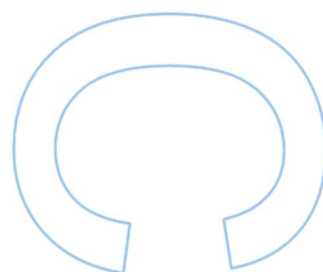
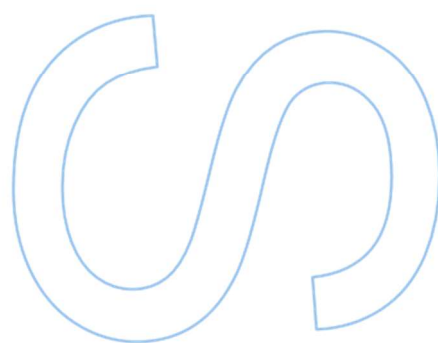
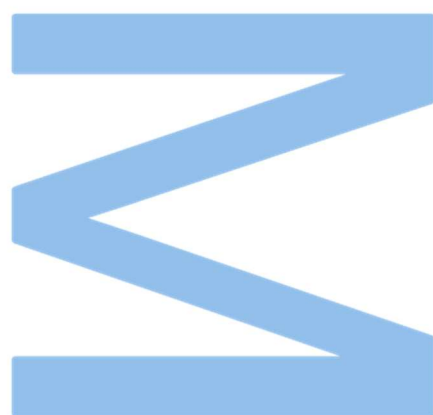


Calibrações e ensaios de analísadores de gases num laboratório acreditado segundo a ISO/IEC 17025:2017

Isabelle de Souza Campos
Mestrado em Química
Departamento de Química e Bioquímica
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
2024



Calibrações e ensaaios de analísadores de gases num laboratório acreditado segundo a ISO/IEC 17025:2017

Isabelle de Souza Campos

Relatório de Estágio realizado no âmbito do Mestrado em
Química

Departamento de Química e Bioquímica
2024

Orientador

Cosme Neves Resende de Moura, Professor Auxiliar,
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Supervisor externo na Entidade de Acolhimento

Nuno José Fernandes Rodrigues, Responsável Técnico,
Trescal Portugal



Trescal

O presente relatório de estágio foi redigido em português brasileiro por ser a língua materna da autora.

“Por isso vos digo que tudo o que pedirdes, orando, crede que o recebereis, e tê-lo eis”

Marcos 11:24

Agradecimentos

À Deus, pelo dom da vida e por ter sido comigo desde o dia do meu nascimento. Pelas muitas promessas e bênçãos. Por ter direcionado meus pensamentos e me conduzido até Portugal de uma forma especial a três anos atrás. Precisei me adaptar e readaptar inúmeras vezes durante este tempo e, se hoje estou de pé e a caminho de concluir o grau de Mestre em Química pela FCUP foi porque Deus muito me sustentou.

Aos meus pais, minhas referências. Quem mesmo de longe nunca deixou de estar perto. Uma das minhas maiores saudades estando em outro país. Obrigada pelas orações, pelo suporte emocional, pelas orientações. Concluo mais esta etapa da minha vida profissional porque vocês muito lutaram para que eu alcançasse o sucesso. Espero que ainda tenhamos muitos anos juntos, mais próximos fisicamente, e que eu possa retribuir em duplicado tudo o que já fizeram por mim.

À minha irmã, Mayara. Meu porto-seguro quando preciso desabafar sobre qualquer assunto. Obrigada por sempre estar disponível para me ouvir, aconselhar, e por sempre cuidar de mim mesmo à distância. Te espero para vivermos mais aventuras juntas.

Aos meus colegas da Trescal Portugal que participaram dessa jornada do Estágio junto comigo e com os quais eu aprendo todos os dias. Em especial ao meu Supervisor, Nuno Rodrigues, que tanto me ensinou sobre Metrologia e sobre o vasto tema descrito neste relatório. Obrigada pela paciência e parceria desde o meu primeiro dia na empresa. Agradeço você e a Trescal pela confiança no meu trabalho.

Aos meus amigos do Brasil e de Portugal que tanto se preocuparam comigo ao longo do meu percurso do Mestrado e principalmente durante a conclusão deste relatório – julgo dizer que o maior desafio mental da minha vida até hoje. Em especial, agradeço às minhas duas parceiras de vida em terras portuguesas: Larissa e Sande, que tanto me ajudaram emocionalmente e materialmente nos últimos anos. Aos meus dois amigos da sala de estudos: Alina e Manuel. Dois anjos que apareceram na minha vida em um momento decisivo. Sem o apoio e a companhia de vocês eu certamente não teria finalizado este trabalho.

À Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, bem como os professores do Departamento de Química e Bioquímica que passaram pela minha trajetória acadêmica. Obrigada Prof. Dr. Cosme Moura, por ter aceitado orientar este trabalho e pelo esforço em lidar com o meu perfil e minha disponibilidade para conclusão desta etapa. O meu mais sincero obrigada.

Resumo

O presente relatório foi desenvolvido no âmbito do estágio curricular realizado no Laboratório de Analisadores de Gases da Trescal Portugal, especialista global em serviços de metrologia, acreditado segundo o referencial normativo ISO/IEC 17025:2017.

Analisadores de gases são equipamentos de medição e monitorização de importância significativa para a segurança e prevenção à exposição a gases e na progressão de processos industriais de vários setores. A necessidade de detetar e monitorizar com eficácia a fração molar de gases ambientais e poluentes presentes na atmosfera circundante de determinados recintos e processos industriais requer o uso de equipamentos robustos e perfeitamente calibrados, de forma a garantir a obtenção de resultados confiáveis.

Laboratórios acreditados de acordo com a ISO/IEC 17025:2017 garantem o cumprimento de uma série de requisitos que atestam a sua competência em gerar resultados de calibração e ensaio precisos, confiáveis e de qualidade. Dentro dos conceitos mencionados, o trabalho de estágio realizado ao longo de nove meses teve como principal objetivo o acompanhamento de calibrações e ensaios de analisadores de CO, O₂, CO₂, H₂S e CH₄ acreditados pela ISO/IEC 17025:2017.

Além da ambientação e adaptação com o sistema de qualidade do laboratório e o sistema de acreditação vigente, uma série de calibrações e ensaios acreditados foi realizada com recurso a um sistema de diluição dinâmica de gases que opera com padrões certificados. A incerteza de medição associada a cada procedimento foi calculada com recurso ao documento EA-4/02 M:2022 “*Evaluation of the Uncertainty of Measurement in Calibration*” publicado pela *European Co-operation for Accreditation*, de cumprimento obrigatório para entidades acreditadas.

Para um analisador de CO de alcance 1000 ppm e resolução 1 ppm, a calibração foi realizada a partir de três níveis de concentração de CO: 25,1; 50,2 e 100,1 ppm, obtendo-se os valores de 25; 51 e 103 ppm com as incertezas expandidas de $\pm 1,6$; $\pm 1,7$ e $\pm 2,2$ ppm, respetivamente. Um analisador multigás com sensores de O₂ e CO₂ e um alcance de 100 % v/v e 20 % v/v, respetivamente, e resolução 0,1 % v/v foi calibrado nas concentrações de 1,01; 5,01; 9,98 e 20,97 % v/v para o O₂, obtendo-se os resultados de 0,7; 4,9; 10,2 e 21,0 % v/v com as incertezas expandidas de $\pm 0,060$; $\pm 0,089$; $\pm 0,12$ e $\pm 0,12$ % v/v, respetivamente. Para o CO₂ usaram-se os níveis de concentração de

1,01; 4,94 e 10,01 % v/v, obtendo-se valores de 1,0; 5,0 e 10,3 % v/v com as incertezas expandidas de $\pm 0,060$; $\pm 0,075$ e $\pm 0,077$ % v/v.

Um detetor luminoso e sonoro de gases combustíveis foi ensaiado com CH₄ em três níveis de concentração 0,50; 2,00 e 2,50 % v/v para os quais calculou-se a incerteza de medição expandida de $\pm 0,0085$; $\pm 0,023$ e $\pm 0,026$ % v/v, respetivamente. Com exceção do alarme acústico na concentração de 2,00 % v/v, o equipamento apresentou sinal sonoro e luminoso em todas as concentrações testadas.

A discussão acerca dos resultados de calibração evidenciou que as contribuições de maior valor para as incertezas de medição provêm de diferentes fontes: da incerteza do gás de diluição no caso do analisador de CO, da resolução do equipamento no caso do sensor de CO₂ e, no caso do sensor de O₂, a significância das contribuições varia para cada nível de concentração testado. Por sua vez, as características funcionais do detetor de gases combustíveis indicaram que o equipamento não está em total conformidade com a Portaria n.º 221/2012 de 20 de julho e as incertezas de medição em todas os níveis de concentração são fortemente controladas pela influência da incerteza da garrafa padrão de CH₄.

Palavras-chave: ISO 17025, qualidade, analisadores de gases, calibração, ensaio

Abstract

This work was developed as part of the internship carried out at the Gas Analyzer Laboratory of Trescal Portugal, a global specialist in metrology services, accredited according to the ISO/IEC 17025:2017 standard.

Gas analyzers are measuring and monitoring equipments of significant importance for safety and prevention of exposure to gases, as well as in progression of various industrial processes. The need to effectively detect and monitor the molar fraction of environmental gases and pollutants present in the atmosphere from certain environments and industrial processes requires using robust and calibrated equipments, in order to guarantee the obtaining of reliable results.

Laboratories accredited according to ISO/IEC 17025:2017 guarantee compliance with a series of requirements that attest their competence in generating accurate, reliable and quality calibration and testing results. Within the mentioned concepts, the main goal of this internship work carried out over nine months was to execute calibrations and tests of CO, O₂, CO₂, H₂S and CH₄ analysers accredited by ISO/IEC 17025:2017.

Beyond adapting with the laboratory's quality and accreditation system, a series of accredited calibrations and tests were carried out using a dynamic gas dilution system that operates with certified standards. The measurement uncertainty associated with each procedure was calculated using EA-4/02 M:2022 "Evaluation of the Uncertainty of Measurement in Calibration" document, published by the European Co-operation for Accreditation, which is mandatory for accredited laboratories.

For a CO analyser with a range of 1000 ppm and resolution of 1 ppm, calibration was carried out based on three CO concentration levels: 25,1; 50,2 and 100,1 ppm, obtaining values of 25; 51 and 103 ppm with expanded uncertainties of $\pm 1,6$; $\pm 1,7$ and $\pm 2,2$ ppm, respectively. A multigas analyzer with O₂ and CO₂ sensors and a range of 100% v/v and 20% v/v, respectively, with a resolution of 0,1% v/v was calibrated at concentrations of 1,01; 5,01; 9,98 and 20,97% v/v for O₂, obtaining results of 0,7; 4,9; 10,2 and 21,0% v/v with expanded uncertainties of $\pm 0,060$; $\pm 0,089$; $\pm 0,12$ and $\pm 0,12\%$ v/v, respectively. For CO₂, the concentration levels were 1,01; 4,94 and 10,01% v/v, obtaining values of 1,0; 5,0 and 10,3% v/v with expanded uncertainties of $\pm 0,060$; $\pm 0,075$ and $\pm 0,077\%$ v/v.

A combustible gas detector with visual and audible alarm was tested with CH₄ at three concentration levels: 0,50; 2,00 and 2,50% v/v, for which the expanded measurement uncertainty was calculated as $\pm 0,0085$; $\pm 0,023$ and $\pm 0,026\%$ v/v, respectively. The equipment presented audible and luminous indications at all concentrations tested, except in 2.00% v/v, in which there was no sound indication.

Discussion based on calibrations results showed that the highest-value contributions to the measurement uncertainties come from different sources: from uncertainty of the dilution gas for the CO analyzer, from equipment's resolution for the CO₂ sensor and, about the O₂ sensor, the contributions significance varies for each level of concentration tested. In turn, the functional characteristics of the gas combustible detector indicated it isn't in full compliance with portuguese Portaria n.º 221/2012 de 20 de julho and the measurement uncertainties at all CH₄ tested concentrations are expressly influenced by uncertainty of the standard CH₄ bottle.

Keywords: ISO 17025, quality, gas analyzers, calibration, test

Índice

Lista de Tabelas	xii
Lista de Figuras	xiv
Lista de Abreviaturas	xvi
1. Introdução.....	1
1.1. A Trescal Portugal	1
1.2. Enquadramento e Objetivos	2
2. Revisão Bibliográfica	4
2.1 Qualidade	4
2.1.1 Sistema de Gestão da Qualidade (SGQ).....	4
2.1.2 Acreditação	6
2.2 ISO/IEC 17025	8
2.2.1 Requisitos Gerais.....	9
2.2.2 Requisitos de Estrutura	10
2.2.3 Requisitos dos Recursos.....	10
2.2.4 Requisitos dos Processos	13
2.2.5 Requisitos do Sistema de Gestão	18
2.3 Analisadores de Gases.....	19
3. Parte Experimental	21
3.1 Materiais.....	21
3.2 Diluidor Dinâmico de Gases	22
3.3 Procedimentos.....	23
3.3.1 Calibração.....	24
3.3.2 Ensaio	25
3.4 Método para Estimativa de Incertezas	26
3.4.1 Mensuranda e Grandezas de Entrada.....	26
3.4.2 Avaliação das Incertezas para as Estimativas das Grandezas de Entrada	28
3.4.3 Cálculo da Incerteza-padrão da Mensuranda.....	30

3.4.4	<i>Cálculo da Incerteza Expandida</i>	31
4.	Resultados e Discussão	34
4.1	Calibrações.....	35
4.1.1	<i>Analisador de CO</i>	35
4.1.2	<i>Analisador de O₂ e CO₂</i>	42
4.1.3	<i>Apresentação dos Resultados: Analisador de H₂S</i>	47
4.2	Ensaio de Detetor de Gases Combustíveis.....	48
	Conclusão.....	52
	Referências Bibliográficas	53
	Anexo A – Balanços de Incerteza	56
A.1	Analisador de CO	56
A.2	Analisador de O ₂ e CO ₂	57
A.3	Detetor de Gases Combustíveis	59

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Concentração e respetiva incerteza dos gases padrão e de diluição	21
Tabela 2 – Calibrações e ensaios efetuados pelo Laboratório de Analisadores de Gases dentro do âmbito da acreditação.....	23
Tabela 3 – Diretrizes da OMS sobre o tempo máximo de exposição ao CO. * indica que a exposição à essas concentrações não deve ser por mais tempo que o indicado, nem se repetir nas 8 horas seguintes ^[25]	36
Tabela 4 – Valores obtidos e calculados referentes à calibração do analisador de monóxido de carbono	36
Tabela 5 – Grandezas de entrada e respetivos métodos de avaliação da incerteza para o procedimento de calibração	39
Tabela 6 – Atribuições para cálculo da incerteza-padrão das grandezas de entrada ..	40
Tabela 7 – Balanço da incerteza de medição para o ponto de concentração de 50,2 ppm na calibração do analisador de monóxido de carbono	41
Tabela 8 – Resultados da calibração do analisador de CO.....	42
Tabela 9 – Valores obtidos e calculados referentes à calibração do sensor de dioxigénio	43
Tabela 10 – Valores obtidos e calculados referentes à calibração do sensor de dióxido de carbono.....	44
Tabela 11 – Balanço da incerteza de medição para o ponto de concentração de 5,01 % v/v na calibração do sensor de dioxigénio.....	45
Tabela 12 – Resultados da calibração do sensor de dioxigénio	45
Tabela 13 – Balanço da incerteza de medição para o ponto de concentração de 1,01 % v/v na calibração do sensor de dióxido de carbono.....	46
Tabela 14 – Resultados da calibração do sensor de dióxido de carbono	47
Tabela 15 – Indicações do equipamento e valores registados referentes ao detetor de gases combustíveis no teste com metano	50
Tabela 16 – Balanço da incerteza de medição para o ponto de concentração de 2,50 % v/v de metano no ensaio do detetor de gases combustíveis	50
Tabela 17 – Balanço da incerteza de medição para o ponto de concentração de 25,1 ppm na calibração do analisador de monóxido de carbono	56
Tabela 18 – Balanço da incerteza de medição para o ponto de concentração de 100,1 ppm na calibração do analisador de monóxido de carbono	56

Tabela 19 – Balanço da incerteza de medição para o ponto de concentração de 1,01 % v/v na calibração do sensor de dioxigénio.....	57
Tabela 20 – Balanço da incerteza de medição para o ponto de concentração de 9,98 % v/v na calibração do sensor de dioxigénio.....	57
Tabela 21 – Balanço da incerteza de medição para o ponto de concentração de 20,97 % v/v na calibração do sensor de dioxigénio	58
Tabela 22 – Balanço da incerteza de medição para o ponto de concentração de 4,94 % v/v na calibração do sensor de dióxido de carbono.....	58
Tabela 23 – Balanço da incerteza de medição para o ponto de concentração de 10,01 % v/v na calibração do sensor de dióxido de carbono.....	59
Tabela 24 – Balanço da incerteza de medição para o ponto zero no ensaio do detetor de gases combustíveis	59
Tabela 25 – Balanço da incerteza de medição para o ponto de concentração 0,50 % v/v de metano no ensaio do detetor de gases combustíveis.....	60
Tabela 26 – Balanço da incerteza de medição para o ponto de concentração 2,00 % v/v de metano no ensaio do detetor de gases combustíveis.....	60

