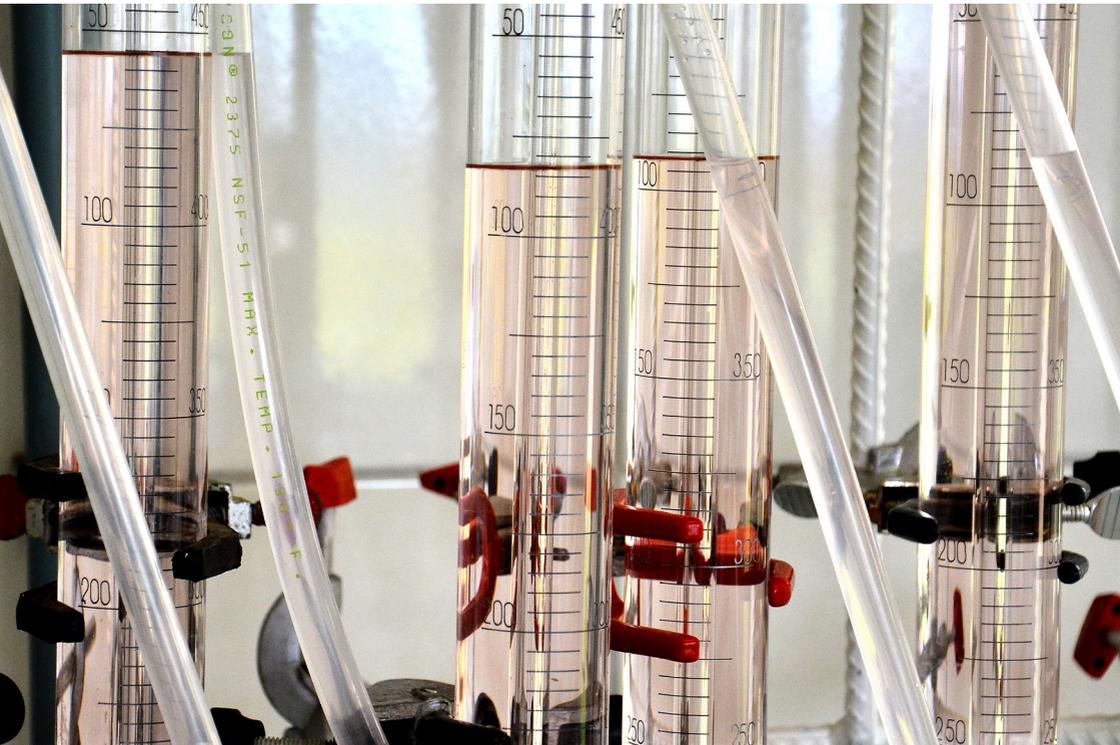


## Estudo Interlaboratorial em Digestão Anaeróbia: Relato de Atividades e Desempenho dos Laboratórios em 2015





*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Embrapa Suínos e Aves  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

# ***Documentos 181***

## **Estudo Interlaboratorial em Digestão Anaeróbia: Relato de Atividades e Desempenho dos Laboratórios em 2015**

*Ricardo Luís Radis Steinmetz*

*Airton Kunz*

*André Cestonaro do Amaral*

*Deisi Cristina Tápparo*

*Juliano Corulli Corrêa*

*Taís Carla Gaspareto*

*Hugo Moreira Soares*

**Autores**

Embrapa Suínos e Aves  
Concórdia, SC  
2016

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

**Embrapa Suínos e Aves**

Rodovia BR 153 - KM 110  
89.700-000, Concórdia-SC  
Fone: (49) 3441 0400  
Fax: (49) 3441 0497  
www.embrapa.br  
www.embrapa.br/fale-conosco/sac

**Comitê de Publicações da Embrapa Suínos e Aves**

Presidente: Marcelo Miele  
Secretária: Tânia M.B. Celant  
Membros: Airtton Kunz  
Ana Paula A. Bastos  
Gilberto S. Schmidt  
Gustavo J.M.M. de Lima  
Monalisa L. Pereira  
Suplentes: Alexandre Matthiensen  
Sabrina C. Duarte

Coordenação editorial: Tânia M.B. Celant  
Revisão técnica: Martha M. Higarashi e Rodrigo S. Nicoloso  
Revisão gramatical: Lucas S. Cardoso  
Normalização bibliográfica: Claudia A. Arrieche  
Editoração eletrônica: Vivian Fracasso  
Foto da capa: Lucas S. Cardoso

**1ª edição**

Versão eletrônica (2016)

**Todos os direitos reservados.**

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**

Embrapa Suínos e Aves

---

Estudo interlaboratorial em digestão anaeróbia: relato de atividades e desempenho dos laboratórios em 2015 / Ricardo Luís Radis Steinmetz ... [et al.]. - Concórdia : Embrapa Suínos e Aves, 2016. 66 p.; 21 cm. (Documentos / Embrapa Suínos e Aves, ISSN 01016245; 181).

1. Biogás. 2. Biometano. 3. Dejeito animal. 4. Biodigestor. 5. Digestão anaeróbica. 6. Laboratório - experiência. 7. Análise laboratorial. I. Steinmetz, Ricardo Luís Radis. II. Kunz, Airtton. III. Amaral, André Cestonaro do. IV. Tápparo, Deisi Cristina. V. Corrêa, Juliano Corulli. VI. Gaspareto, Taís Carla. VI. Soares, Hugo Moreira.

CDD. 665.776

---

©Embrapa 2016

# **Autores**

## **Ricardo Luís Radis Steinmetz**

Químico-industrial, doutor em Engenharia Química, analista da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC

## **Airton Kunz**

Químico-industrial, doutor em Química, pesquisador da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC

## **André Cestonaro do Amaral**

Químico, mestre em Química, doutorando do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavél, PR

## **Deisi Cristina Tápparo**

Engenheira-ambiental e Sanitária, mestranda do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavél, PR

**Juliano Corulli Corrêa**

Engenheiro-agrônomo, doutor em Agronomia, pesquisador da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC

**Taís Carla Gaspareto**

Graduanda em Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade do Contestado, Concordia, SC

**Hugo Moreira Soares**

Engenheiro-químico, doutor em Engenharia Ambiental, professor da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC

# Sumário

Introdução.....	7
Objetivos.....	8
Metodologia.....	9
Cadastramento e forma de participação.....	9
Cronograma, amostras e parâmetros ensaiados.....	12
Teste de homogeneidade e estabilidade.....	17
Avaliação de desempenho dos laboratórios.....	17
Resultados.....	19
Homogeneidade e estabilidade.....	19
Resultados amostra sintética - rodada 1.....	21
Resultados amostra natural - rodada 1.....	33
Resultados amostra sintética - rodada 2.....	43
Resultados amostra natural - rodada 2.....	53
Comentários e considerações finais.....	63
Parâmetros ST, SV e relação SV/ST.....	63
Parâmetros PBB e PBM.....	64
Considerações finais.....	65
Referências.....	66



# **Estudo Interlaboratorial em Digestão Anaeróbia: Relato de Atividades e Desempenho dos Laboratórios em 2015**

---

*Ricardo Luís Radis Steinmetz*

*Airton Kunz*

*André Cestonaro do Amaral*

*Deisi Cristina Tápparo*

*Juliano Corulli Correa*

*Taís Carla Gaspareto*

*Hugo Moreira Soares*

## **Introdução**

O Estudo Interlaboratorial em Digestão Anaeróbia surgiu com o intuito de conhecer a capacidade analítica dos laboratórios brasileiros que realizam bioensaios cinéticos de digestão anaeróbia e que possam vir a contribuir para produzir dados técnicos sobre os potenciais de produção de biogás e/ou biometano no cenário nacional.

