão;
- os cilindros possuem uma tampa de segurança sempre que estes não estão a ser utilizados.

O acesso à sala de ensaios e ao armazém é restrito aos colaboradores autorizados. A equipa de limpeza tem que estar devidamente informada relativamente ao funcionamento da ENC ENERGY e procedimentos de segurança necessários.

3. Métodos de Ensaio e Calibração e Validação dos Métodos

A selecção do método de ensaio deve ter como base o fim pretendido e o cumprimento das necessidades do cliente. Assim é necessário demonstrar a adequação do método à utilização prevista, nomeadamente validar os resultados obtidos com o método usado e a satisfação dos requisitos pretendidos. A escolha de um método sem atender aos objectivos da análise pode resultar na inutilidade dos resultados (no caso de os resultados não responderem às questões relevantes a que deviam) ou num investimento desnecessário no caso em que o método escolhido exceder desnecessariamente os requisitos pretendidos. Neste sentido, os objectivos dos ensaios devem ser definidos de forma tão clara quanto possível.

Apesar de existirem alguns métodos com validade reconhecida para a determinação dos analitos em estudo em quantificação em amostras gasosas, é necessário demonstrar a sua aplicabilidade para a matriz de biogás. Em fontes fixas o CO₂ pode ser analisado através de um método baseado em infravermelho (ISO 12039:2001), o metano também pode ser analisado pela mesma técnica (Environment Agency, 2012) e o oxigénio através de sensor baseado em paramagnetismo (BS EN 14789:2005).

Na ausência de um método reconhecido em amostras de biogás, é necessário definir, validar e documentar o método adequado para o cumprimento dos objectivos dos ensaios.

Os pontos seguintes descrevem as actividades necessárias para implementar os métodos de ensaio na realização da determinação dos teores de metano, dióxido de carbono e oxigénio em biogás de aterro.

3.1. Selecção do Método de Ensaio

3.1.1. Método de Ensaio para as quantificações de metano, dióxido de carbono e oxigénio em biogás de aterro sanitário

A ENC ENERGY realiza ensaios de quantificação de metano, dióxido de carbono e oxigénio no biogás de aterro sanitário com o objectivo de avaliar o potencial energético do aterro sanitário ou para a monitorização do mesmo. Atendendo a estes objectivos a metodologia mais adequada, quer em termos económicos quer na rapidez da obtenção dos resultados, é a medição em campo com equipamento portátil (EPA, 2005). Além de permitir uma melhor gestão do aterro, o facto de os resultados estarem disponíveis no momento permite também ao cliente tomar decisões mais atempadas para a protecção dos trabalhadores e da população envolvente (EPA, 2005).

Comparativamente com a quantificação em laboratório, a medição no campo apresenta também a importante vantagem de não envolver armazenamento da amostra que é um passo analítico que introduz erros no resultado final em virtude das fontes de erro a que está sujeito (perdas no recipiente, degradação, contaminação) (Berkley, 2006).

3.1.2. Selecção do equipamento de medição

Além da necessidade de cumprir com os objectivos analíticos dos ensaios, nomeadamente em termos de satisfação das necessidades do cliente, existem alguns requisitos/recomendações para a escolha do equipamento portátil para realização dos ensaios em biogás nomeadamente (Gendebien et al., 1992): cumprir requisitos de segurança; ser robusto e à prova de água; possuir ligação para tubos de entrada e saída e ser de fácil utilização.

Existem diversos instrumentos analíticos portáteis e transportáveis e sensores químicos que podem ser usados na detecção de analitos em amostras gasosas, de que são exemplos instrumentos cromatográficos com detectores universais ou selectivos, sensores espectroscópicos e sensores electroquímicos (Berkley, 2006; Cox & Holmstrom, 2006; Goedert, 2006). Apesar de muitas destas técnicas poderem ser usadas na monitorização da produção de biogás (Madsen et al., 2011) algumas são muito dispendiosas, pouco robustas e nem todas se encontram disponíveis em soluções comerciais.

Na Tabela 5 são apresentadas as vantagens e desvantagens de vários sensores que permitem quantificar metano, dióxido de carbono e oxigénio em biogás de aterro sanitário.

Ponderadas as vantagens e desvantagens dos diversos tipos de sensores de gás, a ENC ENERGY seleccionou um equipamento (GEMTM 2000 plus) para a realização das medições que é constituído por células de infravermelhos de duplo comprimento de onda para a quantificação de metano e dióxido de carbono e por célula electroquímica para a quantificação de oxigénio. Estes detectores encontram-se amplamente difundidos na análise de biogás (Gendebien et al., 1992; Environment Agency, 2004b; De Gioannis et al., 2009; Riley, 2010) e os princípios subjacentes ao seu funcionamento perfeitamente descritos. Este equipamento é muito utilizado devido a ter um custo baixo e elevada gama de trabalho (a validar; ver ponto 3.2.2b)) permitindo assim obter uma indicação do estado de produção de biogás em cada um dos poços de biogás e consequentemente efectuar a monitorização do aterro sanitário (EPA, 2005). Adicionalmente é muito utilizado para verificar a viabilidade técnica de efectuar a valorização energética do biogás produzido.

Para efectuar a monitorização e análise da viabilidade de valorização energética do biogás de aterro o equipamento deverá medir os intervalos de valores apresentados na Tabela 6. Estes foram definidos atendendo aos valores médios típicos da composição do biogás de aterro (Tabela 2) e os requisitos de funcionamento dos motores de cogeração dados pelos fornecedores (teor mínimo de metano de 35% e teor máximo de oxigénio de 5%).

Tabela 5 – Características dos vários sensores de gás (East, 1997; Environment Agency, 2004a; Gendebien et al., 1992)

Tipo	Gás	Vantagens	Desvantagens
Infravermelhos (IV)	Metano, Dióxido de carbono e outros hidrocarbonetos	Resposta rápida; Custo relativamente baixo; Aplicável a medição de gases específicos em misturas de gases; Fácil utilização; Elevado intervalo de detecção (ppmv a 100% v/v); Menos sujeito a interferências com outros gases; Pode ser incorporado em equipamentos com segurança; A amostra de gás passa no sensor sem qualquer alteração.	Tendenciosos para valores de zero; Sensível à pressão; Sensível à humidade; A maioria dos instrumentos é sensível apenas à cadeia de hidrocarbonetos e não especificamente ao metano. Ou seja a presença de determinados compostos orgânicos podem causar interferências; Óptica sensível a contaminação (condensados, partículas).
Ionização por chama	Metano e gases inflamáveis e vapores	Sensibilidade elevada (intervalo usual 0,1-10.000 ppmv); Resposta rápida.	Não resulta em meios com concentrações baixas de oxigénio; A exactidão é afectada pela presença de outros gases como CO ₂ , H ₂ , constituintes minoritários do gás de aterro e vapor de água; Responde a qualquer gás inflamável; Intervalo de detecção limitado; A amostra de gás é destruída.
Electroquímico	Oxigénio, sulfureto de hidrogénio, monóxido de carbono e dióxido de carbono	Baixo custo; Intervalo usual de detecção 0-25% v/v.	Tempo de vida limitado; Requer calibração frequente; Pode perder a sensibilidade com a humidade, corrosão e contaminação; Frac performance com contaminações com outros componentes de biogás de aterro.
Paramagnético	Oxigénio	Preciso; Robusto; Não tem inferências provenientes de outros gases.	Caro; Responde relativamente à pressão parcial e não à concentração.
Oxidação catalítica	Metano, gases inflamáveis e vapores	Resposta rápida; Baixo intervalo de detecção (0,1-00% LEL, lower explosive limit); Responda a qualquer gás inflamável.	Exactidão afectada pela presença de outros gases inflamáveis; Leituras imprecisas em condições de baixas concentrações de oxigénio (<12%v/v); Não é possível identificar a deterioração do sensor. A amostra é destruída durante o processo.

Tabela 5 (continuação) – Características dos vários sensores de gás (East, 1997; Environment Agency, 2004a; Gendebien et al., 1992)

Tipo	Gás	Vantagens	Desvantagens
Conductividade térmica	Metano, gases inflamáveis e vapores	Resposta rápida a qualquer gás inflamável; Intervalo de detecção completo (0-100% v/v); Independente do nível de oxigénio; Pode ser combinado com outros detectores.	Exactidão afectada pela presença de outros gases inflamáveis, dióxido de carbono e outros gases com a mesma condutividade térmica; Não recomendado para utilização em verificações de segurança devido à sensibilidade baixa; Erros a concentrações baixas.
Semicondutor	Principalmente gases tóxicos	Boa selectividade para alguns gases tóxicos (eg: sulfureto de hidrogénio); Menos susceptível a contaminações; Elevada sensibilidade a concentrações de gases baixas; Estabilidade a longo prazo.	Falta de sensibilidade a gases combustíveis; Exactidão e tempo de resposta dependem da humidade.
Químico (Tubos indicadores)	Dióxido de carbono, monóxido de carbono, sulfureto de hidrogénio, vapor de água e outros gases	De fácil utilização; Baixo custo de aquisição.	Identificação grosseira dos gases de aterro; Propício a interferências; Apenas deve ser utilizado para efeitos indicativos.
Foto-ionização	Maioria de gases orgânicos	Muito sensível.	Susceptível a contaminações; Custo elevado.

Tabela 6 – Valores de teor de metano, dióxido de carbono e oxigénio definidos como necessários quantificar pelo equipamento GEM 2000 plus na monitorização e análise de viabilidade de instalação de Central de valorização energética de biogás de aterro

	Intervalo de valores (%)
Metano	20-60%
Dióxido de carbono	20-40 %
Oxigénio	0,5-6%

O método de ensaio para as quantificações de metano, dióxido de carbono e oxigénio em biogás de aterro utilizando o equipamento portátil encontra-se descrito no documento ME001 (Método de Ensaio).

Fundamentos teóricos do funcionamento dos sensores

A maioria dos gases absorve radiação na zona do infravermelho do espectro electromagnético e o uso de espectroscopia que usa este tipo de radiação para detecção de gases encontra-se perfeitamente estabelecida (Barber et al., 2004), sendo um dos sensores frequentemente aplicado em equipamentos portáteis (Riley, 2010). O detector de infravermelhos (IV) tem como princípio a absorção pelos gases de radiação na zona de infravermelho do espectro electromagnético, tirando partido da proporcionalidade entre a intensidade da absorção e a concentração da espécie química absorvente (Gendebien et al., 1992; Barber et al., 2004). Este tipo de sensor apresenta vantagens importantes para os objectivos dos ensaios pretendidos, nomeadamente a resposta rápida, facilidade de utilização, possibilidade de utilização para misturas de gases, possibilidade de ser incorporado em equipamentos garantindo a segurança e o facto de não ser muito fácil a sua contaminação. O uso de filtros adequados permite seleccionar comprimentos de onda requeridos para os analitos em estudo, aumentando a selectividade da determinação. No caso do GEM 2000 plus, a detecção simultânea por infravermelho de metano e de dióxido de carbono é possível graças às diferenças de comportamento vibracional destas duas moléculas na região IV do espectro electromagnético (Figura 9). No caso do dióxido de carbono, como consequência da sua estrutura molecular, apresenta bandas de absorção no infravermelho muito específicas o que possibilita a escolha de um comprimento de onda para a detecção que proporciona uma grande selectividade. Outros gases que fazem parte da constituição típica do biogás, como o azoto e o oxigénio não representam uma interferência para este sensor pois são moléculas inactivas na região do infravermelho (por serem homonucleares). A quantificação de metano com a célula de infravermelhos é todavia sensível à quantidade de água presente no biogás pelo que se recomenda a sua remoção antes da aspiração deste no analisador (Gendebien et al., 1992). As desvantagens de utilização deste sensor não têm importância significativa face ao cumprimento dos objectivos destas medições. Se por um lado a quantificação de metano poderia ser realizada

recorrendo a outro tipo de sensores (Tabela 5), estes apresentam desvantagens que influenciam o cumprimento dos objectivos estabelecidos para as medições. O sensor de ionização por chama não é adequado em meios com concentrações baixas em oxigénio como é o caso do biogás; além disso, a sua exactidão é influenciada pela presença de dióxido de carbono e o intervalo de detecção é limitado. O sensor de oxidação catalítica não é adequado para meios com concentrações de oxigénio inferiores a 12% e, por sua vez, o sensor de condutividade térmica não é recomendado para a utilização em verificações de segurança pois a sua sensibilidade é baixa (Environment Agency, 2004a).

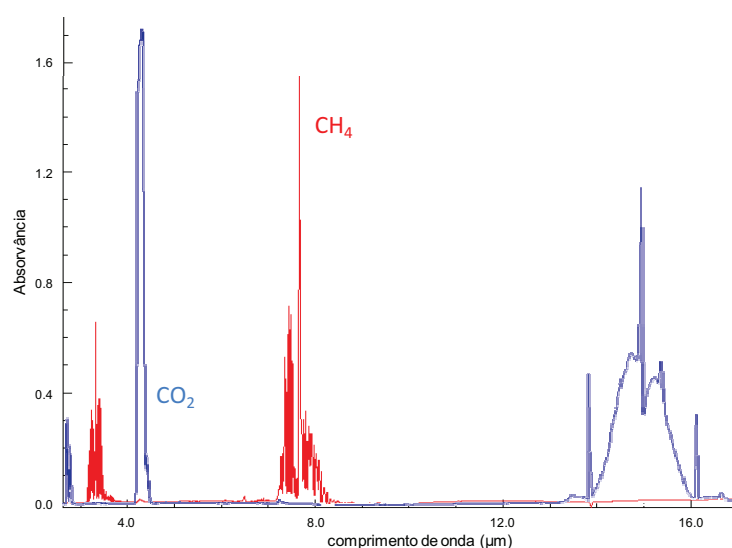


Figura 9 - Bandas de absorção no infravermelho do metano e do dióxido de carbono (NIST, 2011)

Os sensores electroquímicos baseiam-se num sinal produzido por oxidação-redução da espécie alvo e são aplicados em dispositivos para ensaios de campo para análise de gases como oxigénio, sulfureto de hidrogénio, dióxido de enxofre, óxidos de azoto, cloro, ácido cianídrico e ácido clorídrico (Cox & Holmstrom, 2006; Walsh et al., 2011). No biogás, analitos como o oxigénio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e sulfureto de hidrogénio podem ser quantificados através de sensores electroquímicos (Gendebien et al., 1992). Este detector de gases é constituído por um eléctrodo de trabalho, eléctrodo de referência e um electrólito dentro de uma membrana. As moléculas dos gases passam esta membrana e reagem com o electrólito causando uma mudança significativa no eléctrodo de trabalho (Gendebien et al., 1992). Na detecção de dióxido de carbono este sensor apresenta um tempo de vida limitado comparativamente ao sensor de infravermelhos e uma fraca performance com contaminações com outros componentes de biogás de aterro.

O oxigénio é um dos gases que pode ser determinado através de células electroquímicas (Walsh et al., 2011), sendo este um dos sensores que normalmente é utilizado nos equipamentos portáteis que efectuem a medição de oxigénio em gás de aterro (Gendebien et al., 1992; Riley, 2010). Neste sensor, pode ser usado como electrólito uma solução aquosa diluída de ácido

sulfúrico; a concentração de oxigénio introduzida na célula afecta as propriedades eléctricas dessa solução o que possibilita a medição de correntes eléctricas que são proporcionais à concentração de oxigénio na amostra. Este sinal analítico pode então ser amplificado e usado como indicação da concentração de oxigénio. Para a calibração zero deste analito é necessário utilizar um gás inerte e para a calibração de 20,9% é utilizado ar ambiente (Gendebien et al., 1992). A resposta do medidor depende da presença de outros gases. Em geral, se o equipamento estiver exposto a elevadas concentrações de gás de calibração durante um elevado período de tempo pode provocar contaminações. A contaminação pode também resultar da presença de compostos residuais no biogás que interferem no mecanismo de detecção e da alteração da composição do electrólito através da condensação do biogás. Os detectores de oxigénio são sensíveis a variações de temperatura, observando-se que o sinal de uma célula electroquímica sofre uma alteração de cerca de 1% a cada 5°C de diferença entre a temperatura ambiente e a temperatura do gás (Gendebien et al., 1992). Estes medidores funcionam melhor em misturas diluídas de gás de aterro e se após cada medição forem purgados com ar. De facto, o tempo de vida do equipamento aumenta se este for purgado com azoto ou com um gás inerte antes de ser armazenado (Gendebien et al., 1992). Outro tipo de método que pode ser usado na determinação de oxigénio baseia-se num sensor paramagnético o qual apesar de ser um método normalizado para amostras gasosas (BS EN 14789:2005) onde se demonstra robusto e preciso, tem a desvantagem de ser um sensor caro e sensível a alterações da pressão atmosférica.

Interferências e fontes de erro

O conhecimento detalhado da metodologia em uso permite uma melhor identificação das fontes de erro e consequentemente um melhor domínio da execução do método e minimização da influência de fontes de erro. O erro é definido como a “Diferença entre o valor obtido e o valor convencional aceite como verdadeiro” (RELACRE – Guia 3, 1996). Nas determinações em estudo existem diversos factores que influenciam os resultados, nomeadamente:

- Metodologia utilizada – os sensores utilizados para determinação do teor de metano, dióxido de carbono e oxigénio são sensíveis a determinados factores que poderão alterar os resultados (ver 3.1.2 - *Seleção do equipamento de medição*). Além disso, o equipamento GEM 2000 plus encontra-se preparado para efectuar medições em determinadas condições meteorológicas (ver Método de Ensaio - ME001).
- Recolha de biogás – A recolha do biogás depende das condições existentes no aterro, nomeadamente: poços de captação de biogás, é importante que estes estejam bem executados e que não possuam possíveis fontes de contaminação (para evitar contaminações é utilizada tubagem cega nos últimos metros do poço); a selagem do aterro permite o isolamento do aterro e consequentemente a captação de biogás sem contaminações; a existência de sistema de

aspiração de biogás permite a recolha de amostras de biogás mais homogéneas. Todos estes factores influenciam a recolha de biogás, pelo que as condições do aterro sanitário influenciam a recolha do biogás e consequentemente os resultados dos ensaios.

- Presença de interferências (ver ponto 3.2.1)

3.2. Validação do método para a quantificação de CH₄, CO₂ e O₂ em biogás de aterro com o equipamento portátil GEM 2000 plus

A validação é definida como a confirmação, através da disponibilização de evidência objectiva, do cumprimento dos requisitos para uma utilização ou aplicação pretendidas (Norma NP EN ISO 9000, 2005). Uma das primeiras etapas da validação consiste na descrição do método de ensaio de forma a que qualquer pessoa qualificada o consiga efectuar (RELACRE - Guia 13, 2000). A exigência associada à validação depende do grau de confiança no método, sendo extrema quando se trata de técnicas baseadas em princípios que não se encontram descritos na literatura científica (IPAC-OGC001, 2010). Os métodos de ensaio em causa não se encontram normalizados para amostras de biogás pelo que o processo de validação deve assegurar a equivalência técnica dos resultados (RELACRE - Guia 13, 2000). A validação do método é efectuada por avaliação indirecta e directa.

A avaliação indirecta consiste na determinação dos parâmetros característicos do método como: especificidade/selectividade; parâmetros de quantificação (curvas de calibração, limiares analíticos e sensibilidade); precisão (repetibilidade, reprodutibilidade, precisão intermédia e comparação da precisão entre métodos); exactidão e robustez (RELACRE - Guia 13, 2000). A avaliação directa é definida como o estudo da concordância entre o resultado do ensaio e o valor de referência considerado como verdadeiro, ou seja, uma avaliação que se debruça essencialmente sobre a exactidão do método. Por sua vez poderá ser efectuada através da análise de materiais de referência certificados, participação em ensaios interlaboratoriais e realização de testes comparativos (RELACRE - Guia 13, 2000; IPAC-OGC002, 2011).

A descrição dos procedimentos para a determinação dos parâmetros abaixo descritos foi efectuada assumindo que o método em estudo corresponde a um modelo de calibração linear. Será este o tipo de resposta esperado para os sistemas de detecção do método de ensaio em estudo pois atendendo aos princípios subjacente à detecção, no caso do sensor espectrofotométrico de infravermelho a Lei de Beer-Lambert prevê uma resposta linear com a concentração de analito e no caso do sensor electroquímico, de acordo com a equação de Nernst a resposta será linear com a transformação logarítmica da concentração de analito. A validação do método para determinação dos analitos em estudo teve como base os intervalos de valores apresentadas na Tabela 6.

O procedimento de validação do método de quantificação dos teores de CH₄, CO₂ e O₂ em biogás de aterro com o equipamento portátil GEM 2000 plus encontra-se descrito no procedimento P003 sendo apresentados de seguida alguns comentários aos tópicos de validação.

3.2.1. Selectividade

A selectividade é definida pela capacidade do método de identificar a presença de determinado analito numa mistura complexa sem que este seja influenciado pela existência de outros componentes na amostra (RELACRE - Guia 13, 2000).

O Equipamento GEM 2000 plus é provido de um sensor de infravermelhos de duplo comprimento de onda para a quantificação de metano e dióxido de carbono. Este apresenta sensibilidade à pressão, humidade e à presença de determinados compostos orgânicos. O biogás é constituído por vários compostos orgânicos mas em concentrações diminutas, no entanto apresenta teores de humidade elevados pelo que muitas vezes os aterros possuem sistemas de secagem ou de redução do teor de humidade. Por esta razão a humidade será o parâmetro que mais poderá influenciar a determinação de metano e dióxido de carbono. Por sua vez, o sensor electroquímico existente no GEM 2000 plus para a determinação de oxigénio também apresenta sensibilidade à humidade e requer calibração frequente (ver ponto 4.2).

O teste de recuperação permite determinar a selectividade do método relativamente à presença de interferências. Este consiste na medição do analito em amostras da mesma matriz com concentrações bem conhecidas ao longo da gama de trabalho pretendida e em condições de repetibilidade (mesmo analista, mesmo equipamento, mesmo tipo de reagentes e curtos intervalos de tempo) (RELACRE - Guia 13, 2000). O biogás é uma matriz constituída por vários compostos que podem interferir na quantificação dos analitos em estudo.

Para a determinação da selectividade dos métodos em estudo relativamente à presença dos outros analitos poderão ser utilizados os gases indicados pelo fornecedor para a calibração do GEM 2000plus e cujas composições são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Composição das misturas gasosas sintéticas utilizadas para a realização do teste de recuperação (Geotechnical Instruments, 2005)

Misturas gasosas	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)
Mistura 1	5	5	6
Mistura 2	5	10	0
Mistura 3	60	40	0

O teste de recuperação é realizado de acordo com o Procedimento P003.

Para avaliar o efeito da presença de outros interferentes podem efectuar-se testes de recuperação em misturas sintéticas com quantidades de analito ao longo da gama de trabalho e que tenham na sua composição potenciais interferentes (e.g., água) em concentrações próximas das que se esperam que existam em biogás de aterro.

3.2.2. Parâmetros de Quantificação

3.2.2.a) Curvas de calibração

A determinação dos analitos em estudo é efectuada directamente pelo equipamento não sendo assim necessário efectuar a curva de calibração. A calibração do equipamento é efectuada por entidade externa acreditada (ver ponto 4.2).