Lista de Figuras

Figura 1 – Estrutura do Grupo económico liderado pela EIA em 2021	1
Figura 2 – Grandezas e exemplos de equipamentos cujos ensaios e calibrações são efetuados pela Trescal Portugal	2
Figura 3 – Articulação do IPAC face o Regulamento (CE) 765/2008. A norma ISO/IEC 17011 estabelece os requisitos para organismos de acreditação que credenciem organismos de avaliação da conformidade ^[8]	7
Figura 4 – Fluxograma simplificado do processo de acreditação ^[8]	8
Figura 5 – Organização primária da norma NP EN ISO/IEC 17025:2018	9
Figura 6 – Esquema ilustrativo de um dispositivo de diluição dinâmica. 1 – gás de span; 2 – gás zero; 3 – reguladores de pressão; 4a,b – CMCs do gás de span; 5 – CMC do gás zero; 6 – misturador; 7 – saída para o analisador em teste; 8 – exaustão. ^[15]	20
Figura 7 – Diluidor dinâmico Serinus Cal 1000 do Laboratório de Analisadores de Gases	22
Figura 8 – Representação do balanço mássico que gere um diluidor dinâmico	22
Figura 9 - Esquema representativo dos procedimentos experimentais de calibração e ensaio	24
Figura 10 – Diagrama de Ishikawa com exemplos de contribuições para a incerteza de uma medição ^[22]	27
Figura 12 – Distribuição de probabilidades retangular da variável x_i ^[22]	29
Figura 13 – Distribuição de probabilidade normal e os típicos intervalos de confiança. A média populacional da distribuição é representada por μ e o desvio-padrão populacional por σ ^[23]	31
Figura 14 – Fatores de expansão para diferentes números de graus de liberdade efetivos considerando 95,45% de cobertura para uma distribuição t de Student ^[21]	33
Figura 15 – Analisador de sulfureto de hidrogénio sendo submetido a calibração	34
Figura 16 – Visor do diluidor dinâmico enquanto gera a concentração de 30 ppm de CO. Caudal mássico do gás zero: 3,45 slpm; caudal mássico do gás de span: 52 sccm; caudal de saída: 3,50 slpm	35
Figura 17 – Parte da vista interior do diluidor dinâmico. Destacam-se os controladores associados ao gás de diluição (lado esquerdo) e o controlador associado ao gás de span (lado direito)	38
Figura 18 – Reprodução de parte da página de resultados do certificado de calibração do analisador de sulfureto de hidrogénio	48

Figura 19 – Reprodução de parte da página de resultados do relatório de ensaio referente ao detetor de gases combustíveis no ensaio com metano, bem como da declaração de conformidade face à satisfação dos requisitos impostos pela Portaria n.º 221/2012 de 20 de julho. * significa que o ponto de calibração é fora do âmbito de acreditação..... 51

Lista de Abreviaturas

EIA	ELETRÓNICA INDUSTRIAL DE ALVERCA
EMM	EQUIPAMENTO DE MEDIÇÃO E MONITORIZAÇÃO
IPAC	INSTITUTO PORTUGUÊS DE ACREDITAÇÃO
ISO	<i>INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION</i>
IEC	<i>INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION</i>
CO	MONÓXIDO DE CARBONO
CO ₂	DIÓXIDO DE CARBONO
CH ₄	METANO
O ₂	DIOXIGÉNIO
H ₂ S	SULFURETO DE HIDROGÉNIO
EA	<i>EUROPEAN CO-OPERATION FOR ACCREDITATION</i>
SGQ	SISTEMA DE GESTÃO DA QUALIDADE
NP	NORMA PORTUGUESA
EN	<i>EUROPEAN NORM</i>
IPQ	INSTITUTO PORTUGUÊS DA QUALIDADE
ILAC	<i>INTERNATIONAL LABORATORY ACCREDITATION COOPERATION</i>
IAF	<i>INTERNATIONAL ACCREDITATION FORUM</i>
IV	INFRATERMELHO
N ₂	DINITROGÉNIO
VIM	VOCABULÁRIO INTERNACIONAL DE METROLOGIA
SI	SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES
CRM	<i>CERTIFIED REFERENCE MATERIAL</i>
NC	NÃO CONFORMIDADE
CMC	CONTROLADOR MÁSSICO DE CAUDAL
SCCM	<i>STANDARD CUBIC CENTIMETRES PER MINUTE</i>
SLPM	<i>STANDARD LITERS PER MINUTE</i>
LEL	<i>LOWER EXPLOSIVE LIMIT</i>
JCGM	<i>JOINT COMMITTEE FOR GUIDES IN METROLOGY</i>
EPI	EQUIPAMENTO DE PROTEÇÃO INDIVIDUAL
OMS	ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE
FC	FATOR DE CORREÇÃO
CITV	CENTROS DE INSPEÇÃO TÉCNICA DE VEÍCULOS

1. Introdução

1.1. A Trescal Portugal

Originalmente fundada em 1987 com o nome de EIA (Eletrónica Industrial de Alverca) na cidade de Alverca do Ribatejo, distrito de Lisboa, para desenvolver atividades na área da calibração de equipamentos elétricos ou eletrónicos usados a bordo de aeronaves, a hoje denominada Trescal Portugal oferece uma ampla gama de serviços voltados para o suporte à gestão de equipamentos de medição e monitorização, EMMs, nomeadamente:

- Calibrações e ensaios;
- Consultorias (incluindo a elaboração e implementação de procedimentos, definição de critérios de aceitação e cálculo de incertezas);
- Auditorias aos sistemas e processos; e
- Validação/qualificação de equipamentos e instalações.

A experiência e competência da EIA adquirida na área da Metrologia através do seu laboratório METROCAL, acreditado desde 2002 pelo Instituto Português de Acreditação, IPAC, segundo a norma ISO/IEC 17025:2017 como laboratório de ensaios e calibrações de diversas grandezas, bem como a visão estratégica da empresa em expandir-se para novas áreas, contribuíram para que, em 2019, a EIA se unisse à empresa Tradelabor, referência no controlo de tratamento de ar, com o intuito de se afirmar na área dos serviços de calibração e ensaios para validação e qualificação de salas limpas da indústria farmacêutica e hospitalar. Em 2021, adquiriu o Laboratório de Metrologia da Hotgás, ampliando e consolidando a sua presença no Norte de Portugal com a oferta de serviços voltados para a Metrologia Legal. A figura 1 representa a estrutura do grupo económico liderado pela EIA em 2021.



Figura 1 – Estrutura do Grupo económico liderado pela EIA em 2021

Em 2022, a EIA foi adquirida pelo grupo global Trecal, presente em mais de 30 países e líder mundial em soluções de calibração de equipamentos para a indústria química, farmacêutica, automóvel, aeroespacial, do setor energético e de componentes eletrónicos, entre muitas outras. Com a razão social alterada para Trecal Portugal desde 2023 e contando com três localizações estratégicas no país (Palmela, São João da Talha e Gandra), a empresa possui hoje a acreditação do IPAC para ensaios e calibrações de diversas grandezas e equipamentos, cumprindo os requisitos das normas nacionais e internacionais aplicáveis a cada setor da indústria. A figura 2 apresenta boa parte dos domínios metrológicos da Trecal Portugal, bem como exemplos de equipamentos em cada caso.

Analisadores de Gases CO, CO ₂ , CH ₄ , O ₂ , H ₂ S	Análise Química densímetros, pHmetros	Ar Ambiente salas limpas, hottes químicas	Caudal caudalímetros de gás, de líquidos
Dimensional paquímetros, réguas	Elétrica multímetros, amperímetros	Tempo/ Frequência cronómetros	Força/Torque chaves dinamométricas
Instrumentação Industrial transmissores	Massa balanças, conjunto de massas	Pressão manómetros, detetores de fugas	Ótica e Iluminância luxímetros
Rotação centrífugas, agitadores	Temperatura e Humidade termohigrómetros	Velocidade e Aceleração anemómetros	Volume micropipetas, buretas

Figura 2 – Grandezas e exemplos de equipamentos cujos ensaios e calibrações são efetuados pela Trecal Portugal

1.2. Enquadramento e Objetivos

A necessidade de garantir que um serviço prestado seja de qualidade ou que um produto esteja dentro das especificações pretendidas exige que as variáveis associadas ao processo, ao produto e/ou ao serviço prestado pelas organizações se mantenham sob controlo. Os equipamentos de medição, também conhecidos como equipamentos de monitorização e medição, EMMs, são dispositivos essenciais em processos industriais ou laboratoriais que requeiram medições precisas e exatas. Para que estes

instrumentos estejam permanentemente aptos a garantir a sua aptidão metrológica, devem ser submetidos regularmente a um plano de manutenção e de calibração.

A experiência e conhecimento acumulado em medição e calibração permite à Trescal Portugal oferecer um serviço global de suporte à Gestão de EMMs, garantindo toda a cadeia da qualidade da medição, abrangendo diversas atividades, nomeadamente a relacionada com os analisadores que gases, que foi a área de trabalho do estágio curricular e cujos resultados deram origem ao presente relatório.

O trabalho foi conduzido no Laboratório de Analisadores de Gases da Trescal Portugal, unidade Porto (Gandra), durante o período compreendido entre setembro de 2023 e junho de 2024, tendo por objetivo a realização de ensaios e calibrações de detetores e analisadores de monóxido de carbono, CO, dióxido de carbono, CO₂, metano, CH₄, didioxigénio, O₂, e sulfureto de hidrogénio, H₂S.

Tendo em consideração as restrições impostas pelo acordo de confidencialidade celebrado entre as partes envolvidas neste projeto de estágio, que não permite a divulgação de informação identificada como protegida, o presente relatório aborda, na sua parte introdutória, os aspetos mais relevantes das normas NP EN ISO 9001:2015 e NP EN ISO/IEC 17025:2018 e que permitem fazer o enquadramento dos requisitos impostos para o controlo de EMMs e a acreditação de laboratórios, respetivamente. Segue-se a parte experimental, onde se descreve os procedimentos de calibração e de ensaio, ambos através do método de diluição dinâmica de gases, bem como o tratamento estatístico dos resultados obtidos experimentalmente, incluindo a estimativa de incertezas de medição de acordo com o documento EA-4/02 da *European Co-operation for Accreditation*. Por fim, apresentam-se os relatórios de calibração e ensaio.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Qualidade

O conceito de qualidade pode ser entendido de diferentes formas. De acordo com Walter Shewhart, um dos intitulados “gurus” da qualidade devido à sua contribuição no desenvolvimento da área, existem dois aspetos comuns ao conceito de qualidade: o aspeto subjetivo (o que o cliente quer) e o aspeto objetivo (as propriedades do produto).^[1] Joseph Juran, conhecido como “o pai da Gestão da Qualidade”, acreditava que a palavra possuía múltiplos significados, mas salientava dois deles como os principais: a qualidade estaria relacionada com as características do produto, que deveria estar isento de defeitos; e consistiria na capacidade do produto em atender as necessidades do cliente, proporcionando a sua satisfação.^[1]

De uma maneira geral, a definição de qualidade baseada na capacidade das características de um produto ou serviço satisfazerem uma série de especificações ou simplesmente atenderem as expectativas do cliente é consensual até os dias de hoje.^[1] De acordo com a NP EN ISO 9001:2015, a qualidade é “o grau de satisfação de requisitos dado por um conjunto de características intrínsecas de um objeto”.

2.1.1 Sistema de Gestão da Qualidade (SGQ)

A nível institucional, o planeamento e a sistemática para garantia da conformidade de um processo, produto e/ou serviço aos requisitos exigidos é gerido por um Sistema de Gestão da Qualidade (SGQ). Trata-se de uma estrutura organizacional que busca a integração dos recursos, procedimentos, políticas e responsabilidades de uma organização em prol das exigências dos clientes e dos padrões de qualidade expectáveis.^{[2][3]} Atualmente, o referencial aceite mundialmente para proceder à implementação de um SGQ é a família das normas ISO 9000.

A ISO (do inglês, *International Organization for Standardization*) é a entidade internacional não-governamental responsável pela criação, aprovação e promoção de normas globais com o objetivo de garantir a confiabilidade em produtos e serviços de diversos setores. Desde 1946 a organização reúne especialistas de diferentes áreas para definir padrões de procedimentos e processos de modo a garantir a qualidade e, principalmente nos últimos anos, a adoção de práticas éticas e sustentáveis pelas

organizações.^[4] O representante das normas ISO em Portugal é o Instituto Português da Qualidade (IPQ).

A família das normas ISO 9000 são constituídas por quatro normas.^[3] As versões portuguesas (NP) das normas europeias (EN) correspondentes, elaboradas pelo IPQ, são:

- NP EN ISO 9000:2015: Sistemas de Gestão da Qualidade – Fundamentos e vocabulário;
- NP EN ISO 9001:2015: Sistemas de Gestão da Qualidade – Requisitos;
- NP EN ISO 9004:2019: Gestão do sucesso sustentado de uma organização – Uma abordagem da gestão pela qualidade; e
- NP EN ISO 19011:2019: Linhas de orientação para auditorias a sistemas de gestão.

Os sete princípios da Gestão da Qualidade, descritos na NP EN ISO 9000:2015, são apresentados abaixo acompanhados por uma breve descrição.^{[5][6]}

- I. Foco no cliente: atender aos seus requisitos e empenhar-se para superar as suas expectativas de modo a garantir a sua satisfação;
- II. Liderança: os líderes são responsáveis por estabelecer uma unidade de propósito e direcionamento, além de contratar os colaboradores para atingir os objetivos de qualidade;
- III. Comprometimento das pessoas: colaboradores competentes, empoderados e engajados são fatores-chave na criação e entrega de valor ao cliente;
- IV. Abordagem por processos: está relacionada a gestão sistemática das atividades organizacionais como processos inter-relacionados de modo a gerar resultados alinhados com a política da qualidade;
- V. Melhoria: promover a melhoria contínua dos processos;
- VI. Tomada de decisão baseada em evidências: a avaliação de fatos, evidências e a análise de dados são cruciais para tomar decisões consistentes; e
- VII. Gestão das relações: fornecedores e parceiros influenciam o desempenho e o sucesso institucional sendo, portanto, importante criar boas relações com ambas as partes.

Os requisitos para implementação, manutenção e melhoria contínua de um Sistema de Gestão da Qualidade são definidos pela ISO 9001:2015. Uma organização que possui a certificação ISO 9001 comprova que seu SGQ atua em conformidade com as disposições da norma, demonstrando seu compromisso com a qualidade e a melhoria

contínua e sendo uma fonte importante de credibilidade e confiança para clientes e parceiros.^[2]

2.1.2 Acreditação

Quando se fala em garantia dos padrões de qualidade, existem dois recursos importantes para as organizações: a certificação e a acreditação.

A certificação é um processo pelo qual uma instituição recebe a confirmação, através de uma entidade certificadora reconhecida e independente, de que cumpre critérios definidos no geral por normas ou padrões reconhecidos.^[7] Ela pode ser aplicada a serviços, produtos, sistemas de gestão, processos, entre outros, e depende de auditorias ou exames para verificar o cumprimento dos requisitos. É o caso da certificação pela norma ISO 9001 para o SGQ de uma organização, por exemplo.

Por outro lado, o processo de acreditação avalia e atesta uma entidade como competente em realizar certos tipos de atividades de avaliação da conformidade com base em normas aceites internacionalmente.^[8] Uma atividade de avaliação da conformidade visa, no geral, demonstrar que um serviço, produto ou processo cumpre com os requisitos aplicáveis. Dessa forma, a acreditação está mais relacionada ao reconhecimento de competências técnicas de modo a garantir que os resultados dessas atividades sejam confiáveis. Inspeções, calibrações, ensaios e certificações são alguns exemplos de atividades dentro do âmbito descrito, sendo que a acreditação pode ser voluntária ou obrigatória, a depender da área em que a atividade está inserida. Um exemplo é a acreditação pela norma ISO/IEC 17025 de calibrações e ensaios efetuados por um laboratório, como será visto mais adiante.

A acreditação também deve ser efetuada por um organismo autorizado para este fim. Em Portugal, o organismo nacional de acreditação é o Instituto Português de Acreditação (IPAC) conforme disposição do Decreto-lei nº 23/2011. O IPAC é membro das organizações internacionais de acreditação *European co-operation for Accreditation* (EA), *International Laboratory Accreditation Cooperation* (ILAC) e *International Accreditation Forum* (IAF), que congregam os organismos de acreditação a nível europeu (EA) e mundial (ILAC e IAF).^[9] Atua sob supervisão do Ministro da Economia e opera com base no Regulamento (CE) 765/2008 do Parlamento Europeu e Conselho, que estabelece os requisitos de acreditação e fiscalização do mercado relativo à comercialização de produtos. A figuras 3 explicita a articulação do IPAC com base no regulamento mencionado.



Figura 3 – Articulação do IPAC face o Regulamento (CE) 765/2008. A norma ISO/IEC 17011 estabelece os requisitos para organismos de acreditação que credenciem organismos de avaliação da conformidade^[8]

Pode-se dizer que a acreditação para uma entidade é essencialmente útil no que diz respeito ao ganhar e transmitir confiança na realização de determinadas atividades técnicas. Outros benefícios da acreditação são:^[8]

- Funciona como um regulador técnico entre os organismos de avaliação da conformidade. A racionalização de custos para baixa dos preços, com o objetivo de tornar a entidade mais competitiva, é prática usual de mercado. A acreditação garante que a competência técnica e a confiança na execução das atividades não seja afetada durante esse processo;
- É também um fator de competitividade, uma vez que demonstra um nível de confiança técnico adicional que atrai clientes e investidores; e
- Atua na globalização de bens e serviços abrangidos pelo sistema de acreditação. Através de Acordos de Reconhecimento Mútuo, sendo o IPAC signatário de acordos da EA, IAF e ILAC, bem como com base no Regulamento (CE) 765/2018, os quais reconhecem a equivalência de credenciações a nível europeu ou mundial.