As informações apresentadas neste relatório são resultados de atividades realizadas em 2015 do Plano de Ação 04 do Projeto Rede Biogás-Fert “Tecnologias para produção e uso de biogás e fertilizantes a partir do tratamento de dejetos animais no âmbito do Plano ABC” ([www.cnpsa.embrapa.br/biogasfert](http://www.cnpsa.embrapa.br/biogasfert)). A Rede BiogásFert é fruto de parceria entre a Itaipu Binacional, a Embrapa e outras nove instituições para oferecer à sociedade soluções tecnológicas para a produção e uso integrados de biogás e biofertilizantes orgânicos e organominerais a partir de resíduos agropecuários. Estas ações visam atender ao Plano Setorial de Mitigação e de Adaptação às Mudanças Climáticas para a Consolidação

de uma Economia de Baixa Emissão de Carbono na Agricultura (Plano ABC - [www.agricultura.gov.br/desenvolvimento-sustentavel/plano-abc](http://www.agricultura.gov.br/desenvolvimento-sustentavel/plano-abc)) do Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa).

Nesta edição do Estudo Interlaboratorial, ocorreu integração com os laboratórios da Rede de Avaliação de Substratos (RAS), em colaboração com o projeto Probiogás ([www.cidades.gov.br/saneamento-cidades/probiogas](http://www.cidades.gov.br/saneamento-cidades/probiogas)). O Probiogás é organizado pelo Ministério das Cidades e o governo alemão, por meio da Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH.

## Objetivos

O Ensaio Interlaboratorial em Digestão Anaeróbia tem o propósito de:

- Conhecer o estado atual de desempenho (eficácia e eficiência) dos laboratórios que desenvolvam atividades de pesquisa e/ou análises na área de digestão anaeróbia e áreas afins.
- Harmonizar procedimentos analíticos e estudos cinéticos anaeróbios.
- Monitorar continuamente o desempenho dos laboratórios.
- Propiciar subsídios aos laboratórios para a identificação e solução de problemas analíticos.
- Permitir a integração e troca de informações entre os laboratórios participantes.
- Agregar valor ao controle da qualidade dos laboratórios.

## Metodologia

### Cadastramento e forma de participação

A inscrição dos laboratórios foi realizada por meio do preenchimento de cadastro que continha informações básicas sobre cada instituição/laboratório, além de descrição da metodologia utilizada por cada participante. A participação dos laboratórios foi voluntária, sem custos de inscrição. A coleta, o preparo, embalagem, ensaios de homogeneidade e estabilidade, além da distribuição de amostras, foram custeados pelo Projeto Rede BiogásFert. Na Tabela 1 são identificados os laboratórios inscritos, em ordem alfabética.

Ao total, inscreveram-se 23 laboratórios, que foram identificados de forma aleatória com códigos de 01 a 23 para fins de confidencialidade. As letras "a" e "b" identificam a diferença de metodologias praticadas pelo mesmo laboratório, ou seja, quando o laboratório utilizou dois métodos distintos para analisar as amostras. Todas as tratativas de envio de amostras e resultados foram identificadas com base no código de cada laboratório, sendo que somente o próprio laboratório foi informado de seu código. Após a inscrição, dois laboratórios comunicaram desistência da participação no estudo, totalizando 21 participantes.

**Tabela 1.** Relação dos laboratórios inscritos, em ordem alfabética.

Instituição ou Empresa	Departamento/Laboratório	Cidade/Estado
Biotech Ltd	Laboratório	Toledo/PR
Centro Internacional de Energias Renováveis (CIBiogas-ER)	Laboratório de Biogás	Foz do Iguaçu/PR
Centro Universitário Univates	Laboratório de Biorreatores	Lajeado/RS
Embrapa Agroindústria Tropical	Laboratório de Tecnologia da Biomassa	Fortaleza/CE
Embrapa Gado de Leite	Laboratório de Microbiologia do Rúmen	Juiz de Fora/MG
Embrapa Suínos e Aves	Laboratório de Estudos em Biogás	Concórdia/SC
Fundação Universidade Regional de Blumenau (Furb)	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental / Laboratório de Hidrologia	Blumenau/SC
Instituto Federal de Goiás (IFG)	Departamento da Área de Química / Coordenação Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Sustentáveis	Goiania/GO
Instituto Nacional de Tecnologia (INT)	Divisão de Energia / Laboratório de combustíveis e lubrificantes (Dien/Lacol)	Rio de Janeiro/RJ
Institutos Lactec	Departamento Mecânica / Laboratório de Biogás	Curitiba/PR
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro	Departamento de Engenharia Civil / Laboratório de Geotecnica e Meio Ambiente	Rio de Janeiro/RJ
Universidade de Caxias do Sul	Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais	Caxias do Sul/RS
Universidade de Pernambuco	Laboratório de Combustíveis e Energia	Recife/PE
Universidade de São Paulo (USP) em parceria com Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE/CNPBM) *	Centro de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação em Engenharia Ambiental / Laboratório de Processos Biológicos	São Carlos/SP

Instituição ou Empresa	Departamento/Laboratório	Cidade/Estado
Universidade Estadual de Ponta Grossa*	Departamento de Engenharia de Alimentos / Laboratório de Tratamento de Resíduos	Ponta Grossa/PR
Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste)	Laboratório de Análise de Resíduos Agroindustriais	Cascavel/PR
Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)	Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental	Belo Horizonte/MG
Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)	Departamento de Engenharia Civil / Laboratório de Geotecnia Ambiental	Recife/PE
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)	Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental / Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos	Florianópolis/SC
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)	Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos / Laboratório de Tratamento Biológico de Resíduos (LTBR)	Florianópolis/SC
Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)	Engenharia Química / Laboratório de Controle Ambiental	Santa Maria/RS
Universidade Federal do ABC	Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas	Santo André/SP
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)	Núcleo de Ciências Biológicas e Ambientais	Medianeira/PR

\* Efetuaram a inscrição para participação no estudo, porém, comunicaram desistência antes do início das atividades do interlaboratorial.

## Cronograma, amostras e parâmetros ensaiados

O interlaboratorial foi realizado em duas rodadas durante o ano de 2015, conforme o cronograma da Tabela 2.