3.2.2.b) Gama de Trabalho

A gama de trabalho é definida como o intervalo de valores que o método permite quantificar. Com base no Guia RELACRE de Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química (RELACRE - Guia 13, 2000) recomenda-se que a determinação da gama de trabalho seja realizada com 10 padrões distribuídos na gama de concentrações e o primeiro e último padrão devem ser analisados em 10 réplicas independentes.

No entanto, uma vez que só existem disponíveis 3 padrões conhecidos a avaliação gama de trabalho é exemplificada de acordo com o Procedimento P003 com base nestes padrões.

3.2.2.c) Limiares analíticos

Limite de detecção

O limite de detecção consiste no teor mínimo de um analito que um método permite detectar numa amostra com uma certeza estatística razoável (RELACRE - Guia 13, 2000). Assim os resultados obtidos abaixo do limite de detecção são apresentados como valores inferiores ao limite de detecção para uma determinada probabilidade. Este facto não significa que não exista o analito em estudo na amostra, no entanto não é possível quantificar com exatidão, podendo apenas afirmar-se que o analito se encontra numa concentração que é inferior ao Limite de detecção (RELACRE - Guia 13, 2000). O procedimento para determinação do limite de detecção do método em estudo encontra-se descrito no Procedimento P003.

Limite de quantificação

O limite de quantificação é definido como a menor concentração medida à qual é possível a quantificação do analito, para uma determinada precisão e exactidão. Em geral corresponde ao padrão de calibração de menor concentração.

Assim, após definição da gama de trabalho são efectuadas várias medições em padrões próximos ou de concentração igual ao padrão de menor concentração da gama de trabalho.

Em geral o L_Q é determinado pela seguinte equação:

$$L_Q = \overline{X}_0 + 10\sigma_0$$

Em que:

$\overline{X}_0$ - é a média obtida de uma série de brancos (entre 10 ensaios a 20 ensaios (RELACRE - Guia 13, 2000)) preparados de forma independente e em alturas distintas.

σ_0 - desvio padrão associado a $\overline{X}_0$

A estimativa dos limiares analíticos pressupõe a determinação experimental de uma série de ensaios com brancos representativos, podendo alternativamente ser usado um padrão de baixa concentração, quando o branco não apresente variação significativa (IPAC-OGC002, 2011). Nos ensaios em biogás de aterro poderá usar-se um padrão certificado em que o analito não esteja presente, ou um gás de pureza elevada e diferente dos analitos (e.g., azoto). Atendendo a que o metano se encontra presente no ar ambiente em concentrações que são habitualmente menores que a capacidade de detecção do equipamento em estudo, uma amostra de ar ambiente poderá ser usada como branco para este analito.

Nos casos de regressão linear o limite de quantificação é calculado através da seguinte equação:

$$L_Q = \frac{10 \cdot s_{y/x}}{m_1}$$

$s_{y/x}$ - desvio padrão residual da recta de calibração

m_1 - declive da recta de calibração (RELACRE - Guia 13, 2000)

Este limite é utilizado nos relatórios de ensaio pelo que deve ser verificado sempre se faça alteração de reagentes, ambiente, analista, equipamento ou curva de calibração (RELACRE- Guia 13, 2000).

3.2.2.d) Sensibilidade

A sensibilidade permite analisar a capacidade de um método para distinguir pequenas diferenças de concentração de um analito. Este parâmetro pode ser determinado através do cálculo da derivada da curva de calibração do equipamento para a determinação do analito.

3.2.3. Precisão

A precisão, segundo a Norma ISO 3534-1 (2006), é o grau de concordância de resultados entre ensaios realizados sob condições estipuladas. Estas condições dependem dos factores que variam entre cada ensaio. Nomeadamente o operador, o equipamento utilizado, a calibração do

equipamento, o ambiente (temperatura, humidade, poluição do ar, etc.), o tempo decorrido entre medições, etc.

Dependendo dos factores a variar existem várias metodologias para avaliar a precisão, entre as quais: repetibilidade, reprodutibilidade, precisão Intermédia, comparação da precisão entre métodos, entre outros. A precisão, usualmente, é expressa como o desvio padrão, variância ou coeficiente de variação (CV).

3.2.3.a) Repetibilidade

A repetibilidade exprime a precisão de um método de ensaio efectuado em condições idênticas, ou seja, ensaios da mesma amostra no mesmo laboratório, mesmo analista, mesmo equipamento e no mínimo intervalo de tempo possível. A diferença absoluta entre os dois resultados de um ensaio, para um intervalo de confiança de 95%, deve ser inferior ao limite de repetibilidade r . A repetibilidade é calculada efectuando um nº de medições superior a 10 da mesma amostra (RELACRE - Guia 13 2000). O Procedimento P003 descreve o procedimento para a determinação da repetibilidade do método em estudo para cada um dos analitos, ou seja, o metano, dióxido de carbono e oxigénio.

3.2.3.b) Reprodutibilidade

A Reprodutibilidade é outra forma de avaliar a precisão e é definida pelo grau de concordância entre os resultados obtidos de medições/análises sucessivas da mesma amostra realizada em diferentes condições de medição, ou seja, refere-se aos resultados dos estudos de colaboração entre vários laboratórios. Assim, os dados provenientes de apenas um laboratório não são suficientes para avaliar a reprodutibilidade do método (ILAC-G17, 2002).

A reprodutibilidade requer uma especificação das condições de medição, nas quais os resultados de ensaio são obtidos utilizando o mesmo método de ensaio, em materiais idênticos, mas em diferentes laboratórios, com operadores e equipamentos diferentes (ILAC-G17, 2002; Miller & Miller, 2005).

Embora a reprodutibilidade não seja um componente de validação de método executado por um único laboratório, é considerada importante quando um laboratório procura a verificação do desempenho dos seus métodos em relação aos dados de validação obtidos através de comparação interlaboratorial (ILAC-G17, 2002).

É aconselhável tirar conclusões com pelo menos sete laboratórios e, além disso, mais crítico que o número de laboratórios envolvidos é que estes possuam competência e capacidades similares àquelas que usarão o método em rotina (ILAC-G17, 2002). Na ausência da organização de ensaios interlaboratoriais para os ensaios em estudo em amostras de biogás em Portugal, a

reprodutibilidade poderá ser determinada pela organização de ensaios de cooperação interlaboratorial (ver ponto 3.2.4b). A participação em ensaios interlaboratoriais para quantificação de metano, dióxido de carbono e oxigénio em outras matrizes como amostras de ar ambiente ou gás natural não permite a determinação da reprodutibilidade dado que as quantidades dos analitos em estudo nas amostras são muito distintas dos teores dos analitos existentes no biogás de aterro (ver Tabela 2). A Tabela 8 apresenta os teores típicos de metano, dióxido de carbono e oxigénio nas amostras de ar ambiente e gás natural.

Tabela 8 – Teores típico de metano, dióxido de carbono e oxigénio no ar ambiente (Cunningham & Saigo, 1999) e gás natural (IEFP & ISQ, 2002; Deublein & Steinhauser, 2008)

Analito	Composição do Ar seco ambiente	Gás natural
CH₄ (% em vol.)	0,00015	70-98
CO₂ (% em vol.)	0.035	0,08-2,1
O₂ (% em vol.)	20,94	0-0,2%

Esta forma de avaliar a precisão de um método, pode ser expressa quantitativamente em função da dispersão dos resultados. A partir do desvio padrão obtido sob condições de reprodutibilidade é possível calcular o limite de reprodutibilidade “R”, que é o valor abaixo do qual deve estar, para um nível de confiança de 95%, a diferença entre os dois resultados do ensaio. A determinação da reprodutibilidade é descrita no procedimento P003.

O cálculo da reprodutibilidade é efectuado para cada nível, separadamente, após eliminação dos valores aberrantes (ISO 5725-6, 1994).

3.2.3.c) Precisão intermédia

A precisão pode também ser avaliada através da determinação da precisão intermédia, a qual é definida pela precisão obtida sobre uma amostra ou amostras idênticas definindo-se as condições a variar nos ensaios. O cálculo poderá ser efectuado utilizando os resultados obtidos em ensaios realizados por operadores, equipamentos e épocas diferentes ou com/sem verificação da calibração. Existem diversas formas para determinar e controlar este parâmetro por exemplo através de cartas de controlo ou através do cálculo do desvio padrão de precisão intermédia s_i .

Para avaliar a precisão intermédia de cada um dos analitos (metano, dióxido de carbono e oxigénio) pelo Método de Ensaio ME001 podem ser estudados resultados de 2 colaboradores distintos (ver Procedimento P003).

3.2.3.d) Comparação de precisão entre métodos

Os ensaios descritos neste trabalho poderão ser comparados com o método 3C da EPA (EPA, 1996), o qual define a metodologia para a determinação de dióxido de carbono, metano, azoto e oxigénio em fontes fixas. Este método é aplicável em amostras de biogás de aterro e utiliza como metodologia a cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica. Existem laboratórios internacionais que efectuem estes ensaios acreditados (amostras de biogás são recolhidas em *tedlar bags* e enviadas para laboratório acreditado para análise). Adicionalmente existem outras normas para a determinação dos analitos em estudo em amostras gasosas que poderiam ser comparados, no entanto primeiro seria necessário validar estas normas para amostras de biogás. (ver introdução do ponto 3). Como parte do processo de validação de um método analítico, a comparação (quer em termos de exactidão, quer de precisão) com os resultados de outro método só é válida quando o método comparativo for um método de referência (RELACRE – Guia 13, 2000).

A comparação da precisão entre os dois métodos é efectuada através da realização do teste F onde é determinada a razão entre as variâncias obtidas para cada método. Se o valor obtido for inferior ao F_{tabelado} não existe diferenças significativas entre os 2 métodos em termos de precisão.

3.2.4. Exactidão

A exactidão é um parâmetro característico do método que é estudado por avaliação directa e pode ser determinado através de materiais de referência certificados, ensaios interlaboratoriais e testes comparativos (RELACRE - Guia 13, 2000). O uso de ferramentas como as duas primeiras referidas anteriormente são fundamentais para a garantia da comparabilidade de resultados (IPAC-OGC002, 2011)

3.2.4.a) Comparação com materiais de referência certificados

O uso de materiais de referência certificados (MRC) é fundamental para a validação e controlo de qualidade de métodos de ensaio. O ideal é que sejam usados MRC com a mesma matriz das amostras (Taverniers et al., 2004) pois permite avaliar perturbações nos resultados por efeitos da matriz. No entanto, caso não seja possível ter um MRC com estas características é possível usar padrões sintéticos certificados (RELACRE - Guia 13, 1996). Como não existem fornecedores de materiais de referência certificados de biogás mas existem misturas gasosas sintéticas com concentrações certificadas de metano, dióxido de carbono e oxigénio, poderão ser efectuados ensaios para medição destes parâmetros nessas misturas. Os valores obtidos poderão ser comparados com os valores mencionados no certificado efectuando o teste t para verificar se

existem diferenças entre os mesmos para determinado intervalo de confiança. Pode também ser feita a comparação entre o erro absoluto e a incerteza expandida (obtida com base na incerteza combinada do resultado e do valor certificado) (Linsinger, 2005). A utilização de cartas de controlo como ferramenta de controlo dos resultados de materiais de referência é sugerida por diversas entidades pois permite monitorizar continuamente este controlo de qualidade e assim detectar tendências e desvios (RELACRE – Guia 3, 1996; Taverniers et al., 2004). A avaliação da exactidão por comparação com MRC encontra-se descrita no Procedimento P003.

3.2.4.b) Ensaio interlaboratoriais

Os ensaios interlaboratoriais são uma excelente ferramenta de controlo de qualidade na medida em que permitem detectar a ocorrência de erros sistemáticos. Estes, dependendo dos seus objectivos, poderão designar-se, entre outros, como ensaios interlaboratoriais de aptidão e ensaios interlaboratoriais de normalização. Os ensaios interlaboratoriais de normalização são elaborados quando o laboratório pretende estudar e analisar o método determinando a repetibilidade e reprodutibilidade e verificando simultaneamente que a precisão é compatível com os outros laboratórios (RELACRE – Guia 13). Por sua vez os ensaios interlaboratoriais de aptidão permitem avaliar o desempenho do laboratório, através do estudo da exactidão dos ensaios em causa.

Em Portugal não existem laboratórios acreditados para a realização dos ensaios de determinação dos teores de CH₄, CO₂ e O₂ em biogás utilizando os métodos de detecção do equipamento portátil GEM 2000 plus. Assim a realização de ensaios interlaboratoriais para validação do método para a quantificação do metano, dióxido de carbono e oxigénio torna-se mais difícil dado que só poderia ser efectuada com laboratórios fora do país. Após consulta da base de dados EPTIS (<http://www.eptis.bam.de>), sugerida pelo IPAC para pesquisa fornecedores de ensaios interlaboratoriais verificou-se que existem alguns ensaios para a determinação dos analitos em estudo em matrizes sintéticas e gás natural, os quais são apresentados na **Erro! A origem da referência não foi encontrada..** Se por um lado as misturas sintéticas são matrizes simples e os respectivos ensaios interlaboratoriais não contabilizarão a influência dos diversos componentes do biogás na resposta do equipamento em estudo, matrizes como o gás natural, ou gás de refinaria poderão ter interferentes que podem não estar presentes em biogás de aterro.

Tabela 9 - Exemplos de ensaios interlaboratoriais para a determinação de metano, dióxido de carbono e oxigénio em amostras sintéticas, gás natural e gás de refinaria.

Tipo de amostra	Organizador	Periodicidade	Propriedade testada	Método de análise
Gás natural	Instituto Nacional de Tecnologia Industrial, Argentina	3 em 3 anos	Composição	GC
Gás natural	Institute for Interlaboratory Studies (iis), Holanda	Anualmente	Composição	GC
Gás natural	EffecTech Ltd, Grã-Bretanha (GB)	4 vezes por ano	Composição	GC
Gás natural	VSL B.V., Holanda	2 vezes por ano	CH ₄ , CO ₂ , outros alcanos e azoto	-
Gás natural	National Physical Laboratory, GB	A pedido	Composição	GC
Gás de refinaria	VSL B.V., Holanda	1 vez por ano	CH ₄ , CO ₂ , outros alcanos e azoto	--
Gás de refinaria	National Physical Laboratory, GB	A pedido	Composição	GC
Misturas sintéticas	VSL B.V., Holanda	1 vez por ano	CO ₂ , CO, óxido de azoto, propano	--
Misturas sintéticas	VSL B.V., Holanda	Regularmente	CH ₄	--
Misturas sintéticas (em azoto)	VSL B.V., Holanda	Regularmente	O ₂	Método de rotina do laboratório
Misturas sintéticas	National Physical Laboratory, GB	1 vez por ano	Composição	<i>Continuous Emission Monitor</i>
Misturas sintéticas	UTAC, França	1 vez por mês	CH ₄ (e outros alcanos), O ₂ e CO ₂	--

A entidade EffecTech Limited foi contactada e confirmou que poderá organizar ensaios interlaboratoriais para os analitos em estudo em amostras de biogás. Adicionalmente a National Physic Laboratory Management Ltd, apesar de no momento não estar apta para a organização dos ensaios interlaboratoriais para os analitos em estudo em amostras de biogás, informaram que se encontram presentemente em fase preliminar de estudo para a organização dos mesmos.

Os ensaios interlaboratoriais devem ser organizados de acordo com as orientações gerais deste tipo de actividade, nomeadamente referenciais específicos como a ISO/IEC 17043:2010 *Conformity Assessment — General Requirements for Proficiency Testing* (RELACRE - Guia 7, 1996; EURACHEM, 2000). Para a realização dos ensaios interlaboratoriais recomenda-se a participação de cerca de doze laboratórios (RELACRE – Guia 3, 1996). Dado que tal não é possível, os ensaios em estudo são considerados como ensaios de cooperação interlaboratorial (RELACRE – Guia 3, 1996).

O procedimento para a realização de ensaios de cooperação interlaboratorial encontra-se descrito no Procedimento P003 e foi efectuado com base num estudo de Squire e Ramsey (2001) que relata a organização de um ensaio interlaboratorial de análise de gás de aterro.

3.2.4.c) Testes comparativos

Os testes comparativos têm como objectivo comparar os resultados obtidos com um método de referência. O método em estudo na presente tese, como já acima mencionado, poderá ser comparado com o método 3C da EPA (EPA, 1996), o qual define a metodologia para determinação de dióxido de carbono, metano, azoto e oxigénio em fontes fixas.

Em termos de tratamento dos resultados da comparação dos dois métodos esta pode ser realizada por comparação das médias (teste de t), por comparação dos desvios entre os resultados obtidos pelos métodos em comparação (teste t das diferenças, também conhecido como teste t emparelhado) ou através de análise de regressão (Miller, 1991; Miller & Miller, 1988; Milller & Miller, 2005).

Quando se usa o teste de regressão linear, a comparação consiste na avaliação do gráfico correspondente à linearização dos resultados obtidos pelo método de ensaio com o GEM 2000 Plus e pelo método de referência. Face aos pressupostos subjacentes ao método dos mínimos desvios quadrados (considera-se que os erros relativos ao eixo das abcissas são desprezáveis relativamente aos erros associados ao eixo das ordenadas), os resultados da metodologia que apresentar maior precisão deve ser colocada no eixo das abcissas (eixo x). Se existir concordância entre os dois métodos a recta que melhor descreve a representação gráfica referida anteriormente terá de obedecer às seguintes características: o intervalo de confiança associado à ordenada na origem terá de conter o valor zero e o intervalo de confiança associado ao declive deve conter o valor 1 (RELACRE - Guia 13, 2000; Miller & Miller, 2005).

Aplicando o teste t das diferenças para a comparação dos métodos, em primeiro lugar é calculada a diferença entre as concentrações de determinado componente do biogás obtidos pelos dois métodos (D_i) e seguidamente determina-se a média destas diferenças ($\bar{D}$) pelas seguintes equações (RELACRE - Guia 13, 2000; Miller, 1991; Milller & Miller, 2005):

$$D_i = XA_i - XB_i$$

$$\bar{D} = \sum_{i=1}^N \frac{D_i}{N}$$

Em que:

XA_i – Valor obtido pelo método A no ensaio i

XB_i – Valor obtido pelo método B no ensaio i

D_i – Diferença entre valores obtidos entre o método A e B para o ensaio i

N – nº de medições totais

$$s_D = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2}{N-1}} \text{ (RELACRE - Guia 13, 2000)}$$

Em que:

s_D – Desvio padrão das diferenças obtidas entre o método A e B

$\bar{D}$ – Média das diferenças obtidas entre o método A e B

D_i – Diferença entre valores obtidos entre o método A e B para o ensaio i

N – nº de medições totais

Seguidamente é calculado o t de *Student* através da equação abaixo apresentada para posteriormente ser comparado com o t_{tabelado} (para o grau de confiança pretendido e N-1 graus de liberdade). Se o t_{exp} for inferior ao t_{tabelado} não existem desvios significativos entre os métodos.

$$t_{\text{exp}} = \frac{\bar{D}}{s_D \sqrt{\frac{1}{N}}}$$

Em que:

s_D – Desvio padrão das diferenças obtidas entre o método A e B

$\bar{D}$ – Média das diferenças obtidas entre o método A e B

t_{exp} – t experimental calculado

N – nº de medições totais

O *t* de *Student* pode ser obtido através da seguinte equação da ferramenta Excel®:

$$t_{\text{tabelado}} = \text{INVT}(\text{probabilidade}; \text{graus de liberdade})$$

A aplicação do teste *t* de médias para comparar as médias dos resultados obtidos por dois métodos, implica a comparação das variâncias dos dois métodos e o cálculo de um parâmetro t_{exp} que é comparado com valor tabelado (RELACRE - Guia 13, 2000; Miller & Miller, 2005).

3.2.5. Robustez

Um método é considerado robusto se for insensível a pequenas variações que ocorram durante a sua realização (RELACRE - Guia 13, 2000). A robustez é por isso testada através da introdução deliberada de pequenas variações no método e da avaliação das consequências para o método. Esta avaliação da influência de cada factor no método pode ser feita através do teste de YOUNDEN. Para se efectuar uma escolha dos factores mais importantes a testar, o estudo da robustez exige um elevado conhecimento e experiência do método, pelo que deverá ser efectuado na última etapa da validação do método. O teste é iniciado com a definição de entre 3 a 7 factores independentes entre si e que influenciam o método. Seguidamente os valores são classificados como nominal ou alternativo, (1) e (-1) respectivamente, em relação aos valores prescritos. Após ordenação dos resultados dos efeitos obtidos para os vários factores, uma análise crítica permite que seja introduzido um controlo mais rigoroso dos factores com maior influência nos resultados. Este parâmetro não foi alvo de estudo detalhado na presente tese.

3.3. Estimativa da incerteza de medição

O conhecimento da incerteza associada a resultados de um ensaio é fundamental para os laboratórios, os seus clientes e para as Entidades que utilizam esses resultados para comparação. Os laboratórios competentes conhecem a performance dos seus métodos e a incerteza associados aos respectivos resultados. Assim a incerteza é um parâmetro muito importante na medição da qualidade do resultado ou do método de teste. O valor aceitável de incerteza é decidido atendendo ao objectivo do ensaio, o qual é definido pelo cliente. É possível que sejam aceites incertezas elevadas assim como por vezes os valores de incerteza baixos são um requisito. A norma NP EN ISO/IEC 17025 especifica detalhadamente os requisitos relativamente à definição de incerteza das medições assim como esta deve ser apresentada nos boletins de ensaio (ILAC-G17, 2002).

A incerteza é definida como um parâmetro associado ao resultado do ensaio e que caracteriza a dispersão de valores que pode ser razoavelmente atribuída ao ensaio. Este parâmetro pode ser um desvio padrão ou outra parte de um intervalo indicando um determinado intervalo de confiança. É importante que no cálculo da incerteza estejam considerados todas as fontes de incerteza do

ensaio. Muitas delas são obtidas pela interpretação estatística dos resultados de uma série de ensaios. Outros componentes têm de ser trabalhados através de métodos complementares como planos de amostragem, experiência. Os resultados dos ensaios devem representar a melhor aproximação ao verdadeiro valor (ILAC-G17, 2002). A incerteza é estimada através de uma abordagem detalhada das potenciais fontes de incerteza (IPAC-OGC007, 2007; EURACHEM, 2001) pelo que para tal é necessário um profundo conhecimento do método.