O regulamento geral de acreditação do IPAC, DRC001, detalha como é feito o processo de acreditação solicitado por uma entidade.^[10] Em resumo: apresentação da candidatura pela entidade com os documentos pertinentes → análise da candidatura pelo IPAC → avaliação formal da candidatura e auditoria *in loco* por uma equipa avaliadora → emissão de relatório a detalhar as conformidades e não conformidades, com base na norma de acreditação, encontradas pela equipa avaliadora → resposta da entidade ao

relatório, com ações corretivas e evidências de implementação no caso das não conformidades → nova análise e parecer pela equipa avaliadora → decisão do IPAC com respeito à acreditação.^[8] A figura 4 apresenta um fluxograma simplificado do processo descrito.

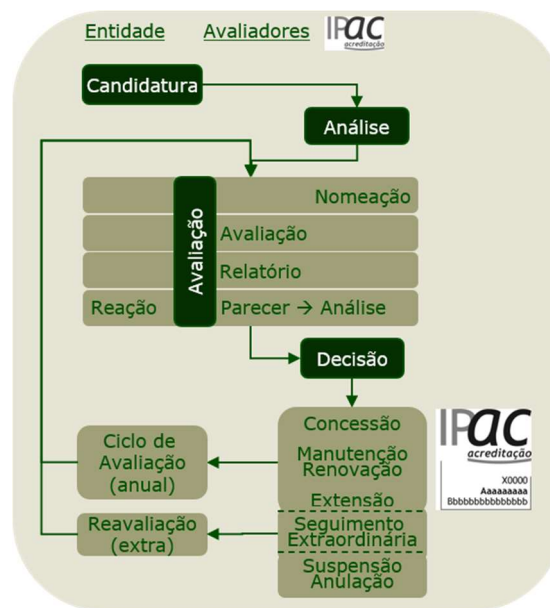


Figura 4 – Fluxograma simplificado do processo de acreditação^[8]

2.2 ISO/IEC 17025

Responsável por estabelecer os requisitos de competência para laboratórios de ensaio e calibração, a norma ISO/IEC 17025 é uma das normas ISO elaboradas em colaboração com a Comissão Eletrotécnica Internacional (IEC, da sigla em inglês), entidade internacional responsável pela redação e publicação de normas relacionadas com equipamentos elétricos e eletrónicos. A sua última versão é datada de 2017.

A norma ISO/IEC 17025:2017 designa as condições técnicas, estruturais e de gestão em laboratórios, fatores cruciais para assegurar a produção de resultados rastreáveis, precisos e confiáveis, mantendo padrões de qualidade rigorosos e atendendo às necessidades dos clientes.^[11] Além disso, a norma facilita a cooperação e a aceitação de resultados entre laboratórios e outros organismos a nível mundial.

De acordo com a sua versão portuguesa mais recente, a NP EN ISO/IEC 17025:2018, “Os laboratórios que estejam em conformidade com este Documento funcionarão

também, em geral, em conformidade com os princípios da ISO 9001”. A norma NP EN ISO/IEC 17025:2018 está organizada em cinco partes principais, como mostra a figura 5.

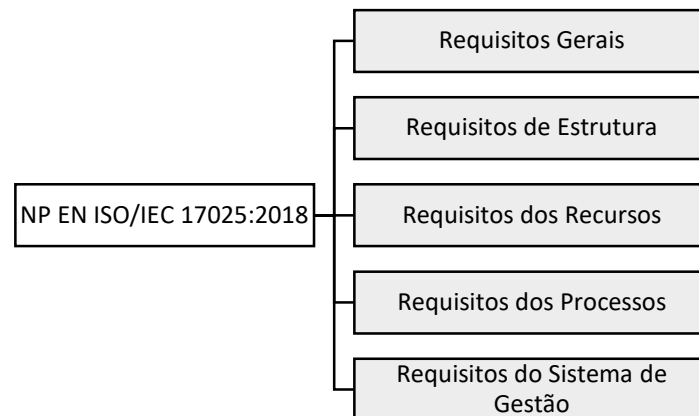


Figura 5 – Organização primária da norma NP EN ISO/IEC 17025:2018

2.2.1 *Requisitos Gerais*

Esta secção trata dos requisitos de imparcialidade e confidencialidade.

2.2.1.1 Imparcialidade

Entende-se imparcialidade como a presença de objetividade. O laboratório, a nível operacional e de gestão, deve assumir um compromisso com a imparcialidade em todos os níveis de atuação. Deve conseguir identificar possíveis riscos à imparcialidade associados às atividades e aos relacionamentos com clientes, entidades e do próprio pessoal, além de ser capaz de demonstrar como eles seriam minimizados ou eliminados.

2.2.1.2 Confidencialidade

Com respeito à confidencialidade, o laboratório é responsável por toda a informação gerada ou obtida durante a realização das atividades laboratoriais, devendo informar antecipadamente o cliente da informação que pretende divulgar ao domínio público. Com exceção da informação que o cliente decide tornar pública ou mediante acordo

entre o laboratório e o cliente, toda a informação deve ser tratada como confidencial e propriedade do cliente. Em caso de disposições legais ou contratuais que requerem disponibilização das informações confidenciais por parte do laboratório, o cliente deve ser notificado, exceto em casos que seja proibido por lei.

2.2.2 *Requisitos de Estrutura*

O laboratório deve ser ou pertencer a uma personalidade jurídica própria. Deve também definir e documentar o âmbito das suas atividades que estão em conformidade com o referencial normativo, cumprindo os seus requisitos, as exigências dos seus clientes e das entidades regulamentadoras.

A gestão do laboratório, de responsabilidade global pelas suas atividades, deve ser devidamente estruturada, organizada e identificada, além de assegurar a comunicação e integridade dentro do SGQ. Entende-se como gestão a pessoa ou órgão responsável pela tomada de decisões relacionadas às políticas, bens e recursos necessários à obtenção e manutenção da acreditação à NP EN ISO/IEC 17025:2018 do laboratório.^[12]

Os procedimentos do laboratório devem ser documentados bem como a organização estrutural dos colaboradores, explicitando as suas funções, integração no quadro e linhas de autoridade. Deve, ainda, haver pessoal que seja responsável pela manutenção do SGQ no que diz respeito a melhorias, identificação de desvios ao sistema e consequente determinação de ações preventivas e corretivas, além de assegurar a eficácia das atividades laboratoriais.

2.2.3 *Requisitos dos Recursos*

Esta secção trata dos requisitos de pessoal, instalações, equipamentos, sistemas e serviços de suporte, recursos necessários para gestão e execução das atividades laboratoriais.

2.2.3.1 *Pessoal*

Todos os colaboradores devem ser comunicados de seus deveres, responsabilidades e autoridades, além de trabalhar de acordo com o SGQ e com os requisitos de imparcialidade e confidencialidade.

O laboratório deve ter procedimentos e reter registos relativos à determinação dos requisitos de competência, seleção, formação, supervisão e autorização do pessoal. Os requisitos de competência devem ser documentados, incluindo informações acerca da educação, formação, qualificação, conhecimentos técnicos, saber-fazer e experiência do pessoal. O laboratório deve, ainda, assegurar que os colaboradores que executam as atividades têm competência para tal, bem como para avaliar a importância de possíveis desvios.

2.2.3.2 Instalações e condições ambientais

As condições ambientais e a instalação do laboratório devem ser adequadas às atividades ali conduzidas, de modo que a validade dos resultados não seja afetada negativamente. Elas devem ser monitorizadas, controladas e registadas de acordo com os requisitos aplicáveis – por exemplo, de acordo com especificações ou procedimentos –, os quais devem ser documentados. Alguns exemplos de possíveis influências na validade dos resultados são a presença de poeira, vibrações e a contaminação microbiológica. Quando a atividade for realizada fora das instalações permanentes do laboratório, os requisitos de instalações e condições ambientais devem ser igualmente cumpridos.

2.2.3.3 Equipamento

Todo o equipamento necessário para o desempenho das atividades do laboratório e que possam ter influência nos resultados deve estar acessível. Isso inclui softwares, materiais de referência, reagentes, instrumentos de medição, entre outros. Deve haver um procedimento que contemple orientações para uso, armazenamento, transporte, manuseio e manutenção do equipamento, o qual só deve ser colocado ao serviço quando em conformidade com os requisitos especificados pelo laboratório. Caso o equipamento não cumpra esses requisitos, dê resultados considerados suspeitos ou esteja defeituoso, ele deve ser colocado fora de serviço até que seu desempenho seja corrigido – processo o qual deve ser registado.

Quando o equipamento é utilizado para realizar medições, ele deve ser capaz de atingir a exatidão e/ou a incerteza de medição requerida para se obter um resultado considerado válido. Caso contrário, deve-se proceder à sua calibração.

A norma exige que o equipamento possua um plano de calibração bem estabelecido. Todo o equipamento que tenha uma data de validade ou que precise de calibração periódica deve ser codificado e conter a informação da data da próxima calibração ou validade, por exemplo, numa etiqueta colada no próprio equipamento. Também podem ser feitas verificações intermédias para manter a confiança no seu desempenho, se necessárias.

Todo o registo com respeito aos dados de identificação do equipamento (versão do software, modelo, código de identificação, etc.) histórico de calibrações e ajustes, documentos relevantes, plano de manutenção, reparações, dentre outros aspetos importantes, deve ser mantido pelo laboratório em lugar de fácil acesso.

2.2.3.4 Rastreabilidade metrológica

De acordo com o Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM), a rastreabilidade metrológica é a “propriedade dum resultado de medição pelo qual tal resultado pode ser relacionado a uma referência através duma cadeia ininterrupta e documentada de calibrações, cada uma contribuindo para a incerteza de medição”.^[13]

A rastreabilidade metrológica deve ser estabelecida e mantida pelo laboratório, o qual deve assegurar que todos os resultados de medição são rastreáveis ao Sistema Internacional de Unidades (SI) a partir de calibrações realizadas por laboratórios competentes (normalmente acreditados segundo a ISO/IEC 17025:2017), valores certificados de materiais de referência (CRMs, *certified reference materials*) fornecidos por entidades capacitadas para exercer essas funções (normalmente acreditadas segundo a ISO 17034: *General requirements for the competence of reference material producers*) e realizações diretas das unidades SI por comparação com padrões nacionais e internacionais.

Caso, por motivos técnicos, o laboratório não consiga estabelecer a rastreabilidade metrológica às unidades SI, ele deve demonstrar a rastreabilidade metrológica a uma referência apropriada, por exemplo, a resultados de procedimentos de medição de referência.

2.2.3.5 Produtos e serviços de fornecedores externos

Todo e qualquer produto e serviço fornecido por entidades externas que incorporem as

atividades e/ou o funcionamento do laboratório, bem como àqueles que serão destinados diretamente ao cliente final, devem ser adequados. É o caso, por exemplo, de padrões, materiais consumíveis, serviços de manutenção, serviços de calibração e auditorias externas. Deve haver um procedimento que declare os requisitos de seleção, desempenho, conformidade, monitorização do desempenho e reavaliação, sendo obrigação do laboratório informar o fornecedor sobre os seus requisitos e critérios de aceitação e avaliação.

2.2.4 Requisitos dos Processos

Esta secção trata da análise de consultas, propostas e contratos; da seleção, verificação e validação de métodos; amostragem; manuseamento de itens de ensaio e calibração; registos técnicos; avaliação da incerteza de medição; garantia da validade e da apresentação dos resultados; reclamações; trabalho não conforme e do controlo de dados e gestão da informação.

2.2.4.1 Análise de consultas, propostas e contratos

Deve haver um procedimento específico com orientações para análise de consultas, propostas e contratos. A solicitação do cliente deve ser clara, bem definida e estar documentada, e o laboratório deve assegurar que tem capacidade e recursos para atender a solicitação. O cliente deve ser informado perante qualquer desvio aos serviços acordados.

Nos casos em que o cliente solicite uma declaração de conformidade – informação que ateste que o equipamento está aprovado ou não, por exemplo – para um ensaio ou calibração, com respeito a uma norma ou especificação, a regra de decisão e a especificação ou norma aplicável devem ser claramente definidas. De acordo com a NP EN ISO/IEC 17025:2018, a regra de decisão é a “regra que descreve como a incerteza na medição é considerada quando se declara a conformidade com um requisito especificado”.^[11]

A cooperação com os clientes é mandatória, o que inclui possíveis esclarecimentos relacionados com os pedidos, monitorização do desempenho de serviços, acesso a áreas relevantes do laboratório para testemunhar atividades específicas (sem colocar em causa a confidencialidade de outros clientes) e aconselhamento técnico (quando existir capacidade para tal). O procedimento técnico do laboratório não pode ser alterado

a pedido do cliente, a menos que a alteração seja devidamente validada e documentada na forma de um novo procedimento.

2.2.4.2 Seleção, verificação e validação de métodos

Métodos, procedimentos e técnicas estatísticas de análise de dados apropriados devem ser utilizados para condução das atividades e para avaliação da incerteza de medição. É recomendado que sejam utilizados métodos publicados em normas (regionais, nacionais ou internacionais) ou por organismos técnicos reconhecidos, de periódicos científicos ou especificados pelo fabricante do equipamento. Todos os documentos relevantes como normas, manuais, instruções, procedimentos, etc., devem ser mantidos atualizados e acessíveis ao pessoal. Caso o cliente não especifique o método que pretende, o laboratório deve selecioná-lo adequadamente e informar o cliente.

Métodos desenvolvidos internamente, não normalizados ou normalizados com modificações devem ser validados, ou seja, devem ser comprovados como adequados para o uso pretendido. A validação pode ser feita através de comparações interlaboratoriais, da avaliação da incerteza de medição dos resultados com base em conhecimentos teóricos relativos ao método e na experiência prática do seu desempenho, da calibração com padrões de referência, entre outros procedimentos. Alterações ao método implicam que seja avaliado se uma nova validação deve ou não ser realizada.

O laboratório deve ter as informações sobre a validação bem registradas: procedimento utilizado, requisitos a serem atendidos pelo método, características de desempenho, resultados e conclusão sobre a adequação do método. As características de desempenho incluem, por exemplo, os limites de deteção e quantificação, gama de trabalho, exatidão, seletividade e linearidade do método, repetibilidade e reprodutibilidade, robustez, incerteza de medição e erro de medição sistemático.

2.2.4.3 Amostragem

Quando o laboratório for responsável por amostrar substâncias, materiais e produtos que posteriormente serão calibrados ou ensaiados, este deve ter um método de amostragem bem estabelecido, o qual deve contemplar: o plano de amostragem, a indicação sobre como é feita a seleção de amostras/locais a amostrar e a descrição do

preparo e tratamento das amostras. Devem ser mantidos registos com informações relativas à data e hora de cada amostragem, método utilizado, dados de identificação da amostra, condições ambientais ou de transporte, identificação do equipamento e do responsável pela amostragem; entre outras informações que possam ser relevantes.

2.2.4.4 Manuseamento de itens de ensaio ou calibração

O laboratório deve possuir um procedimento que explicita como deve ser feito o manuseamento de itens a ensaiar/calibrar, isso inclui o transporte, a receção, o armazenamento, a retenção, a eliminação e a devolução dos mesmos, de modo a garantir integridade dos itens e proteger os interesses de ambos os lados – cliente e laboratório.

2.2.4.5 Registos técnicos

Os registos técnicos acerca das atividades conduzidas devem ser retidos pelo laboratório, os quais devem conter os resultados obtidos e informações suficientes caso seja necessário identificar fatores que afetem o resultado e/ou a incerteza das medições, além de permitir que a atividade seja repetida em condições próximas às originais. Os dados acerca de desvios observados no item durante a calibração/ensaio, temperatura e humidade são exemplos de informações que podem ser relevantes para registo.

2.2.4.6 Avaliação da incerteza de medição

Contribuições significativas para a incerteza de medição dos ensaios e das calibrações devem ser avaliadas por métodos apropriados.

2.2.4.7 Assegurar a validade dos resultados

O laboratório deve ter meios para monitorizar a validade dos seus resultados periodicamente. Esta monitorização normalmente pode ser feita com recurso a comparações intralaboratoriais e interlaboratoriais, por análise de amostras cegas, com o uso de materiais de referência, através da verificação intermédia do equipamento utilizado, pela replicação de um ensaio ou calibração, entre outros recursos. Os

resultados da monitorização devem ser analisados e, caso estejam fora dos critérios predefinidos, ações corretivas devem ser tomadas.

2.2.4.8 Apresentação dos resultados

Os resultados afetos aos ensaios e calibrações devem ser apresentados num certificado (ou relatório), em suporte impresso ou eletrónico para apresentação ao cliente, devendo:

- Conter os resultados já revistos e autorizados para emissão por pessoa competente, a qual deve ser identificada no certificado/relatório;
- Apresentar os resultados de maneira clara, objetiva e inequívoca e, quando apropriado, com as devidas unidades de medida;
- Incluir um título – por exemplo, “Certificado de Calibração”;
- Incluir o nome e a morada do laboratório, bem como o local onde a atividade foi realizada – se nas instalações permanentes do laboratório (indicando em qual, se houver mais do que uma), no cliente ou em instalações temporárias;
- Ter uma identificação única que permita o seu reconhecimento – por exemplo, um código alfanumérico;
- Ter uma identificação clara do final do certificado/relatório;
- Informar o nome e o contacto do cliente;
- Informar o método utilizado, indicando no documento caso haja desvios, adições ou exclusões ao método;
- Descrever sucintamente o item em questão – por exemplo, informar a marca, o modelo, o número de série e o código de identificação do cliente associado a um equipamento;
- A data de execução da atividade e de emissão do certificado/relatório;
- A informação de que os resultados se referem apenas aos itens ensaiados ou calibrados;
- Informar condições específicas de realização do ensaio – por exemplo, as condições ambientais;
- Indicar a incerteza de medição nas mesmas unidades ou em termos relativos à mensuranda;
- Quando necessário e apropriado, dar opiniões, interpretações e informações adicionais que possam ser requeridas;

- No caso das calibrações, indicar os resultados antes e depois de qualquer tipo de ajuste ou reparação, se disponíveis, e uma declaração informando como as medições são rastreáveis metrologicamente.