**Tabela 2.** Cronograma das rodadas realizadas em 2015.

Rodada	Período	Amostras	Parâmetros analisados
1	Maio a julho	1 sintética	ST, SV, PBB <sub>máx</sub> e/ou PBM <sub>máx</sub>
		Celulose microcristalina	
		1 natural Cama de aviário	ST, SV, PBB <sub>máx</sub> e/ou PBM <sub>máx</sub>
2	Setembro a novembro	1 sintética	ST, SV, PBB <sub>máx</sub> e/ou PBM <sub>máx</sub>
		Gelatina	
		1 natural Lodo ETE	ST, SV, PBB <sub>máx</sub> e/ou PBM <sub>máx</sub>

**Sólidos Totais (ST):** secagem a 105 °C até massa constante ( $g_{ST}/g_{amostra}$ ).

**Sólidos Voláteis (SV):** diferença dentre sólidos totais e sólidos fixos (SF) após calcinação a 550 °C até massa constante ( $g_{SV}/g_{amostra}$ ).

**Potencial Bioquímico de Biogás (PBB) e/ou Potencial Bioquímico de Metano (PBM):** resultado do ensaio cinético da digestão anaeróbia da amostra em teste batelada, sob condições mesofílicas, baseado no volume acumulado normalizado (corrigido a 0 °C e 1 atm) de gás (biogás e/ou metano) em relação à massa de sólidos voláteis da amostra adicionada no teste [ $mL_N/g_{SVadicionado}$ ]. Para isso a comissão organizadora recomendou o uso do procedimento "VDI 4630 - Fermentation of organic materials - Characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests" (VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE, 2006), ou adaptações dos procedimentos ISO 11734 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 1995) e/ou ASTM E2170-01 (ASTM INTERNATIONAL, 2008) para permitir equivalência de métodos.

Durante a Rodada 1, foram distribuídas aos laboratórios, amostras contendo 80 g de amostra denominada "sintética" (celulose microcristalina de elevada pureza, Type 20, Sigma-Aldrich, 20  $\mu$ m) e 100 g de amostra denominada "natural" (cama de aviário, constituída de serragem após 12 lotes de produção de frangos, seca a 60 °C até massa constante e moída até diâmetro de partícula < 1 mm).

Durante a Rodada 2, como amostra "sintética", foram distribuídas frações de 80 g de gelatina de alta pureza (> 98%, Dinâmica) e 100 g de lodo de Estação de Tratamento de Efluentes (ETE), (mistura de frações de lodos de etapa de separação físico-química e de tratamento biológico

- lodo de tanque aerado, seco a 60°C até massa constante e moído até diâmetro de partícula < 1 mm).

As amostras foram preparadas no Laboratório de Estudos em Biogás (LEB) da Embrapa Suínos e Aves (Concórdia, SC), condicionadas em embalagens de PEAD e encaminhadas aos laboratórios por serviço postal (Correios). O tempo entre o preparo no LEB e o recebimento das amostras pelos laboratórios variou entre 4 a 10 dias. Durante a Rodada 2, em função da paralisação das atividades do serviço postal por motivo de greve, as amostras do laboratório n.º 22 foram entregues no período de 23 dias.

Cada laboratório pôde fazer uso das metodologias de análise de sua escolha, conforme rotinas analíticas já praticadas em cada local. As metodologias de ensaio informadas por cada laboratório são apresentadas na Tabela 3.

Após a o ensaio, os resultados deveriam ser informados em triplicata e respeitando as unidades de medida estabelecidas. Porém, cada laboratório pôde participar das rodadas de forma parcial caso não lograsse realizar todos os ensaios para todas as amostras.

**Tabela 3.** Resumo das metodologias utilizadas por cada laboratório nos ensaios de digestão anaeróbia.

Código do laboratório	Procedimento de digestão		Forma de análise do gás			
	Tipo de inóculo	Volume do reator	T <sub>teste</sub> (°C)	Totalização de volume	Concentração de CH <sub>4</sub>	Fatores de correção <sup>1</sup>
01a	Lodo de digestor que opera em escala real para tratamento de resíduos agroindustriais, aclimatado a 35°C	1.000 mL	35	Sensores automáticos para volume	Sensor infravermelho	Sim
01a		500 mL			Remoção de CO <sub>2</sub> por lavagem com NaOH	
02a	Material de reator CSTR, em escala laboratorial, operado com mistura de dejetos bovino + lodo de digestor de dejetos de suínos + lodo de indústria de alimentos; aclimatado com os substratos, a 37°C	250 mL	37	Tubos eudiômetros	Sensor infravermelho	Sim
02b		500 mL		Sensores automáticos para volume	Remoção de CO <sub>2</sub> por lavagem com NaOH	
03	Lodo de ETE, com pré-incubação em condições anaeróbias, a 35°C	500 mL	35	Sensores automáticos para volume	Remoção de CO <sub>2</sub> por lavagem com NaOH	NI
04a	Lodo de ETE - UASB, aclimatado aos substratos, a 35°C	250 mL	35	Deslocamento do êmbolo de seringas	Cromatografia gasosa	Sim
04b		500 mL		Sensores automáticos para volume	Remoção de CO <sub>2</sub> por lavagem com NaOH	Sim
05	Material de reator CSTR, em escala laboratorial, operado com mistura de efluente de digestor de bovinocultura + dejetos bovino fresco + efluente de digestor de suinocultura, aclimatado aos substratos, a 37°C	250 mL	37	Tubos eudiômetros	Sensor infravermelho	Sim
06	NI	NI	NI	Deslocamento de solução salina acidificada	Remoção de CO <sub>2</sub> por lavagem com solução alcalina	NI

Código do laboratório	Procedimento de digestão			Forma de análise do gás		
	Tipo de inóculo	Volume do reator	T <sub>incub</sub> (°C)	Totalização de volume	Concentração de CH <sub>4</sub>	Fatores de correção <sup>1</sup>
07a	Lodo de um reator UASB tratando esgoto doméstico e lodo de reator UASB tratando efluentes de cervejaria, aclimatado 10 dias sem substrato, a ~ 30°C	313 mL	35	Gravimetria por deslocamento líquido selante	Cromatografia gasosa	Sim
07b		138 mL		Sensores automáticos para pressão	Respirômetro anaeróbio	
08	Dejeto de bovino	250 mL	30	Deslocamento de líquido em proveta	Cromatografia gasosa	NI
09	Lodo de ETE, aclimatado aos substratos, a 35°C	500 mL	35	Tubos eudiômetros	NE	Sim
10	Dejeto de bovino, aclimatado aos substratos, a 37°C	250 mL	37	Tubos eudiômetros	Cromatografia gasosa	NE
11	NI	NI	NI	NE	Sensor infravermelho	NI
12	NI	NI	NI	NI	Cromatografia gasosa	NI
13a	Lodo de esgoto proveniente de reator UASB, preservado a 4°C	250 mL	37	Sensores automáticos para pressão	Cromatografia gasosa	Sim
13b		500 mL		Sensores automáticos para volume	Remoção de CO <sub>2</sub> por lavagem com NaOH	
14	NE	NE	NE	NE	NE	NE
15	Mistura de dejeto bovino, dejeto suíno e lodo anaeróbio industrial, mantida a 35°C por 7 dias	510 mL	35	Sensores automáticos para pressão	Remoção de CO <sub>2</sub> por lavagem com KOH	Sim
16	NE	NE	NE	NE	NE	NE
17	NI	NI	NI	Tubos eudiômetros	Cromatografia gasosa	NI
18	NE	NE	NE	NE	NE	NE
19	Efluente de reator CSTR, operado com mistura de resíduos sólidos urbanos e resíduo de jardinagem, a 35°C	500 mL	35	Sensores automáticos para volume	Remoção de CO <sub>2</sub> por lavagem com NaOH	Sim