Existem diversos factores que influenciam o valor da incerteza associada aos resultados dos ensaios que, se possível, devem ser eliminados utilizando factores de correcção. No que diz respeito aos ensaios de caracterização de biogás alguns desses factores são:

- Amostragem: A amostragem é responsável por uma incerteza muito elevada nos ensaios de caracterização de biogás, em grande parte devido a variações biogeoquímicas da própria composição da amostra (Squire & Ramsey, 2001). De facto, a amostra de biogás só é verdadeiramente representativa da composição do biogás no ponto de amostragem no momento da recolha. A composição do biogás no ponto de amostragem varia ao longo do tempo, com as mudanças na gestão da extracção do biogás efectuada e com o estado de degradação dos resíduos. Além disso, existem diversos factores que condicionam a recolha do biogás de aterro sanitário. O bom estado do poço de biogás é fundamental dado que se o poço não estiver a uma profundidade adequada ou se estiver partido o biogás existente no mesmo e por sua vez a amostra analisada não será representativa daquela fracção do aterro. Adicionalmente, se o sistema de extracção de biogás não estiver a funcionar correctamente o biogás recolhido não será representativo do biogás produzido no aterro sanitário. A recolha de biogás é influenciada pelo estado do sistema de extracção de biogás dado que um sistema de extracção de biogás com baixa eficiência irá constituir uma fonte de erro na medição de caracterização do biogás. Por exemplo a existência de rupturas na tubagem que permitem a entrada de ar (Environment Agency, 2004b).
- Condições de medição: a temperatura e a humidade são parâmetros importantes e que condicionam muitas vezes as medições (RELACRE – Guia 3, 1996), pelo que devem ser respeitadas as condições de funcionamento do GEM 2000 plus (ver Método de Ensaio ME001).
- Efeitos de amostra: a quantificação de uma determinada substância numa matriz complexa pode ser afectada pela composição da matriz. A estabilidade da amostra/analito pode alterar-se durante a análise devido a efeitos térmicos ou fotolíticos. Os sensores que constituem o GEM 2000 plus são influenciáveis pela presença de determinados componentes do biogás, temática que já foi abordada no ponto 3.2.1 acerca da selectividade do método. O sensor de medição de metano é sensível à quantidade de água existente no biogás. O sensor de oxigénio também depende da presença de outros gases no biogás.

De forma a poder estimar a influência do teor de água na medição de biogás podem ser realizados ensaios de medição num ponto de amostragem antes da unidade de secagem e após a unidade de secagem. Para além das medições efectuadas pelo equipamento GEM

2000 plus poderão ser efectuadas recolhas de amostras nestes pontos para posterior quantificação de metano e do teor de humidade em laboratório acreditado.

Relativamente à influência de outros gases nas medições de oxigénio esta será mais complicada de determinar pois o biogás é composto por uma grande variedade de compostos gasosos que apesar de se encontrarem em concentrações residuais poderão eventualmente influenciar a medição de oxigénio.

- Efeitos computacionais: a selecção incorrecta do modelo de calibração, por exemplo de uma calibração linear numa resposta não linear induz a um ajuste errado logo com uma maior incerteza. Além disso os arredondamentos e aproximações influenciam o rigor do resultado final.
- Efeitos do operador: existe sempre a possibilidade dos operadores terem interpretações diferentes do método. Apesar de o procedimento para a realização dos ensaios estar devidamente descrito e dos operadores efectuarem vários ensaios antes de serem considerados qualificados existem sempre erros associados a cada operador. Assim devem ser efectuados regularmente, pelo menos uma vez por ano, ensaios de comparação entre colaboradores.
- Erros aleatórios: estes contribuem para a incerteza em todas as medições e devem ser tidos em consideração.
- Efeitos instrumentais: os auto-analisadores podem ser afectados por contaminações de amostras anteriores.
- Pureza dos reagentes: o valor da concentração dos gases utilizados como padrões não é conhecida exactamente pois existe incerteza associada à análise de determinação da concentração. Os fabricantes declaram a pureza de determinada substância como sendo não inferior a um determinado valor. A estes valores estão associadas incertezas relativas aos equipamentos de medição utilizados para a preparação dos mesmos.

Existem outros factores que são frequentemente fonte incerteza de resultados analíticos mas que não são aplicáveis aos ensaios de campo para a determinação dos teores de CH₄, CO₂ e O₂ através da utilização do GEM 2000 plus, como por exemplo a estequiometria pressuposta: para determinados processos analíticos são consideradas determinadas estequiometrias de reacção, pelo que é necessário ponderar possíveis afastamentos dessa estequiometrias (e.g., reacções incompletas ou secundárias).

Os erros e incertezas associados às medições para determinação do teor de metano, dióxido de carbono e oxigénio estão essencialmente associados à recolha e à análise do biogás. Por sua vez a recolha de biogás é a etapa com maior peso no resultado da incerteza (Environment Agency, 2004b).

A incerteza associada a métodos de ensaio de leitura de equipamentos é resultante da combinação da incerteza associada à calibração do equipamento e à repetibilidade da sua

manipulação no ensaio. Quando o método de ensaio é de leitura directa em equipamentos as principais fontes a considerar são: precisão do método (em condições de repetibilidade ou precisão intermédia); calibração do equipamento (esta pode ser estimada com base no erro máximo admitido – EMA definido) e a resolução do equipamento caso não esteja já reflectida nas primeiras. Assim devem ser consideradas e combinadas as várias fontes de incerteza não esquecendo componentes relevantes e não contabilizando em duplicado determinadas fontes de incerteza (IPAC – OGC007, 2007).

3.4. Controlo de Dados

Todos os documentos e registos são guardados em suporte de papel e/ou digital. Todos os computadores estão ligados a um servidor que efectua cópias diárias dos documentos. Os dispositivos de armazenamento electrónicos de dados são guardados em local fora das instalações da empresa. O Departamento de Tecnologias de informação é responsável pela gestão dos documentos em forma digital e pela disponibilização da mesma atendendo às funções de cada colaborador. Todos os colaboradores têm sessão própria de utilizador protegida por password pessoal.

Os registos dos ensaios são efectuados em papel pelo Técnico que posteriormente os regista em formato digital. Os registos em papel são entregues ao Director Técnico que irá analisar e validar os mesmos. Mensalmente o Director da Qualidade deverá verificar os registos dos ensaios efectuados.

4. Equipamento

O equipamento GEM 2000 plus permite realizar medições de metano, dióxido de carbono e oxigénio presentes em biogás de aterro. É um equipamento de fácil utilização e permite a leitura directa dos resultados não sendo necessário realizar cálculos adicionais. Este pode ser utilizado com gases inflamáveis e vapores pertencentes ao grupo IIA e a temperaturas classe T1. Encontra-se certificado para utilização em temperaturas ambiente entre 0°C a +40°C, pelo que não deverá ser utilizado sempre que se verifiquem temperaturas fora deste intervalo. Só colaboradores qualificados é que poderão utilizar o equipamento, no caso dos colaboradores em qualificação poderão utilizar o equipamento mas sob supervisionamento.

No que diz respeito à utilização do equipamento GEM 2000 plus em atmosferas potencialmente explosivas, a sua segurança está certificada segundo a Directiva ATEX 94/9/EC.

Para controlo da temperatura ambiente poderá ser utilizado por exemplo um termómetro da Testo que efectua a medição da temperatura por infravermelhos assim como da humidade. Este deverá cumprir os seguintes requisitos:

- apto para trabalhar em zonas ATEX;
- deverá medir os intervalos de Temperatura e humidade relativa da Tabela 10;

Tabela 10 – Intervalos de Temperatura e Humidade relativa

Temperatura (°C)	Humidade relativa (%)
-10 a 50°C	0 a 75%

- Não é necessário ter uma sensibilidade elevada dado que o objectivo de medir a temperatura e humidade relativa é apenas de garantir que os ensaios são realizados na gama de temperatura e humidade relativa definidas no Método de Ensaio - ME001.

A validade destas medições tem que ser garantida através de validações das respectivas metodologias, temática que não será abordada no presente documento.

Os equipamentos encontram-se em local definido e conhecido pelos colaboradores que estão autorizados a efectuar a sua utilização. Estes estão devidamente identificados com o logótipo da empresa, referência do equipamento, data da última calibração, estado do equipamento e restrições caso existam.

4.1. Aquisição e Registo do Equipamento

A aquisição de equipamentos é uma etapa importante que deve incluir diversas actividades cruciais para garantir que o equipamento adquirido é o mais adequado para a realização das medições em causa. Na Figura 10 é apresentado um fluxograma que identifica as principais actividades a efectuar para aquisição e registo de equipamento.

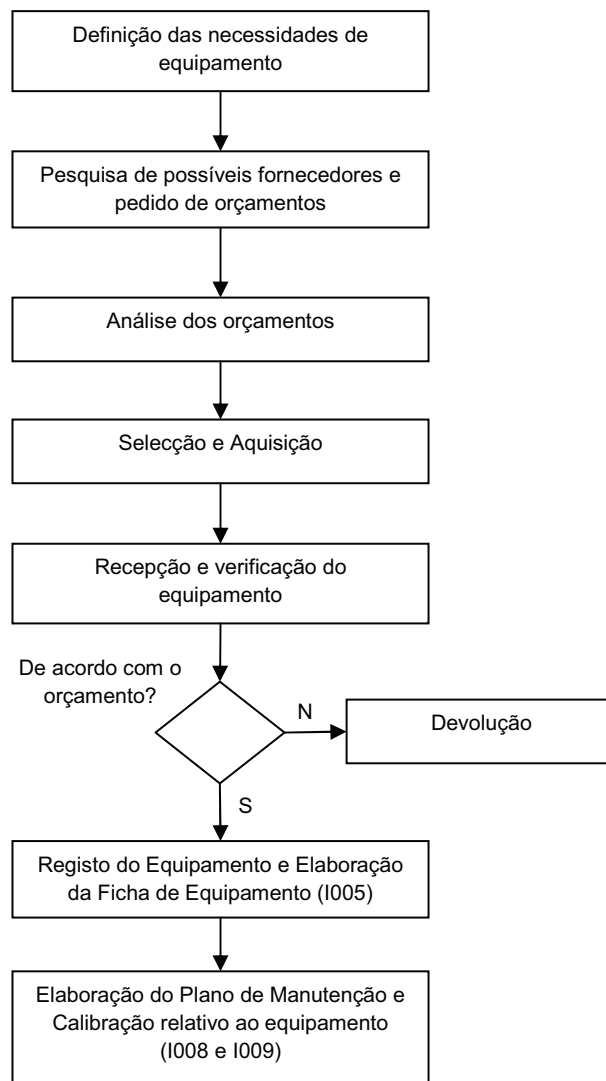


Figura 10 – Fluxograma do Procedimento de aquisição e registo de equipamento

Após o registo são elaborados a Ficha de Equipamento (Impresso I005), Plano de Manutenção e Calibração do equipamento (Impressos I008 e I009). O equipamento é devidamente identificado com o respectivo código, estado e data de calibração e posteriormente é armazenado numa bolsa protectora no escritório protegido de temperaturas extremas segundo as recomendações do fornecedor. Como já anteriormente mencionado, existem em suporte de papel e informáticos os

respectivos Manuais de operação e calibração do equipamento, os quais se encontram nos locais adequados de forma a garantir a sua utilização sempre que necessário.

4.2. Calibração dos equipamentos

O equipamento GEM 2000 plus deve ser calibrado semestralmente por Entidade com competência e acreditada segundo a Norma NP EN ISO/IEC 17025 para ensaios de calibração do equipamento em causa. Em Portugal o Instituto de Soldadura e Qualidade (ISQ) é acreditado para efectuar a calibração do equipamento para o oxigénio; este também efectua calibração de equipamentos portáteis para determinação de metano e dióxido de carbono mas em gamas de trabalho abaixo do pretendido. O Fornecedor do GEM 2000 plus, Geotechnical Instruments encontra-se acreditado para efectuar a calibração do GEM 2000 plus. A calibração é efectuada a partir de misturas gasosas certificadas rastreáveis a padrões nacionais ou internacionais. De igual forma o equipamento para a medição da temperatura e humidade deverá ser calibrado semestralmente em entidade acreditada.

Sempre que o equipamento é calibrado em Entidade acreditada pela Norma NP EN ISO/IEC 17025 o certificado emitido deve ser analisado para verificação se o mesmo se encontra elaborado de acordo com os requisitos da Norma (ver Tabela 11). Além disso é necessário verificar se o equipamento se encontra apto para as medições em causa. Assim o módulo da soma do erro absoluto e incerteza do equipamento deve ser inferior ao critério de aceitação definido. Caso contrário o equipamento deverá ter a indicação dessas restrições.

Tabela 11 – Requisitos da Norma NP EN ISO/IEC 17025 relativamente aos certificados de calibração

- Título
- Nome, morada do laboratório e local de realização dos ensaios de calibração
- Codificação e numeração em todas as páginas e número total de páginas
- Nome e morada do cliente
- Identificação do método utilizado
- Descrição, estado e identificação dos ensaios de calibração
- Data de recepção e data de realização dos ensaios
- Resultados dos ensaios e respectivas unidades de medição
- Nomes, funções e assinaturas das pessoas responsáveis pelo laboratório
- Declaração em como os resultados se referem aos ensaios solicitados
- Declaração que informe que o relatório não pode ser reproduzido a não ser na íntegra
- Identificação de desvios, adições ou exclusões ao método de ensaio e informações sobre as condições específicas de ensaio

Tabela 11 (continuação) - Requisitos da Norma NP EN ISO/IEC 17025 relativamente aos certificados de calibração

- Declaração de conformidade ou não conformidade com os requisitos
- Declaração sobre a incerteza da medição estimada
- Opiniões e interpretações
- Informação complementar exigida por métodos específicos ou clientes
- Identificação da substância, material ou produto amostrado (incluindo nome do fabricante, o modelo ou tipo de designação e o número de série)
- Condições de realização dos ensaios que possam afectar os resultados
- A incerteza de medição e uma declaração de conformidade
- Evidência da rastreabilidade das medições
- Resultados da calibração antes e depois do ajuste ou reparação

Os resultados das calibrações devem ser analisados e estudados de forma a redefinir o período de calibração mais adequado atendendo à forma e à intensidade de utilização do equipamento. Esta decisão deverá ser tomada com base na experiência acumulada do comportamento do equipamento ao longo do tempo. O equipamento deve ser calibrado sempre que ocorra um incidente ou intervenção no equipamento que seja susceptível de perturbar o seu bom funcionamento.

4.3. Verificação intermédia dos equipamentos

O equipamento GEM 2000 plus é verificado relativamente ao seu estado de calibração e estado de conservação (ver Impresso I012) durante a preparação dos ensaios, nomeadamente:

- Estado geral do equipamento GEM 2000 Plus;
- Estado do tubo de silicone para aspiração da amostra;
- Carga da bateria do equipamento;
- Data da última calibração (etiqueta no equipamento).

A verificação do funcionamento do equipamento GEM 2000 plus é efectuada através da realização dos seguintes ensaios:

- Realização de ensaios em branco (aspiração de ar ambiente) antes e após cada medição e respectivo registo no Impresso I012 (ver ponto 5.1 do Método de Ensaio - ME001). Estes ensaios permitem verificar se o equipamento se encontra a funcionar correctamente e evitar possíveis contaminações da medição do ponto de amostragem seguinte.

- Medir o teor de CH₄, CO₂ e O₂ de uma das misturas gasosas apresentadas na Tabela 12 e registo no Impresso I012 (ver ponto 5.1 do Método de Ensaio - ME001).

Tabela 12 - Concentrações de CH₄, CO₂ e O₂ nas misturas de gases certificados

Gás certificado	CH₄ (%)	CO₂ (%)	O₂ (%)
Mistura 1	5	5	6
Mistura 2	5	10	0
Mistura 3	60	40	0

A análise dos resultados das verificações acima descritas permite detectar falhas ou avarias. A periodicidade destas verificações pode ser redefinida sempre que se verifique necessário e adequado.

O equipamento de medição de temperatura e humidade não necessita de verificação intermédia dado que a sua função nos ensaios será apenas garantir que a temperatura e a humidade do local de medição se encontra dentro dos parâmetros especificados na Tabela 10.

5. Rastreabilidade das medições

A rastreabilidade dos resultados obtidos com o equipamento GEM 2000 plus deve ser estabelecida pela combinação dos seguintes procedimentos (EURACHEM, 2000; RELACRE – Guia 3, 1996):

- Plano de calibração do equipamento com padrões rastreáveis para calibrar o equipamento (ver ponto 4.2);
- Verificações intermédias (ver 4.3);
- Usando um material de referência certificado (MRC) (ver Procedimento P003);
- Usando um procedimento (definido em detalhe, validado e reconhecido) para comparação (ver Ponto 3.2.4c).

6. Amostragem do biogás

O biogás de aterro é inflamável e é constituído por compostos que podem ser prejudiciais à saúde, pelo que os Aterros Sanitários devem definir um Plano de Controlo que permita evitar a existência de concentrações de metano e dióxido de carbono acima do limite mínimo de explosão de metano e baixas quantidades de dióxido de carbono nos arredores do aterro sanitário (Environment Agency, 2004a).

A amostragem não deve perturbar o funcionamento normal das instalações do cliente, pelo que é essencial que o responsável pelo aterro forneça algumas indicações e instruções relativas ao funcionamento do sistema de forma a evitar fugas de gás e minimizar a diluição do biogás (Environment Agency, 2004b).

A determinação dos teores de metano, dióxido de carbono e oxigénio é efectuada em campo, ou seja no próprio aterro sanitário do cliente nos pontos de amostragem definidos pelo mesmo. O equipamento portátil é provido de uma tubagem que permite estabelecer a ligação com o ponto de amostragem que é isolada com *Bostik* para evitar possíveis entradas de ar e consequentemente contaminação da amostra (Figura 11). O equipamento efectua a aspiração de biogás com um caudal de 500 ml/min. O tubo que permite a aspiração do biogás está provido de um filtro que permite a remoção de sulfureto de hidrogénio (H_2S). O filtro é constituído por *pellets* no seu interior que se tornam descolorados à medida que adsorvem quimicamente o H_2S , devendo este ser substituído sempre que se apresente descolorado.



Figura 11 – Pormenor da ligação da tubagem de silicone do equipamento GEM 2000 plus ao ponto de amostragem

Anteriormente ao início das medições o equipamento deve ser purgado pelo menos 2 vezes, assim como no final de cada ensaio (EPA, 2009). A duração das medições deve ser igual em todos os ensaios e respectivas réplicas. Antes da realização dos ensaios é realizado o Plano de Medição I011 elaborado de acordo com a informação cedida pelo cliente. Os ensaios são realizados após aprovação do Plano de Medição do Cliente.

7. Garantia da qualidade dos resultados dos ensaios

Em geral, a garantia da qualidade dos resultados pode ser assegurada através de diversos procedimentos de controlo de qualidade como por exemplo a análise de materiais de referência certificados, análise de amostras cegas, uso de amostras de controlo interno e das respectivas cartas de controlo, análise de brancos, análise de amostras fortificadas e participação em ensaios de comparação interlaboratorial (Guia Relacre 3, 1996; IPAC-OGC001, 2010). No caso dos ensaios em estudo os procedimentos aplicáveis são:

- Realização de amostras em branco e amostras de controlo: antes do início das medições são realizadas verificações descritas no Método de Ensaio ME001 e devidamente registadas no Impresso I012. No local, o GEM 2000 plus é purgado com ar ambiente pelo menos 2 vezes antes e após cada medição e os respectivos valores são registados no Impresso I010 (Registo das Medições de CH₄, CO₂ e O₂ em biogás de Aterro Sanitário).
- Verificação intermédia: os valores obtidos na medição de padrões certificados são analisados e comparados com os parâmetros de qualidade previamente definidos, nomeadamente limite de quantificação, precisão e exactidão. Além da verificação com padrões, existem outras formas de avaliação directa do método como garantia de qualidade dos resultados (ensaios interlaboratoriais, comparação com método de referência).
- Os procedimentos definidos para a realização das medições assim como os manuais do equipamento devem estar acessíveis aos colaboradores para consulta caso necessário. Os colaboradores têm formação adequada e encontram-se qualificados para realizar as medições segundo o Procedimento P002. Os colaboradores em fase de qualificação são acompanhados por Supervisor a definir. Todos os colaboradores são sujeitos a avaliação anual de desempenho. Se por um lado a qualificação dos trabalhadores é uma peça importante para garantir a qualidade dos resultados, algumas ferramentas de controlo de qualidade (nomeadamente os ensaios de comparação interlaboratorial, a análise de materiais de referência certificados, análise de amostras cegas) podem também ser úteis para qualificação dos colaboradores.
- Análise de réplicas: aumenta a confiança do resultado e tem especial importância nos presentes ensaios em que o potencial de heterogeneidade da amostra é elevado.
- Validação dos resultados: os impressos de registo das medições possuem um campo de observações onde o colaborador poderá colocar notas relativas ao ensaio. Caso existam medições que devem ser rejeitadas as razões devem ser identificadas e referenciadas. Os resultados são validados pelo Director técnico.

Os resultados de alguns itens da garantia de qualidade (e.g., leituras de brancos, resultados das verificações com padrões) devem ser registados de forma a permitirem a detecção de tendências.

Para tal, entre as possíveis ferramentas estatísticas adequadas a este fim, as cartas de controlo são uma ferramenta imprescindível no controlo de qualidade.

Entre os diversos tipos de cartas de controlo que podem ser usadas em controlo de qualidade, nos ensaios estudados no presente trabalho podem ser construídas cartas de controlo de médias, cartas de indivíduos ou cartas de somas cumulativas. Em concreto, o uso deste tipo de cartas de controlo é determinante na monitorização dos resultados da verificação dos padrões pois permite acompanhar a avaliação da resposta do equipamento. Sempre que seja utilizado um novo lote do padrão é construída uma nova carta de controlo.

Para a construção da carta de controlo do padrão é necessário estabelecer o valor médio do padrão para posteriormente definir as linhas de aviso e de controlo, que consistem na soma ao valor médio de duas vezes o desvio padrão e três vezes o desvio padrão correspondentemente. Isto pode ser feito com base em ensaios prévios (pelo menos 10) da medição do analito no padrão. Depois de construída a carta, os resultados dos padrões a controlar vão sendo introduzidos, recomendando-se que periodicamente (entre 30 a 50 controlos) a média e o desvio padrão sejam actualizados. Para tal devem usar-se os valores presentes na carta, excluindo os resultados fora de controlo. Os critérios a ser usados para detectar pontos fora de controlo baseiam-se na probabilidade de ocorrência desses eventos (Guia Relacre 3, 1996) e podem ser do tipo:

- 1 ponto além de uma linha de controlo ($\pm 3s$);
- 2 pontos em 3 consecutivos além de uma linha de aviso ($\pm 2s$);
- 4 pontos em 5 consecutivos além de uma linha de aviso ($\pm 2s$);
- 15 pontos em dentro da região definida por $\pm 1s$;
- 9 pontos consecutivos de um dos lados da média;
- 8 pontos consecutivos fora da região definida por $\pm 1s$;
- 6 pontos consecutivos a subir ou a descer;
- 14 pontos consecutivos alternando a subir e a descer.

Uma das etapas da preparação dos ensaios (ponto 5.1 do Método ME001) de determinação dos teores de metano, dióxido de carbono e oxigénio consiste em realizar uma medição em duplicado de um padrão, valor que é controlado na respectiva carta de controlo.

No que diz respeito à avaliação da precisão entre duplicados, podem ser usadas cartas de controlo de amplitudes, as quais permitem verificar se os desvios entre duplicados se situam dentro de um limite pré-estabelecido (Relacre Guia 3, 1996). Este limite é determinado com base em estudos prévios de avaliação do valor médio das diferenças de duplicados (D_m) e a linha de controlo é estabelecida a $3.27 D_m$. Para a construção desta carta considera-se um grupo de valores de duplicados (por eg. 20), de igual forma a diferença dos duplicados medidos na preparação dos ensaios (ponto 5.1 do Método ME001) são controlados na respectiva carta de controlo de amplitudes.