Nos casos em que o cliente solicite, em adição ao certificado/relatório de calibração ou ensaio, a emissão de uma declaração de conformidade face a uma especificação ou norma, o laboratório deve explicitar qual a regra de decisão considerada e os resultados aos quais se aplica a declaração.

2.2.4.9 Reclamações

O laboratório deve possuir um processo documentado para o tratamento de reclamações, no qual deve informar como é feito o processo de receção, validação, investigação e decisão sobre possíveis ações preventivas e/ou corretivas à serem tomadas. As reclamações devem ser registadas e o laboratório deve assegurar que as ações propostas são tomadas, tendo uma comunicação efetiva com o cliente ao longo de todo o processo.

2.2.4.10 Trabalho não conforme

Quando uma atividade ou os resultados de uma atividade estão fora dos requisitos do cliente ou dos procedimentos internos, diz-se que há um trabalho não conforme. É dever do laboratório ter um procedimento para enfrentar as não conformidades (NCs) e designar pessoal responsável com autoridade para fazer a gestão das NCs, o que inclui o seu registo, análise, decisão sobre ações preventivas e/ou corretivas, acompanhamento e notificação ao cliente (se envolvido).

2.2.4.11 Controlo de dados e gestão da informação

A proteção dos dados e a integridade das informações são mais dois dos requisitos da norma NP EN ISO/IEC 17025:2018. Adicionalmente, o laboratório deve ter um sistema de gestão de informações efetivo, que torne acessível aos seus colaboradores todas as informações necessárias para que as atividades sejam adequadamente conduzidas.

2.2.5 *Requisitos do Sistema de Gestão*

É papel do laboratório assegurar a gestão eficaz das suas atividades de modo a garantir a qualidade nos produtos e/ou serviços fornecidos. Este tema foi adicionado à norma na versão mais recente e requer que o laboratório possua um Sistema de Gestão da Qualidade. Ele deve ser implementado com base em duas opções, A ou B.

No caso da opção A, numa abordagem simplificada, o laboratório precisa de ter um SGQ que inclua pelo menos os seguintes requisitos:

- I. Documentação do sistema de gestão: envolve a criação e a manutenção de políticas e objetivos para cumprimento da norma, os quais devem ser conhecidos por todos os colaboradores do laboratório;
- II. Controlo de documentos do sistema de gestão: o controlo de todos os documentos, internos e externos, relacionados com o cumprimento dos requisitos da norma deve ser feito pela gestão, a qual deve garantir que estes estão atualizados e acessíveis ao pessoal competente. Abrangidos por este controlo estão, por exemplo, as especificações, manuais, planos, tabelas de calibração, procedimentos, formulários, etc.;
- III. Controlo de registos: a gestão deve estabelecer e reter registos que demonstram o cumprimento dos requisitos normativos;
- IV. Ações para tratar riscos e oportunidades: prevenir ou reduzir potenciais falhas e aumentar as oportunidades de desenvolvimento e abordagem de clientes também devem ser compromissos da gestão do laboratório;
- V. Melhoria: ações de melhoria devem ser tomadas quando existirem oportunidades. Sugestões, elogios, críticas e comentários de clientes devem ser analisados e utilizados para melhoria do SGQ, dos serviços e da satisfação;
- VI. Ações corretivas: também são consideradas oportunidades de melhoria. Uma análise de causas aprofundada deve ser feita quando não conformidades ocorrem e ações corretivas são ferramentas assertivas que devem ser usadas com o objetivo de eliminar a causa do problema. Todo o processo que envolve uma NC deve ser registado e o seu histórico mantido por tempo determinado;

- VII. Auditorias internas: a serem realizadas periodicamente para verificar a conformidade do SGQ com os requisitos normativos; e
- VIII. Revisões pela gestão: corresponde à obrigação da gestão em rever o funcionamento do SGQ em intervalos planeados de modo a assegurar o seu bom funcionamento em todas as áreas.

No caso da opção B, é suficiente que o laboratório tenha aderido aos requisitos da ISO 9001 para implementação e manutenção de seu SGQ, além de demonstrar que também cumpre consistentemente os demais requisitos da NP EN ISO/IEC 17025:2018.

2.3 Analisadores de Gases

Analisadores de gases são equipamentos de medição e monitorização de importância significativa em diversos segmentos industriais e de serviços, como é o caso da indústria alimentar, de produção de energia e farmacêutica, bem como de determinados organismos de inspeção e controlo. Esses equipamentos são compostos de um ou mais sensores que convertem a informação química (quantidade de matéria) detetada em sinal elétrico, o qual é responsável por dar indicações de concentração no instrumento e/ou sinais luminosos e sonoros de aviso ao operador. A conversão da informação química em elétrica é feita com base no princípio de deteção do sensor que o analisador possui, o qual é escolhido mediante o gás-alvo e a gama de medição pretendida. O mesmo gás pode ser detetado por mais do que um tipo de sensor. Alguns dos sensores comumente encontrados e exemplos de gases são:^[14]

- Catalíticos: úteis na deteção de gases combustíveis – CH_4 , C_3H_8 , C_4H_{10} .
- Eletroquímicos: frequentemente usados em analisadores de O_2 , H_2S , CO , NH_3 , SO_2 .
- Infravermelho: para deteção de CO_2 , CO , CH_4 ;
- Condutividade térmica: CH_4 , H_2 ;
- Semicondutores: CO_2 , H_2S , C_3H_8 ;

A necessidade de detetar e quantificar gases ambientais e poluentes em determinados processos e recintos requer o uso de equipamentos robustos, que indiquem resultados confiáveis aos operadores. O método tradicional de calibração e ensaio de analisadores de gases envolve a exposição direta dos equipamentos a materiais de referência certificados (CRMs), geralmente misturas gasosas de concentração conhecida

acondicionadas em garrafas de alta pressão.^[15] O constante aumento no número de analisadores que operam em diferentes gamas analíticas, bem como as crescentes exigências de calibração em determinados pontos de concentração de forma a atender os requisitos dos clientes, somados à necessidade do laboratório de ter um alto número de CRMs para cada concentração/gás torna esta metodologia pouco atrativa em termos técnicos e económicos.

Já conhecido há algumas décadas, o método de diluição dinâmica de gases surgiu como uma nova alternativa para procedimentos de calibração de analisadores de gases e hoje é a abordagem mais utilizada.^{[16][17]} De acordo com a sua metodologia, um gás de interesse (denominado também de gás padrão ou gás de span) pode ser diluído, recorrendo a um dispositivo específico, por um gás de diluição (gás zero) de modo a se obter misturas de concentração conhecida. Este método possibilita que apenas uma garrafa de alta concentração do gás de interesse produza uma ampla faixa de concentrações do mesmo gás. O funcionamento de um dispositivo de diluição dinâmica que opera com controladores de caudal mássico (CMCs) é apresentado na figura 6.

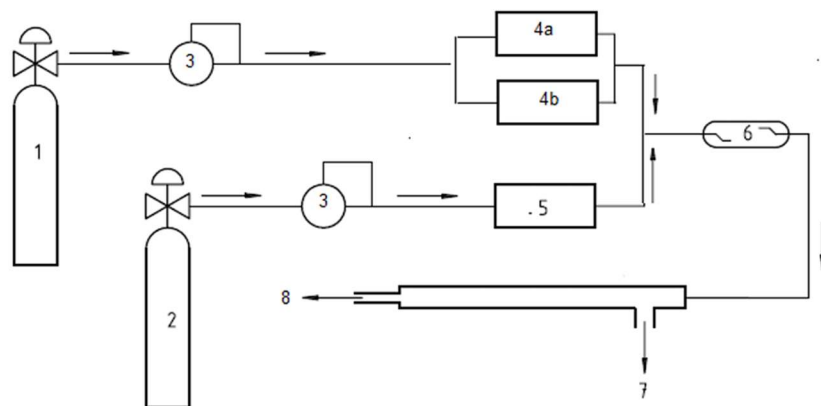


Figura 6 – Esquema ilustrativo de um dispositivo de diluição dinâmica. 1 – gás de span; 2 – gás zero; 3 – reguladores de pressão; 4a,b – CMCs do gás de span; 5 – CMC do gás zero; 6 – misturador; 7 – saída para o analisador em teste; 8 – exaustão.^[15]

3. Parte Experimental

No presente capítulo serão descritos os materiais, a instrumentação e os procedimentos utilizados para a execução de ensaios e calibrações acreditados de analisadores de gases tóxicos (CO, H₂S) e ambientais (CH₄, O₂, CO₂,) no laboratório. Adicionalmente, será abordado o método para estimativa das incertezas associadas às calibrações e ensaios em conformidade com o documento EA-4/02 M:2022 “*Evaluation of the Uncertainty of Measurement in Calibration*” da *European Co-operation for Accreditation*.

3.1 Materiais

A tabela 1 apresenta informações relevantes acerca do conjunto de garrafas de gases utilizados na condução dos ensaios e calibrações do laboratório. As incertezas relativas apresentadas para os gases padrão (ou gases de span) são provenientes dos respetivos certificados de calibração/análise fornecidos pelo fabricante, a Linde. No caso do dinitrogénio, a incerteza baseia-se na especificação do fornecedor para as respetivas impurezas do gás.

Tabela 1 – Concentração e respetiva incerteza dos gases padrão e de diluição

Garrafa	Gás	Concentração (C _{span})	Incerteza (±)
Gás Padrão (12 L)	CO	2008 ppm	1%
	CH ₄	3,00 % v/v	1%
	O ₂	20,97 % v/v	0,5%
	CO ₂	10,013 % v/v	0,5%
	H ₂ S	208 ppm	2%
Gás de Diluição (50 L)	N ₂	-	5 ppm

Todos as garrafas possuem reguladores para controlo da pressão de saída dos gases. Além da garrafa de dinitrogénio, o laboratório possui um sistema gerador de ar sintético que também é utilizado como gás de diluição.

3.2 Diluidor Dinâmico de Gases

Os ensaios e as calibrações foram conduzidos com o diluidor dinâmico Serinus Cal 1000 (figura 7) da marca Ecotech, dimensionado para uso como calibrador de analisadores de diversos gases. O equipamento funciona com dois controladores de caudal mássico, um para o gás de span e outro para o gás zero, com gamas de medição de 0 a 500 sccm (do inglês, cm^3 padrão por minuto, unidade frequentemente usada na quantificação de caudais de gases) e de 0 a 10 slpm (do inglês, litros padrão por minuto), respetivamente, em que as condições consideradas normais ou padrão são 0°C e 1013 hPa.



Figura 7 – Diluidor dinâmico Serinus Cal 1000 do Laboratório de Analisadores de Gases

O funcionamento do diluidor Serinus Cal baseia-se no princípio de conservação da massa: quando uma quantidade conhecida de gás de span é diluída por uma quantidade conhecida de gás zero, a quantidade correspondente na mistura final – o gás de calibração ou ensaio – pode ser calculada. Tendo em consideração o princípio do balanço mássico para o sistema (figura 8), a concentração do gás de calibração gerada pode ser calculada através da equação 1, na qual C_{span} é a concentração de entrada do gás de span, F_{span} é o caudal mássico de entrada do gás de span, F_{zero} é o caudal mássico de entrada do gás zero e C_{cal} é a concentração de saída do gás de calibração/ensaio.

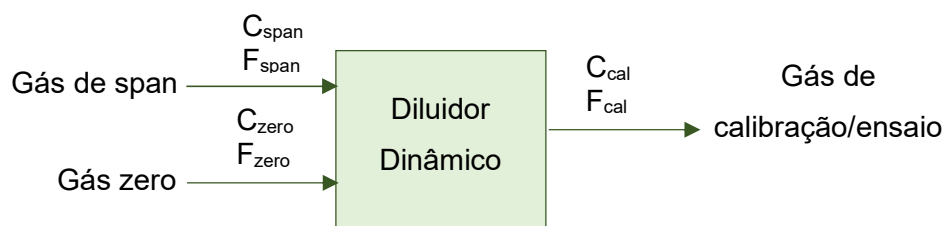


Figura 8 – Representação do balanço mássico que gere um diluidor dinâmico

O balanço mássico para o sistema, uma vez que não há reação química envolvida e considerando que os gases se comportam idealmente, pode ser expresso em termos de concentrações e caudais volumétricos:

$$C_{span} \times F_{span} + C_{zero} \times F_{zero} = C_{cal} \times F_{cal} \tag{Eq. 1.1}$$

Considerando que o gás zero não contém gás de span na sua composição, C_{zero} é ≈ 0 , a equação anterior pode ser simplificada:

$$C_{span} \times F_{span} = C_{cal} \times F_{cal} \tag{Eq. 1.2}$$

Uma vez que o caudal também é conservado no sistema (equação 1.3), a equação 1.2 pode ser rearranjada, dando origem à equação 1, que governa a operação do diluidor Serinus Cal.

$$F_{cal} = F_{span} + F_{zero} \tag{Eq. 1.3}$$

$$C_{cal} = \frac{C_{span} \times F_{span}}{F_{span} + F_{zero}} \tag{Eq. 1}$$

3.3 Procedimentos

Os anexos técnicos de acreditação M0067-3 e L0331-1 do IPAC, atualizados em 19 de Março de 2024, designam que a Trescal Portugal é acreditada como laboratório de calibração e ensaios de analisadores de gases segundo a NP EN ISO/IEC 17025:2018 para uma ampla faixa de concentrações de gás, como pode ser visto na tabela 2.^{[18][19]}

Tabela 2 – Calibrações e ensaios efetuados pelo Laboratório de Analisadores de Gases dentro do âmbito da acreditação

Instrumento	Tipo	Gama de Medição (mol/mol)
Analisador de CO	Calibração	(10 a 2000) x 10 ⁻⁶
Analisador de CO ₂	Calibração	(200 a 10000) x 10 ⁻⁶ (1,0 a 10) x 10 ⁻²
Analisador de H ₂ S	Calibração	(2 a 200) x 10 ⁻⁶
Analisador de CH ₄	Calibração	(0,10 a 3,00) x 10 ⁻² , também equivalente a 0,5 a 68 %LEL
	Ensaio	
Analisador de O ₂	Calibração	(0,2 a 99,5) x 10 ⁻²

As concentrações que estejam na ordem de grandeza de ($\times 10^{-2}$) mol/mol e de ($\times 10^{-6}$) mol/mol serão representadas em unidades de % v/v e ppm, respetivamente, as quais correspondem às unidades de trabalho da maioria dos analisadores de gases. A unidade %LEL (do inglês, *Lower Explosive Limit*, o limite inferior de explosividade) está relacionada com a concentração mínima de gás inflamável necessária para que ocorra uma combustão no ambiente quando na presença de dioxigénio e uma fonte de ignição. Uma série de equipamentos que possuem sensores para deteção de gases inflamáveis, caso do metano, estão programados para trabalharem nessa unidade.

Um esquema geral dos procedimentos de calibração e ensaio, que serão detalhados em seguida, é apresentado na figura 9.



Figura 9 - Esquema representativo dos procedimentos experimentais de calibração e ensaio

3.3.1 Calibração

As calibrações são efetuadas de acordo com o procedimento interno do laboratório, que se encontra à disposição para consulta dos colaboradores. Antes de iniciá-las devem ser asseguradas as seguintes condições:

- Temperatura do laboratório: 15 a 30°C;
- Humidade relativa do laboratório: < 70 %HR;
- Diluidor ligado e aquecido/estabilizado (30 minutos);
- Exaustão ligada na área operacional;
- Pressão de entrada dos gases no diluidor: de 1 a 2 bar. A ligação pneumática entre as garrafas e o gerador de ar sintético até ao diluidor é feita pela parte traseira do equipamento, com tubos apropriados.

Após se garantir o cumprimento das condições acima mencionadas, a calibração deve ser efetuada de acordo com os passos de 1 a 7.

1. Ligar o analisador de gás e deixar que ele estabilize, conforme instruções do manual. Ele deve estar em boas condições de funcionamento;
2. Programar o diluidor com as informações sobre a concentração da garrafa do gás de span (C_{span}), o ponto de concentração que se deseja calibrar e o caudal de saída do diluidor (F_{cal});
3. Gerar no diluidor o ponto de concentração e expor o analisador de gás à mistura gasosa, conforme instruções do manual;
4. Registrar os valores de F_{span} e F_{zero} ;
5. Esperar pelo menos três vezes o tempo de resposta do analisador para a estabilização das leituras;
6. Registrar três leituras consecutivas do analisador;
7. Repetir os passos de 3 a 6 para todos os pontos de concentração que se pretendem testar, da menor para a maior concentração;
8. Os registos devem ser feitos em ficheiro apropriado, para posterior emissão do certificado e armazenamento.

3.3.2 *Ensaio*

O ensaio dos analisadores (ou detetores) de metano, também regido por procedimento interno, deve ser conduzido de acordo com os passos de 1 a 9 descritos a seguir.

1. Ligar o detetor de gás e deixar que ele estabilize, conforme instruções do manual. Confirmar que não há desvios de funcionamento;
2. Verificar o estado geral de conservação do equipamento e registrar a informação;
3. Programar o diluidor com as informações sobre a concentração da garrafa do gás de span (C_{span}), o ponto de concentração que se deseja calibrar e o caudal de saída do diluidor (F_{cal});
4. Registrar se o detetor tem indicação visual e/ou sonora num ambiente com “ausência” de metano;
5. Gerar no diluidor o ponto de concentração e expor o detetor de gás à mistura gasosa, conforme instruções do manual;
6. Registrar os valores de F_{span} e F_{zero} ;
7. Registrar se o detetor tem indicação visual e/ou sonora e se o tempo de resposta do analisador está de acordo com o descrito no manual;

8. Repetir os passos de 5 a 7 para todos os pontos de concentração que se pretendem testar, da menor para a maior concentração;
9. Os registos devem ser feitos em ficheiro apropriado, para posterior emissão do certificado e armazenamento.