Código do laboratório	Procedimento de digestão		Forma de análise do gás			
	Tipo de inóculo	Volume do reator	T <sub>teste</sub> (°C)	Totalização de volume	Concentração de CH <sub>4</sub>	Fatores de correção <sup>1</sup>
20	Material de reator CSTR, em escala laboratorial, operado com mistura de dejetos bovino + lodo de digestor de dejetos de suínos + lodo de indústria de alimentos; aclimatado com os sub-tratos, a 37°C	250 mL	37	Tubos eudiômetros	NE	Sim
21	Lodo de reator anaeróbio de estação de tratamento de efluente de indústria alimentícia	500 mL	40	Sensores automáticos para volume	Remoção de CO <sub>2</sub> por lavagem com NaOH	Sim
22	Dejetos de bovinos e/ou dejetos de aves	250 mL	35	Tubos eudiômetros	Sensor infravermelho	Não
23	NE	NE	NE	NE	NE	NE

NI: Não informado.

NE: Não efetua o ensaio/procedimento.

ETE: Estação de Tratamento de Esgotos.

<sup>1</sup>: Quando aplicado, envolve correções de volume com base no ajuste de temperatura ou pressão às CNTP.

## Teste de homogeneidade e estabilidade

Durante cada rodada, foram executados ensaios de homogeneidade e estabilidade usando como referência os parâmetros ST, SV e PBB. Para os testes de homogeneidade, foram separadas três amostras aleatórias, as quais foram analisadas em triplicata para os parâmetros citados. Para a avaliação da homogeneidade, foi utilizado teste estatístico Anova (fator único) com significância de 0,05.

Para os testes de estabilidade, foram separadas três amostras, das quais foram realizados ensaios em triplicata em intervalos de tempo após 0, 30 e 90 dias de armazenamento para ST e SV, e 0 e 62 dias para PBB. Para avaliação da estabilidade, foi utilizado procedimento recomendado na ISO 13528 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2005). No caso, após o intervalo de tempo, foi avaliada a estabilidade por intermédio da verificação da hipótese abaixo:

$$x - y < 0,3\sigma$$

Onde:

**x**: média aritmética do teste de homogeneidade.

**y**: média obtida após cada período.

**$\sigma$** : é o desvio padrão robusto geral obtido no interlaboratorial.

Se no período avaliado a hipótese descrita na equação for verdadeira, considerou-se que a amostra se manteve estável.

## Avaliação de desempenho dos laboratórios

A análise estatística se baseou na estatística robusta e foi utilizado o critério score  $Z$  para avaliar o desempenho dos laboratórios conforme a seguinte equação:

$$Z = \frac{(x_i - x^*)}{s^{**}}$$

Onde:

$\bar{x}_i$ : média aritmética dos resultados obtidos pelo laboratório.

$\bar{x}^*$ : média robusta dos resultados de todos os laboratórios.

$s^{**}$ : desvio padrão robusto.

Para definição dos valores robustos, foram também descartados resultados em que os laboratórios reportaram algum tipo de problema durante o ensaio (ex.: vazamento de gás, problemas com desempenho do inóculo, variação excessiva de pH, etc). A aceitação para inclusão de valores na média robusta e desvio padrão robusto foi efetuada com base nos resultados pertencentes ao intervalo  $\bar{x} \pm 3s$ . Os valores superiores e inferiores a este intervalo foram excluídos da média robusta e desvio padrão robusto.

A interpretação do resultado do escore  $Z$  foi definida como:

Se  $|Z| \leq 2$  » desempenho satisfatório.

Se  $2 > |Z| \leq 3$  » desempenho suspeito ou questionável.

Se  $|Z| > 3$  » desempenho insatisfatório.

Além da avaliação por intermédio do escore  $Z$  (que baliza a o resultado de cada laboratório frente ao desempenho dos demais participantes), também foram utilizados os valores de referência para a amostra de celulose:  $PBB_{\text{máx}}$  de 750 mL<sub>N</sub> de biogás/g<sub>SV</sub> (VDI, 2006),  $PBM_{\text{teórico}}$  de 415 mL<sub>N</sub> CH<sub>4</sub>/g<sub>SV</sub> (BUSWELL; NEAVE, 1930) e  $PBM_{\text{máx}}$  de 350 ± 29 mL<sub>N</sub> CH<sub>4</sub>/g<sub>SV</sub> (WANG, et al., 2014).

## Resultados

### Homogeneidade e estabilidade

A seguir, são apresentados resultados dos ensaios de homogeneidade (Tabela 4) e de estabilidade (Tabela 5) para as amostras sintética e natural nas duas rodadas.

**Tabela 4.** Valores de  $F$  e valor- $P$  para Anova (fator único;  $p = 0,05$ ) de resultados do ensaio de homogeneidade.

Rodada	Amostra	Parâmetro	$F$	Valor- $P$	$F$ crítico
1	Sintética	ST	0,05288220	0,51453293	5,1432528
		SV	0,42519614	0,51677277	5,1432528
		PEB	0,97844559	0,58922410	5,1432528
	Natural	ST	0,05701900	0,94508168	5,1432528
		SV	0,59689781	0,27795162	5,1432528
		PEB	0,78134756	0,90513331	5,1432528
2	Sintética	ST	0,00460829	0,99540582	5,1432528
		SV	0,13269405	0,87823312	5,1432528
		PEB	1,67576043	0,00061692	5,1432528
	Natural	ST	0,06594005	0,93685587	5,1432528
		SV	1,20072432	0,36424300	5,1432528
		PEB	1,56478028	0,00002547	5,1432528

#### Conclusões:

- Amostra sintética Rodada 1: estável para ST, SV e PBB.
- Amostra natural Rodada 1: estável para ST, SV e PBB.
- Amostra sintética Rodada 2: estável para ST, SV e PBB.
- Amostra natural Rodada 2: estável para ST, SV e não estável para PBB.