No caso de ocorrência de um ponto fora de controlo é importante determinar a sua causa, fazer a correcção necessária para depois verificar se o problema está resolvido. É necessário identificar as amostras que possam ter sido afectadas, uma vez que os respectivos resultados não terão a mesma confiança dos obtidos durante um processo analítico sobre controlo. Face à variabilidade temporal do biogás de aterro e à inerente impossibilidade de repetir análises que se viessem a detectar que tinham sido feitas com o processo fora de controlo, convém que o controlo de qualidade seja mantido permanente actualizado, para que não sejam prejudicados os resultados de quantificação de amostras (Relacre Guia 3, 1996).

Qualquer que seja a forma de tratamento dos resultados de controlo de qualidade, estes devem ser estudados com vista à avaliação de possíveis desvios para que seja possível identificar as suas causas quando estas afectarem de uma forma inaceitável o resultado do ensaio. Só assim poderão ser tomadas as devidas acções preventivas que eliminem futuras ocorrências desses desvios (IPAC-OGC002, 2011). No final do ano a carta de amplitudes é actualizada, sendo definidos novos critérios de aceitação.

Em suma, o controlo da qualidade é efectuado de acordo com a Tabela 13.

Tabela 13 – Controlo de qualidade dos ensaios para a determinação do metano, dióxido de carbono e oxigénio em biogás de aterro (ME001)

Tipo de Controlo da Qualidade	Descrição	Parâmetro em estudo	Periodicidade de controlo
Externo	Comparação com materiais de referência e/ou materiais de referência certificados	Exactidão Qualificação/Requalificação de colaboradores	Todos os ensaios
	Ensaio interlaboratoriais/ensaio de cooperação interlaboratorial*	Exactidão, repetibilidade e reprodutibilidade Qualificação/Requalificação de colaboradores	Dois por ano para cada parâmetro
	Calibração dos equipamentos utilizados para a realização dos ensaios em estudo	Gama de trabalho e incerteza do equipamento	Sempre que ocorra um incidente ou intervenção no equipamento, caso contrário deverá ser calibrado semestralmente
Interno	Carta de controlo de duplicados	Precisão por repetibilidade	Todos os ensaios
	Carta de controlo de médias dos padrões	Exactidão	Todos os ensaios

*dada a dificuldade de organizar ensaios interlaboratoriais são efectuados ensaios de cooperação interlaboratorial

As periodicidades indicadas na Tabela 13 deverão ser revistas após análise dos resultados obtidos durante 6 meses de ensaios. De igual forma os critérios de aceitação serão analisados e redefinidos de acordo com os resultados obtidos.

8. Apresentação dos Resultados

Os resultados são apresentados num boletim de ensaios cujo modelo é o Impresso I006. O boletim de ensaios é constituído pelos seguintes itens:

- Identificação da amostra e local de recolha da amostra;
- Código da amostra e código do relatório;
- Identificação do cliente;
- Parâmetros analisados, resultados obtidos e respectivas unidades;
- Identificação se os ensaios são ou não acreditados;
- Notas caso sejam consideradas importantes;
- Assinaturas dos Responsáveis;
- Data de recolha da amostra e data do relatório.

Os algarismos significativos considerados estão de acordo com a ordem de casas decimais da incerteza correspondente.

Os boletins de ensaios são enviados por email ao cliente e posteriormente são enviados por correio.

CONCLUSÃO

A elaboração da presente tese permitiu concluir que o processo de implementação dos requisitos técnicos da norma NP EN ISO/IEC 17025 aos ensaios de determinação dos teores de metano, dióxido de carbono e oxigénio no biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus será demorado, complexo e dispendioso.

O biogás de aterro é constituído por uma grande variedade de compostos o que o torna uma matriz complexa. Além disso, a produção e a composição do biogás de aterro num determinado ponto não é constante, dependendo essencialmente da idade do aterro e do modo de execução do mesmo (existência de selagem, tipologia dos poços de captação e existência de sistema de aspiração do biogás). Esta complexidade e variabilidade das amostras de biogás de aterro dificultam a tarefa de demonstrar a adequação dos ensaios em estudo à utilização pretendida, principalmente por não serem métodos normalizados, o que implica uma validação muito exigente que demonstre a sua capacidade para produzir resultados tecnicamente válidos.

As habituais formas de avaliação da exactidão de um método para efeitos de validação não são facilmente executáveis nesta matriz específica. Não existem padrões certificados de biogás de aterro e a alternativa de uso de padrões certificados dos analitos, apesar de poder desempenhar um papel importante para verificação da resposta do equipamento, não permite avaliar perturbações nos resultados por efeitos da matriz.

Por outro lado a realização de ensaios interlaboratoriais, cruciais para a caracterização e validação do método, assim como para a qualificação dos colaboradores, teria que ser realizada fora de Portugal colocando em causa a viabilidade económica da implementação dos Requisitos Técnicos da Norma NP EN ISO/IEC 17025. Esta situação pode ser contornada através da realização de ensaios de cooperação interlaboratorial, mas invalida a possibilidade de acreditar os ensaios.

No entanto, apesar da dificuldade de implementação de alguns requisitos da norma, a aplicação do maior número possível de requisitos da norma aumentará a credibilidade e comparabilidade dos resultados obtidos e a competência na realização dos ensaios de determinação dos teores de metano, dióxido de carbono e oxigénio em biogás de aterro realizado pela ENC ENERGY. Além disso, incute a ambição de uma melhoria contínua e fornece ferramentas fundamentais para o aumento da eficácia e qualidade deste serviço.

BIBLIOGRAFIA

- Akesson M, Nilsson P.** 1998. Material dependence of methane production rates in landfills, *Waste Management & Research* 16: 108-118.
- Angelidaki I, Ellegaard L, Ahring BK.** 2003. Applications of the anaerobic digestion process. In: Ahring BK (ed.), *Biomethanation II*. Springer, Berlin, pp.1-33
- APA.** 2012. Relatório do Estado do Ambiente 2012. Agência Portuguesa do Ambiente.
- Barber TE, Ayala NL, Storey JME, Powell GL, Brosey WD, Smyrl NR.** 2004. Infrared absorption spectroscopy. In: Down R, Lehr JH (eds.), *Environmental Instrumentation and Analysis Handbook*. John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, England, pp. 87-117.
- Berkley RE.** 2006. Field-Based Analysis of Organic Vapors in Air. In: Meyers RA (ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons.
- BS EN 14789:2005.** Stationary source emissions. Determination of volume concentration of oxygen. Reference method. Paramagnetism.
- Cox JA, Holmstrom SD.** 2006. Electrochemical Sensors for Field Measurements of Gases and Vapors. In: Meyers RA (ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons.
- Cunningham WP, Saigo BW.** 1999. *Environmental Science : A Global Concern*, 5th edition. Mcgraw-Hill College.
- De Giannis G, Muntoni A, Cappai G, Milia S.** 2009. Landfill gas generation after mechanical biological treatment of municipal solid waste. Estimation of gas generation rate constants. *Waste Management* 29: 1026-1034.
- Deublin D, Steinhauser A.** 2008. *Biogas from Waste and Renewable Resources*. An Introduction. Wiley-VCH, Weinheim.
- IEFP & ISQ.** 2002. *Gás Natural*: 6.
- East S.** 1997. Monitoring landfill waste gases. *Sensor Review* 17: 323-326.
- Environment Agency.** 2004a. Guidance of the management of landfill gas. LFTGN 03. www.environment-agency.gov.uk, acesso em Janeiro de 2011
- Environment Agency.** 2004b. Guidance for monitoring trace components in landfill gas. LFTGN 04. www.environment-agency.gov.uk, acesso em Janeiro de 2011
- Environment Agency.** 2012. Technical Guidance Note. Measuring stack gas emissions using FTIR instruments. M22. <http://cdn.environment-agency.gov.uk/geho0312bwef-e-e.pdf>.
- EPA.** 1996. Method 3C – Determination of carbon dioxide, methane, nitrogen, and oxygen from stationary sources. US Environmental Protection Agency.
- EPA.** 2005. Guidance for evaluating landfill gas emissions from closed or abandoned facilities. US Environmental Protection Agency.
- EPA.** 2009. Method 7E—Determination of Nitrogen Oxides Emissions From Stationary Sources (Instrumental Analyzer Procedure). “Updated copy of Method 7E after the 5/22/08 and 5/29/09 technical corrections”. US Environmental Protection Agency.
- EURACHEM.** 2000. Guide on Selection, Use and Interpretation of Proficiency Testing (PT)

Schemes by Laboratories.

EURACHEM. 2001. Quantificação da Incerteza nas Medições. Camões M (tradução de EURACHEM/CITAC, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd ed.).

Gendebien A, Pauwels M, Ledrut-Damanet M-J, Nyns E-J, Willumsen H-C, Butson J, Fabry R, Ferrero G-L. 1992. Landfill gas. From environment to energy. Comission of the European Communities, Luxembourg.

Geotechnical Instruments. 2005. GEM 2000/GEM 2000 plus Calibration Manual.

Goedert MG. 2006. Field-portable Instrumentation. In: Meyers RA (ed.), Encyclopedia of Analytical Chemistry. John Wiley & Sons.

ILAC-G1. 2002. Introducing the Concept of Uncertainty of Measurement in Testing in Association with the Application of the Standard ISO/IEC 17025. International Laboratory Accreditation Cooperation.

IPAC-OGC001. 2010. Guia para a aplicação da NP EN ISO/IEC 17025. Instituto Português de Acreditação.

IPAC-OGC002. 2011. Guia para a Acreditação de Laboratórios Químicos. Instituto Português de Acreditação.

IPAC-OGC007. 2007. Guia para a quantificação da incerteza em ensaios químicos. Instituto Português de Acreditação.

ISO 3534-1. 2006. Statistics - Vocabulary and symbols - Part 1: General statistical terms and terms used in probability. International Organization for Standardization.

ISO 5725-1. 1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 1: General principles and definitions. International Organization for Standardization.

ISO 5725-6. 1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 6: Use in practice of accuracy values. International Organization for Standardization.

ISO 12039 2001. Stationary source emissions - Determination of carbon monoxide, carbon dioxide and oxygen - Performance characteristics and calibration of automated measuring systems

Linsinger T. 2005. Application note 1: Comparison of a measurement result with the certified value. European Commission - Joint Research Centre Institute for Reference Materials and Measurements. European Reference Materials.

Matos J, Soares H. 2009. Biogás de Aterro. In: Energias Renováveis. Atelier Nunes e Pã, p.161-170.

Madsen M, Holm-Nielsen JB, Esbensen KH. 2011. Monitoring of anaerobic digestion processes: A review perspective. Renewable and Sustainable Energy Reviews 15: 3141-3155.

Miller J, Miller JC. 2005. Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, 5th ed. Pearson Education Limited.

- Miller JC, Miller JN.** 1988. Basic Statistical Methods for Analytical Chemistry. Part 1. Statistics of Repeated Measurements. The Analyst 113: 1351-1356.
- Miller JN.** 1991. Basic Statistical Methods for Analytical Chemistry. Part 2. Calibration and Regression Methods - A Review. Analyst 116: 3-14.
- NIST.** 2011. Linstrom P.J., Mallard W.G., eds., NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, <http://webbook.nist.gov>, (acesso a 29 de Junho de 2011).
- NP EN ISO 9000.** 2005. Sistemas de gestão da qualidade. Fundamentos e vocabulário.
- NP EN ISO 9001.** 2008. Sistemas de gestão da qualidade. Requisitos.
- NP EN ISO/IEC 17025.** 2005. Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração.
- RELACRE – Guia 3.** 1996. Validação de Resultados em laboratórios químicos RELACRE.
- RELACRE – Guia 7.** 1996. Ensaio Interlaboratoriais em Química. RELACRE.
- RELACRE – Guia 13.** 2000. Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química. RELACRE.
- Riley R.** 2010. Diode Laser Systems In Gas Measurement. AWE International, September 2010, 51-59.
- Squire S, Ramsey MH.** 2001. Inter-organizational sampling trials for the uncertainty estimation of landfill gas measurements. Journal of Environmental Monitoring 3: 288-294.
- Taverniers I, De Loose M, Van Bockstaele E.** 2004. Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. TrAC Trends in Analytical Chemistry 23: 535-552.
- Walsh PT, Gant SE, Dowker KP, Batt R.** 2011. Response of electrochemical oxygen sensors to inert gas–air and carbon dioxide–air mixtures: Measurements and mathematical modeling. Journal of Hazardous Materials 186: 190-196.
- Watson S.** 2011. The Monitoring and Quality Control of Waste to Energy for Landfill Gas and Biogas. **CERAM.** <http://www.ceram.com/newsroom/news-releases/landfill-gas-biogas> acesso em Junho de 2011
- Weiland P.** 2010. Biogas production: current state and perspectives. Applied Microbiology and Biotechnology 85: 849–860.
- Weiss A, Jérôme V, Burghardt D, Likke L, Peiffer S, Hoftstetter E, Gabler R, Freitag R.** 2009. Investigation of factors influencing biogas production in a large-scale thermophilic municipal biogas plant. Applied Microbiology and Biotechnology 84: 987–1001.

ANEXOS

ANEXO I – MÉTODO ME001

Logotipo	Método de Ensaio	ME001/00
	Determinação dos teores de CH ₄ , CO ₂ e O ₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus	Página 1 de 9

1. Introdução

O presente método consiste na realização de ensaios de campo para determinação dos teores de CH₄, CO₂ e O₂ em biogás produzido em aterro sanitário utilizando o equipamento de medição portátil GEM 2000 plus. Estes ensaios têm como objectivos a avaliação do potencial energético do aterro sanitário e/ou a monitorização do mesmo.

O GEM 2000 plus é constituído por sensores infravermelhos que permitem a determinação de metano e dióxido de carbono e sensor electroquímico para a quantificação de oxigénio.

2. Âmbito e campo de aplicação

Este método de ensaio permite a determinação em campo dos teores de metano, dióxido de carbono e oxigénio em biogás de aterro. É aplicável sempre que se pretende obter resultados rápidos e económicos, permitindo assim tomar decisões atempadas para a optimização da monitorização do aterro sanitário e para a protecção dos trabalhadores e da população envolvente. O equipamento GEM 2000 plus, segundo o Manual de Operação do GEM 2000 plus, permite medir os intervalos de concentrações apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros e gama de medição do equipamento GEM 2000 plus indicada no respectivo Manual de Operação

Parâmetros	Gama de medição
CH ₄	0 a 100%
CO ₂	0 a 100%
O ₂	0 a 25%

3. Equipamentos e materiais necessários

- Equipamento portátil GEM 2000 plus
- Equipamento para medição da temperatura e humidade relativa
- Luvas;
- Botas de segurança;
- I010 – Registo das Medições de CH₄, CO₂ e O₂ em biogás de Aterro Sanitário;
- I011 – Plano de Medição;

Logotipo	Método de Ensaio	ME001/00
	Determinação dos teores de CH ₄ , CO ₂ e O ₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus	Página 2 de 9

- I012 - Check-list – Preparação dos Ensaios de quantificação de CH₄, CO₂ e O₂ em biogás de aterro sanitário;

- Planta/Esquema do Aterro Sanitário com a localização dos pontos a medir.

4. Requisitos ambientais para a realização dos ensaios

Para a realização destes ensaios o local deverá apresentar condições ambientais compatíveis com os valores de funcionamento do equipamento GEM 2000 plus. A Tabela 2 apresenta os intervalos de temperatura e humidade relativa necessários para o GEM 2000 plus funcionar adequadamente. Sempre que as estas condições não se verificarem os ensaios são interrompidos e o cliente avisado.

Tabela 2 – Condições ambientais para o bom funcionamento do GEM 2000 plus (Geotechnical Instruments, 2005)

Parâmetros	Intervalo de valores
Temperatura	0 a 40°C
Humidade relativa	0 a 75% sem condensação

5. Descrição do Procedimento

5.1. Preparação dos ensaios

1 - Elaborar o Plano de Medição (I011) de acordo com os dados fornecidos pelo cliente. Enviar ao cliente para aprovação.

2 - Verificar os equipamentos de acordo com as check-lists do I012 ¹. O GEM 2000 plus é verificado de acordo com a Tabela 3.

¹ O medidor de temperatura e humidade relativa não foi alvo de estudo aprofundado na presente tese pelo que os itens de verificação do equipamento mencionados no I012 são apenas de carácter geral.

Logotipo	Método de Ensaio	ME001/00
	Determinação dos teores de CH ₄ , CO ₂ e O ₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus	Página 3 de 9

Tabela 3 – Verificações do equipamento GEM 2000 plus

Verificações
- Estado de calibração
- Estado geral do equipamento GEM 2000 plus
- Estado da bateria
- Data e horas
- Espaço suficiente de memória
- Foi efectuado o “Auto- zeroed” das leituras de CH ₄ , CO ₂ e O ₂ sem a presença de gás
- O colector de água foi limpo e um filtro seco foi instalado
- O filtro de partículas de entrada de gás encontra-se limpo e seco
- A tubagem de silicone para ligação ao ponto de amostragem encontra-se em boas condições
- Existência de massa adesiva reciclável (Bostik) para isolamento da ligação entre o ponto de amostragem e o tubo de silicone
- Existência de filtros suplentes caso seja necessário a sua substituição durante as medições

3 - Efectuar a purga de ar (esta é efectuada automaticamente pelo equipamento durante 30 segundos). Registrar no I012 os valores medidos (ensaio em branco). Medir e registrar no I012 a Temperatura e a Humidade relativa. Efectuar a medição 2 vezes.

4 - Escolher uma das misturas gasosas da Tabela 4 e medir os teores de CH₄, CO₂ e O₂ com o GEM 2000 plus. Registrar no I012. Efectuar a medição 2 vezes.

Tabela 4 – Concentrações de CH₄, CO₂ e O₂ nas misturas de gases certificados

Gás certificado	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)
Mistura 1	5	5	6
Mistura 2	5	10	0
Mistura 3	60	40	0

5 - Comparar os valores obtidos no ponto anterior com os valores da mistura gasosa certificada escolhida. Utilizar o I015 para efectuar os cálculos do erro relativo. O erro relativo é determinado através da equação 1. Comparar o Er com o critério de aceitação e registrar o resultado através do preenchimento do I012. O critério de aceitação é definido com base em bibliografia e experiência da ENC ENERGY, nomeadamente durante a validação do método, e poderá ser alterado sempre

Logotipo	Método de Ensaio	ME001/00
	Determinação dos teores de CH ₄ , CO ₂ e O ₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus	Página 4 de 9

que devidamente justificado e se verifique adequado. Sempre que o erro relativo não se encontre dentro dos valores do critério de aceitação o equipamento deverá ser calibrado por entidade externa acreditada.

$$Er (\%) = \frac{(VM-VMG)}{VMG} * 100 \text{ (equação 1)}$$

Em que:

Er – Erro relativo;

VM – Valor medido;

VMG – Valor da mistura gasosa certificada.

6 - Para a realização dos ensaios todos os itens do I012 têm de estar “ok”. Caso contrário têm de ser tomadas todas as medidas necessárias para que estes sejam cumpridos. Se não for possível cumprir estes itens até à data de realização dos ensaios agendada com o cliente este é informado e os ensaios reagendados. O Plano de medição é alterado de acordo com o reagendamento.

7 - Acondicionar todos os equipamentos e materiais necessários para a realização dos ensaios de forma a poderem ser transportados correctamente até ao local dos ensaios.

8 - O transporte do GEM 2000 plus de e para o aterro sanitário deve ser realizado de forma a evitar variações bruscas de temperaturas.

5.2. Realização dos ensaios

1 - Verificar com o responsável do local se existem os requisitos necessários para a realização dos ensaios, mencionados no Plano de Medição (ver Tabela 5). Sempre que não estejam reunidas as condições de segurança e trabalho os ensaios são interrompidos e o cliente informado.

Tabela 5 – Requisitos de Trabalho para a realização dos ensaios

- Existência de condições de segurança no acesso e durante os ensaios nos pontos de amostragem, nomeadamente: tomas de amostragem, escadas, plataformas, meios de elevação, etc.).
- Os pontos de amostragem estão devidamente identificados.
- As tomas de amostragem encontram-se limpas e os seus sistemas de fecho encontram-se lubrificados.

Logotipo	Método de Ensaio	ME001/00
	Determinação dos teores de CH ₄ , CO ₂ e O ₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus	Página 5 de 9

2 - Registar a hora de início dos ensaios.

3 - Medir a temperatura ambiente e a humidade relativa do local e registar no I010. O equipamento GEM 2000 plus não pode ser colocado em locais quentes (como junto a tubagens ou a equipamentos quentes, dentro do carro exposto ao sol, etc.) nem sujeito a chuvas intensas.

4 - Comparar os valores obtidos no ponto anterior com os valores recomendados pelo Fornecedor para o bom funcionamento do GEM 2000 plus (ver Tabela 2).

5 - Não utilizar o telemóvel durante a realização dos ensaios. Os sensores de gás, especialmente o sensor de metano, são sensíveis a qualquer dispositivo que transmita ondas de rádio podendo causar flutuações nas leituras de gás. Ligar o GEM 2000 plus e efectuar a purga de ar (esta é efectuada automaticamente pelo equipamento durante 30 segundos). Registar no I010 os valores medidos no ar do local (ensaio em branco). Efectuar a medição 2 vezes.

6 - Com o auxílio da planta/esquema do aterro sanitário verificar o código do ponto de amostragem.

7 - Colocar o tubo de aspiração do equipamento GEM 2000 plus no primeiro ponto de amostragem e isolar bem a ligação com o Bostik de forma a evitar fugas de gás e contaminação.

8 - Abrir a válvula do ponto de amostragem, o equipamento GEM 2000 plus inicia de imediato a medição da pressão relativa e quando este valor estabiliza a bomba de aspiração é accionada e a amostra de gás é aspirada. Os valores de metano, dióxido de carbono e oxigénio piscam no ecrã, registar os valores no I010 quando estes estabilizarem. Efectuar a medição 2 vezes.

9 - Fechar a válvula do ponto de amostragem e retirar o tubo de silicone do ponto de amostragem.

10 - Efectuar a purga de ar (esta é efectuada automaticamente pelo equipamento durante 30 segundos). Registar no I010 os valores medidos no ar do local (ensaio em branco). Efectuar a medição 2 vezes.

11 - Registar a hora de fim dos ensaios.

12 - Os registos são efectuados a caneta e em caso de engano rasurar (por eg.: ~~212~~) e rubricar mantendo o engano visível.

13 - Sempre que se identifiquem informações importantes durante a realização dos ensaios registar as mesmas no campo observações.

Logotipo	Método de Ensaio	ME001/00
	Determinação dos teores de CH ₄ , CO ₂ e O ₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus	Página 6 de 9

6. Critérios de aceitação, incerteza e apresentação dos resultados

Os critérios de aceitação e a incerteza são definidos durante a validação do método ².