3.4 Método para Estimativa de Incertezas

O resultado de uma medição deve sempre ser expresso como o valor atribuído à mensuranda, a grandeza submetida a medição, acompanhado de sua incerteza associada. Esta incerteza caracteriza a dispersão dos resultados, ou seja, o intervalo de valores que podem ser atribuídos ao resultado da medição de maneira razoável.^[20]

A avaliação das incertezas de medição associadas às calibrações e ensaios foi efetuada com recurso ao documento EA-4/02 M:2022 “*Evaluation of the Uncertainty of Measurement in Calibration*” publicado pela *European Co-operation for Accreditation* e de cumprimento obrigatório para entidades acreditadas pelo IPAC [21]. Em conjunto com o documento JCGM 100:2008 “*Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM 1995 with minor corrections)*”, produzido pelo Comitê Conjunto para Guias em Metrologia (JCGM, da sigla em inglês), apresentam a principal metodologia de avaliação e cálculo de incertezas utilizadas em laboratórios de calibração e ensaio.

3.4.1 Mensuranda e Grandezas de Entrada

Todo o processo de medição ocorre em função de uma mensuranda ou grandeza de saída (Y), a qual depende de uma série de grandezas de entrada (X_i , onde $i = 1, 2, \dots, N$) de acordo com a função matemática expressa na equação 2.1, chamada de equação de medição.

$$Y = f(X_1, \dots, X_N) \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Também denominadas de fontes de incerteza na calibração, as grandezas de entrada podem ser determinadas a partir de:^[21]

- Variações obtidas em observações da mensuranda em condições de repetibilidade e reprodutibilidade;
- Informações acerca de padrões e materiais de referência certificados (CRMs);
- Resolução dos instrumentos de medição;

- Interferências das condições ambientais no processo de medição;
- Alterações no desempenho dos instrumentos de medição com o tempo;
- Resultados de validação de métodos e testes interlaboratoriais; entre outras proveniências.

A figura 10 apresenta um diagrama de Ishikawa, ou diagrama de causa e efeito, o qual expressa algumas das fontes de incerteza que podem contribuir para a incerteza de uma medição.

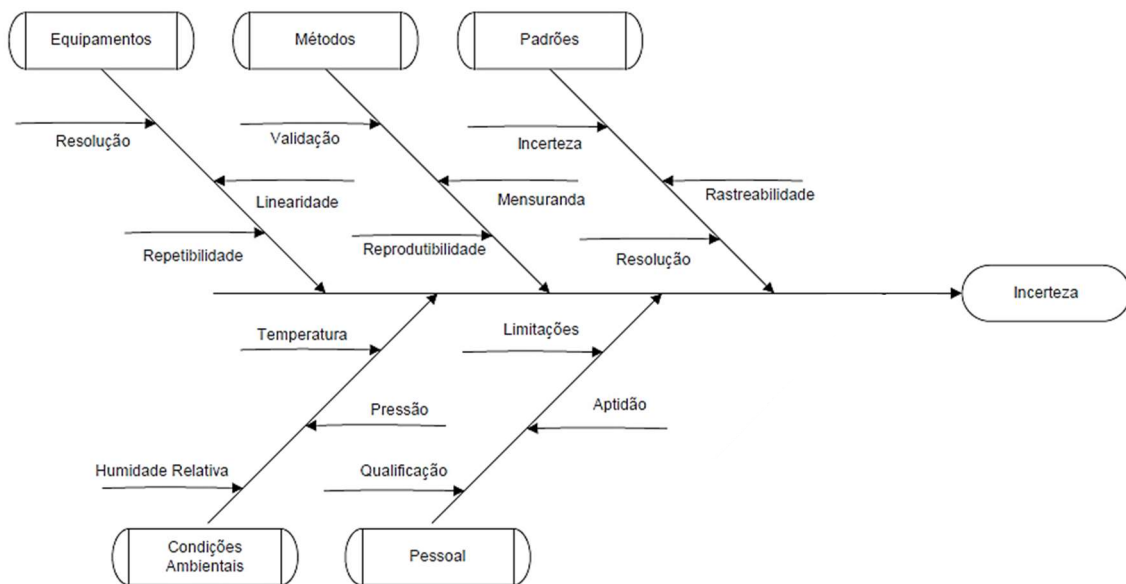


Figura 10 – Diagrama de Ishikawa com exemplos de contribuições para a incerteza de uma medição^[22]

A estimativa da mensuranda (y) é, por sua vez, obtida através das estimativas das grandezas de entrada (x_i), conforme a equação 2.2.

$$y = f(x_1, \dots, x_N) \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Os valores de x_i devem corresponder às melhores estimativas para cada grandeza de entrada, podendo ser aplicadas correções para efeitos sistemáticos se forem necessários. Estas estimativas podem ser determinadas a partir de certificados de calibração, manuais, especificações, através da experiência, com recurso a medições, entre outras fontes.

3.4.2 Avaliação das Incertezas para as Estimativas das Grandezas de Entrada

Para uma variável aleatória, a variância (s^2) da sua distribuição de valores ou a sua raiz quadrada, designada por desvio-padrão ($\sqrt{s^2}$ ou s), é uma medida da dispersão dos resultados aleatórios da variável. Uma das formas comuns de exprimir a incerteza de uma medição é através da incerteza-padrão (u), definida como o intervalo de valores em torno do valor médio da medição e equivalente a mais ou menos um desvio-padrão.

As incertezas-padrão associadas às estimativas das grandezas de entrada podem ser avaliadas por dois métodos que diferem entre si na estratégia para obtenção das estimativas da variância: Tipo A e Tipo B. Uma incerteza-padrão do Tipo A é aquela estimada com recurso à estatística, através do cálculo do desvio-padrão da média de uma série de valores medidos em condições de repetibilidade. Por sua vez, uma incerteza-padrão do Tipo B é estimada de uma forma distinta, recorrendo à análise estatística de uma série de observações, socorrendo-se da avaliação por apreciação científica de informações disponíveis acerca da variabilidade das várias grandezas de influência X_i .

3.4.2.1 Incerteza-Padrão do Tipo A

Assumindo que uma grandeza de entrada X_i repetidamente medida, torna-se na grandeza Q , de estimativa q . Considerando uma série de n medições independentes ($n > 1$) em condições idênticas, q é dada pela média aritmética ($\bar{q}$) dos valores medidos (q_j , onde $j = 1, 2, \dots, n$):

$$\bar{q} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n q_j \quad (\text{Eq. 2.3})$$

O desvio-padrão experimental de cada medição individual q_j é, portanto:

$$s(q_j) = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

Enquanto o desvio-padrão experimental da média aritmética, que também corresponde à incerteza-padrão da grandeza de entrada em questão, é calculado por:

$$s(\bar{q}) = \frac{s(q_j)}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2} = u(\bar{q}) \quad (\text{Eq. 2.5})$$

3.4.2.2 Incerteza-Padrão do Tipo B

Uma incerteza-padrão do tipo B baseia-se em informação relevante recolhida previamente de fontes credíveis, como é o caso de publicações científicas, experiências prévias, especificações de fornecedores, certificados de calibração e incertezas de CRMs. Se bem fundamentada, uma incerteza-padrão do tipo B pode ser tão válida quanto uma incerteza-padrão do tipo A, especialmente no caso em que esta última é calculada com base num número limitado de observações estatisticamente independentes. Três casos são relevantes:

- I. Se apenas um único valor for conhecido para determinada grandeza de entrada X_i , este deve ser considerado como x_i . Quando fornecida, a incerteza-padrão associada a x_i também deve ser adotada como $u(x_i)$;
- II. No caso de se poder assumir uma distribuição de probabilidades para a grandeza X_i , com base na experiência ou na teoria, seu valor esperado e a raiz quadrada positiva da variância da distribuição devem ser utilizados como x_i e $u(x_i)$, respetivamente;
- III. Quando apenas é possível estimar os valores máximos superior (α_+) e inferior (α_-) de X_i , deve ser utilizada uma distribuição de probabilidades que melhor se adeque àquela grandeza, em que as mais comuns são: distribuição normal, triangular, retangular e em forma-de-U.^{[21][22]}

De maneira geral, a distribuição retangular, apresentada na figura 11, descreve razoavelmente uma grandeza de entrada quando são conhecidos apenas os seus limites de variabilidade.



Figura 11 – Distribuição de probabilidades retangular da variável x_i ^[22]

A estimativa de x_i para a distribuição em questão é dada por:

$$x_i = \frac{1}{2} (a_+ + a_-) \quad (\text{Eq. 2.6})$$

Sendo o quadrado da incerteza-padrão expresso por:

$$u^2(x_i) = \frac{1}{12} (a_+ - a_-)^2 \quad (\text{Eq. 2.7})$$

Se a diferença entre os limites for de $2a$, a equação 2.7 toma a forma:

$$u^2(x_i) = \frac{1}{3} a^2 \quad (\text{Eq. 2.8})$$

3.4.3 Cálculo da Incerteza-padrão da Mensuranda

Duas grandezas de entrada (X_1 e X_2) podem ter as suas incertezas relacionadas entre si. É o caso de quando ambas as grandezas dependem do efeito da incerteza da temperatura, por exemplo. Nessas condições diz-se que X_1 e X_2 estão correlacionadas entre si e uma variância combinada, denominada covariância, deve ser levada em conta no cálculo da incerteza-padrão da mensuranda. O apêndice D da EA-4/02 M:2022 detalha como a covariância deve ser calculada.^[21] Na prática, a correlação pode ser de difícil avaliação. Existem três casos em que a covariância pode ser considerada como nula ou desprezável:

- I. Se X_1 e X_2 forem independentes. Por exemplo, quando as grandezas não forem medidas em simultâneo ou quando forem resultantes de avaliações distintas e independentes entre si;
- II. Se X_1 e X_2 forem constantes;
- III. Se não houver informação disponível que seja suficiente para avaliar se há ou não correlação entre X_1 e X_2 .

Quando não há grandezas de entrada correlacionadas, o quadrado da incerteza-padrão associada à estimativa da grandeza de saída [$u^2(y)$] é dado por:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^N u_i^2(y) \quad (\text{Eq. 2.9})$$

Em que $u_i(y)$ (onde $i = 1, 2, \dots, N$) representa a contribuição da incerteza-padrão de cada grandeza de entrada para a incerteza da estimativa da grandeza de saída. O seu valor ao quadrado, conforme a lei de propagação de incertezas, é dado por:

$$u_i^2(y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) = c_i^2 u^2(x_i) \quad (\text{Eq. 2.10})$$

A derivada parcial apresentada acima diz respeito à função modelo apresentada na equação 2.2, e é também denominada de coeficiente de sensibilidade (c_i , onde $i = 1, 2, \dots, N$) associado a x_i . Na prática, c_i representa o peso ponderado de x_i em y , ou seja, o quanto a variabilidade das estimativas das grandezas de entrada influencia na estimativa da mensuranda. A equação 2.9 é então definida por:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^N c_i^2 u^2(x_i) \quad (\text{Eq. 2.11})$$

Enquanto a incerteza combinada passa a ser definida por:

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N u_i^2(y)} \quad (\text{Eq. 2.12})$$

3.4.4 Cálculo da Incerteza Expandida

O método até aqui descrito para cálculo da incerteza-padrão $u(y)$ assume que a distribuição de probabilidades associada à estimativa da grandeza de saída (y) é a distribuição normal.^[23] Para esta situação, $u(y)$ equivale a 1 desvio-padrão da distribuição dos dados e, portanto, o intervalo de confiança de y compreende uma probabilidade de 68,27% (ver figura 12). Em metrologia e por convenção, é adotado o intervalo de confiança de 95,45%, o que implica que a incerteza seja multiplicada por um fator de expansão (k) de valor igual a 2, originando a incerteza de medição expandida (U), expressa pela equação 2.13. A figura 12 destaca o comportamento da função densidade de probabilidades para uma distribuição normal.

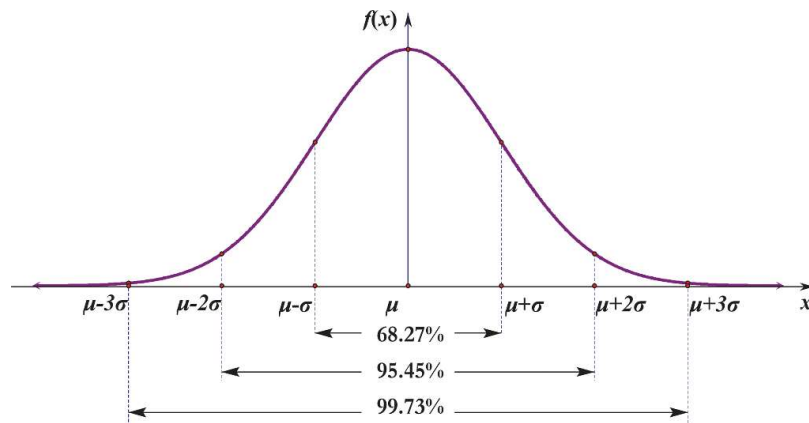


Figura 12 – Distribuição de probabilidade normal e os típicos intervalos de confiança. A média populacional da distribuição é representada por μ e o desvio-padrão populacional por σ ^[23]

$$U = \kappa \times u(y) \quad (\text{Eq. 2.13})$$

Experimentalmente pode ser difícil confirmar a hipótese da normalidade da mensuranda e a fiabilidade da incerteza-padrão da estimativa da grandeza de saída. Uma das principais limitações é a realização de um número reduzido de observações em condições de repetibilidade ($n < 10$), o que infere diretamente em incertezas-padrão obtidas pela avaliação do tipo A. Nesse contexto, o número de graus de liberdade efetivos (V_{eff}) associados à grandeza de saída pode ser utilizado como medida adequada de fiabilidade de $u(y)$. V_{eff} é aproximadamente a combinação dos números de graus de liberdade efetivos de cada componente da incerteza-padrão (v_i , onde $i = 1, 2, \dots, N$), calculado através da equação de Welch-Satterthwaite:

$$V_{eff} = \frac{u^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}} \quad (\text{Eq. 2.14})$$

No caso de componentes de incerteza-padrão estimadas originalmente a partir de uma avaliação do tipo A com n medições independentes ($n > 1$), o número de graus de liberdade efetivos é dado por:

$$v_i = n - 1 \quad (\text{Eq. 2.15})$$

No caso de incertezas-padrão do tipo B, a análise é mais complexa uma vez que não há informação sobre a dimensão da amostra. Numa distribuição retangular, assume-se que a probabilidade da grandeza de entrada estar fora dos limites α_+ e α_- é muito baixa ou nula. Quando é nula considera-se $v_i \rightarrow \infty$. Para efeitos de cálculo, utiliza-se o valor de 500 000. Quando é muito baixa o número de graus de liberdade efetivos da grandeza deve ser calculado conforme a equação de Welch-Satterthwaite, usando-se o valor de 50 para v_i .^[24]

A partir do valor de V_{eff} obtido pela equação 2.14 e considerando uma distribuição de probabilidades t de Student, é possível calcular o fator de expansão κ para posterior cálculo da incerteza expandida. A figura 13 apresenta valores de κ para um intervalo de confiança de 95,45% com base numa série de números de graus de liberdade efetivos.

ν_{eff}	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
k	13,97	4,53	3,31	2,87	2,65	2,52	2,43	2,37	2,32	2,28

ν_{eff}	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
k	2,25	2,23	2,21	2,20	2,18	2,17	2,16	2,15	2,14	2,13

ν_{eff}	25	30	35	40	45	50	∞
k	2,11	2,09	2,07	2,06	2,06	2,05	2,00

Figura 13 – Fatores de expansão para diferentes números de graus de liberdade efetivos considerando 95,45% de cobertura para uma distribuição t de Student^[21]

4. Resultados e Discussão

A diluição dinâmica de gases é a metodologia base de ambos os procedimentos internos do laboratório. Em conjunto com o uso de garrafas certificadas e com um gerador de ar sintético apropriado, o dispositivo de diluição permite que sejam obtidas misturas gasosas de concentrações específicas dos gases de calibração/ensaio, o que possibilita ao laboratório operar numa ampla faixa de concentrações com apenas uma garrafa de alta concentração de cada gás de span.

Os procedimentos de calibração e ensaio são conduzidos preferencialmente com base em concentrações escolhidas pelo cliente para teste, as quais devem fazer parte da rotina de operação do equipamento e, portanto, estão diretamente ligadas à aplicação do instrumento. Quando os pontos de concentração não são fornecidos ou referidos em alguma documentação disponibilizada pelo cliente, por exemplo, certificados de calibração anteriores, a calibração ou o ensaio é executado com pelo menos três pontos de concentração definidos pelo laboratório com base na gama de medição ou resposta do analisador de gás.

O gás de calibração/ensaio – mencionado como C_{cal} ao longo de todo o relatório – é direcionado desde o diluidor dinâmico por um tubo até o analisador de gás de interesse. São utilizados acessórios (figura 14) ou recipientes específicos para direcionar convenientemente o caudal do gás (F_{cal}) até ao sensor do analisador em teste com o intuito de minimizar possíveis erros sistemáticos. No caso de analisadores que possuem bomba de amostragem, normalmente o tubo é diretamente ligado a um *inlet* ou ponto de entrada específico para o gás, devendo-se garantir que F_{cal} é adequado conforme as instruções de amostragem dadas no manual do equipamento.



Figura 14 – Analisador de sulfureto de hidrogénio sendo submetido a calibração

A mensuranda do processo de medição, seja num ensaio ou numa calibração, identifica-se com a concentração do gás de span (C_{cal}) gerada pelo diluidor dinâmico e à qual é exposto o analisador de gás de interesse. Esta concentração é calculada pela equação 1, já apresentada no capítulo anterior.