**Tabela 5.** Resultados do ensaio de estabilidade.

Rodada	Amostra	Parâmetro	Função	Valor
1	Sintética	ST	$0,3\sigma$	0,051
			$x - y$	0,003
		SV	$0,3\sigma$	0,030
			$x - y$	0,000
	PBB	$0,3\sigma$	12	
		$x - y$	3	
	Natural	ST	$0,3\sigma$	0,023
			$x - y$	0,000
SV		$0,3\sigma$	0,039	
		$x - y$	0,001	
PBB	$0,3\sigma$	11		
	$x - y$	1		
2	Sintética	ST	$0,3\sigma$	0,032
			$x - y$	0,010
		SV	$0,3\sigma$	0,060
			$x - y$	0,009
	PBB	$0,3\sigma$	31	
		$x - y$	2	
	Natural	ST	$0,3\sigma$	0,025
			$x - y$	0,000
SV		$0,3\sigma$	0,023	
		$x - y$	0,010	
PBB	$0,3\sigma$	10		
	$x - y$	12		

**Conclusões:**

- Amostra sintética Rodada 1: estável para ST, SV e PBB.
- Amostra natural Rodada 1: estável para ST, SV e PBB.
- Amostra sintética Rodada 2: estável para ST, SV e PBB.
- Amostra natural Rodada 2: estável para ST, SV e não estável para PBB.

## Resultados amostra sintética - rodada 1

A seguir são apresentados os resultados referentes a amostra sintética celulose microcristalina durante a Rodada 1. Tabelas 6 e 7 e Figura 1 apresentam resultados referentes a ST. Tabelas 8 e 9 e Figura 2 apresentam resultados referentes a SV. Tabelas 10 e 11 e Figura 3 apresentam resultados referentes a relação SV/ST. Tabelas 12 e 13 e Figuras 4 e 5 apresentam resultados referentes a PBB. Tabelas 14 e 15 e Figuras 6 e 7 apresentam resultados referentes a PBM.

**Tabela 6.** Resultados de ST da amostra sintética (celulose microcristalina) para a Rodada 1.

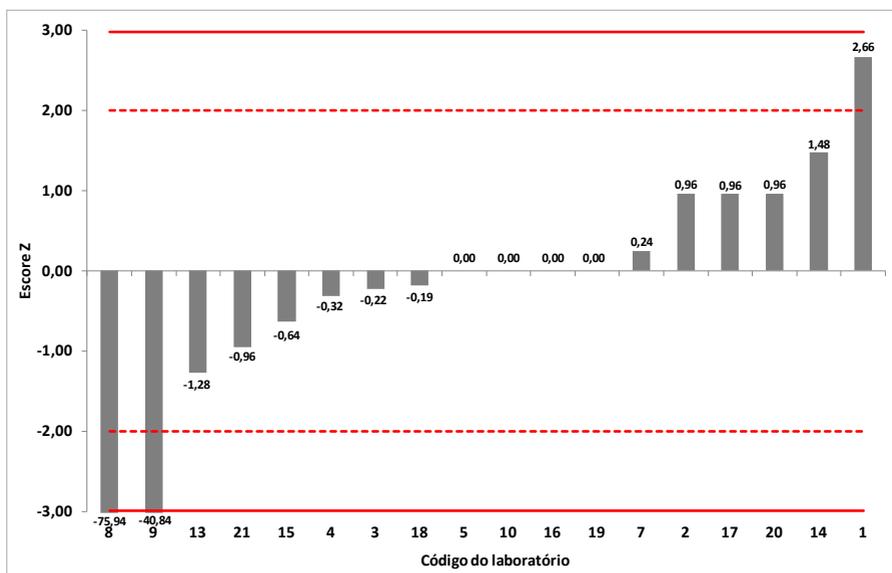
Código do laboratório	ST ( $g_{ST}/g_{amostra}$ )				Desvio padrão	Escore Z da média
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média		
01	0,9850	0,9894	0,989	0,99	0,00	2,66
02	0,97	0,97	0,97	0,97	0,00	0,96
03	0,957	0,957	0,959	0,96	0,00	-0,22
04	0,96	0,96	0,95	0,96	0,01	-0,32
05	0,96	0,96	0,96	0,96	0,00	0,00
06	Laboratório desistente					
07	0,9628	0,9724	0,9524	0,96	0,01	0,24
08	0,15	0,18	0,17	0,17	0,02	-75,94
09	0,52	0,52	0,56	0,53	0,02	-40,84
10	0,96	0,96	0,96	0,96	0,00	0,00
11	Resultado não foi fornecido					
12	Laboratório desistente					
13	0,95	0,95	0,94	0,95	0,01	-1,28
14	0,9756	0,9767	0,9741	0,98	0,00	1,48
15	0,95	0,96	0,95	0,95	0,01	-0,64
16	0,96	0,96	0,96	0,96	0,00	0,00
17	0,97	0,97	0,97	0,97	0,00	0,96
18	0,9572	0,9581	0,9589	0,96	0,00	-0,19
19	0,96	0,96	0,96	0,96	0,00	0,00
20	0,97	0,97	0,97	0,97	0,00	0,96
21	0,95	0,95	0,95	0,95	0,00	-0,96
22	Laboratório não participou da rodada					
23	Laboratório não participou da rodada					

**Tabela 7.** Estatísticas obtidas para os resultados de ST da amostra sintética na Rodada 1.

Parâmetro estatístico calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta ( $x^{**}$ )	0,96	$g_{ST}/g_{amostra}$
Desvio robusto ( $s^{**}$ )	0,01	$g_{ST}/g_{amostra}$
Participação <sup>a</sup>	78,26	%
Resultados satisfatórios ( $ Z  \leq 2$ ) <sup>b</sup>	83,33	%

<sup>a</sup> que informaram resultados com base no total de inscritos.

<sup>b</sup> com base no número de laboratórios que informaram resultados.



**Figura 1.** Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro ST de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra sintética na Rodada 1. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo:  $|Z| \leq 2$  = satisfatório;  $2 < |Z| \leq 3$  = suspeito;  $|Z| > 3$  = insatisfatório).