7. Requisitos de Segurança durante a realização dos ensaios

A realização das medições no biogás não podem perturbar o funcionamento normal do sistema de extracção de biogás, pelo que é essencial que o responsável pelo aterro forneça algumas indicações e instruções relativas ao funcionamento do sistema de forma a evitar fugas de biogás e minimizar a diluição do biogás. As regras de segurança do aterro sanitário são transmitidas pelo Director Técnico ao Técnico que irá realizar as medições. O Técnico tem de usar botas de segurança e luvas e cumprir todas as regras de segurança mencionadas pelo cliente.

O biogás de aterro é inflamável e é constituído por compostos como metano, dióxido de carbono e sulfureto de hidrogénio que podem ser prejudiciais à saúde se inalados, pelo que as fugas de biogás durante os ensaios têm de ser evitadas. As Frases R e S aplicáveis a estes gases encontram-se em anexo.

O equipamento GEM 2000 plus é um equipamento que pode ser utilizado com gases inflamáveis e vapores pertencentes ao grupo IIA e a temperaturas classe T1. Este encontra-se certificado para utilização em temperaturas ambiente entre 0°C a +40°C, pelo que não poderá ser utilizado sempre que se verifiquem temperaturas fora deste intervalo.

² Por esta razão não se encontram definidos na presente tese.

Logotipo	Método de Ensaio	ME001/00
	Determinação dos teores de CH ₄ , CO ₂ e O ₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus	Página 7 de 9

8. Bibliografia

Geotechnical Instruments (2005). GEM 2000/GEM 2000 plus Calibration Manual.

Geotechnical Instruments (2005). GEM 2000/GEM 2000 plus Gas Analyser Operating Manual.

Logotipo	Método de Ensaio	ME001/00
	Determinação dos teores de CH ₄ , CO ₂ e O ₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus	Página 8 de 9

Anexo

Logotipo	Método de Ensaio	ME001/00
	Determinação dos teores de CH ₄ , CO ₂ e O ₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus	Página 9 de 9

Frases R (Risco) e S (Segurança) dos gases em estudo no biogás de aterro

Tabela 1 – Frases R e S dos gases constituintes do biogás

Gás	Frases R	Frases S
Metano	R12 – Extremamente inflamável	S2 – Manter fora do alcance de crianças S9 – Manter o recipiente num local bem ventilado. S16 – Manter afastado de qualquer chama ou fonte de ignição – Não fumar. S33: Evitar acumulação de cargas electrostáticas.
Dióxido de carbono	R5 – Perigo de explosão sob a acção de calor.	S9 – Manter o recipiente num local bem ventilado. S23 – Não respirar os gases.
Sulfureto de hidrogénio	R12 – Extremamente inflamável. R26 – Muito tóxico por inalação. R50 – Muito tóxico para os organismos aquáticos	S1/2 – Guardar fechado à chave, fora do alcance das crianças. S9 - Manter o recipiente num local bem ventilado. S16 – Manter afastado de qualquer chama ou fonte de ignição – Não fumar. S36 – Usar vestuário adequado de protecção. S38 – Em caso de ventilação insuficiente, usar equipamento respiratório adequado. S45 – Em caso de acidente ou indisposição, consultar imediatamente o médico (se possível mostrar-lhe o rótulo) S61 – Evitar a libertação para o ambiente.

ANEXO II - PROCEDIMENTOS

Logotipo	Procedimento do Sistema de Gestão da Qualidade	P001/00
	Levantamento de Necessidades de Formação	Página 1 de 2

1. Objectivo

Estabelecer métodos para planear a integração dos colaboradores na empresa e identificar as necessidades de formação dos colaboradores assim como a participação em actividades como seminários, congressos, etc.

2. Campo de Aplicação

Este procedimento aplica-se às necessidades de formação despoletadas pelos colaboradores da empresa, procurando definir a forma de realização das acções de formação.

3. Responsabilidades

Definidas ao longo do procedimento

4. Siglas Utilizadas

DQ – Director da Qualidade

5. Referências

NP EN ISO/IEC 17025 (2005). Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração.

IPAC-OGC001 (2010). Guia para a aplicação da NP EN ISO/IEC 17025. Instituto Português de Acreditação.

6. Documentos Associados

I001.00 - Ficha Individual de colaborador

I003.00 - Plano Anual de Formação

7. Validação

Elaborado: _____
Data: _____

Aprovado: _____
Data: _____

Logotipo	Procedimento do Sistema de Gestão da Qualidade	P001/00
	Levantamento de Necessidades de Formação	Página 2 de 2

8. Procedimento

8.1 Levantamento das Necessidades de Formação

Durante o início de cada ano serão identificadas as necessidades de formação de todos os colaboradores. Cada um deles envia um email ao DQ com a identificação das formação, congressos, seminários ou outros que pretenda participar.

Os colaboradores podem ainda solicitar a actualização do plano de formação durante o decorrer do ano sempre que justificável.

8.2 Plano de Formação

Perante as necessidades de formação identificadas e as disponibilidades existentes, o DQ juntamente com o Departamento de Recursos Humanos e Comunicação Interna elabora o I003 – Plano anual de Formação com base nas oportunidades existentes no mercado. O plano de formação poderá ser alterado ao longo do ano, sempre que for considerado necessário, não só para responder a novas necessidades, mas também para corrigir eventuais desvios.

8.3 Registos de Formação

Todas as acções de formação realizadas são registadas pelo Departamento de Recursos Humanos e Comunicação Interna no I001 - Ficha Individual do Colaborador. O colaborador deverá entregar cópia do comprovativo da frequência do curso emitido pela entidade formadora para as acções realizadas externamente para anexar à sua Ficha Individual de Colaborador

8.4 Avaliação da eficácia das Acções de Formação

A avaliação da eficácia da formação é efectuada pelo DQ, sendo o período de avaliação de avaliação definido caso a caso, assim como a forma de avaliação. O registo é efectuado pelo DQ, no impresso I003 – Plano Anual de Formação.

Logotipo	Procedimento do Sistema de Gestão da Qualidade	P002/00
	Seleção e Qualificação de Colaboradores para a realização de ensaios segundo o Método ME001	Página 1 de 7

1. Objectivo

Estabelecer métodos para selecção e qualificação de colaboradores.

2. Campo de Aplicação

Este procedimento aplica-se à selecção e qualificação de colaboradores para a realização de ensaios de determinação do teor de CH₄, CO₂ e O₂ em biogás de aterro utilizando o Método de Ensaio ME001.

3. Responsabilidades

Definidas ao longo do procedimento.

4. Siglas Utilizadas

DQ – Director da Qualidade

DT – Director Técnico

MRC – Materiais de Referência certificados

5. Referências

NP EN ISO/IEC 17025 (2005). Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração.

OGC001(2010). Guia para a aplicação da NP EN ISO/IEC 17025. Instituto Português de Acreditação.

6. Documentos Associados

I001 – Ficha Pessoal do Colaborador

I004 – Qualificação dos colaboradores

I011 – Plano de Medição

I013 – Ensaio de Qualificação ou Requalificação de Colaborador

I016 – Registo de ensaios de Validação do Método ME001

I022 – Ensaio intralaboratoriais

ME001 - Determinação do teor de CH₄, CO₂ e O₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus

P003 - Validação do Método para a determinação dos teores de CH₄, CO₂ e O₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus

Logotipo	Procedimento do Sistema de Gestão da Qualidade	P002/00
	Seleção e Qualificação de Colaboradores para a realização de ensaios segundo o Método ME001	Página 2 de 7

7. Validação

Elaborado:	Aprovado:
Data:	Data:

8. Procedimento

8.1. Seleção de novos colaboradores

A necessidade de admitir novos colaboradores poderá surgir de reuniões de equipa, de revisão do sistema ou por necessidade de substituição de um colaborador. Para tal a Administração deve ser informada de tal necessidade assim como dos requisitos curriculares necessários. Após aprovação da Administração o Departamento dos Recursos Humanos e Comunicação Interna coloca anúncio (internet, jornais e/ou outros). Após recepção dos *curricula* dos candidatos estes são analisados e seleccionados pelo DT e DQ com base nos requisitos curriculares pré-definidos. Segue-se a fase de entrevista onde estão presentes o DT, o DQ e colaborador do Departamento dos Recursos Humanos e Comunicação Interna. Nestas entrevistas são transmitidas ao candidato as tarefas a desempenhar, é questionada a sua experiência e avalia-se a adequação do perfil do candidato ao posto de trabalho e aos requisitos definidos. Mostra-se o local e as condições de trabalho para que a aceitação seja consciente e responsável. Se entre os candidatos seleccionados não se identificar o colaborador com as características pretendidas é reiniciado o procedimento. O DT e o DQ após avaliação curricular e entrevista elegem o candidato com o perfil mais adequado aos requisitos definidos.

8.2 Formalização da Admissão

Seleccionado o candidato e aceites as condições de contratação, procede-se à formalização da sua admissão. Aquando da contratação deverá ser entregue ou preenchida a seguinte documentação: Ficha pessoal do Colaborador (I001), Contrato de trabalho, cópias de documentação pessoal (Documento de Identificação, NIF, N.º de segurança social e outros).

8.3 Acolhimento de Novos Colaboradores

No acolhimento está incluída a apresentação do novo colaborador a todos os colaboradores da empresa, principalmente aos que estão directamente ligados à função que vai exercer. O DQ efectua a apresentação da empresa e do Sistema Gestão da Qualidade. Seguidamente procede-se à familiarização da função realizada pelo DT, o qual define o tipo de treino e acompanhamento necessário.

Logotipo	Procedimento do Sistema de Gestão da Qualidade	P002/00
	Seleção e Qualificação de Colaboradores para a realização de ensaios segundo o Método ME001	Página 3 de 7

8.4 Qualificação e Requalificação de Colaboradores

A qualificação do Colaborador para a realização dos ensaios de determinação dos teores de CH₄, CO₂ e O₂ em biogás de aterro é efectuada de acordo com a Figura 1. Esta é realizada sempre que exista a necessidade do colaborador efectuar os ensaios acima descritos. O DT define o período de qualificação necessário e efectua o registo no I004. Os ensaios necessários para a qualificação encontram-se apresentados na Tabela 1 assim como os requisitos para a obtenção da qualificação do colaborador. Se o colaborador não obtiver resultados de acordo com os requisitos o procedimento é reiniciado e o colaborador não poderá desempenhar a função de realização dos ensaios até obter a qualificação. Anualmente o colaborador qualificado é sujeito a uma reavaliação para renovação da qualificação. Esta é organizada pelo DT e registada no impresso I004. Os ensaios e os requisitos para a requalificação são igualmente apresentados na Tabela 1. Se os requisitos não forem cumpridos o colaborador deverá iniciar o procedimento de qualificação e cumprir os requisitos de qualificação mencionados na Tabela 1. Este não poderá desempenhar a função de realização dos ensaios até obter a qualificação. Os ensaios para a qualificação e requalificação são descritos no ponto 8.4.1

Logotipo	Procedimento do Sistema de Gestão da Qualidade	P002/00
	Seleção e Qualificação de Colaboradores para a realização de ensaios segundo o Método ME001	Página 4 de 7

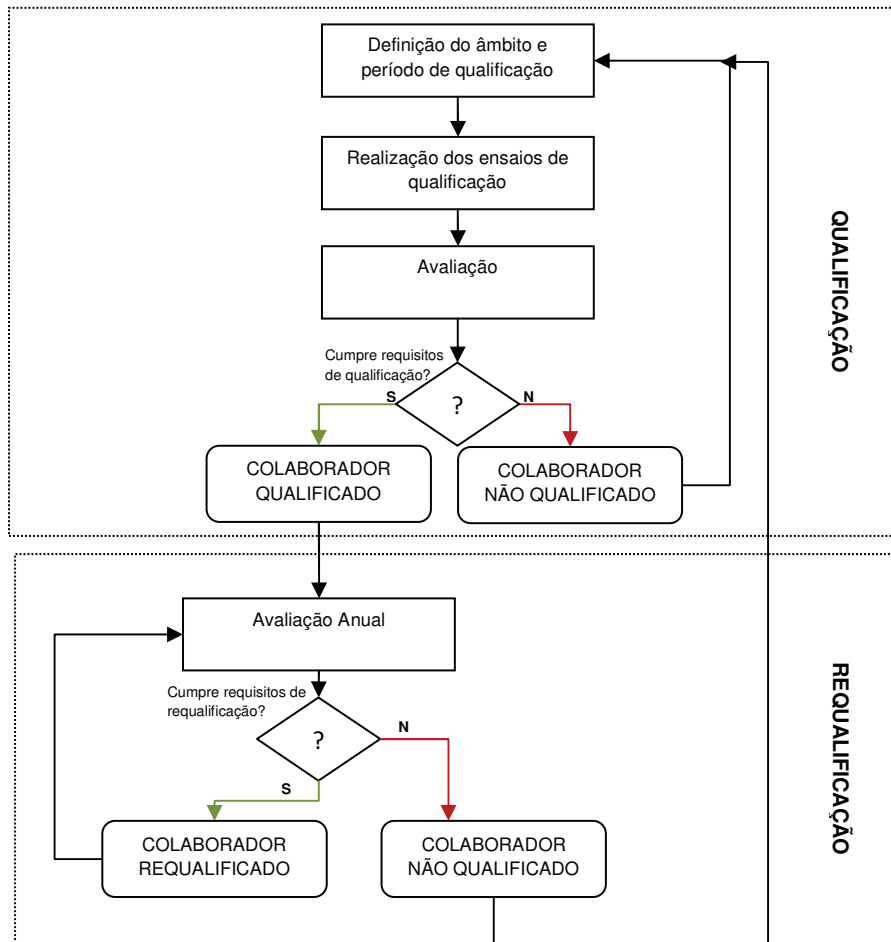


Figura 1 - Procedimento para qualificação e requalificação de colaboradores

Logotipo	Procedimento do Sistema de Gestão da Qualidade	P002/00
	Seleção e Qualificação de Colaboradores para a realização de ensaios segundo o Método ME001	Página 5 de 7

Tabela 1 – Requisitos para a qualificação, requalificação e renovação da qualificação de colaboradores

	QUALIFICAÇÃO	REQUALIFICAÇÃO
Ensaio a realizar	- Realização de ensaios intralaboratoriais para a determinação do analito com colaborador qualificado (20 ensaios). - Se não existir ainda colaborador qualificado deverão ser organizados ensaios de cooperação interlaboratorial. (mínimo 20 amostras); - Participação em ensaios de comparação com materiais de referência para a determinação do analito (20 ensaios).	- Participação em ensaios de comparação com materiais de referência para a determinação do analito (5 ensaios)
Período de qualificação	Máximo 1 ano	Máximo de 2 meses
Avaliação	<u>Qualificado:</u> - Bons resultados em pelo menos 16 ensaios intralaboratoriais com colaborador qualificado; ou resultados satisfatórios em pelo menos 16 ensaios interlaboratoriais; - Resultados satisfatórios em pelo menos 16 ensaios de comparação com materiais de referência para a determinação do analito.	<u>Requalificado:</u> - Resultados satisfatórios em pelo menos 3 ensaios de comparação com MRC;

8.4.1 Descrição dos Ensaio para a qualificação e requalificação de colaboradores

- Ensaio Intralaboratoriais

- O DT define o colaborador qualificado que irá realizar os ensaios com o colaborador em avaliação e elabora o Plano de Medição (I011).
- Os colaboradores realizam os ensaios de acordo com o Método ME001, repetindo as medições 10 vezes. Todos os registos são efectuados no I013 - Ensaio de Qualificação e Requalificação de Colaboradores.
- Efectuar o Teste F no I022 na Folha “ Ensaio Intralaboratoriais”
 - Calcular a variância para cada ponto de amostragem para cada colaborador

Logotipo	Procedimento do Sistema de Gestão da Qualidade	P002/00
	Seleção e Qualificação de Colaboradores para a realização de ensaios segundo o Método ME001	Página 6 de 7

- Calcular o valor de F para cada ponto de amostragem utilizando as variâncias calculadas no ponto anterior (equação 1)

$$F = \frac{s_A^2}{s_B^2} \quad (\text{equação 1})$$

Em que s_A^2 corresponde à maior das duas variâncias

- Calcular o F_{tabelado} da distribuição de F Snedecor / Fisher para um nível de confiança, α , de 0,05 e para os graus de liberdade dos padrões (ou seja 9 para A e B). O F_{tabelado} pode ser obtido através da seguinte equação da ferramenta Excel®:

$$F = \text{INV F} (\text{probabilidade}; \text{graus de liberdade A}; \text{graus de liberdade B}) \quad (\text{equação 2})$$

- Comparar o F calculado com o F_{tabelado} e concluir de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 – Teste F aos ensaios realizados pelo colaborador em avaliação e o colaborador qualificado

Resultado	Conclusão
$F_{\text{cal}} < F_{\text{tab}}$	Não existe diferença entre as variâncias. Efectuar teste t das médias.
$F_{\text{cal}} > F_{\text{tab}}$	Existe diferenças entre as variâncias. Avaliação – Resultados Insatisfatórios. Desprezar os resultados obtidos pelo colaborador.

- Efectuar o Teste t das médias no I023:

- Calcular o t_{cal} através das equações 3 e 4 (n_A e n_B são o número de medições que contribuem para cada a média obtida antes e após a realização dos ensaios respectivamente).

$$t_{\text{cal}} = \frac{|\bar{x}_A - \bar{x}_B|}{s_{\text{conj}} \sqrt{\frac{1}{n_A} + \frac{1}{n_B}}} \quad (\text{equação 3})$$

onde,

$$s_{\text{conj}} = \sqrt{\frac{(n_A - 1)s_A^2 + (n_B - 1)s_B^2}{n_A + n_B - 2}} \quad (\text{equação 4})$$

- Determinar t_{tabelado} considerando $n_A + n_B - 2$ graus de liberdade.

- Comparar t_{cal} com t_{tabelado} e concluir de acordo com a Tabela 3.

Logotipo	Procedimento do Sistema de Gestão da Qualidade	P002/00
	Seleção e Qualificação de Colaboradores para a realização de ensaios segundo o Método ME001	Página 7 de 7

Tabela 3 - Teste t às médias aos ensaios realizados pelo colaborador em avaliação e o colaborador qualificado

Resultado	Conclusão
$t_{cal} < t_{tabelado}$	Não existe diferença entre as médias dos ensaios realizados pelos colaboradores. Avaliação - Bom
$t_{cal} > t_{tabelado}$	Existe diferenças entre as médias dos ensaios realizados pelos colaboradores. Avaliação – Resultados Insatisfatórios. Desprezar os resultados obtidos pelo colaborador.

- Ensaios de cooperação interlaboratorial

De acordo com o ponto 8.2.5.2 do Procedimento P003.

- Ensaios de Comparação com Materiais de Referência

De acordo com o ponto 8.2.5.1 do Procedimento P003.

Logotipo	Procedimento do Sistema de Gestão da Qualidade	P003/00
	Validação do Método para a determinação dos teores de CH ₄ , CO ₂ e O ₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus	Página 1 de 14

1. Objectivo

Descrever os procedimentos necessário para a validação do método de ensaio para a determinação dos teores de CH₄, CO₂ e O₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus.

2. Campo de Aplicação

Este procedimento aplica-se ao método de ensaio ME001 - Determinação dos teores de CH₄, CO₂ e O₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus.

3. Responsabilidades

Definidas ao longo do procedimento.

4. Siglas Utilizadas

DQ – Director da Qualidade

DT – Director Técnico

5. Referências

NP EN ISO/IEC 17025 (2005). Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração.

IPAC-OGC001 (2010). Guia para a aplicação da NP EN ISO/IEC 17025. Instituto Português de Acreditação.

Geotechnical Instruments (2005). GEM 2000/GEM 2000 plus Calibration Manual.

Geotechnical Instruments (2005). GEM 2000/GEM 2000 plus Gas Analyser Operating Manual.

RELACRE – Guia 3 (1996). Validação de Resultados em laboratórios químicos. RELACRE.

RELACRE – Guia 13 (2000). Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química RELACRE.

Logotipo	Procedimento do Sistema de Gestão da Qualidade	P003/00
	Validação do Método para a determinação dos teores de CH ₄ , CO ₂ e O ₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus	Página 2 de 14

6. Documentos Associados

I011 – Plano de Medição

I016 – Registo ensaios de validação do Método ME001

I017 – Cálculos dos ensaios de validação do Método ME001

I018 – Teste Aberrantes

I019 - Plano de acções correctivas dos ensaios de cooperação interlaboratorial

I020 - Plano dos Ensaios de cooperação interlaboratorial

I021 – Plano de Validação do ME001 para determinação do teor de metano, dióxido de carbono e oxigénio em biogás de aterro

IT001 – Teste aberrantes

ME001 - Determinação do teor de CH₄, CO₂ e O₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus

7. Validação

Elaborado:
Data:

Aprovado:
Data:

8. Procedimento

8.1. Realização dos ensaios de validação

Realização dos ensaios para a determinação dos parâmetros abaixo mencionados para cada analito de acordo com o Método ME001 e o I021 – Plano de Validação do ME001 para determinação do teor de metano, dióxido de carbono e oxigénio em biogás de aterro.

8.2. Determinação dos parâmetros do Método ME001

8.2.1. Gama de trabalho

- Na folha “Gama de trabalho” do I017 calcular a varância s_t^2 das misturas gasosas sintéticas 1 e 3 para o analito recorrendo às seguintes equações:

Logotipo	Procedimento do Sistema de Gestão da Qualidade	P003/00
	Validação do Método para a determinação dos teores de CH ₄ , CO ₂ e O ₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus	Página 3 de 14

$$s_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^3 (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1} \quad (\text{equação 1})$$

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^3 y_{ij}}{n_i} \quad (\text{equação 2})$$

Em que:

i. –o numero do padrão (1 a 3);

j – nº da repetição efectuada para cada padrão;

y_{ij} - CH₄/CO₂/O₂ medidos do Padrão i (1 a 3) obtido na replica nº j (1 a 3 ou 1 a 10 para a mistura 1 e 3);

s_i² – Variância do padrão i (1 a 3)

- Calcular o valor de F (equação 3) utilizando as variâncias dos padrões misturas gasosas sintéticas 1 e 3 na folha “Gama de trabalho” do I017.

$$F = \frac{s_A^2}{s_B^2} \quad (\text{equação 3})$$

Em que s_A² corresponde à maior das duas variâncias.

- Comparar o valor de F calculado com o F_{tabelado} da distribuição de F Snedecor / Fisher para um nível de confiança, α, de 0,05 e para os graus de liberdade dos ensaios realizados com os padrões (ou seja 9 para A e B). O F_{tabelado} pode ser obtido através da seguinte equação da ferramenta Excel®:

$$F = \text{INV F} (\text{probabilidade; graus de liberdade A; graus de liberdade B}) \quad (\text{equação 4})$$

Se o F calculado for inferior ao F_{tabelado} não existe diferença entre as variâncias logo a gama de trabalho é o intervalo entre os dois padrões testados. Caso o F calculado seja superior ao F_{tabelado} define-se novo intervalo de padrões excluindo-se o padrão mínimo ou o máximo definidos anteriormente, calcula-se o novo F e compara-se com o F_{tabelado} e assim sucessivamente até conseguir obter um F calculado inferior ao F_{tabelado}.