A concentração de entrada no diluidor do gás de span (C_{span}) corresponde à concentração da garrafa do respetivo gás padrão (tabela 1), enquanto os caudais mássicos F_{span} e F_{zero} são medidos pelos controladores de caudal mássico do diluidor e apresentados em unidades de sccm e slpm, respetivamente, no visor do diluidor ao mesmo tempo que a concentração do gás de calibração é gerada. A figura 15 mostra uma imagem do visor do equipamento enquanto gera uma concentração de saída (*output*) de 30 ppm de CO (*source*) numa matriz de N₂ (*diluent*).



Figura 15 – Visor do diluidor dinâmico enquanto gera a concentração de 30 ppm de CO. Caudal mássico do gás zero: 3,45 slpm; caudal mássico do gás de span: 52 sccm; caudal de saída: 3,50 slpm

4.1 Calibrações

4.1.1 Analisador de CO

O monóxido de carbono é um gás incolor, inodoro e tóxico quando ocorre em concentrações elevadas. É um poluente monitorizado principalmente por equipamentos de proteção individual (EPIs) no âmbito da segurança no trabalho, analisadores de gases de combustão em processos industriais, analisadores da qualidade do ar interior e medidores utilizados para inspeções de gás doméstico. A tabela 3 apresenta as diretrizes da Organização Mundial da Saúde (OMS) sobre o tempo máximo de exposição a algumas concentrações de monóxido de carbono.^[25]

Tabela 3 – Diretrizes da OMS sobre o tempo máximo de exposição ao CO. * indica que a exposição à essas concentrações não deve ser por mais tempo que o indicado, nem se repetir nas 8 horas seguintes^[25]

Tempo Médio	Concentração Média (mg/m ³)
10 min	100
30 min	60*
1 hora	30*
8 horas	10*

Um analisador de CO com sensor eletroquímico disponibilizado para calibração nos pontos de concentração 25, 50 e 100 ppm apresentou as seguintes especificações de acordo com o manual:

- Gama de medição: 0 a 1000 ppm;
- Resolução: 1 ppm.

Foi utilizada a garrafa de CO (tabela 1) e ar sintético para obtenção das misturas gasosas de calibração. Os valores obtidos e registados durante o procedimento são apresentados por ponto de calibração na tabela 4. Os valores de F_{span} e F_{zero} foram convertidos para mL/min e a última coluna da tabela apresenta o valor médio das três leituras registadas por ponto de concentração, os quais correspondem à estimativa da grandeza de saída (y) para cada uma das medições. Uma vez que C_{span} equivale a 2008 ppm para o analisador de CO, a partir da equação 1 e dos valores de F_{span} e F_{zero} é possível calcular C_{cal} para cada medição.

Tabela 4 – Valores obtidos e calculados referentes à calibração do analisador de monóxido de carbono

Ponto (ppm)	F_{span} (mL/min)	F_{zero} (mL/min)	C_{cal} (ppm)	Leituras no analisador (ppm)	Média das leituras (ppm)
25	50	3950	25,1	25	25
				24	
				25	
50	50	1950	50,2	51	51
				51	
				52	
100	75	1430	100,1	103	103
				103	
				103	

4.1.1.1 Estimativa de Incertezas nas Calibrações

A apresentação da incerteza associada ao resultado de uma medição em certificados de calibração e ensaio é um requisito da NP EN ISO/IEC 17025:2018, pelo que deverá ser estimada. As fontes de incerteza (X_i) ou grandezas de entrada que devem ser consideradas nas calibrações de analisadores de gases efetuadas no laboratório são:

1. Incerteza da concentração do gás de span (x_1)

A incerteza (x_i) correspondente ao gás de span ou gás padrão é conhecida e provém do certificado de calibração cedido pelo fornecedor da garrafa, conforme os dados constantes na tabela 1. O fornecedor informa ainda que a incerteza declarada em cada certificado é determinada em conformidade com o documento EA-4/02 e corresponde à incerteza expandida, calculada a partir da incerteza típica multiplicada por um fator de expansão $\kappa = 2$, de modo que a probabilidade de cobertura seja de aproximadamente 95%.

2. Incerteza da concentração do gás zero (x_2)

Os gases de diluição ou gases zero utilizados pelo laboratório são o ar sintético e o dinitrogénio. A incerteza considerada para o dinitrogénio (tabela 1) está relacionada com a especificação do CRM, na qual o fornecedor garante que o dinitrogénio é de qualidade 5.0 ($\geq 99,999\%$ de pureza), com concentrações de impurezas típicas de ≤ 5 ppm para H_2O e ≤ 3 ppm para o O_2 . Tratando-se de um gás de alta pureza, o dinitrogénio pode ser utilizado como gás de diluição na totalidade dos procedimentos de calibração e ensaios do laboratório.

O ar sintético de diluição é gerado por um sistema composto por uma bomba de baixa pressão com purga de humidade e filtros de carvão ativado e de partículas para remoção dos poluentes do ar. Com base na composição do ar ambiente e na especificação dos filtros, o laboratório estima que a concentração máxima dos contaminantes no ar gerado é de ≤ 1 ppm para CO/CH_4 e de $\leq 0,1$ ppm para o H_2S .

3. Incerteza associada CMC do gás de span (x_3)

O diluidor Serinus Cal 1000 possui um controlador de caudal mássico para o gás de span e um controlador de caudal mássico para o gás de diluição que juntos trabalham para gerar misturas gasosas de concentrações específicas e volumes

constantes. A figura 16 apresenta parte da configuração interna do equipamento, destacando a presença dos controladores.



Figura 16 – Parte da vista interior do diluidor dinâmico. Destacam-se os controladores associados ao gás de diluição (lado esquerdo) e o controlador associado ao gás de span (lado direito)

O caudal dos controladores é anualmente calibrado de modo a se garantir o cumprimento do critério de aceitação ($|\text{erro}| + |\text{incerteza}| \leq \text{critério de aceitação}$) de 1% do valor medido, definido pelo laboratório com base no histórico de calibrações. Dessa forma, a incerteza associada ao caudal do span é dada pela equação 3.1.

$$x_3 = 0,01 \times F_{span} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

4. Incerteza associada ao CMC do gás zero (x_4)

À semelhança da estimativa feita para x_3 , a incerteza associada ao controlador de caudal mássico do gás zero é dada por:

$$x_4 = 0,01 \times F_{zero} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

5. Dispersão das leituras registadas durante a calibração (x_5)

A variabilidade das três leituras registadas para cada ponto de concentração de gás dá indicação sobre a precisão do dispositivo de leitura e são uma fonte importante de incerteza no processo de medição. O desvio-padrão da amostra em condições

de repetibilidade mede a dispersão do conjunto de valores observados e pode ser usado como valor da incerteza das leituras registadas. A sua quantificação é feita a partir da equação 2.4, com $n = 3$:

$$x_5 = \sqrt{\frac{1}{2} \sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

6. Resolução do equipamento sob calibração (x_6)

A precisão dos analisadores digitais é limitada pelo número de dígitos ou casas decimais que o equipamento é capaz de apresentar. Uma boa estimativa da incerteza associada às leituras é dada pela metade da resolução (R) do instrumento (equação. 3.4) capaz de refletir o intervalo de valores dentro do qual o valor da medição pode variar.

$$x_6 = \frac{1}{2} R \quad (\text{Eq. 3.4})$$

A tabela 5 apresenta um resumo das fontes de incerteza identificadas para o procedimento de calibração, bem como os respetivos métodos de avaliação da incerteza x_i .

Tabela 5 – Grandezas de entrada e respetivos métodos de avaliação da incerteza para o procedimento de calibração

i	Fonte de incerteza (X_i)	Método de avaliação (x_i)
1	Incerteza do gás de span	Certificado de calibração
2	Incerteza do gás zero	Estimada
3	Incerteza do CMC do gás de span	Critério de aceitação
4	Incerteza do CMC do gás zero	Critério de aceitação
5	Dispersão das leituras	Desvio padrão
6	Resolução do analisador	Especificação

Com base no método de avaliação e na descrição dos cálculos necessários para obtenção dos respetivos valores de x_i , facilmente se compreenderá como a incerteza-padrão $[u(x_i)]$ associada a cada uma das fontes de incerteza deve ser perspectivada. A tabela 6 apresenta o tipo de incerteza-padrão (A ou B) e a distribuição estatística associada às grandezas de entrada.

Tabela 6 – Atribuições para cálculo da incerteza-padrão das grandezas de entrada

i	Fonte de incerteza (X_i)	Método de avaliação	Tipo (A ou B)	Distribuição estatística
1	Incerteza do gás de span	Certificado de calibração	B	Normal
2	Incerteza do gás zero	Estimada	B	Retangular
3	Incerteza do CMC do gás de span	Critério de aceitação	B	Retangular
4	Incerteza do CMC do gás zero	Critério de aceitação	B	Retangular
5	Dispersão das leituras	Desvio padrão	A	-
6	Resolução do analisador	Especificação	B	Retangular

A contribuição da incerteza-padrão de cada X_i para a incerteza de medição dos valores lidos $[u_i(y)]$ é calculada mediante os valores dos coeficientes de sensibilidade, que correspondem às derivadas parciais da equação 1.1. Por exemplo, o coeficiente de sensibilidade da incerteza do CMC do gás de span (c_3) é calculado a partir da derivada parcial da equação 1 em relação a F_{span} , como mostra a equação 3.5.

$$c_3 = \frac{\partial C_{cal}}{\partial F_{span}} = \frac{C_{span} \times F_{zero}}{(F_{span} + F_{zero})^2} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Após a determinação da incerteza-padrão associada à estimativa da grandeza de saída $[u(y)]$, a incerteza expandida deve ser calculada de modo a corresponder a um fator de cobertura de aproximadamente 95,45%. k pode ser calculado através de uma folha de cálculo do Microsoft Excel® pela função que devolve o inverso bilateral da distribuição t de Student a partir do número de graus de liberdade: “=INV.T.BC(0,0455; V_{eff})”.

4.1.1.2 Incertezas: Analisador de CO

Conforme a avaliação feita acerca das incertezas inerentes ao processo de medição, a tabela 7 apresenta o cálculo da incerteza de calibração para o analisador de CO no ponto de concentração de 50,2 ppm. O anexo A.1 apresenta o balanço da incerteza de medição para os restantes pontos de concentração testados.

Tabela 7 – Balanço da incerteza de medição para o ponto de concentração de 50,2 ppm na calibração do analisador de monóxido de carbono

Fonte de incerteza (X_i)	Estimativa (x_i)	Incerteza-padrão [$u(x_i)$]	Coef. de sensibilidade (c_i)	Contribuição quadrática [$u_i^2(y)$]	Graus de liberdade (v_i)
Gás de span	20,08 ppm	10,04 ppm	0,025	0,063 (ppm) ²	50
Gás zero	1,00 ppm	0,58 ppm	0,98	0,32 (ppm) ²	50
CMC do gás de span	0,50 mL/min	0,29 mL/min	0,98 (ppm)/(mL/min)	0,080 (ppm) ²	50
CMC do gás zero	19,50 mL/min	11,26 mL/min	-0,025 (ppm)/(mL/min)	0,080 (ppm) ²	50
Dispersão das leituras	0,58 ppm	0,33 ppm	1,00	0,11 (ppm) ²	2
Resolução	0,50 ppm	0,29 ppm	1,00	0,083 (ppm) ²	500000
Incerteza combinada [$u(y)$]					0,86 ppm
Graus de liberdade efetivos (V_{eff})					63
Fator de expansão (κ)					2,04
Incerteza de medição expandida (U)					1,7 ppm

De realçar que para o ponto de concentração de 50,2 ppm a maior contribuição para a incerteza de medição expandida é dada pela incerteza correspondente ao gás zero. O uso de ar sintético como gás de diluição é uma opção eficiente e económica na calibração de analisadores de gases tóxicos. Por outro lado, o uso de um gás de alta pureza como o dinitrogénio 6.0 (pureza $\geq 99,9999$ % v/v), que tipicamente garante concentrações de CO até 0,1 ppm, poderia reduzir o valor da incerteza associada ao gás zero e consequentemente, reduzir o valor de U na situação mencionada. A incerteza de medição de um laboratório é um fator que pode impactar na avaliação da conformidade de um equipamento por parte do cliente e, portanto, o uso de padrões com menores incertezas pode ser uma mais-valia em alguns casos.

Os resultados da calibração do analisador de CO estão registados na tabela 8. Em termos proporcionais, a incerteza de medição expandida é mais elevada para os pontos de menor concentração dentro da gama testada. Na concentração de teste 25,1 ppm, a incerteza representa aproximadamente 6,4% do valor, enquanto para a concentração 100,1 ppm, U representa aproximadamente 2,2% de C_{cal} .

Tabela 8 – Resultados da calibração do analisador de CO

C_{cal} (ppm)	Média das leituras (ppm)	U ($\pm$ ppm)	U/ C_{cal} (%)
25,1	25	1,6	6,4
50,2	51	1,7	3,4
100,1	103	2,2	2,2

4.1.2 Analisador de O_2 e CO_2

A medição de dois ou mais gases ao mesmo tempo pelo mesmo instrumento é possível através dos denominados analisadores multigás. Nesses equipamentos, o princípio de funcionamento de alguns sensores permite a deteção de mais do que uma espécie de gás simultaneamente ou, caso mais comum, uma série de sensores independentes podem ser utilizados de modo a permitir uma medição multiparamétrica.

Equipamentos que medem O_2 e CO_2 simultaneamente são úteis numa série de contextos industriais, ambientais e de saúde. Algumas das aplicações incluem o controlo das atmosferas de embalagem de alimentos, a monitorização dos níveis de gás em incubadoras celulares e uso para controlo do ar em estufas.

Um analisador de O_2/CO_2 composto por um sensor eletroquímico para medição de dioxigénio e um sensor de infravermelho (IV) para medição de dióxido de carbono foi submetido a um procedimento de calibração. O analisador possui as seguintes características:

O_2 :

- Gama de medição: 0 a 100 % v/v;
- Resolução: 0,1 % v/v;
- Pontos a calibrar: 1,0; 5,0; 10,0 e 21,0 % v/v.

CO_2 :

- Gama de medição: 0 a 20 % v/v;
- Resolução: 0,1 % v/v;
- Pontos a calibrar: 1,0; 5,0 e 10,0 % v/v.

Foram utilizadas as garrafas de O_2 e CO_2 (tabela 1) e dinitrogénio 5.0 para obtenção das misturas gasosas de calibração. Os valores obtidos e registados durante o procedimento são apresentados por ponto de calibração nas tabelas 9 e 10.

Tabela 9 – Valores obtidos e calculados referentes à calibração do sensor de dioxigénio

O₂					
Ponto (% v/v)	F _{span} (mL/min)	F _{zero} (mL/min)	C _{cal} (% v/v)	Leituras no analisador (% v/v)	Média das leituras (% v/v)
1,0	96	1900	1,01	0,7	0,7
				0,7	
				0,7	
5,0	323	1030	5,01	4,9	4,9
				4,9	
				4,9	
10,0	499	550	9,98	10,2	10,2
				10,2	
				10,2	
21,0	1500	0	20,97	21,0	21,0
				21,0	
				21,0	

No caso do CO₂, C_{cal} é calculado levando em conta um fator de correção aplicado ao valor do caudal do gás de span (F_{span}) por ponto de calibração. Esta correção é necessária para compensar a diferença de densidade entre o gás de calibração de fábrica do CMC_{span}, utilizado como referência pelo fornecedor Kofloc e o dióxido de carbono. A Kofloc dá a indicação de que o fator de correção para o CO₂ puro a 20 °C e 1 atm é de 0,74. O fator de correção (FC) para o CO₂ numa concentração de 10,013 % v/v pode então ser calculado através da expressão:

$$FC = 0,74 \times \left(\frac{10,013}{100} \right) + \frac{(100 - 10,013)}{100} \cong 0,97 \quad (\text{Eq. 3.6})$$

Tabela 10 – Valores obtidos e calculados referentes à calibração do sensor de dióxido de carbono

CO ₂					
Ponto (% v/v)	F _{span} (mL/min)	F _{zero} (mL/min)	C _{cal} (% v/v)	Leituras no analisador (% v/v)	Média das leituras (% v/v)
1,0	138	1200	1,01	1,0	1,0
				1,0	
				1,0	
5,0	499	1000	4,94	5,0	5,0
				5,0	
				5,0	
10,0	1500	0	10,01	10,3	10,3
				10,3	
				10,3	

As tabelas 11 e 12 apresentam o balanço da incerteza de medição para a concentração de 5,01 % v/v de O₂ e os resultados da calibração do sensor de O₂, respetivamente. O anexo A.2 apresenta o balanço da incerteza de medição para os restantes pontos de concentração de O₂ testados.

De realçar que para o ponto de concentração de 5,01 % v/v, a resolução é a fonte de incerteza de maior contribuição para a incerteza de medição. Representa aproximadamente 43% do valor de U. Esta tendência no valor da incerteza expandida altera-se para concentrações de O₂ superiores. Para o ponto de concentração 9,98 % v/v, os controladores mássicos de caudal são a principal fonte de incerteza, enquanto para o ponto de concentração 20,97 % v/v, na qual há apenas gás de span a ser aplicado sobre o analisador, aproximadamente 77% do valor de U é devido à incerteza da concentração de O₂ da garrafa padrão de dioxigénio.