**Tabela 8.** Resultados de SV da amostra sintética (celulose microcristalina) para a Rodada 1.

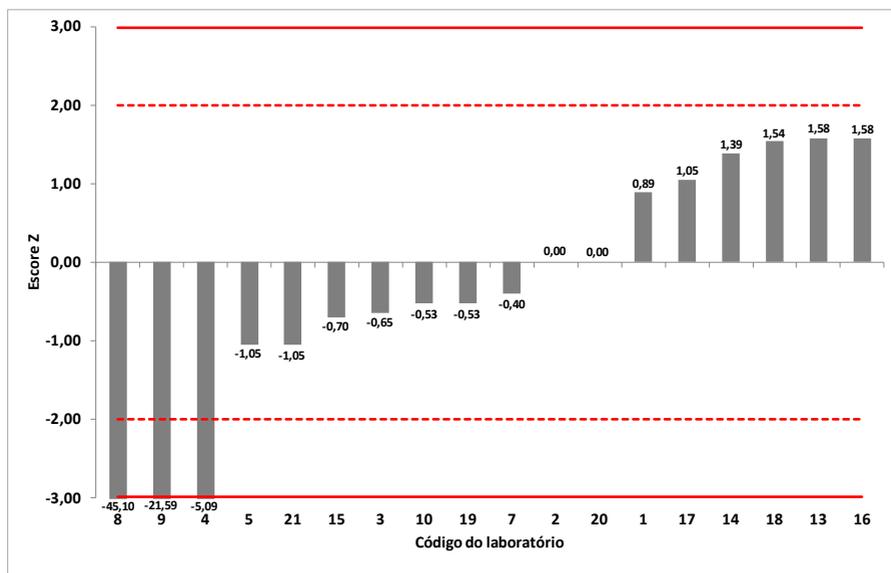
Código do laboratório	SV ( $g_{SV}/g_{amostra}$ )				Desvio padrão	Escore Z da média
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média		
01	0,9847	0,9881	0,988	0,99	0,00	0,89
02	0,97	0,97	0,97	0,97	0,00	0,00
03	0,957	0,957	0,959	0,96	0,00	-0,65
04	0,87	0,88	0,87	0,87	0,01	-5,09
05	0,95	0,95	0,95	0,95	0,00	-1,05
06	Laboratório desistente					
07	0,9626	0,9724	0,9524	0,96	0,01	-0,40
08	0,1	0,12	0,12	0,11	0,01	-45,10
09	0,54	0,55	0,59	0,56	0,03	-21,59
10	0,96	0,96	0,96	0,96	0,00	-0,53
11	Resultado não foi fornecido					
12	Laboratório desistente					
13	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	1,58
14	1,00	0,996	0,993	1,00	0,00	1,39
15	0,96	0,96	0,95	0,96	0,01	-0,70
16	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	1,58
17	0,99	0,99	0,99	0,99	0,00	1,05
18	0,99895	0,9996	0,99939	1,00	0,00	1,54
19	0,96	0,96	0,96	0,96	0,00	-0,53
20	0,97	0,97	0,97	0,97	0,00	0,00
21	0,95	0,95	0,95	0,95	0,00	-1,05
22	Laboratório não participou da rodada					
23	Laboratório não participou da rodada					

**Tabela 9.** Estatísticas obtidas para os resultados de SV da amostra sintética na Rodada 1.

Parâmetro estatístico calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta ( $x^{**}$ )	0,97	$g_{SV}/g_{amostra}$
Desvio robusto ( $s^{**}$ )	0,02	$g_{SV}/g_{amostra}$
Participação <sup>a</sup>	78,26	%
Resultados satisfatórios ( $ Z  \leq 2$ ) <sup>b</sup>	83,33	%

<sup>a</sup> que informaram resultados com base no total de inscritos.

<sup>b</sup> com base no número de laboratórios que informaram resultados.



**Figura 2.** Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro SV de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra sintética na Rodada 1. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo:  $|Z| \leq 2$  = satisfatório;  $2 < |Z| \leq 3$  = suspeito;  $|Z| > 3$  = insatisfatório).

**Tabela 10.** Resultados de SV/ST da amostra sintética (celulose microcristalina) para a Rodada 1.

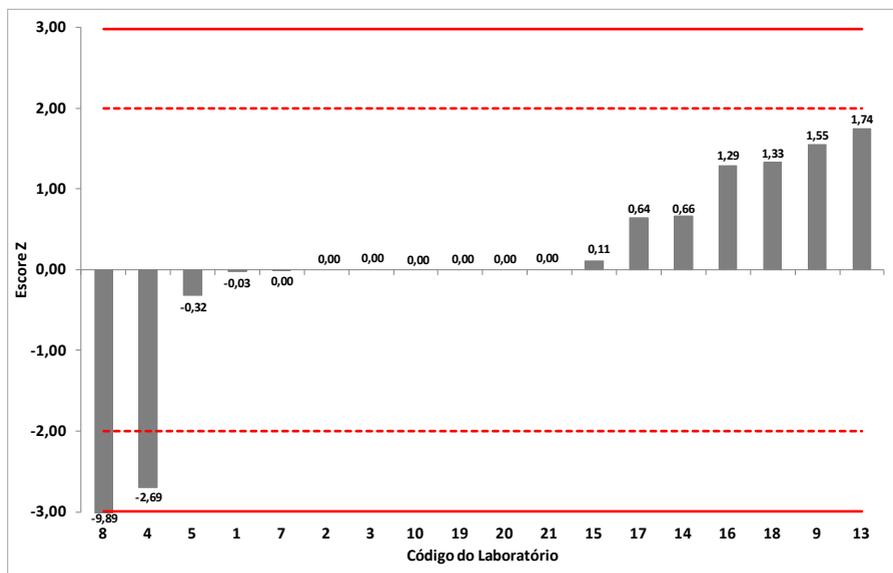
Código do laboratório	SV/ST (%)	Score Z da média
	Média	
01	99,9	-0,03
02	100,0	0,00
03	100,0	0,00
04	91,3	-2,69
05	99,0	-0,32
06	Laboratório desistente	
07	100,0	0,00
08	68,0	-9,89
09	105,0	1,55
10	100,0	0,00
11	Resultado não foi fornecido	
12	Laboratório desistente	
13	105,6	1,74
14	102,1	0,66
15	100,3	0,11
16	104,2	1,29
17	102,1	0,64
18	104,3	1,33
19	100,0	0,00
20	100,0	0,00
21	100,0	0,00
22	Laboratório não participou da rodada	
23	Laboratório não participou da rodada	

**Tabela 11.** Estatísticas obtidas para os resultados de relação SV/ST da amostra sintética na Rodada 1.

Parâmetro estatístico calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta ( $\bar{x}^{**}$ )	100,0	% (m/m)
Desvio robusto ( $s^{**}$ )	3,2	% (m/m)
Participação <sup>a</sup>	78,26	%
Resultados satisfatórios ( $ Z  \leq 2$ ) <sup>b</sup>	88,89	%

<sup>a</sup> que informaram resultados com base no total de inscritos.

<sup>b</sup> com base no número de laboratórios que informaram resultados.



**Figura 3.** Representação gráfica dos valores de Z obtidos para a relação entre médias de SV/ST de cada um dos laboratórios participantes para a amostra sintética na Rodada 1. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo:  $|Z| \leq 2$  = satisfatório;  $2 < |Z| \leq 3$  = suspeito;  $|Z| > 3$  = insatisfatório).