Logotipo	Procedimento do Sistema de Gestão da Qualidade	P003/00
	Validação do Método para a determinação dos teores de CH ₄ , CO ₂ e O ₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus	Página 4 de 14

8.2.2.Selectividade

- Calcular as taxas de recuperação de cada analito utilizando a equação 5 na folha “Ensaio de selectividade” do I017.

$$t_{recup.} = \frac{VM}{VR} * 100 \quad (\text{equação 5})$$

Em que:

T_{recup.} – taxa de recuperação (%);

VM – Valor medido;

VR – Valor de Referência

- Calcular a mediana das taxas de recuperação do analito utilizando as médias das taxas de recuperação do analito dos 20 dias.

- Concluir se o método é selectivo para a determinação do analito (na presença dos outros analitos em estudo) comparando os valores obtidos com os valores apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Taxas de recuperação do método para a determinação de metano, dióxido de carbono e oxigénio

Analito	Taxa de recuperação	Conclusão
CH ₄	≥ 95%	Selectivo
	<95%	Não selectivo
CO ₂	≥ 95%	Selectivo
	<95%	Não selectivo
O ₂	≥ 95%	Selectivo
	<95%	Não selectivo

8.2.3.Limiars analíticos

- Calcular a média, X₀, dos valores obtidos no I017 na folha “Limiares analíticos”.

- Calcular o desvio padrão σ₀ dos valores obtidos no I017 na folha “Limiares analíticos”.

Logotipo	Procedimento do Sistema de Gestão da Qualidade	P003/00
	Validação do Método para a determinação dos teores de CH ₄ , CO ₂ e O ₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus	Página 5 de 14

- Calcular o Limite de detecção e o limite de quantificação do analito segundo as equações 6 e 7 respectivamente.

$$L_D = X_0 + 3,3\sigma_0 \text{ (equação 6)}$$

$$L_Q = X_0 + 10\sigma_0 \text{ (equação 7)}$$

Em que:

L_D – Limite de detecção

L_Q – Limite de quantificação

X_0 – média aritmética dos valores de brancos medidos ao longo dos 20 dias;

σ_0 – desvio padrão dos valores medidos ao longo dos 20 dias.

8.2.4. Precisão

8.2.4.1. Repetibilidade

- Verificar a existência de valores aberrantes através do Teste de aberrantes descrito na IT001.
- Calcular o desvio padrão (s) para cada mistura gasosa.
- Calcular as variâncias (s^2) para cada mistura gasosa.
- Analisar as variâncias obtidas efectuando o Teste F para comparar as seguintes variâncias:

Teste F1 – Comparação das variâncias das misturas gasosas sintéticas 1 e 2;

Teste F2 - Comparação das variâncias das misturas gasosas sintéticas 2 e 3;

Teste F3 - Comparação das variâncias das misturas gasosas sintéticas 1 e 3.

- Calcular o valor de F (equação 8) para cada um dos casos acima descrito utilizando as variâncias das misturas em estudo na folha “Repetibilidade” do I017.

$$F = \frac{s_A^2}{s_B^2} \text{ (equação 8)}$$

Em que s_A^2 corresponde à maior das duas variâncias

Logotipo	Procedimento do Sistema de Gestão da Qualidade	P003/00
	Validação do Método para a determinação dos teores de CH ₄ , CO ₂ e O ₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus	Página 6 de 14

- Calcular o F_{tabelado} da distribuição de F Snedecor / Fisher para um nível de confiança, α , de 0,05 e para os graus de liberdade dos padrões (ou seja 9 para A e B). O F_{tabelado} pode ser obtido através da seguinte equação da ferramenta Excel®:

$$F = \text{INV F} (\text{probabilidade}; \text{graus de liberdade A}; \text{graus de liberdade B}) \text{ (equação 9)}$$

- Comparar o F calculado com o F_{tabelado} e calcular o limite de repetibilidade (r) (Figura 1) na folha “Repetibilidade” do I017.

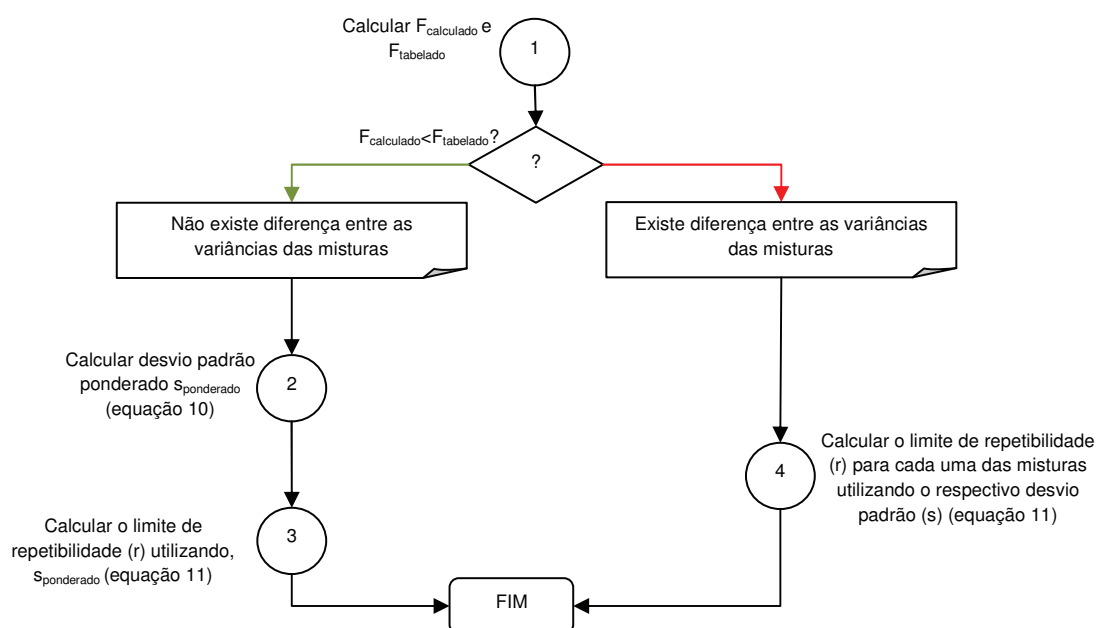


Figura 1 – Cálculo do limite de repetibilidade

$$s_{\text{ponderado}} = \sqrt{\frac{(N_1-1)s_1^2 + (N_2-1)s_2^2 + (N_3-1)s_3^2}{N_1-1 + N_2-1 + N_3-1}} \text{ (equação 10)}$$

(N_i = graus de liberdade para a série de análises)

$$r = 2.8 \cdot s \text{ (equação 11)}$$

- Calcular o coeficiente de variação (CV) com a equação 12 e concluir se os limites de repetibilidade podem ser utilizados.

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \text{ (equação 12)}$$

Logotipo	Procedimento do Sistema de Gestão da Qualidade	P003/00
	Validação do Método para a determinação dos teores de CH ₄ , CO ₂ e O ₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus	Página 7 de 14

- Determinar o nº de casas decimais multiplicando os desvios padrão e/ou desvios ponderados por dois. O número de casas decimais é definido pela primeira casa decimal diferente de zero.

8.2.4.2. Reprodutibilidade

- Ensaios de cooperação interlaboratorial

- Enviar toda a informação necessária para a realização dos ensaios a cada um dos laboratórios participantes, nomeadamente:

- ME001 - Determinação do teor de CH₄, CO₂ e O₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus
- Plano dos Ensaios de cooperação interlaboratorial I020
- Impressos associados ao ME001.
- Folha “Ensaios reprodutibilidade” do Impresso I016 para registo dos resultados.
- Realizar a preparação dos ensaios de acordo com o ponto 5.1 do Método ME001. Os pontos 1 e 5 não são aplicáveis.
- Efectuar os ensaios atendendo ao ponto 5.2 do Método ME001, o ponto 1 não é aplicável e todos os registos são efectuados no I016 na folha “Ensaios reprodutibilidade”. Repetir 10 vezes.
- Verificar a existência de valores aberrantes nas medições de cada mistura gasosa utilizando a IT001.
- Determinar a variância da reprodutibilidade para cada amostra analisada utilizando as equações apresentadas seguidamente na Folha “Ensaios reprodutibilidade” do Impresso I017.

$$S_{RI}^2 = S_{LI}^2 + S_{ri}^2 \text{ (equação 13)}$$

Em que:

S_{RI}^2 - variância da reprodutibilidade;

S_{LI}^2 - variância interlaboratorial (erros sistemáticos);

S_{ri}^2 - variância da repetibilidade (erros aleatórios).

Logotipo	Procedimento do Sistema de Gestão da Qualidade	P003/00
	Validação do Método para a determinação dos teores de CH ₄ , CO ₂ e O ₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus	Página 8 de 14

$$S_{LI}^2 = \frac{S_{di}^2 - S_{ri}^2}{\bar{n}_i} \text{ (equação 14)}$$

$$S_{di}^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{w=1}^p n_{wi} \cdot (\bar{x}_{wi} - \bar{\bar{x}}_i)^2 \text{ (equação 15)}$$

$$\bar{n}_i = \frac{1}{p-1} \left[\sum_{w=1}^p n_{wi} - \frac{\sum_{w=1}^p n_{wi}^2}{\sum_{w=1}^p n_{wi}} \right] \text{ (equação 16)}$$

$$S_{ri}^2 = \frac{\sum_{w=1}^p [(n_{wi}-1)S_{wi}^2]}{\sum_{w=1}^p (n_{wi}-1)} \text{ (equação 17)}$$

Sendo:

S_{ri}^2 - variância de repetibilidade associada aos resultados considerados, para cada laboratório;

S_{wi}^2 - variância associada aos resultados considerados, para cada laboratório;

n_{wi} - número de ensaio efectuados pelo laboratório para um determinado nível de concentrações;

p - número de laboratórios participantes;

$\bar{x}_{wi}$ - média aritmética dada pelo laboratório para um determinado nível de concentração.

$\bar{\bar{x}}_i$ - média das médias aritméticas dadas pelos laboratório para um determinado nível de concentração.

Se a variância interlaboratorial for negativa é considerado o valor de zero

- Calcular a reprodutibilidade para cada mistura gasosa utilizando a equação 18.

$$R = 2,8x\sqrt{S_{RI}^2} \text{ (equação 18)}$$

Em que:

S_R^2 - a variância de reprodutibilidade associada aos resultados considerados, para cada laboratório.

Logotipo	Procedimento do Sistema de Gestão da Qualidade	P003/00
	Validação do Método para a determinação dos teores de CH ₄ , CO ₂ e O ₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus	Página 9 de 14

8.2.4.3. Precisão intermédia

- Verificar a existência de valores aberrantes utilizando a IT001.
- Efectuar o cálculo da precisão intermédia na folha “Precisão Intermédia” do I017:
 - Calcular a diferença dos valores obtidos pelos técnicos para cada réplica;
 - Calcular a soma quadrática utilizando a Ferramenta do excel;
 - Calcular a precisão intermédia utilizando a equação 19.

$$P_I = \frac{\sqrt{\text{soma quadrática}}}{t(n-1)} \text{ (equação 19)}$$

Em que:

P_I – Estimativa da Precisão intermédia

t – n° de amostras ensaiadas (neste caso t=15)

n – n° de ensaios por amostra (neste caso n=2 colaboradores)

8.2.5.Exactidão

8.2.5.1. Comparação com misturas gasosas com teor do analito conhecido

- Calcular o factor de desempenho Z utilizando a equação 20 na folha “Exa MGC” do I017.

$$Z = \frac{(X_{lab} - X_V)}{S} \text{ (Equação 20)}$$

Em que:

X_{lab} – Valor obtido pelo laboratório;

X_V – Valor considerado como verdadeiro

S – incerteza do teor do analito na mistura gasosa

- Concluir relativamente ao desempenho da ENC ENERGY, com base na Tabela 2.

Logotipo	Procedimento do Sistema de Gestão da Qualidade	P003/00
	Validação do Método para a determinação dos teores de CH ₄ , CO ₂ e O ₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus	Página 10 de 14

Tabela 2 – Relação do factor de desempenho (Z) com o desempenho da ENC ENERGY

Z	Desempenho da ENC ENERGY
$ Z \leq 2$	Satisfatório
$2 < Z \leq 3$	Questionável
$ Z > 3$	Incorrecto

8.2.5.2. Ensaios de cooperação interlaboratorial

- Preparação dos ensaios cooperação interlaboratorial

- Definir o local para a realização dos ensaios, escolher um aterro sanitário já cliente atendendo aos seguintes requisitos:

- o aterro possui concentrações de metano, dióxido de carbono e oxigénio detectáveis;
- existem pelo menos 5 poços cuja velocidade de enchimento é inferior a 1 hora, de forma a que as condições estabilizem antes de serem analisados os duplicados, ou outros participantes procedam às medições;
- o aterro deverá reunir as condições de segurança necessárias.

- Solicitar autorização para a realização dos ensaios de cooperação interlaboratorial. Se por algum motivo os ensaios interlaboratorial não forem autorizados seleccionar outro cliente.

- Seleccionar os laboratórios que irão participar nos ensaios de cooperação interlaboratorial atendendo que estes devem possuir um histórico de no mínimo 2 anos na realização de ensaios de determinação dos teores de CH₄, CO₂ e O₂ utilizando os mesmos princípios de detecção que o equipamento GEM 2000 plus.

- Seleccionar 5 poços próximos uns dos outros (<50m) para a realização dos ensaios interlaboratorial. A velocidade de enchimento tem de ser inferior a 1 hora, de forma a que as condições estabilizem antes de serem analisados os duplicados, ou outros participantes procedam às medições.

- Elaborar o Plano de Medição (I011) para a selecção do poço teste e do poço de referência

- Selecção do poço teste e poço de referência

- Realizar a preparação dos ensaios de acordo com o ponto 5.1 do Método ME001. O ponto 1 e 5 não são aplicáveis.

Logotipo	Procedimento do Sistema de Gestão da Qualidade	P003/00
	Validação do Método para a determinação dos teores de CH ₄ , CO ₂ e O ₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus	Página 11 de 14

- Medir o caudal de biogás em cada poço e registar no I016 na folha “Selec.PoçoTeste e PoçoRef.”.
- Efectuar os ensaios de determinação de cada analito durante 5 dias atendendo ao ponto 5.2 do Método ME001. Todos os registos são efectuados na folha “Selec.PoçoTeste e PoçoRef.” do I016.
- Analisar os resultados obtidos e seleccionar 2 poços com concentrações semelhantes para cada analito. Definir o poço teste e o poço de referência para cada analito e registar na folha “Selec.PoçoTeste e PoçoRef.” do I017.
- Elaborar o Plano dos Ensaios de cooperação interlaboratorial preenchendo o I020 atendendo à disponibilidade do cliente e dos laboratórios participantes.

- Ensaios de cooperação interlaboratorial

- Enviar toda a informação necessária para a realização dos ensaios a cada um dos laboratórios participantes, nomeadamente:
 - Mapa do aterro com a localização e identificação dos poços a analisar;
 - Plano dos Ensaios de cooperação interlaboratorial I020;
 - ME001 - Determinação dos teores de CH₄, CO₂ e O₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus;
 - Impressos associados ao ME001;
 - Folha “Ensaios coop.interlaboratorial” do Impresso I016 para registo dos resultados.
- Realizar a preparação dos ensaios de acordo com o ponto 5.1 do Método ME001. Os pontos 1 e 5 não são aplicáveis.
- Efectuar os ensaios atendendo ao ponto 5.2 do Método ME001, o ponto 1 não é aplicável e todos os registos são efectuados no I016 na folha “Ensaios coop.interlaboratorial”.
- Acompanhar a realização dos ensaios de cada laboratório participante e efectuar as medições dos teores de metano, dióxido de carbono e oxigénio no poço teste e no poço de referência antes e após a realização das medições de cada participante de acordo com o ME001. Registar no I016 na folha “Ensaios interlab – An.geo.aterr”. Repetir 10 vezes.

Logotipo	Procedimento do Sistema de Gestão da Qualidade	P003/00
	Validação do Método para a determinação dos teores de CH ₄ , CO ₂ e O ₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus	Página 12 de 14

- Para cada um dos laboratórios efectuar o Teste F na Folha “Ensaio interlab – An.geo.aterro” do I017 para comparação das variâncias antes e após a realização dos ensaios no Poço Teste e no Poço Referência.

- Calcular a variância para cada ponto de amostragem antes e após a realização dos ensaios;

- Calcular o valor de F para cada ponto de amostragem utilizando as variâncias calculadas no ponto anterior (equação 21)

$$F = \frac{s_A^2}{s_B^2} \text{ (equação 21)}$$

Em que s_A^2 corresponde à maior das duas variâncias

- Calcular o F_{tabelado} da distribuição de F Snedecor / Fisher para um nível de confiança, α , de 0,05 e para os graus de liberdade do número de ensaios (ou seja 9 para A e B). O F_{tabelado} pode ser obtido através da seguinte equação da ferramenta Excel®:

$$F = \text{INV F (probabilidade; graus de liberdade A; graus de liberdade B)} \text{ (equação 22)}$$

- Comparar o F calculado com o F_{tabelado} e concluir de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3 – Teste F às medições realizadas no poço de referência e no poço teste antes e após a realização dos ensaios de cada laboratório participante

Resultado	Conclusão
$F_{\text{cal}} < F_{\text{tab}}$	Não existe diferença entre as variâncias logo não ocorreu nenhuma alteração significativa na variabilidade dos resultados do teor do analito em causa durante a realização dos ensaios. Efectuar teste t das médias.
$F_{\text{cal}} > F_{\text{tab}}$	Se $F_{\text{cal}} > F_{\text{tab}}$ existe diferenças entre as variâncias logo ocorreu variação natural geoquímica do aterro no ponto de amostragem durante a realização dos ensaios do analito em estudo. Desprezar os resultados obtidos pelo participante. Se possível reagendar novos ensaios de cooperação interlaboratorial com o participante em causa.

- Para cada um dos laboratórios efectuar o Teste t das médias na Folha “Ensaio interlab – An.geo.aterro” do I017 para comparação das médias antes e após a realização dos ensaios no Poço Teste e no Poço Referência.

Logotipo	Procedimento do Sistema de Gestão da Qualidade	P003/00
	Validação do Método para a determinação dos teores de CH ₄ , CO ₂ e O ₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus	Página 13 de 14

- Calcular o t_{cal} através da equação 23 e equação 24 (n_A e n_B são o número de medições que contribuem para cada a média obtida antes e após a realização dos ensaios respectivamente).

$$t_{cal} = \frac{|\bar{x}_A - \bar{x}_B|}{s_{conj} \sqrt{\frac{1}{n_A} + \frac{1}{n_B}}} \text{ (equação 23)}$$

onde,

$$s_{conj} = \sqrt{\frac{(n_A - 1)s_A^2 + (n_B - 1)s_B^2}{n_A + n_B - 2}} \text{ (equação 24)}$$

- Determinar $t_{tabelado}$ considerando $n_A + n_B - 2$ graus de liberdade.
- Comparar t_{cal} com $t_{tabelado}$ e concluir de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4 - Teste t às médias das medições realizadas no poço de referência e no poço teste antes e após a realização dos ensaios de cada participante

Resultado	Conclusão
$t_{cal} < t_{tabelado}$	Não existe diferença entre as médias das medições realizadas antes e após os ensaios logo não ocorreu variação natural geoquímica do aterro no ponto de amostragem, susceptível de alterar a concentração de analito em estudo durante a realização dos ensaios. Considerar os resultados obtidos.
$t_{cal} > t_{tabelado}$	Existe diferenças entre as médias das medições logo ocorreu variação natural geoquímica do aterro no ponto de amostragem, susceptível de alterar a concentração de analito em estudo durante a realização dos ensaios. Desprezar os resultados obtidos pelo participante. Se possível reagendar novos ensaios de cooperação interlaboratorial com o participante em causa.

- Calcular a mediana dos valores obtidos no poço teste durante a etapa de selecção do poço teste e do poço de referência na folha “Ensaios interlab - XV” do I017.
- Determinar o Z-score da ENC ENERGY e dos laboratórios participantes para cada analito utilizando a equação 25 na folha “Ensaios interlab - Z-score” do I017.

$$Z = \frac{(X_{lab} - X_V)}{s} \text{ (Equação 25)}$$

Em que:

X_{lab} – Valor obtido pelo laboratório;

Logotipo	Procedimento do Sistema de Gestão da Qualidade	P003/00
	Validação do Método para a determinação dos teores de CH ₄ , CO ₂ e O ₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus	Página 14 de 14

X_v – Valor considerado como verdadeiro, ou seja o valor estabelecido no ensaio de cooperação interlaboratorial; mediana dos valores obtidos no poço teste durante a etapa de selecção do poço teste e do poço de referência

S – desvio padrão das médias dos laboratórios no ensaio de cooperação interlaboratorial

- Concluir relativamente ao desempenho de cada participante, com base na Tabela 5. Registrar na folha “Resultados Ensaio Inter.” do I017.

Tabela 5 – Relação do factor de desempenho (Z) com o desempenho do laboratório participante no ensaio de cooperação interlaboratorial

Z	Desempenho da ENC ENERGY
$ Z \leq 2$	Satisfatório
$2 < Z \leq 3$	Questionável
$ Z > 3$	Incorrecto

- Se existirem casos cujo Z seja superior a 2 elaborar Plano de acções correctivas dos ensaios de cooperação interlaboratorial I019 e agendar novos ensaios de cooperação interlaboratorial.