Tabela 11 – Balanço da incerteza de medição para o ponto de concentração de 5,01 % v/v na calibração do sensor de dióxigénio

O ₂					
Fonte de incerteza (X _i)	Estimativa (x _i)	Incerteza-padrão [u(x _i)]	Coef. de sensibilidade (c _i)	Contribuição quadrática [u ² (y)]	Graus de liberdade (v _i)
Gás de span	0,10 % v/v	0,052 % v/v	0,24	1,6 x 10 ⁻⁴ (% v/v) ²	50
Gás zero	1,00 % v/v	2,9 x 10 ⁻⁴ % v/v	0,98	4,8 x 10 ⁻⁸ (% v/v) ²	50
CMC do gás de span	3,23 mL/min	1,86 mL/min	0,012 (% v/v)/(mL/min)	4,8 x 10 ⁻⁴ (% v/v) ²	50
CMC do gás zero	10,30 mL/min	5,95 mL/min	-0,0037 (% v/v)/(mL/min)	4,8 x 10 ⁻⁴ (% v/v) ²	50
Dispersão das leituras	0,00 % v/v	-	-	-	2
Resolução	0,050 % v/v	0,029 % v/v	1,00	8,3 x 10 ⁻⁴ (% v/v) ²	500000
Incerteza combinada [u(y)]					0,044 % v/v
Graus de liberdade efetivos (V _{eff})					389
Fator de expansão (κ)					2,01
Incerteza de medição expandida (U)					0,089 % v/v

Tabela 12 – Resultados da calibração do sensor de dióxigénio

O ₂			
C _{cal} (% v/v)	Média das leituras (% v/v)	U (± % v/v)	U/C _{cal} (%)
1,01	0,7	0,060	5,9
5,01	4,9	0,089	1,8
9,98	10,2	0,12	1,2
20,97	21,0	0,12	0,6

As tabelas 13 e 14 apresentam o balanço da incerteza de medição para o ponto de concentração de 1,01 % v/v de CO₂ e os resultados da calibração do sensor de CO₂, respetivamente. O anexo A.2 apresenta o balanço da incerteza de medição para os restantes pontos de concentração de CO₂ testados.

Tabela 13 – Balanço da incerteza de medição para o ponto de concentração de 1,01 % v/v na calibração do sensor de dióxido de carbono

CO ₂					
Fonte de incerteza (X_i)	Estimativa (x_i)	Incerteza-padrão [$u(x_i)$]	Coef. de sensibilidade (c_i)	Contribuição quadrática [$u^2(y)$]	Graus de liberdade (v_i)
Gás de span	0,050 % v/v	0,025 % v/v	0,10	$6,7 \times 10^{-6}$ (% v/v) ²	50
Gás zero	$5,0 \times 10^{-4}$ % v/v	$2,9 \times 10^{-4}$ % v/v	0,90	$6,7 \times 10^{-8}$ (% v/v) ²	50
CMC do gás de span	1,38 mL/min	0,80 mL/min	0,0067 (% v/v)/(mL/min)	$2,9 \times 10^{-5}$ (% v/v) ²	50
CMC do gás zero	12,00 mL/min	6,93 mL/min	$-7,7 \times 10^{-4}$ (% v/v)/(mL/min)	$2,9 \times 10^{-5}$ (% v/v) ²	50
Dispersão das leituras	0,00 % v/v	-	-	-	2
Resolução	0,050 % v/v	0,029 % v/v	1,00	$8,3 \times 10^{-4}$ (% v/v) ²	500000
Incerteza combinada [$u(y)$]					0,030 % v/v
Graus de liberdade efetivos (V_{eff})					23011
Fator de expansão (κ)					2,00
Incerteza de medição expandida (U)					0,060 % v/v

Em todos os pontos de concentração as incertezas de medição do analisador de CO₂ sofrem grande influência da resolução do analisador. Mesmo na concentração teste de 10,01 % v/v, ponto em que há apenas gás de span na mistura de calibração, a contribuição da incerteza do material de referência é superada pela resolução no valor

de U , ultrapassando inclusive a incerteza associada ao CMC do gás de span. À semelhança do analisador de CO, nota-se que para ambos os sensores calibrados do analisador multigás a incerteza de medição expandida aumenta com a diminuição da concentração dentro da gama testada.

Tabela 14 – Resultados da calibração do sensor de dióxido de carbono

CO₂			
C_{cal} (% v/v)	Média das leituras (% v/v)	U (± % v/v)	U/C_{cal} (%)
1,01	1,0	0,060	6,4
4,94	5,0	0,075	3,4
10,01	10,3	0,077	2,2

4.1.3 Apresentação dos Resultados: Analisador de H₂S

De acordo com a NP EN ISO/IEC 17025:2018, os resultados da calibração devem ser apresentados sob a forma de um relatório ou certificado com toda a informação requerida pelo método, acordada com o cliente e necessária para interpretação dos resultados.

O resultado de uma medição é apresentado genericamente na forma descrita pela equação 3.7, dando a conhecer que a melhor estimativa do valor atribuído à mensuranda Y é y , e que o intervalo entre $y - U$ e $y + U$ engloba o conjunto de valores que podem ser atribuídos a Y com base numa distribuição estatística e um nível de confiança determinados.^[22]

$$Y = y \pm U \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Na figura 17 está reproduzida parte da página de resultados do certificado de calibração de um analisador de H₂S nos pontos de concentração 10, 25 e 50 ppm. As colunas da tabela correspondem a parâmetros já conhecidos: da esquerda para a direita, o valor do padrão (C_{cal}), a leitura no equipamento (média das leituras, y), o erro, V_{eff} , κ e a incerteza (U). O erro apresentado no certificado é dado por:

$$\text{Erro} = (\text{leitura no equipamento}) - (\text{valor do padrão}) \quad (\text{Eq. 3.8})$$

1 % v/v = 1×10^{-2} mol·mol ⁻¹ ; 1 ppm = 1×10^{-6} mol·mol ⁻¹					
Parâmetro: H2S »»» Alcance: 250 ppm »»» Resolução: 1 ppm (Measurand: H2S »»» Range: 250 ppm »»» Resolution: 1 ppm)					
Valor do Padrão [ppm] (Standard Value)	Leitura no Equipamento [ppm] (Instrument Reading)	Erro [ppm] (Error)	Vef (Degrees of freedom)	k (Expansion factor)	Incerteza [± ppm] (Uncertainty)
10,0	9	-1,0	7	2,43	1,1
25,0	24	-1,00	369	2,01	0,85
49,9	49	-0,9	10	2,00	2,0

Figura 17 – Reprodução de parte da página de resultados do certificado de calibração do analisador de sulfureto de hidrogénio

O documento P14 do ILAC (*ILAC Policy for Measurement Uncertainty in Calibration*), referenciado no documento EA-4/02 M:2022, dá a indicação de que a incerteza expandida deve ser apresentada com no máximo dois algarismos significativos.^[26] Além disso, U deve ser apresentada nas mesmas unidades que a mensuranda ou em termos relativos.

O fator de expansão e a probabilidade de cobertura também são declarados na folha de rosto do certificado com a frase “A incerteza de medição expandida apresentada, está expressa pela incerteza de medição padrão, multiplicada por um fator de expansão “k” que corresponde a uma probabilidade de cobertura de aproximadamente 95%. A incerteza foi calculada de acordo com o Doc. EA-4/02”.

4.2 Ensaio de Detetor de Gases Combustíveis

Altas concentrações de gases combustíveis como C₃H₈, C₄H₁₀, H₂ e CH₄ podem originar situações perigosas quando se acumulam em espaços confinados ou mal ventilados. Explosões, incêndios e a intoxicação dos ocupantes são algumas das situações de risco que as fugas desses gases em ambientes industriais e domésticos podem gerar, além da preocupação ambiental envolvida. A deteção de fugas de para este tipo de gases e a determinação da sua concentração em ar ambiente são dois aspetos importantes para a implementação de ações corretivas imediatas de modo a proteger a segurança das pessoas e prevenir possíveis danos materiais.

Detetores de gases combustíveis normalmente possuem sensores de IV ou sensores catalíticos com capacidade para detetar estes gases mesmo a baixas concentrações,

nomeadamente da ordem do ppm. Algumas aplicações exigem que esses equipamentos também possuam uma resposta satisfatória – geralmente por indicações luminosas e/ou alarmes acústicos – quando expostos a concentrações mais elevadas, da ordem de % v/v ou %LEL. Como já se referiu, a unidade LEL corresponde à menor concentração de um gás necessária para sofrer combustão quando se encontra na presença de dioxigénio e uma fonte de ignição. Existem fatores de conversão entre as unidades % v/v e %LEL específicos para cada um dos gases combustíveis. A norma ISO 10156:2017 especifica para o metano que 100 %LEL, limite mínimo a partir do qual o gás é explosivo, é equivalente a 5 % v/v.^[27]

A Portaria n.º 221/2012, de 20 de julho, publicada no mesmo ano no Diário da República, estabelece uma série de requisitos para os centros de inspeção técnica de veículos (CITV) motorizados, onde se destacam as características técnicas que os detetores de fugas de gases combustíveis, utilizados em veículos que usam combustíveis derivados do petróleo ou gás natural, devem ter – secção 7.3.13 do documento.^[28] Essas características são:

- a) Tipo: portátil;
- b) Sensibilidade mínima ao metano: 10 ppm;
- c) Alarme: acústico a 10 %LEL até, pelo menos, 40 %LEL;
- d) Tempo de resposta: < 2 segundos (para 40 %LEL);
- e) Ciclo de utilização: intermitente;
- f) Condições ambientais de operação: $0^{\circ}\text{C} \leq \text{temperatura} \leq 45^{\circ}\text{C}$, $10\% \text{HR} \leq \text{humidade relativa} \leq 90\% \text{HR}$.

Um detetor de gases combustíveis foi disponibilizado para teste com CH_4 nos pontos de concentração 10, 40 e 50 %LEL. Foi utilizada a garrafa de CH_4 (tabela 1), que corresponde a 60 %LEL, e ar zero para obtenção das misturas gasosas de ensaio. As informações de desempenho do equipamento por ponto de concentração, bem como as informações registadas durante o procedimento estão sumariadas na tabela 15.

As contribuições para a incerteza de medição dos ensaios também devem ser avaliadas. Uma vez que os detetores não dão nenhuma indicação numérica, apenas luminosa e sonora, não existem contribuições da resolução e da dispersão das leituras como acontece nas calibrações. A tabela 16 apresenta o balanço da incerteza de medição – avaliada em % v/v – para a concentração de 2,50 % v/v ou 50 %LEL, como exemplo do procedimento efetuado.

Tabela 15 – Indicações do equipamento e valores registados referentes ao detetor de gases combustíveis no teste com metano

Conc. (% v/v)	Ponto (%LEL)	F_{span} (mL/min)	F_{zero} (mL/min)	Indicação		
				Visual	Sonora	Tempo de Resposta
0,00	0,00	0	1500	Nenhuma - Ok	Nenhuma - Ok	---
0,50	10	250	1250	Sim	Não	Ok
2,00	40	1000	500	Sim	Sim	Ok
2,50	50	1250	250	Sim	Sim	Ok
Inspeção visual do equipamento: conforme						

Tabela 16 – Balanço da incerteza de medição para o ponto de concentração de 2,50 % v/v de metano no ensaio do detetor de gases combustíveis

Fonte de incerteza (X_i)	Estimativa (x_i)	Incerteza-padrão [$u(x_i)$]	Coef. de sensibilidade (c_i)	Contribuição quadrática [$u^2(y)$]	Graus de liberdade (v_i)
Gás de span	0,030 % v/v	0,015 % v/v	0,83	$1,6 \times 10^{-4}$ (% v/v) ²	50
Gás zero	$1,0 \times 10^{-4}$ % v/v	$5,8 \times 10^{-5}$ % v/v	0,17	$9,3 \times 10^{-11}$ (% v/v) ²	50
CMC do gás de span	12,50 mL/min	7,22 mL/min	$3,3 \times 10^{-4}$ (% v/v)/(mL/min)	$5,8 \times 10^{-6}$ (% v/v) ²	50
CMC do gás zero	2,50 mL/min	1,44 mL/min	-0,0017 (% v/v)/(mL/min)	$5,8 \times 10^{-6}$ (% v/v) ²	50
Incerteza combinada [$u(y)$]					0,013 % v/v
Graus de liberdade efetivos (V_{eff})					58
Fator de expansão (κ)					2,04
Incerteza de medição expandida (U)					0,026 % v/v

O anexo A.3 apresenta o balanço da incerteza de medição para os restantes pontos de concentração testados de CH₄. A incerteza associada à concentração da garrafa padrão

de metano é a que mais contribui para o valor final das incertezas associadas ao ensaio, com exceção do ponto zero – em que não é aplicado gás de span.

Na figura 18 está reproduzida parte da página de resultados do relatório de ensaio referente ao detetor de gases combustíveis, bem como a declaração de conformidade redigida para satisfazer os requisitos impostos pela Portaria n.º 221/2012 de 20 de julho.

Uma vez que o requisito do alarme acústico a 10 %LEL não foi cumprido durante o ensaio, o equipamento não está em total conformidade com as exigências e cabe ao cliente tomar uma ação corretiva com respeito ao uso do detetor, como por exemplo a substituição do equipamento ou proceder à sua reparação/manutenção.

1 % v/v = 1×10^{-2} mol·mol ⁻¹ ; 1 ppm = 1×10^{-6} mol·mol ⁻¹						
Parâmetro: CH4 »»» Indicação Visual e Sonora <i>(Measurand: CH4 »»» Visual and Audible Output)</i>						
Valor do Padrão <i>(Standard Value)</i>		Indicação no Equipamento <i>(Instrument Output)</i>			Incerteza [± % v/v] <i>(Uncertainty)</i>	
[% v/v]	[%LEL]	Visual	Sonora <i>(Audible)</i>	Tempo de Resposta <i>(Response Time)</i>		
*	0,00	0,00	Nenhuma - Ok	Nenhuma - Ok	---	0,00012
	0,50	10,00	Sim	Não	Ok	0,0085
	2,00	40,00	Sim	Sim	Ok	0,023
	2,50	50,00	Sim	Sim	Ok	0,026
Fator de Conversão (% v/v para %LEL) aplicado: 5 <i>(% v/v to %LEL conversion factor)</i>						
Conformidade com os requisitos da Portaria 221/2012 de 20 de julho:						
Sensibilidade mínima ao metano (10 ppm)	Sim	Legenda <i>(Legend)</i>		Nenhuma <i>(None)</i>		
Alarme acústico - 10 %LEL	Não			Sim <i>(Yes)</i>		
Alarme acústico - 40 %LEL	Sim			Não <i>(No)</i>		
Tempo de resposta para 40 %LEL < 2 s	Sim					

Figura 18 – Reprodução de parte da página de resultados do relatório de ensaio referente ao detetor de gases combustíveis no ensaio com metano, bem como da declaração de conformidade face à satisfação dos requisitos impostos pela Portaria n.º 221/2012 de 20 de julho. * significa que o ponto de calibração é fora do âmbito de acreditação

Conclusão

O presente relatório foi elaborado no âmbito das atividades desenvolvidas durante o estágio curricular com duração de 9 meses no Laboratório de Analisadores de Gases da Trescal Portugal e cujo principal objetivo foi o acompanhamento de calibrações e ensaios de analisadores de CO, O₂, CO₂, H₂S e CH₄ acreditados pela ISO/IEC 17025:2017.

Além da familiarização com o sistema de qualidade do laboratório e com o sistema de acreditação do IPAC, foram realizados ensaios e calibrações de diversos equipamentos seguindo os procedimentos internos de qualidade do laboratório, com recurso a materiais de referência certificados e através do método de diluição dinâmica de gases, que se mostrou versátil e eficaz para a aplicação requerida. O cálculo das incertezas associadas às calibrações e aos ensaios foi realizado de acordo com o documento EA-4/02 M:2022. Os certificados foram redigidos de modo a satisfazer os requisitos da acreditação pela NP EN ISO/IEC 17025:2018.

As calibrações apresentadas neste relatório foram conduzidas com três ou quatro níveis de concentração para os quais foi possível comparar a resposta de cada sensor de gás com a concentração da mistura gasosa gerada pelo laboratório. Na gama analítica testada, o analisador de CO apresentou uma incerteza de medição fortemente dependente da incerteza proveniente do ar sintético em todas as concentrações, enquanto o sensor de CO₂ do analisador multigás apresentou incertezas com uma maior contribuição da resolução do analisador. No caso do sensor de O₂, a extensão das contribuições de cada fonte de incerteza variou em cada nível de concentração.

As características funcionais do detetor de gases combustíveis no ensaio com CH₄ indicaram que o equipamento não está em total conformidade com os requisitos da Portaria n.º 221/2012 de 20 de julho. As incertezas de medição associadas aos diferentes níveis de concentração de CH₄ testados possuem uma contribuição expressiva da incerteza proveniente da concentração da garrafa padrão de metano.

O estágio proporcionou o desenvolvimento de capacidades técnicas para a condução de realização de ensaios e calibrações num ambiente laboratorial regido conforme os requisitos da ISO/IEC 17025:2017, tendo sido atingidos a totalidade dos seus objetivos.

Referências Bibliográficas

- [1] Hoyer, R. W., & Hoyer, B. B. Y. (2001). What is quality? *Quality Progress*, 34(7), 53-62.
- [2] Leite, B. (2022). *Conceção e Implementação de um Sistema de Gestão da Qualidade: o caso de uma microempresa* (Master's dissertation). Escola de Engenharia, Universidade do Minho.
- [3] Luís, A. (2022). *Laboratórios de Análises Clínicas: Sistemas de Gestão da Qualidade Interna* (Master's dissertation). Escola Superior de Tecnologia da Saúde de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa.
- [4] International Organization for Standardization. (n.d.). About ISO. Accessed on April 13, 2024, from: <https://www.iso.org/about-us.html>.
- [5] Instituto Português da Qualidade. (2015). *Sistemas de Gestão da Qualidade – Requisitos (NP EN ISO 9001:2015)*.
- [6] International Organization for Standardization. (2015). *Quality management principles*. ISBN 978-92-67-10650-2.
- [7] International Organization for Standardization (n.d.). Certification. Accessed on May 1, 2024, from: <https://www.iso.org/certification.html>.
- [8] Instituto Português de Acreditação. (n.d.). Apresentação do IPAC. Accessed on May 1, 2024, from: <http://www.ipac.pt/ipac/funcao.asp>.
- [9] Instituto Português de Acreditação. (n.d.). Reconhecimento Internacional. Accessed on May 1, 2024, from: <http://www.ipac.pt/ipac/recint.asp>.
- [10] Instituto Português de Acreditação. (2022). *Regulamento geral de acreditação (DRC001)*.
- [11] Instituto Português da Qualidade. (2017). *Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração (NP EN ISO/IEC 17025:2018)*.
- [12] Instituto Português de Acreditação. (2018). *Guia para a aplicação da NP EN ISO/IEC 17025:2018 (OGC001)*.