**Tabela 12.** Resultados de PBB da amostra sintética (celulose microcristalina) para a Rodada 1.

Código do laboratório	PBB <sub>máx</sub> (mL <sub>N</sub> biogás/g <sub>SV</sub> )				Desvio padrão	Score Z da média	CH <sub>4</sub> (% v/v)			Média
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média			Rep 1	Rep 2	Rep 3	
01a	776,73	779,28	777,13	778	1	0,60	Resultado não foi fornecido			
01b	Resultado não foi fornecido									
02a	727	723	725	725	2	0,07	49	49	52	50
02b	Resultado não foi fornecido									
03	Resultado não foi fornecido									
04a	714	669	700	694	23	-0,24	45	38	46	43
04b	Resultado não foi fornecido									
05	617	627	625	623	5	-0,96	Resultado não foi fornecido			
06	Laboratório desistente									
07a	Resultado não foi fornecido									
07b	Resultado não foi fornecido									
08	936	6.929	7.303	5.056	3.573	43,69	5	4	3	4
09	824,6	851,1	881,9	853	29	1,35	Resultado não foi fornecido			
10	Resultado não foi fornecido						1,8	5,05	3,03	3
11	Resultado não foi fornecido									
12	Laboratório desistente									
13a	21,1	66,4	45,3	44	23	-6,79	Resultado não foi fornecido			
13b	Resultado não foi fornecido									
14	Resultado não foi fornecido									
15	566	592	591	583	15	-1,36	71	NF	NF	71
16	Resultado não foi fornecido									
17	Resultado não foi fornecido									
18	Resultado não foi fornecido									
19	Resultado não foi fornecido									
20	749	673	649	690	52	-0,28	Resultado não foi fornecido			
21	Resultado não foi fornecido									
22	Laboratório não participou da rodada									
23	Laboratório não participou da rodada									

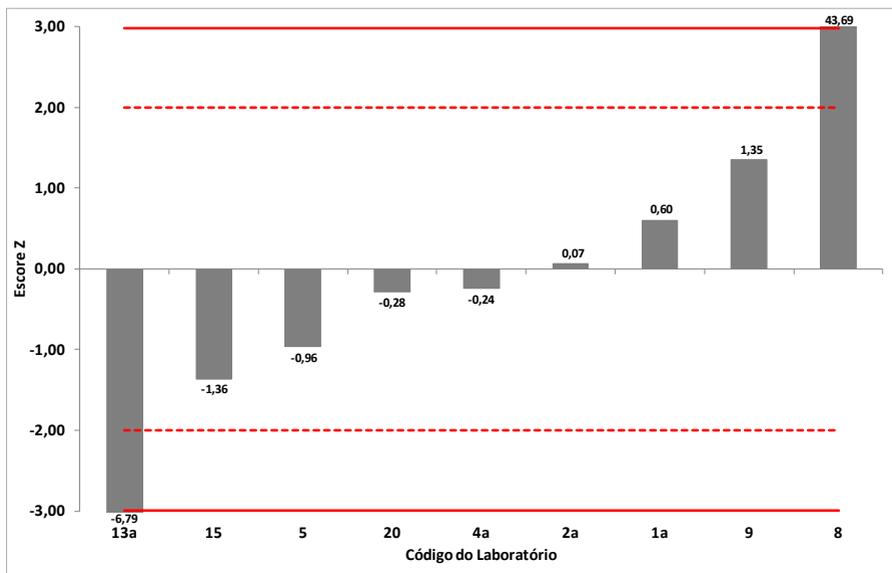
NF: Resultado da repetição não foi fornecido.

**Tabela 13.** Estatísticas obtidas para os resultados de PBB da amostra sintética na Rodada 1.

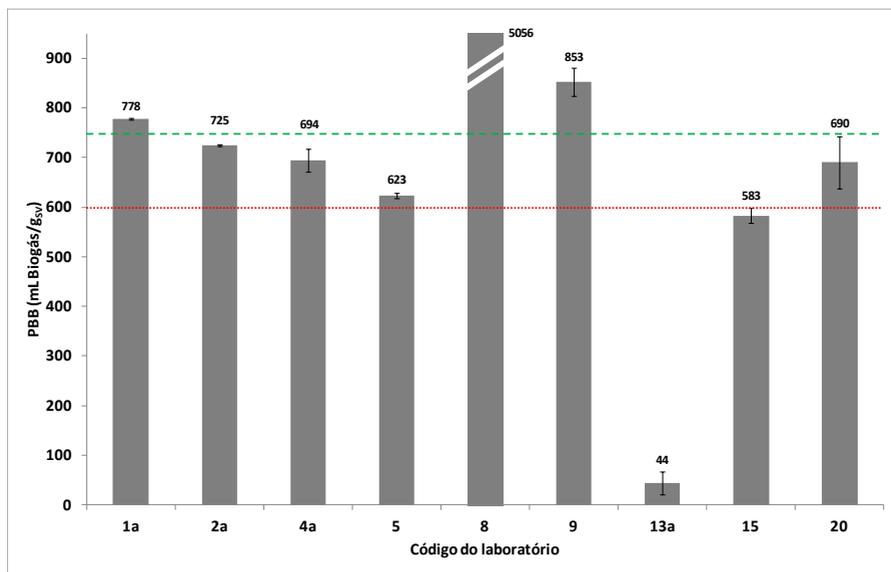
Parâmetro estatístico calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta para PBB <sub>máx</sub> (x <sup>**</sup> )	719	mL <sub>N</sub> biogás/g <sub>SV</sub>
Desvio robusto para PBB <sub>máx</sub> (s <sup>**</sup> )	99	mL <sub>N</sub> biogás/g <sub>SV</sub>
Mediana da concentração de CH <sub>4</sub>	49	% (v/v)
Desvio padrão para concentração de CH <sub>4</sub>	10	% (v/v)
Participação <sup>a</sup>	39,13	%
Resultados satisfatórios ( $ Z  \leq 2$ ) <sup>a</sup>	77,78	%

<sup>a</sup> que informaram resultados com base no total de inscritos.

<sup>b</sup> com base no número de laboratórios que informaram resultados.



**Figura 4.** Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro PBB de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra sintética na Rodada 1. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo:  $|Z| \leq 2$  = satisfatório;  $2 < |Z| \leq 3$  = suspeito;  $|Z| > 3$  = insatisfatório).



**Figura 5.** Valores de  $PBB_{m\acute{a}x}$  obtidos pelos laborat3rios para amostra sint3tica na Rodada 1. Linhas verticais representam desvio padr3o das tr3s repeti3es informadas pelos laborat3rios. Compar3o com valor de refer3ncia 750 mL<sub>N</sub> bio-g3s/g<sub>SV</sub> (tracejado verde) e limite inferior de 80% de recupera3o (600 mL<sub>N</sub> bio-g3s/g<sub>SV</sub> - pontilhado vermelho), conforme VDI 4630 (VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE, 2006).