ANEXO III – IMPRESSOS

Logotipo	Impresso	Página 1 de 3
	Ficha Pessoal do Colaborador	

1. DADOS PESSOAIS

Nome					
Morada					
Código postal			Localidade		
Data de Nascimento	/ /		Naturalidade		
Bilhete de identidade			Data de emissão		Arquivo
NIF			NIB		
Telefone			Telemóvel		

2. HABILITAÇÕES LITERÁRIAS

Escolaridade	Ano de Conclusão	Estabelecimento de Ensino

3. FORMAÇÃO FREQUENTADA

Cursos (anexar, se relevante, descrição de conteúdos)	N.º horas / anos	Entidade formadora

Logotipo	Impresso	Página 2 de 3
	Ficha Pessoal do Colaborador	

4. EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

Data de início/fim da função	Identificar a empresa ou indicar se exerceu funções por conta própria	Principais funções desempenhadas

5. NATUREZA DO CONTRATO

		Data de Admissão	Cargo
Contrato sem termo			
Contrato com termo			
Estágio			

6. INFORMAÇÕES ADICIONAIS

Data:

Preenchido por:

Logotipo	Impresso	Página 3 de 3
	Ficha Pessoal do Colaborador	

Documentos em anexo:

- Fotocópia do Bilhete de Identidade ☐
- Fotocópia do Cartão de Contribuinte ☐
- Fotocópia do Cartão da Segurança Social ☐
- Fotocópia do certificado de habilitações ☐
- Fotocópia da Carta de Condução ☐
- *Curriculum vitae* ☐
- Fotocópia dos certificados/declarações de formação ☐
- Contracto de trabalho ☐
- Outros (Especifique) ☐

Logotipo	Impresso	Página 1 de 2
	Descrição de Funções e Qualificações Mínimas dos colaboradores	

Função:

Descrição Genérica da Função e respectivas Responsabilidades e Autoridades

Habilitações Literárias Desejáveis

Logotipo	Impresso	
	Descrição de Funções e Qualificações Mínimas dos colaboradores	

Experiencia profissional

Formação / Especialização

Competências Comportamentais		
Competência	Descrição	Opção
Qualidade de realização	Capacidade de realizar as tarefas que lhe são atribuídas, com qualidade dentro dos prazos estipulados.	
Pragmatismo	Capacidade de resolução de problemas de forma prática	
Decisão	Capacidade para tomar decisões com base nas informações disponíveis	
Proactividade	Capacidade perceber as necessidades e antecipar a acção	
Autonomia	Capacidade para desenvolver o seu trabalho sem supervisão, com qualidade	
Espírito de liderança	Capacidade de naturalmente reunir em torno de si os recursos mais qualificados para a tarefa, criando sinergias na sua actuação	
Inovação	Capacidade de desenvolver soluções alternativas e criativas	
Comunicação	Capacidade para transmitir, emitir e receber as mensagens de uma forma eficiente	
Orientação para o cliente	Capacidade de antecipar as reais necessidades do cliente e propor soluções adequadas	

Nomes dos Funcionários e Respectiva Política de Substituição na Função

Data:

Ano	
-----	--

Colaborador	Data Prevista	Âmbito da Formação	Prazo para avaliação da formação	Avaliação da Formação	Resultado da Avaliação

Âmbito da qualificação:

Nome do Colaborador	Tipo de Qualificação	Período de qualificação	Ensaio de qualificação	Resultado da Avaliação	Assinatura responsável pela avaliação
	Qualificação Renovação da Qualificação Re-qualificação			Qualificado Não Qualificado	
	Qualificação Renovação da Qualificação Re-qualificação			Qualificado Não Qualificado	
	Qualificação Renovação da Qualificação Re-qualificação			Qualificado Não Qualificado	
	Qualificação Renovação da Qualificação Re-qualificação			Qualificado Não Qualificado	

Logotipo	Impresso	Página 1 de 1
	Ficha de Equipamento	

TIPO DE EQUIPAMENTO			
Designação do Equipamento:		Código Inventário:	
Marca:		Modelo:	
Série:		Fornecedor:	
Ano de Fabrico:		Data de recepção:	
Localização:			
Gama de medida:		Resolução:	
EMA:		Critério de aceitação:	
Periodicidade de Controlo:			
TIPO DE CONTROLO A EFECTUAR:			
Calibração/ensaio externo	Semestral	Calibração/ensaio interno	Não aplicável
Verificação Legal		Outro:	

CONTROLO					
Data	Nº de Certificado	Decisão	Data próxima calibração/verificação legal	Data próximo ensaio interno	Responsável

Logotipo	PROPOSTA COMERCIAL	Página 1 de 4
----------	--------------------	---------------

Título	Ensaio de campo para a caracterização de biogás de aterro		
Cliente			
Proposta n.º		Data	

Objectivo:

1. Descrição do Trabalho

1.1. Metodologia

A determinação dos parâmetros abaixo indicados será efectuada com um equipamento portátil GEM 2000 plus. Este é constituído por um sensor de infravermelhos de duplo comprimento de onda e por sensor electroquímico que permitem determinar o teor de metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂) e oxigénio (O₂) presente no biogás.

Parâmetros	Sensor	Equipamento	Método	Acreditação
CH ₄	Infravermelhos de duplo comprimento de onda	GEM 2000 plus	ME001	
CO ₂	Infravermelhos de duplo comprimento de onda			
O ₂	Electroquímico			

A – Acreditada; NA – Não acreditada; (*) Ensaio subcontratado;

1.2. Pontos de amostragem

N.º de medições	Designação dos pontos de amostragem	Código do ponto de amostragem	Parâmetros

Logotipo	PROPOSTA COMERCIAL	Página 2 de 4
----------	--------------------	---------------

1.3. Elaboração do Relatório

--

2. Programa do Trabalho

Elaboração do Plano de Medição	Trabalho de campo	Laboratório + Relatório	Total
XXdias	XX dias	XX dias	XX dias

3. Orçamento

N.º Item	Descrição	Preço

4. Condições específicas

Após adjudicação desta proposta e antes do agendamento das medições, o cliente deverá facultar toda a informação relevante acerca do aterro sanitário e do seu funcionamento, necessária para a elaboração do documento “Plano de Medição”.

Para elaboração e concretização do “Plano de Medição”, a validar pelo cliente, este deverá disponibilizar ao Laboratório, os seguintes elementos:

- Objectivo das medições;
- Identificação do interlocutor no cliente, responsável pela coordenação e disponibilização de meios necessários à concretização do “Plano de Medição”;
- Identificação inequívoca das fontes alvo de monitorização, com indicação do código interno referindo equipamentos a que está associada;
- Descrição dos pontos de amostragem a caracterizar (Planta do aterro sanitário com localização dos poços, condições de acesso e de trabalho);
- Indicação da existência de planos de monitorização, Valores Limite de Exposição (VLE) específicos definidos pela entidade coordenadora do licenciamento, aplicação de legislação específica.

Logotipo	PROPOSTA COMERCIAL	Página 3 de 4
----------	--------------------	---------------

5. Condições Gerais

- Cabe ao cliente visitado a criação de condições seguras de acesso e de trabalho nos pontos de amostragem (ex.: tomas de amostragem, escadas, plataforma, meios de elevação);
- Cada ponto de amostragem deve estar claramente identificado e etiquetado;
- Cabe ao cliente visitado garantir a limpeza prévia das tomas de amostragem, bem como a lubrificação dos seus sistemas de fecho;
- A não realização dos ensaios nas datas previstas, por motivos não imputáveis à ENC ENERGY tais como inexistência tomas de amostragem e/ou de acessos e condições mínimas de segurança nos locais, ou devido a paragens de processos, implica cobrança de custos de disponibilização de equipamento e pessoal, com base nos pressupostos do orçamento apresentado.
- O equipamento portátil deve ser utilizado nas seguintes condições: Temperaturas de 0 a 40°C e humidade relativa de 0 a 95% sem condensação e a pressão ± 200 mbar. Sempre que estas condições não se verifiquem os ensaios são suspensos e o cliente é informado. O novo agendamento de ensaios implica cobrança de custos de disponibilização de equipamento e pessoal, com base nos pressupostos do orçamento apresentado.
- A ENC ENERGY reserva-se o direito de cancelar uma amostragem agendada, no caso das condições meteorológicas previstas com até 48 h de antecedência, não permitirem fazer o trabalho em segurança, ou em caso de avaria inesperada do equipamento de amostragem; nestes casos, será agendada nova campanha com a máxima brevidade possível, não podendo a ENC ENERGY ser responsabilizada por eventuais incumprimentos de prazos ou planos anuais de medição do cliente.
- Esta proposta é válida por um período de 60 dias, excepto se alterações legislativas ou normativas determinarem a sua actualização.
- Os trabalhos serão realizados em prazo e data a combinar entre as duas partes, após adjudicação, aprovação do "Plano de Medição" e a existência das condições necessárias à realização das medições.
- Os relatórios serão emitidos em formato pdf assinado digitalmente e enviados por email; caso o cliente solicite emissão de original em papel este será enviado por correio postal.

O orçamento apresentado:

- inclui elaboração do "Plano de Medição";
- inclui trabalho de campo, de laboratório e elaboração do respectivo relatório;
- inclui despesas de deslocação e estadia;
- não inclui IVA à taxa aplicável.

O pagamento deverá suceder até 30 dias após a data de emissão das facturas, da seguinte forma:

Local, Dia de MÊS de ANO

Elaborado por:	Aprovado por:

Logotipo	PROPOSTA COMERCIAL	Página 4 de 4
----------	--------------------	---------------

Formulário para a Adjudicação da Proposta da ENC ENERGY ref. XXX

Agradecemos a preferência da ENC ENERGY para a realização dos serviços mencionados na presente proposta.

Para efeitos de registo interno, solicitamos o preenchimento deste formulário, o qual agradecemos que nos seja devolvido assinado e datado, para os contactos abaixo disponibilizados:

Adjudicamos a proposta acima descrita: (Valor: XXXX Euros + IVA)

Não adjudicamos a proposta

Elementos de contacto

Nome do Cliente:		N.º de contribuinte:
Morada:		Telefone:
		Fax:
Pessoa de contacto		Email:

Como pretende receber o relatório?

Em formato digital (pdf assinado digitalmente) e enviado por email

Um original impresso em papel

Com o objectivo de prestarmos serviços com mais qualidade, solicitamos que por favor nos indique os motivos que determinaram a vossa decisão de adjudicar/não adjudicar esta proposta. Obrigado.

Nome:

Data:

Assinatura:

EQUIPAMENTO		CARACTERÍSTICAS A VERIFICAR		MÉTODOS DE VERIFICAÇÃO		ACÇÃO A DESENVOLVER	PRAZO DE EXECUÇÃO	DATA DE EXECUÇÃO
CÓDIGO	DESIGNAÇÃO	CARACTERÍSTICAS	RESPONSÁVEL	FREQUÊNCIA DE VERIFICAÇÃO	MÉTODO			

Código do Equipamento	Designação do Equipamento	Verificação intermédia	Calibração externa	Meses												Observações
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	

Ensaio: Interno ☐ Externo ☐

Código da Proposta Comercial (se ensaio interno indicar):

Local do ensaio:

Metodologia do ensaio:

Data de Leitura (DD-MM-AA):				Responsável pela Leitura: Assinatura:			
Hora de Inicio (HH:MM):							
Hora de Fim (HH:MM):							
Condições climatéricas:							
Nº de Ensaios	Ensaio 1	Ensaio 2					
Temperatura							
Humidade							
Nº do Ponto de amostragem	Código do ponto de amostragem	Nº de ensaio	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	Estado do Ponto de amostragem	Observações
1	Leitura em branco	1					
	Leitura em branco	2					
		1					
		2					
2	Leitura em branco	1					
	Leitura em branco	2					
		1					
		2					
3	Leitura em branco	1					
	Leitura em branco	2					
		1					
		2					
4	Leitura em branco	1					
	Leitura em branco	2					
		1					
		2					
5	Leitura em branco	1					
	Leitura em branco	2					
		1					
		2					
6	Leitura em branco	1					
	Leitura em branco	2					
		1					
		2					
7	Leitura em branco	1					
	Leitura em branco	2					
		1					
		2					
8	Leitura em branco	1					
	Leitura em branco	2					
		1					
		2					

Logotipo	PLANO DE MEDIÇÃO	Página 1 de 3
----------	------------------	---------------

Título	
---------------	--

1. Dados Gerais:

Cliente:	Telefone:
Morada:	Fax:
Pessoa para Contacto:	Email:
Nº da proposta:	Data de adjudicação:

2. Objectivo dos ensaios

--

3. Métodos de ensaio

3.1. Parâmetros a analisar e respectiva metodologia

Parâmetros	Norma/Procedimento de ensaio	Acreditação

A – Acreditada; NA – Não acreditada; PIXXX- Procedimento Interno; (*) Ensaio subcontratado; (•) Método interno baseado no(s) documento(s) normativo(s) junto indicado(s)

3.2. Descrição dos Pontos de amostragem

Designação dos pontos de amostragem	Código do ponto de amostragem	Parâmetros

Logotipo	PLANO DE MEDIÇÃO	Página 2 de 3
----------	------------------	---------------

4. Descrição da Instalação

4.1. Descrição sumária da Instalação e anexo do Layout sempre que possível

--

4.2. Indicação da existência de Planos de Monitorização e Valores limites de Emissão aplicáveis

--

5. Periodicidade, número, datas e duração dos ensaios

Periodicidade dos ensaios:	
-----------------------------------	--

Ponto de amostragem	Nº de ensaios	Data proposta para a realização dos ensaios	Duração mínima dos ensaios (min.)

6. Técnicos responsáveis e pessoal auxiliar

Técnico Supervisor:	
Responsável(eis) pelos ensaios:	
Pessoal responsável para acompanhamento dos ensaios:	

Logotipo	PLANO DE MEDIÇÃO	Página 3 de 3
----------	------------------	---------------

7. Requisitos para a realização dos ensaios

- Cabe ao cliente a criação de condições seguras de acesso e de trabalho nos pontos de amostragem (ex.: tomas de amostragem, escadas, plataforma, meios de elevação);
- Cada ponto de amostragem deve estar claramente identificado e etiquetado;
- Cabe ao cliente garantir a limpeza prévia das tomas de amostragem, bem como a lubrificação dos seus sistemas de fecho;

8. Relatório

O relatório será emitido em formato digital e em papel (se solicitado pelo cliente) e enviado para ao cliente de acordo com os dados do ponto 1 deste Plano.

Elaboração e Validação do Plano de Medição (ENC ENERGY)	Aprovação do Plano de Medição (Cliente)
Elaborado por:	Nome:
Validado por:	Cargo:
Assinatura: _____	Assinatura: _____
Data:	Data:

Logotipo	Impresso	Página 1 de 3
	Check-list – Preparação dos Ensaios de quantificação dos teores de CH ₄ , CO ₂ e O ₂ em biogás de aterro sanitário	

1. Dados Gerais:

Cliente:	Telefone:
Morada:	Fax:
Pessoa para Contacto:	Email:
Nº da proposta:	Data de adjudicação:

2. Verificação dos equipamentos

Equipamento	Item	Verificação	Observações
GEM 2000 plus	- Estado de calibração	Ok NoK	
	- Estado geral do equipamento GEM 2000 plus	Ok NoK	
	- Estado da bateria	Ok NoK	
	- Data e horas	Ok NoK	
	- Espaço suficiente de memória	Ok NoK	
	- Foi efectuado o “Auto- zeroed” das leituras de CH ₄ , CO ₂ e O ₂ sem a presença de gás;	Ok NoK	
	- O colector de água foi limpo e um filtro seco foi instalado;	Ok NoK	
	- O filtro de partículas de entrada de gás encontra-se limpo e seco;	Ok NoK	
	- A tubagem de silicone para ligação ao ponto de amostragem encontra-se em boas condições;	Ok NoK	
	- Existência de massa adesiva reciclável (Bostik) para isolamento da ligação entre o ponto de amostragem e o tubo de silicone.	Ok NoK	
	- Existência de filtros suplentes caso seja necessário a sua substituição durante as medições	Ok NoK	

Logotipo	Impresso	Página 2 de 3
	Check-list – Preparação dos Ensaios de quantificação dos teores de CH ₄ , CO ₂ e O ₂ em biogás de aterro sanitário	

Equipamento	Descrição	Verificação	Observações
Medidor de Temperatura e humidade relativa	- Estado de calibração	Ok NoK	
	- Estado geral do equipamento	Ok NoK	
	- Estado da bateria	Ok NoK	
	- Data e horas	Ok NoK	
	- Espaço suficiente de memória	Ok NoK	
	- Verificações segundo o Manual de Instruções do equipamento:	Ok NoK	
		Ok NoK	
		Ok NoK	
		Ok NoK	
		Ok NoK	
		Ok NoK	
		Ok NoK	
		Ok NoK	
		Ok NoK	
		Ok NoK	
		Ok NoK	

Logotipo	Impresso	Página 3 de 3
	Check-list – Preparação dos Ensaios de quantificação dos teores de CH ₄ , CO ₂ e O ₂ em biogás de aterro sanitário	

3. Ensaios de quantificação de CH₄, CO₂ e O₂ em mistura gasosa certificada

3.1. Valores medidos

Ensaios em Branco: ar ambiente				
Ensaio1		Ensaio2		Observações
CH ₄ (%)		CH ₄ (%)		
CO ₂ (%)		CO ₂ (%)		
O ₂ (%)		O ₂ (%)		
Temperatura (°C)		Temperatura (°C)		
Humidade relativa (%)		Humidade relativa (%)		

Mistura gasosa certificada: Mistura 1 ; Mistura 2 ; Mistura 3				
Ensaio1		Ensaio2		Observações
CH ₄ (%)		CH ₄ (%)		
CO ₂ (%)		CO ₂ (%)		
O ₂ (%)		O ₂ (%)		

3.2. Comparação com a mistura gasosa certificada

Parâmetro	Erro relativo (%)		Critério de aceitação	Comparação		Conclusão
	Ensaio 1	Ensaio 2		Ensaio 1	Ensaio 2	
CH ₄						Ok NoK
CO ₂						Ok NoK
O ₂						Ok NoK

Técnico: _____

Data: __/__/____

Ensaio interno:	
Local do ensaio:	
Método:	ME001.00

Colaborador	
Assinatura	
Data	
Hora início	
Hora fim	
Analito	
Ponto de amostragem	

Designação do Ponto de amostragem	Nº de ensaio	Resultados
		(%)
Ensaio em branco	--	
	1	
Ensaio em branco	--	
	2	
Ensaio em branco	--	
	3	
Ensaio em branco	--	
	4	
Ensaio em branco	--	
	5	
Ensaio em branco	--	
	6	
Ensaio em branco	--	
	7	
Ensaio em branco	--	
	8	
Ensaio em branco	--	
	9	
Ensaio em branco	--	
	10	

Nº de ensaio	Temperatura (°C)	Humidade (%)
1		
2		
Estado do ponto de amostragem		
Observações		

Registo da Temperatura

Data	Horas	Temperatura (°C)		Assinatura do Responsável	Observações
		Sala de ensaios	Armazém		

Ensaio: Interno ☐ Externo ☐

Código da Proposta Comercial (se ensaio interno indicar):

Local do ensaio:

Metodologia do ensaio:

Data (DD-MM-AA):

Colaborador:

Assinatura:

Data	Parâmetro	Nº de ensaio	Mistura gasosa	Valor mistura gasosa (VMG)	Valor medido (VM)	Erro relativo - Er (%)	Critério de aceitação (CA)	Conclusão
	CH ₄ (%)	Ensaio em branco 1	ar ambiente	--		--	--	--
		Ensaio em branco 2	ar ambiente	--		--	--	--
		Ensaio 1						
		Ensaio 2						
	CO ₂ (%)	Ensaio em branco 1	ar ambiente	--		--	--	--
		Ensaio em branco 2	ar ambiente	--		--	--	--
		Ensaio 1						
		Ensaio 2						
	O ₂ (%)	Ensaio em branco 1	ar ambiente	--		--	--	--
		Ensaio em branco 2	ar ambiente	--		--	--	--
		Ensaio 1						
		Ensaio 2						

Ensaio interno:	
Local do ensaio:	
Método:	ME001.00

Colaborador	
Assinatura	
Data	
Hora início	
Hora fim	
Analito	

Ponto de amostragem	Nº de ensaio	Resultados (%)
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 1	1	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 1	2	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 1	3	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 1	4	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 1	5	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 1	6	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 1	7	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 1	8	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 1	9	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 1	10	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 2	1	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 2	2	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 2	3	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 3	1	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 3	2	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 3	3	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 3	4	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 3	5	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 3	6	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 3	7	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 3	8	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 3	9	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 3	10	

Nº de ensaio	Temperatura (°C)	Humidade (%)
1		
2		
Estado dos pontos de amostragem		
Observações		

Ensaio interno:	
Local do ensaio:	
Método:	ME001.00

Colaborador	
Assinatura	
Data	
Hora inicio	
Hora fim	
Analito	

Dia Nº	Ponto de amostragem	Nº de ensaio	Resultados
			(%)
	Ensaio em branco	--	
	Mistura gasosa 1	1	
	Ensaio em branco	--	
	Mistura gasosa 1	2	
	Ensaio em branco	--	
	Mistura gasosa 2	1	
	Ensaio em branco	--	
	Mistura gasosa 2	2	
	Ensaio em branco	--	
	Mistura gasosa 3	1	
	Ensaio em branco	--	
	Mistura gasosa 3	2	

Nº de ensaio	Temperatura (°C)	Humidade (%)
1		
2		
Estado dos Pontos de Amostragem		
Observações		

Ensaio interno:	
Local do ensaio:	
Método:	ME001.00

Colaborador	
Assinatura	
Data	
Hora início	
Hora fim	
Analito	

Dia N.º	Ponto de amostragem	Nº de ensaio	Resultados
			(%)
	Ensaio em branco	--	
		1	
	Ensaio em branco	--	
		2	

Nº de ensaio	Temperatura (°C)	Humidade (%)
1		
2		
Estado dos pontos de amostragem		
Observações		

Ensaio interno:	
Local do ensaio:	
Método:	ME001.00

Colaborador	
Assinatura	
Data	
Hora início	
Hora fim	
Analito	

Ponto de amostragem	Nº de ensaio	Resultados
		(%)
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 1	1	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 1	2	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 1	3	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 1	4	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 1	5	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 1	6	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 1	7	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 1	8	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 1	9	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 1	10	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 2	1	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 2	2	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 2	3	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 2	4	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 2	5	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 2	6	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 2	7	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 2	8	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 2	9	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 2	6	

Nº de ensaio	Temperatura (°C)	Humidade (%)
1		
2		
Estado dos pontos de amostragem		
Observações		

Ponto de amostragem	Nº de ensaio	Resultados
		(%)
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 3	1	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 3	2	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 3	3	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 3	4	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 3	5	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 3	6	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 3	7	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 3	8	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 3	9	
Ensaio em branco	--	
Mistura gasosa 3	10	

Ensaio interno:	
Local do ensaio:	
Método:	ME001.00

Colaborador	
Assinatura	
Laboratório	
Código do Laboratório	
Data	
Hora início	
Hora fim	
Analito	

Ponto de amostragem	Designação do Ponto de amostragem	Nº de ensaio	Resultados
			(%)
Mistura gasosa 1	Ensaio em branco	--	
		1	
	Ensaio em branco	--	
		2	
	Ensaio em branco	--	
		3	
	Ensaio em branco	--	
		4	
	Ensaio em branco	--	
		5	
	Ensaio em branco	--	
		6	
	Ensaio em branco	--	
		7	
	Ensaio em branco	--	
		8	
	Ensaio em branco	--	
		9	
	Ensaio em branco	--	
		10	

Nº de ensaio	Temperatura (°C)	Humidade (%)
1		
2		
Estado dos Pontos de Amostragem		
Observações		

Ensaios para determinação da reprodutibilidade

Ensaio interno:	
Local do ensaio:	
Método:	ME001.00

Colaborador	
Assinatura	
Laboratório	
Código do	
Data	
Hora início	
Hora fim	
Analito	

Ponto de amostragem	Designação do Ponto de amostragem	Nº de ensaio	Resultados (%)
Mistura gasosa 2	Ensaio em branco	--	
		1	
	Ensaio em branco	--	
		2	
	Ensaio em branco	--	
		3	
	Ensaio em branco	--	
		4	
	Ensaio em branco	--	
		5	
	Ensaio em branco	--	
		6	
	Ensaio em branco	--	
		7	
	Ensaio em branco	--	
		8	
	Ensaio em branco	--	
		9	
	Ensaio em branco	--	
		10	

Nº de ensaio	Temperatura (°C)	Humidade (%)
1		
2		
Estado dos Pontos de Amostragem		
Observações		