- [13] Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. (2012). *Vocabulário Internacional de Metrologia: Conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012)*.
- [14] Yunusa, Z., Hamidon, M. N., Kaiser, A., & Awang, Z. (2014). Gas sensor: A review. *Sensors & Transducers*, 168(4), 61-75.
- [15] Rodrigues, N. J. F., Gomes, P., Fernandes, E. S., Ferreira, C. P., & Sampaio, J. (2009). Gas analyzers calibration by dynamic dilution for monitoring air pollution and air emissions. In *XIX IMEKO World Congress, Fundamental and Applied Metrology* (pp. 184-187). Lisboa.
- [16] Ketkar, S. N., Scott Jr., A. D., & de Pinillos, J. V. M. (1994). Dynamic dilution calibration system for calibrating analytical instruments used in gas analysis. *Journal of Electrochemical Society*, 141, 184-187.
- [17] International Organization for Standardization. (2019). *Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic methods (ISO 6145-1:2019)*.
- [18] Instituto Português de Acreditação. (2024). Anexo Técnico M0067. Accessed on July 7, 2024, from: http://www.ipac.pt/pesquisa/ficha_lac.asp?id=M0067.
- [19] Instituto Português de Acreditação. (2024). Anexo Técnico L0331. Accessed on July 7, 2024, from: http://www.ipac.pt/pesquisa/ficha_lae.asp?id=L0331.
- [20] Instituto Português de Acreditação. (2015). *Avaliação da incerteza de medição em calibração (OGC010)*.
- [21] European Co-operation for Accreditation. (2022). *Evaluation of the Uncertainty of Measurement in Calibration (EA-4/02 M:2022)*.
- [22] Rodrigues, N. J. F. (2009). *Metrologia aplicada ao desenvolvimento de sistemas de medição* (Master's dissertation). Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- [23] Wang, B., Shi, W., & Miao, Z. (2015). Confidence analysis of standard deviational ellipse and its extension into higher dimensional Euclidean space. *PLoS One*, 10(3), 1-17.
- [24] Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal. (2013). *Estimativa da Incerteza de Medição em Ensaios de Materiais de Construção (Guia RELACRE 25)*.

[25] European Environment Agency. (2016). *6.7 Carbon Monoxide (CO)*. Accessed on August 27, 2024, from: <https://www.eea.europa.eu/publications/2-9167-057-X/page024.html>.

[26] International Laboratory Accreditation Cooperation. (2020). *ILAC Policy for Measurement Uncertainty in Calibration (ILAC-P14:09/2020)*.

[27] International Organization for Standardization. (2017). *Gas cylinders – Gases and gas mixtures – Determination of fire potential and oxidizing ability for the selection of cylinder valve outlets (ISO 10156:2017)*.

[28] Ministério da Economia e do Emprego. (2012). *Portaria n.º 221/2012 de 20 de julho. Diário da República*, 140/2012 – I Série.

Anexo A – Balanços de Incerteza

A.1 Analisador de CO

As tabelas 17 e 18 apresentam, respetivamente, o balanço da incerteza de medição para os pontos de concentração de 25,1 e 100,1 ppm do analisador de CO.

Tabela 17 – Balanço da incerteza de medição para o ponto de concentração de 25,1 ppm na calibração do analisador de monóxido de carbono

Fonte de incerteza (X_i)	Estimativa (x_i)	Incerteza-padrão [$u(x_i)$]	Coef. de sensibilidade (c_i)	Contribuição quadrática [$u_i^2(y)$]	Graus de liberdade (v_i)
Gás de span	20,08 ppm	10,04 ppm	0,013	0,016 (ppm) ²	50
Gas zero	1,00 ppm	0,58 ppm	0,99	0,33 (ppm) ²	50
CMC do gás de span	0,50 mL/min	0,29 mL/min	0,50 (ppm)/(mL/min)	0,020 (ppm) ²	50
CMC do gás zero	39,50 mL/min	22,81 mL/min	-0,0063 (ppm)/(mL/min)	0,020 (ppm) ²	50
Dispersão das leituras	0,58 ppm	0,33 ppm	1,00	0,11 (ppm) ²	2
Resolução	0,50 ppm	0,29 ppm	1,00	0,083 (ppm) ²	500000
Incerteza combinada [$u(y)$]					0,76 ppm
Graus de liberdade efetivos (V_{eff})					40
Fator de expansão (κ)					2,07
Incerteza de medição expandida (U)					1,6 ppm

Tabela 18 – Balanço da incerteza de medição para o ponto de concentração de 100,1 ppm na calibração do analisador de monóxido de carbono

Fonte de incerteza (X_i)	Estimativa (x_i)	Incerteza-padrão [$u(x_i)$]	Coef. de sensibilidade (c_i)	Contribuição quadrática [$u_i^2(y)$]	Graus de liberdade (v_i)
Gás de span	20,08 ppm	10,04 ppm	0,050	0,25 ppm ²	50
Gas zero	1,00 ppm	0,58 ppm	0,95	0,30 ppm ²	50
CMC do gás de span	0,75 mL/min	0,43 mL/min	1,27 (ppm)/(mL/min)	0,30 (mL/min) ²	50
CMC do gás zero	14,30 mL/min	8,26 mL/min	-0,066 (ppm)/(mL/min)	0,30 (mL/min) ²	50
Dispersão das leituras	0,00 ppm	-	-	-	2
Resolução	0,50 ppm	0,29 ppm	1,00	0,083 ppm ²	500000
Incerteza combinada [$u(y)$]					1,1 ppm
Graus de liberdade efetivos (V_{eff})					229
Fator de expansão (κ)					2,01
Incerteza de medição expandida (U)					2,2 ppm

A.2 Analisador de O₂ e CO₂

As tabelas 19, 20 e 21 apresentam, respetivamente, o balanço da incerteza de medição para os pontos de concentração de 1,01; 9,98 e 20,97 % v/v do sensor de O₂.

Tabela 19 – Balanço da incerteza de medição para o ponto de concentração de 1,01 % v/v na calibração do sensor de dióxigénio

Fonte de incerteza (X _i)	Estimativa (x _i)	Incerteza-padrão [u(x _i)]	Coef. de sensibilidade (c _i)	Contribuição quadrática [u ² (y)]	Graus de liberdade (v _i)
Gás de span	0,10 % v/v	0,052 % v/v	0,048	6,4 x 10 ⁻⁶ (% v/v) ²	50
Gas zero	5,0 x 10 ⁻⁴ % v/v	2,9 x 10 ⁻⁴ % v/v	0,99	7,6 x 10 ⁻⁸ (% v/v) ²	50
CMC do gás de span	0,96 mL/min	0,55 mL/min	0,010 (% v/v)/(mL/min)	3,1 x 10 ⁻⁵ (% v/v) ²	50
CMC do gás zero	19,00 mL/min	10,97 mL/min	-5,1 x 10 ⁻⁴ (% v/v)/(mL/min)	3,1 x 10 ⁻⁵ (% v/v) ²	50
Dispersão das leituras	0,00 % v/v	-	-	-	2
Resolução	0,050 % v/v	0,029 % v/v	1,00	8,3 x 10 ⁻⁴ (% v/v) ²	500000
Incerteza combinada [u(y)]					0,030 % v/v
Graus de liberdade efetivos (V _{eff})					20327
Fator de expansão (κ)					2,00
Incerteza de medição expandida (U)					0,060 % v/v

Tabela 20 – Balanço da incerteza de medição para o ponto de concentração de 9,98 % v/v na calibração do sensor de dióxigénio

Fonte de incerteza (X _i)	Estimativa (x _i)	Incerteza-padrão [u(x _i)]	Coef. de sensibilidade (c _i)	Contribuição quadrática [u ² (y)]	Graus de liberdade (v _i)
Gás de span	0,10 % v/v	0,052 % v/v	0,48	6,2 x 10 ⁻⁴ (% v/v) ²	50
Gas zero	5,0 x 10 ⁻⁴ % v/v	2,9 x 10 ⁻⁴ % v/v	0,52	2,3 x 10 ⁻⁸ (% v/v) ²	50
CMC do gás de span	4,99 mL/min	2,88 mL/min	0,010 (% v/v)/(mL/min)	9,1 x 10 ⁻⁴ (% v/v) ²	50
CMC do gás zero	5,50 mL/min	3,18 mL/min	-0,0095 (% v/v)/(mL/min)	9,1 x 10 ⁻⁴ (% v/v) ²	50
Dispersão das leituras	0,00 % v/v	-	-	-	2
Resolução	0,050 % v/v	0,029 % v/v	1,00	8,3 x 10 ⁻⁴ (% v/v) ²	500000
Incerteza combinada [u(y)]					0,057 % v/v
Graus de liberdade efetivos (V _{eff})					262
Fator de expansão (κ)					2,01
Incerteza de medição expandida (U)					0,12 % v/v

Tabela 21 – Balanço da incerteza de medição para o ponto de concentração de 20,97 % v/v na calibração do sensor de dióxigénio

Fonte de incerteza (X_i)	Estimativa (x_i)	Incerteza-padrão [$u(x_i)$]	Coef. de sensibilidade (c_i)	Contribuição quadrática [$u^2(y)$]	Graus de liberdade (ν_i)
Gás de span	0,10 % v/v	0,052 % v/v	1,00	$0,0027 \text{ (\% v/v)}^2$	50
Gas zero	$5,0 \times 10^{-4} \text{ \% v/v}$	$2,9 \times 10^{-4} \text{ \% v/v}$	0,00	-	50
CMC do gás de span	15,00 mL/min	8,66 mL/min	0,00	-	50
CMC do gás zero	0,00 mL/min	-	-	-	50
Dispersão das leituras	0,00 % v/v	-	-	-	2
Resolução	0,050 % v/v	0,029 % v/v	1,00	$8,3 \times 10^{-4} \text{ (\% v/v)}^2$	500000
Incerteza combinada [$u(y)$]					0,060 % v/v
Graus de liberdade efetivos (V_{eff})					85
Fator de expansão (κ)					2,03
Incerteza de medição expandida (U)					0,12 % v/v

As tabelas 22 e 23 apresentam, respetivamente, o balanço da incerteza de medição para os pontos de concentração de 4,94 e 10,01 % v/v do sensor de CO₂.

Tabela 22 – Balanço da incerteza de medição para o ponto de concentração de 4,94 % v/v na calibração do sensor de dióxido de carbono

Fonte de incerteza (X_i)	Estimativa (x_i)	Incerteza-padrão [$u(x_i)$]	Coef. de sensibilidade (c_i)	Contribuição quadrática [$u^2(y)$]	Graus de liberdade (ν_i)
Gás de span	0,050 % v/v	0,025 % v/v	0,50	$1,6 \times 10^{-4} \text{ (\% v/v)}^2$	50
Gas zero	$5,0 \times 10^{-4} \text{ \% v/v}$	$2,9 \times 10^{-4} \text{ \% v/v}$	0,50	$2,1 \times 10^{-8} \text{ (\% v/v)}^2$	50
CMC do gás de span	4,99 mL/min	2,88 mL/min	$0,0050 \text{ (\% v/v)/(mL/min)}$	$2,1 \times 10^{-4} \text{ (\% v/v)}^2$	50
CMC do gás zero	5,00 mL/min	2,89 mL/min	$-0,0050 \text{ (\% v/v)/(mL/min)}$	$2,1 \times 10^{-4} \text{ (\% v/v)}^2$	50
Dispersão das leituras	0,00 % v/v	-	-	-	2
Resolução	0,050 % v/v	0,029 % v/v	1,00	$8,3 \times 10^{-4} \text{ (\% v/v)}^2$	500000
Incerteza combinada [$u(y)$]					0,038 % v/v
Graus de liberdade efetivos (V_{eff})					886
Fator de expansão (κ)					2,00
Incerteza de medição expandida (U)					0,075 % v/v

Tabela 23 – Balanço da incerteza de medição para o ponto de concentração de 10,01 % v/v na calibração do sensor de dióxido de carbono

Fonte de incerteza (X_i)	Estimativa (x_i)	Incerteza-padrão [$u(x_i)$]	Coef. de sensibilidade (c_i)	Contribuição quadrática [$u^2(y)$]	Graus de liberdade (ν_i)
Gás de span	0,050 % v/v	0,025 % v/v	1,00	$6,3 \times 10^{-4} (\% \text{ v/v})^2$	50
Gas zero	$5,0 \times 10^{-4} \% \text{ v/v}$	$2,9 \times 10^{-4} \% \text{ v/v}$	0,00	-	50
CMC do gás de span	15,00 mL/min	8,66 mL/min	0,00	-	50
CMC do gás zero	0,00 mL/min	-	-	-	50
Dispersão das leituras	0,00 % v/v	-	-	-	2
Resolução	0,050 % v/v	0,029 % v/v	1,00	$8,3 \times 10^{-4} (\% \text{ v/v})^2$	500000
Incerteza combinada [$u(y)$]					0,038 % v/v
Graus de liberdade efetivos (V_{eff})					271
Fator de expansão (κ)					2,01
Incerteza de medição expandida (U)					0,077 % v/v

A.3 Detetor de Gases Combustíveis

As tabelas 24, 25 e 26 apresentam, respetivamente, o balanço da incerteza de medição para os pontos de concentração de 0,00*, 0,50 e 2,00 % v/v do detetor de gases combustíveis ensaiado com CH₄.

Tabela 24 – Balanço da incerteza de medição para o ponto zero no ensaio do detetor de gases combustíveis

Fonte de incerteza (X_i)	Estimativa (x_i)	Incerteza-padrão [$u(x_i)$]	Coef. de sensibilidade (c_i)	Contribuição quadrática [$u^2(y)$]	Graus de liberdade (ν_i)
Gás de span	0,030 % v/v	0,015 % v/v	0,00	-	50
Gas zero	$1,0 \times 10^{-4} \% \text{ v/v}$	$5,8 \times 10^{-5} \% \text{ v/v}$	1,00	$2,2 \times 10^{-19} (\% \text{ v/v})^2$	50
CMC do gás de span	0,00 mL/min	-	-	-	50
CMC do gás zero	15,00 mL/min	8,66 mL/min	0,00	-	50
Incerteza combinada [$u(y)$]					$5,8 \times 10^{-5} \% \text{ v/v}$
Graus de liberdade efetivos (V_{eff})					50
Fator de expansão (κ)					2,05
Incerteza de medição expandida (U)					0,00012 % v/v

Tabela 25 – Balanço da incerteza de medição para o ponto de concentração 0,50 % v/v de metano no ensaio do detetor de gases combustíveis

Fonte de incerteza (X_i)	Estimativa (x_i)	Incerteza-padrão [$u(x_i)$]	Coef. de sensibilidade (c_i)	Contribuição quadrática [$u_i^2(y)$]	Graus de liberdade (ν_i)
Gás de span	0,030 % v/v	0,015 % v/v	0,17	$6,3 \times 10^{-6}$ (% v/v) ²	50
Gas zero	$1,0 \times 10^{-4}$ % v/v	$5,8 \times 10^{-5}$ % v/v	0,83 (% v/v)/(mL/min)	$2,3 \times 10^{-9}$ (% v/v) ²	50
CMC do gás de span	2,50 mL/min	1,44 mL/min	0,0017 (% v/v)/(mL/min)	$5,8 \times 10^{-6}$ (% v/v) ²	50
CMC do gás zero	12,50 mL/min	7,22 mL/min	$-3,3 \times 10^{-4}$	$5,8 \times 10^{-6}$ (% v/v) ²	50
Incerteza combinada [$u(y)$]					0,0042 % v/v
Graus de liberdade efetivos (V_{eff})					150
Fator de expansão (κ)					2,02
Incerteza de medição expandida (U)					0,0085 % v/v

Tabela 26 – Balanço da incerteza de medição para o ponto de concentração 2,00 % v/v de metano no ensaio do detetor de gases combustíveis

Fonte de incerteza (X_i)	Estimativa (x_i)	Incerteza-padrão [$u(x_i)$]	Coef. de sensibilidade (c_i)	Contribuição quadrática [$u_i^2(y)$]	Graus de liberdade (ν_i)
Gás de span	0,030 % v/v	0,015 % v/v	0,67	$1,0 \times 10^{-4}$ (% v/v) ²	50
Gas zero	$1,0 \times 10^{-4}$ % v/v	$5,8 \times 10^{-5}$ % v/v	0,83 (% v/v)/(mL/min)	$3,7 \times 10^{-10}$ (% v/v) ²	50
CMC do gás de span	10,00 mL/min	5,77 mL/min	$6,7 \times 10^{-4}$ (% v/v)/(mL/min)	$1,5 \times 10^{-5}$ (% v/v) ²	50
CMC do gás zero	5,00 mL/min	2,89 mL/min	-0,0013	$1,5 \times 10^{-5}$ (% v/v) ²	50
Incerteza combinada [$u(y)$]					0,011 % v/v
Graus de liberdade efetivos (V_{eff})					80
Fator de expansão (κ)					2,03
Incerteza de medição expandida (U)					0,023 % v/v