Ensaio interno:	
Local do ensaio:	
Método:	ME001.00

Colaborador	
Assinatura	
Laboratório	
Código do	
Data	
Hora início	
Hora fim	
Analito	

Ponto de amostragem	Designação do Ponto de amostragem	Nº de ensaio	Resultados (%)
Mistura gasosa 3	Ensaio em branco	--	
		1	
	Ensaio em branco	--	
		2	
	Ensaio em branco	--	
		3	
	Ensaio em branco	--	
		4	
	Ensaio em branco	--	
		5	
	Ensaio em branco	--	
		6	
	Ensaio em branco	--	
		7	
	Ensaio em branco	--	
		8	
	Ensaio em branco	--	
		9	
	Ensaio em branco	--	
		10	

Nº de ensaio	Temperatura (°C)	Humidade (%)
1		
2		
Estado dos Pontos de Amostragem		
Observações		

Ensaio interno:	
Local do ensaio:	
Método:	ME001.00

Ensaio	Resultados
	(%)
Ensaio em branco	
1	
Ensaio em branco	
2	
Ensaio em branco	
3	
Ensaio em branco	
4	
Ensaio em branco	
5	
Ensaio em branco	
6	
Ensaio em branco	
7	
Ensaio em branco	
8	
Ensaio em branco	
9	
Ensaio em branco	
10	
Ensaio em branco	
11	
Ensaio em branco	
12	
Ensaio em branco	
13	
Ensaio em branco	
14	
Ensaio em branco	
15	

Colaborador	
Assinatura	
Data	
Hora início	
Hora fim	
Analito	
Mistura gasosa	

Nº de ensaio	Temperatura	Humidade (%)
	(°C)	
1		
2		
Estado do ponto de amostragem		
Observações		

Ensaio interno:	
Local do ensaio:	
Método:	ME001.00

Colaborador	
Assinatura	
Data	
Hora início	
Hora fim	
Analito	
Mistura gasosa	

Ensaio	Resultados
	(%)
Ensaio em branco	
1	
Ensaio em branco	
2	

Nº de ensaio	Temperatura (°C)	Humidade (%)
1		
2		
Estado do Ponto de Amostragem		
Observações		

Ensaio interno:	
Local do ensaio:	
Método:	ME001.00

Colaborador	
Assinatura	
Data	
Hora início	
Hora fim	
Analito	

Dia N.º	Ponto de amostragem	Designação do Ponto de amostragem	Nº de ensaio	Caudal de biogás (m³/h)	Resultados
					(%)
	Poço1	Ensaio em branco	--	--	
			1		
		Ensaio em branco	--	--	
			2		
	Poço2	Ensaio em branco	--	--	
			1		
		Ensaio em branco	--	--	
			2		
	Poço3	Ensaio em branco	--	--	
			1		
		Ensaio em branco	--	--	
			2		
	Poço4	Ensaio em branco	--	--	
			1		
		Ensaio em branco	--	--	
			2		
	Poço5	Ensaio em branco	--	--	
			1		
		Ensaio em branco	--	--	
			2		

Nº de ensaio	Temperatura (°C)	Humidade (%)
1		
2		
Estado dos pontos de amostragem		
Observações		

Ensaio interno:	
Local do ensaio:	
Método:	ME001.00

Colaborador	
Assinatura	
Laboratório	
Código do Laboratório	
Data	
Hora início	
Hora fim	
Analito	

Ponto de amostragem	Designação do Ponto de amostragem	Nº de ensaio	Resultados
			(%)
Poço Teste	Ensaio em branco	--	
		1	
	Ensaio em branco	--	
		2	

Nº de ensaio	Temperatura (°C)	Humidade (%)
1		
2		
Estado dos pontos de amostragem		
Observações		

Ensaio interno:	
Local do ensaio:	
Método:	ME001.00

Resultados		
Nº de ensaio	Antes dos ensaios	Após os ensaios
Ensaio em branco		
1		
Ensaio em branco		
2		
Ensaio em branco		
3		
Ensaio em branco		
4		
Ensaio em branco		
5		
Ensaio em branco		
6		
Ensaio em branco		
7		
Ensaio em branco		
8		
Ensaio em branco		
9		
Ensaio em branco		
10		

Colaborador	
Assinatura	
Laboratório	
Código do Laboratório	
Data	
Hora início	
Hora fim	
Analito	
Ponto de amostragem:	
Código ponto de amostragem:	

Nº de ensaio	Temperatura (°C)	Humidade (%)
1		
2		
Estado do ponto de amostragem		
Observações		

Ensaio interno:	
Local do ensaio:	
Método:	ME001.00

Técnico	
Assinatura	
Data	
Analito	

Resultados										
Ponto de amostragem	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7	Ensaio 8	Ensaio 9	Ensaio 10
Mistura 1										
Mistura 2										
Mistura 3										

Ponto de amostragem	s^2	Fcal.	Ftab.
Mistura 1			
Mistura 2			
Mistura 3			

Hipótese 1	Se $F_{cal} < F_{tab}$ não existe diferença entre as variâncias logo a gama de trabalho do método para o analito em estudo é o intervalo entre os dois padrões testados
Hipótese 2	Se $F_{cal} > F_{tab}$ existe diferenças entre as variâncias logo a gama de trabalho deve ser reduzida até ao $F_{cal} < F_{tab}$

Gama de trabalho	
-------------------------	--

Ensaio interno:	
Local do ensaio:	
Método:	ME001.00

Técnico	
Assinatura	
Data	
Analito	

Dia Nº	Data	Ponto de amostragem	Nº de ensaio	Resultados (%)
		Leitura em branco	1	
		Leitura em branco	2	
		Mistura 1	1	
		Mistura 1	2	
		Mistura 2	1	
		Mistura 2	2	
		Mistura 3	1	
		Mistura 3	2	

Mistura gasosa	Valor de Referência - VR (%)
Mistura1	
Mistura2	
Mistura3	

Ponto de amostragem	Taxas de recuperação (%)	Média da taxa de recuperação (%)
Mistura 1		
Mistura 2		

Determinação da selectividade do ME01

Ensaio interno:	
Local do ensaio:	
Método:	ME001.00

Técnico	
Assinatura	
Data	
Analito	

Dia	Resultados (%)	Resultados Ordenados (%)
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
11		
12		
13		
14		
15		
16		
17		
18		
19		
20		
Mediana (%)		
CONCLUSÃO		

Ensaio interno:	
Local do ensaio:	
Método:	ME001.00

Técnico	
Assinatura	
Data	
Analito	

Nº dia	Data	Ponto de amostragem	Nº de ensaio	Resultados (%)	Média (%)	
1			1			
			2			
2	1					
	2					
3	1					
	2					
4	1					
	2					
5	1					
	2					
6	1					
	2					
7	1					
	2					
8	1					
	2					
9	1					
	2					
10	1					
	2					
11	1					
	2					
12	1					
	2					
13	1					
	2					
14	1					
	2					
15	1					
	2					
16	1					
	2					
17	1					
	2					
18	1					
	2					
19	1					
	2					
20	1					
	2					
			Média (X ₀)			
			Desvio padrão (σ ₀)			
			L _D			
			L _Q			

Ensaio interno:	
Local do ensaio:	
Método:	ME001.00

Técnico
Assinatura
Data
Analito

Ponto de amostragem	Resultados									
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7	Ensaio 8	Ensaio 9	Ensaio 10
Mistura 1										
Mistura 2										
Mistura 3										

Ponto de amostragem	s	s ²	F _{tabelado} (0,05;9;9)
Mistura 1			
Mistura 2			
Mistura 3			

Teste F		CONCLUSÃO	s _{ponderado}	r	CV	CV<10?
F1						
F2						
F3						

CONCLUSÃO	2.s	Nº de casas decimais

Ensaio interno:	
Local do ensaio:	
Método:	ME001.00

Técnico	
Assinatura	
Data	
Analito	

	Código Laboratório					
Ensaio 1						
Ensaio 2						
Ensaio 3						
Ensaio 4						
Ensaio 5						
Ensaio 6						
Ensaio 7						
Ensaio 8						
Ensaio 9						
Ensaio 10						
Média x_{wi}						
Média das médias de x_{wi}						
S^2_{di}						
S^2_{wi}						
S^2_{ri}						
S^2_{Li}						
S^2_{RI}						
R						

Ensaio interno:	
Local do ensaio:	
Método:	ME001.00

Técnico	
Assinatura	
Data	
Analito	
Mistura gasosa	

Resultados			
Réplica	Colaborador A	Colaborador B	Diferença entre colaboradores
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			
15			
Soma quadrada da diferença			
entre colaboradores			
Precisão Intermédia			

Ensaio interno:	
Local do ensaio:	
Método:	ME001.00

Técnico	
Assinatura	
Data	
Analito	
Mistura gasosa	

Réplica	X_{lab}	X_v	S	Z	CONCLUSÃO
1					
2					

Ensaio interno:	
Local do ensaio:	
Método:	ME001.00

Técnico	
Assinatura	
Data	
Analito	

Poço Teste	Poço Referência

Ensaio interno:	
Local do ensaio:	
Método:	ME001.00

Técnico	
Assinatura	
Data	
Analito	
Laboratório	
Código do Laboratório	

Ponto de amostragem:		Poço de referência					
Código Ponto de amostragem:							
Resultados					Teste F		
Ensaio	Antes dos ensaios	s^2	Após os ensaios	s^2	Fcal.	Ftab.	CONCLUSÃO
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							
9							
10							
Média A		Média B					

TESTE t das médias			
s_{conj}	$t_{cal.}$	$t_{tab.}$	CONCLUSÃO

Teste F	
Hipótese 1	Não existe diferença entre as variâncias logo não ocorreu nenhuma alteração significativa na variabilidade dos resultados do teor do analito em causa durante a realização dos ensaios. Efectuar teste t das médias.
Hipótese 2	Se $F_{cal} > F_{tabelado}$ existe diferenças entre as variâncias logo ocorreu variação natural geoquímica do aterro no ponto de amostragem durante a realização dos ensaios do analito em estudo. Desprezar os resultados obtidos pelo participante.
Teste t das médias	
Hipótese 1	Se $t_{cal} < t_{tabelado}$ não existe diferença entre as médias das medições realizadas antes e após os ensaios logo não ocorreu variação natural geoquímica do aterro no ponto de amostragem, susceptível de alterar a concentração de analito em estudo durante a realização dos ensaios. Considerar os resultados obtidos.
Hipótese 2	Se $t_{cal} > t_{tabelado}$ existe diferenças entre as médias das medições logo ocorreu variação natural geoquímica do aterro no ponto de amostragem, susceptível de alterar a concentração de analito em estudo durante a realização dos ensaios. Desprezar os resultados obtidos pelo participante.

Ensaio interno:	
Local do ensaio:	
Método:	ME001.00

Técnico	
Assinatura	
Data	
Analito	
Ponto de amostragem:	Poço Teste
Código Ponto de amostragem:	

Dia	Resultados		Resultados ordenados
1			
2			
3			
4			
5			
Média		Mediana	

X_v	
-------------------------	--

Ensaio interno:	
Local do ensaio:	
Método:	ME001.00

Técnico	
Assinatura	
Data	
Analito	
Ponto de amostragem	Poço Teste
Código Ponto de amostragem	

LABORATÓRIOS PARTICIPANTES								
Ensaio 1								
Ensaio 2								
Média (X_{lab})								
Média dos laboratórios								
Desvio padrão da Média dos laboratórios (S)								

LABORATÓRIO	Z-SCORE	Desempenho do Laboratório
ENC ENERGY		

Z-SCORE	Desempenho do Laboratório
$ Z \leq 2$	Satisfatório
$2 < Z \leq 3$	Questionável
$ Z > 3$	Incorrecto

Data:

Colaborador	
Assinatura	

[illegible][illegible]

Valor maior	Valor menor	α	N	Q_{tabelado}

[illegible]

Nº de valores aberrantes	Nº de ensaios	% de aberrantes	Conclusão

Logotipo	Plano dos Ensaios de cooperação interlaboratorial	Página 1 de 3
----------	---	---------------

1. Dados Gerais:

Entidade organizadora:	Telefone:
Morada:	Fax:
Pessoa para Contacto:	Email:

2. Objectivo dos ensaios

--

3. Laboratórios participantes

Laboratório	Pessoa contacto	Contactos	Código Laboratório

4. Métodos de ensaio

4.1. Parâmetros a analisar e respectiva metodologia

Parâmetros	Norma/Procedimento de ensaio	Acreditação

A – Acreditada; NA – Não acreditada; EA – em processo de acreditação; PIXXX- Procedimento Interno; (*) Ensaio subcontratado; (●) Método interno baseado no(s) documento(s) normativo(s) junto indicado(s)

4.2. Descrição dos Pontos de amostragem

Designação dos pontos de amostragem	Código do ponto de amostragem	Parâmetros

Logotipo	Plano dos Ensaios de cooperação interlaboratorial	Página 2 de 3
----------	--	---------------

5. Descrição da Instalação

5.1. Descrição sumária da Instalação e anexo do Layout

--

6. Periodicidade, número, datas e duração dos ensaios

Periodicidade dos ensaios:	
----------------------------	--

Ponto de amostragem	Nº de ensaios	Data proposta para a realização dos ensaios	Duração mínima dos ensaios (min.)
			CH ₄ , CO ₂ e O ₂

7. Técnicos responsáveis e pessoal auxiliar

Laboratório	Técnico Supervisor:	Responsável(eis) pelos ensaios:	Pessoa responsável pelo acompanhamento dos ensaios:

8. Requisitos para a realização dos ensaios

- Cabe ao cliente a criação de condições seguras de acesso e de trabalho nos pontos de amostragem (ex.: tomas de amostragem, escadas, plataforma, meios de elevação);
- Cada ponto de amostragem deve estar claramente identificado e etiquetado;
- Cabe ao cliente garantir a limpeza prévia das tomas de amostragem, bem como a lubrificação dos seus sistemas de fecho;

Logotipo	Plano dos Ensaios de cooperação interlaboratorial	Página 3 de 3
----------	---	---------------

9. Relatório

O relatório será emitido em formato digital e em papel e enviado para à ENC ENERGY.

Elaboração e Validação do Plano de Medição (ENC ENERGY)	Aprovação do Plano de Medição (Laboratório)
Elaborado por:	Nome:
Validado por:	Cargo:
Assinatura: _____	Assinatura: _____
Data:	Data:

Logotipo	Impresso	Página 1 de 2
	Plano de Validação do ME001 para determinação do teor de metano, dióxido de carbono e oxigénio em biogás de aterro	

Parâmetro	Matriz a analisar	Descrição da metodologia	Nº de medições por ensaio	Pontos do Método ME001 não aplicáveis	Condições para a realização dos ensaios	Registos dos resultados	Cálculos	Nº de ensaios
Gama de trabalho	Misturas gasosas sintéticas (Tabela 1)	Medição do analito em misturas gasosas com teores dos analitos conhecidos	- Mistura gasosa 1 e 3 – 10 réplicas - Mistura gasosa2 – 3 réplicas	- Itens 4,5 e 8 do ponto 5.1; -item 1 do ponto 5.2	De acordo com ponto 4 do ME001	Folha "Gama de trabalho" do I016	Folha "Gama de trabalho" do I017	1
Selectividade	Misturas gasosas sintéticas (Tabela 1)	Medição do analito em misturas gasosas com teores dos analitos conhecidos	2 réplicas por mistura gasosa	- itens 4,5 e 8 do ponto 5.1; -item 1 do ponto 5.2	De acordo com ponto 4 do ME001	Folha "Ensaio selectividade" do I016	Folha "Ensaio selectividade" do I017	20
Limite de detecção e de quantificação	Teor de CH ₄ – ar ambiente dos escritórios da ENC ENERGY	Medição do analito em misturas gasosas que não contém o analito em estudo	2 réplicas por mistura gasosa	- itens 4,5 e 8 do ponto 5.1; -item 1 do ponto 5.2	De acordo com ponto 4 do ME001	Folha "Limiare analíticos" do I016	Folha "Limiare analíticos" do I017	20
	Teor de CO ₂ – mistura gasosa sintética 1 da Tabela 1							
	Teor de O ₂ – mistura gasosa sintética 2 da Tabela 1							
Precisão repetibilidade	Misturas gasosas sintéticas (Tabela 1)	Medição do analito em misturas gasosas com teores dos analitos conhecidos	10 réplicas por mistura gasosa	- itens 4,5 e 8 do ponto 5.1; -item 1 do ponto 5.2	De acordo com ponto 4 do ME001	Folha "Repetibilidade" do I016	Folha "Repetibilidade" do I017	1
Precisão por reprodutibilidade	Misturas gasosas sintéticas (Tabela 1)	Ensaio de colaboração interlaboratorial - Realização de ensaios de acordo com o ponto 8.6.2 do Procedimento P003	10 réplicas por mistura gasosa	- itens 4,5 e 8 do ponto 5.1; -item 1 do ponto 5.2	De acordo com ponto 4 do ME001	Folha "Ensaio de reprodutibilidade" do I016	Folha "Ensaio de reprodutibilidade" do I017	1
Precisão intermédia	CH ₄ - Misturas gasosas sintéticas 1 e 3 da Tabela 1	Medição do analito em misturas gasosas com valores conhecidos por 2 colaboradores	15 réplicas por mistura gasosa	- itens 4,5 e 8 do ponto 5.1; -item 1 do ponto 5.2	De acordo com ponto 4 do ME001	Folha "Precisão Intermédia" do I016	Folha "Precisão Intermédia" do I017	1 por colaborador
	CO ₂ - Misturas gasosas sintéticas 1, 2 e 3 da Tabela 1							
	O ₂ – ar ambiente das instalações da ENC ENERGY e Misturas gasosas sintéticas 1 e 2 da Tabela 1							
Exactidão	CH ₄ -Mistura gasosa sintética 1 da Tabela 1	Comparação com misturas gasosas com valores conhecidos	2 réplicas por mistura gasosa	- itens 4,5 e 8 do ponto 5.1; -item 1 do ponto 5.2	De acordo com ponto 4 do ME001	Folha "Exa MGC" do I016	Folha "Exa MGC" do I017	1
	CO ₂ - Mistura gasosa sintética 2 da Tabela 1							
	O ₂ – Mistura gasosa sintética 1 da Tabela 1							
	Amostras de biogás aspiradas em poços de aterro sanitário	Ensaio de colaboração interlaboratorial - Realização de ensaios de acordo com o ponto 8.6.2 do Procedimento P003	De acordo com o ponto 8.5.6 do Procedimento P003	- itens 1 e 5 do ponto 5.1;	De acordo com ponto 4 do ME001 e ponto 8.6.2 do Procedimento P003	Folhas "Selec.PoçoTeste e PoçoRef.", "Ensaio coop.interlaboratorial" e Ensaio interlab – An.geo.ater" do I016	Folhas "Selec.PoçoTeste e PoçoRef.", "Ensaio coop.interlaboratorial", "Ensaio interlab – XV" "Ensaio interlab - Z-score", folha "Resultados Ensaio Inter." do I017	1

Logotipo	Impresso	Página 2 de 2
	Plano de Validação do ME001 para determinação do teor de metano, dióxido de carbono e oxigênio em biogás de aterro	

Tabela 1 – Misturas gasosas sintéticas com teores metano, dióxido de carbono e oxigênio conhecidos

Padrão	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)
Mistura gasosa 1	5	5	6
Mistura gasosa 2	5	10	0
Mistura gasosa 3	60	40	0

Ensaio interno:	
Local do ensaio:	
Método:	ME001.00

Técnico	
Assinatura	
Data	
Analito	
Colaborador A	
Colaborador B	

Ponto de amostragem:	
Código Ponto de amostragem:	

Resultados					Teste F		
Ensaio	Colaborador A	s^2	Colaborador B	s^2	Fcal.	Ftab.	CONCLUSÃO
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							
9							
10							
Média A		Média B					

TESTE t das médias			
s_{conj}	$t_{cal.}$	$t_{tab.}$	CONCLUSÃO

Teste F	
Hipoteses 1	Se $F_{cal} < F_{tabelado}$ não existe diferença entre as variâncias. Efectuar teste t das médias.
Hipoteses 2	Se $F_{cal} > F_{tab}$ existe diferenças entre as variâncias. Avaliação – Resultados Insatisfatórios. Desprezar os resultados obtidos pelo colaborador.
Teste t das médias	
Hipoteses 1	$t_{cal} < t_{tabelado}$ logo não existe diferença entre as médias dos ensaios realizados
Hipoteses 2	Se $t_{cal} > t_{tabelado}$ Existe diferenças entre as médias dos ensaios realizados pelos colaboradores. Avaliação – Resultados Insatisfatórios. Desprezar os resultados

ANEXO IV – INSTRUÇÕES DE TRABALHO

Logotipo	Instrução de Trabalho	IT001/00
	Verificação da existência de valores aberrantes	Página 1 de 2

1. Objectivo

Esta instrução de trabalho tem como objectivo de identificar a existência de valores aberrantes.

2. Campo de Aplicação

Ensaios para a determinação do teor de CH₄, CO₂ e O₂ em biogás de aterro utilizando o equipamento GEM 2000 plus.

3. Responsabilidades

Director Técnico ou Director da Qualidade.

4. Siglas Utilizadas

Não aplicável.

5. Referências

NP EN ISO/IEC 17025 - Requisitos gerais de competência param laboratórios de ensaio e calibração.

OGC001:2010 - Guia para a aplicação da NP EN ISO/IEC 17025. Instituto Português de Acreditação.

6. Documentos Associados

I018 – Teste aberrantes

7. Validação

Elaborado:	Aprovado:
Data:	Data:

8. Procedimento

- Ordenar os valores por ordem crescente.
- Identificar suspeitos de valores aberrantes.

Logotipo	Instrução de Trabalho	IT001/00
	Verificação da existência de valores aberrantes	Página 2 de 2

- Determinar o valor de Q recorrendo à equação 1 para cada um dos suspeitos de valores aberrantes.

$$Q = \frac{|\text{valor suspeito} - \text{valor mais próximo}|}{\text{valor maior} - \text{valor menor}} \text{ (equação 1)}$$

- Seguidamente o valor de Q é comparado com o valor de Q_{tabelado} (Q_{crit}) para N medidas e determinado valor de confiança.
- Concluir se o valor é aberrante, nomeadamente: se o valor de $Q_{\text{calculado}}$ for superior ao Q_{tabelado} então este deverá ser considerado aberrante.
- Verificar a origem do valor aberrante, considerar não conformidade interna e tratar de acordo com o Procedimento de tratamento de não conformidades.
 - Se a origem da não conformidade for de cálculo ou de transcrição substituir o resultado pelo valor correcto. Se a origem da não conformidade se tratar de a atribuição do resultado da análise a uma amostra errada, corrigir o resultado.
 - Se a explicação do erro técnico for tal que não permita a substituição do resultado suspeito, descartar o valor aberrante, eliminando-o do conjunto de resultados dos ensaios.
- Depois de efectuadas as correcções acima mencionadas, verificar novamente a existência de resultados aberrantes.
- No final da realização do teste quantificar o nº de valores aberrantes total, se estes representarem mais de 15% dos resultados então o ensaio é considerado não satisfatório e os ensaios são repetidos.