**Tabela 14.** Resultados de  $PBM_{\text{máx}}$  da amostra sintética (celulose microcristalina) para a Rodada 1.

Código do laboratório	$PBM_{\text{máx}}$ ( $\text{mL}_N \text{CH}_4/\text{g}_{\text{SV}}$ )				Desvio padrão	Escore Z da média
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média		
01a	315,85	319,85	314,16	317	3	0,01
01b	236	242	250	243	7	-0,97
02a	356	354	377	363	13	0,62
02b	369	377	366	371	6	0,73
03	Resultado não foi fornecido					
04a	321	254	322	299	39	-0,22
04b	297,00	290,33	323,36	304	17	-0,16
05	384	387	388	386	2	0,94
06	Laboratório desistente					
07a	204	215	209	209	6	-1,42
07b	NF	229	NF	229	ND	-1,16
08	47	277	219	181	120	-1,80
09	Resultado não foi fornecido					
10	Resultado não foi fornecido					
11	Resultado não foi fornecido					
12	Laboratório desistente					
13a	Resultado não foi fornecido					
13b	Resultado não foi fornecido					
14	Resultado não foi fornecido					
15	402	420	420	414	10	1,31
16	Resultado não foi fornecido					
17	Resultado não foi fornecido					
18	Resultado não foi fornecido					
19	Resultado não foi fornecido					
20	Resultado não foi fornecido					
21	188	197	171	185	13	-1,74
22	Laboratório não participou da rodada					
23	Laboratório não participou da rodada					

NF: Resultado da repetição não foi fornecido.

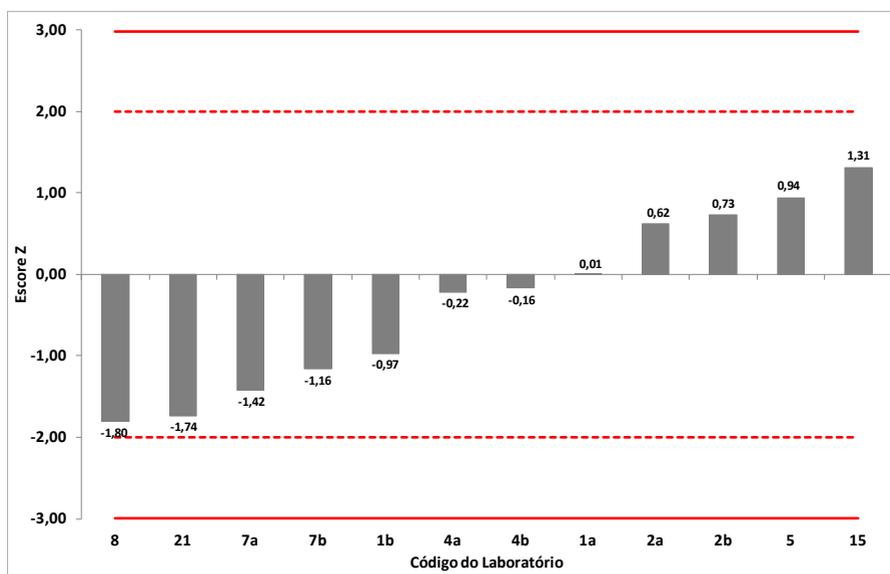
ND: Não determinado.

**Tabela 15.** Estatísticas obtidas para os resultados de PBM da amostra sintética na Rodada 1.

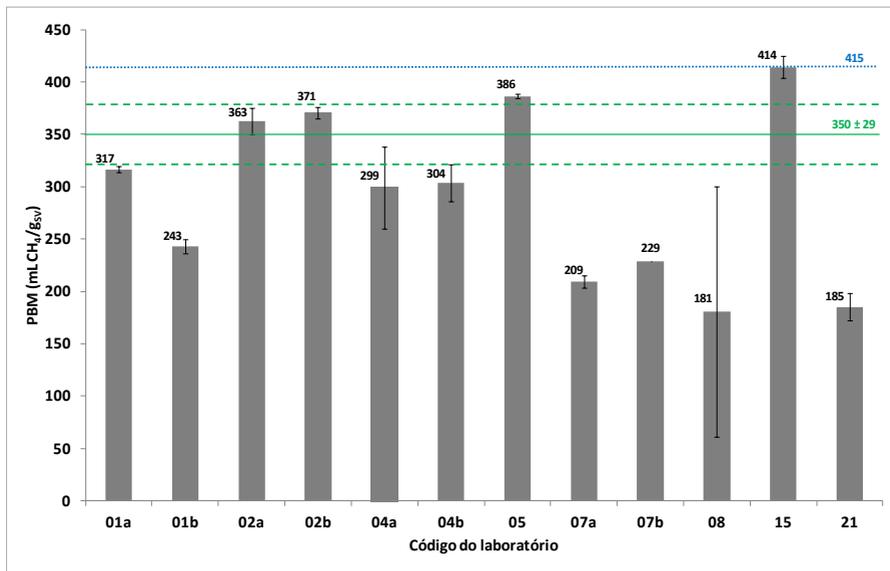
Parâmetro estatístico calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta ( $x^{**}$ )	316	$\text{mL}_N \text{CH}_4/\text{g}_{\text{SV}}$
Desvio robusto ( $s^{**}$ )	75	$\text{mL}_N \text{CH}_4/\text{g}_{\text{SV}}$
Participação <sup>a</sup>	34,78	%
Resultados satisfatórios ( $ Z  \leq 2$ ) <sup>b</sup>	100,00	%

<sup>a</sup> que informaram resultados com base no total de inscritos.

<sup>b</sup> com base no número de laboratórios que informaram resultados.



**Figura 6.** Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro PBM de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra sintética na Rodada 1. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo:  $|Z| \leq 2$  = satisfatório;  $2 < |Z| \leq 3$  = suspeito;  $|Z| > 3$  = insatisfatório).



**Figura 7.** Valores de  $PBM_{\text{máx}}$  obtidos pelos laboratórios para amostra sintética na Rodada 1. Linhas verticais representam desvio padrão das três repetições informadas pelos laboratórios. Comparação com valor sinalizado pela linha azul de  $PBM_{\text{teórico}}$  415 mL<sub>N</sub> CH<sub>4</sub>/g<sub>SV</sub> (BUSWELL; NEAVE, 1930) e faixa de referência sinalizada pelas linhas verdes de  $PBM_{\text{máx}}$  de  $350 \pm 29$  mL<sub>N</sub> CH<sub>4</sub>/g<sub>SV</sub> (WANG et al., 2014).

## Resultados amostra natural - rodada 1

A seguir são apresentados os resultados referentes a amostra natural cama de aviário durante a Rodada 1. Tabelas 16 e 17 e Figura 8 apresentam resultados referentes a ST. Tabelas 18 e 19 e Figura 9 apresentam resultados referentes a SV. Tabelas 20 e 21 e Figura 10 apresentam resultados referentes a relação SV/ST. Tabelas 22 e 23 e Figura 11 apresentam resultados referentes a PBB. Tabelas 24 e 25 e Figura 12 apresentam resultados referentes a PBM.

**Tabela 16.** Resultados de ST da amostra natural (cama de aviário) para a Rodada 1.

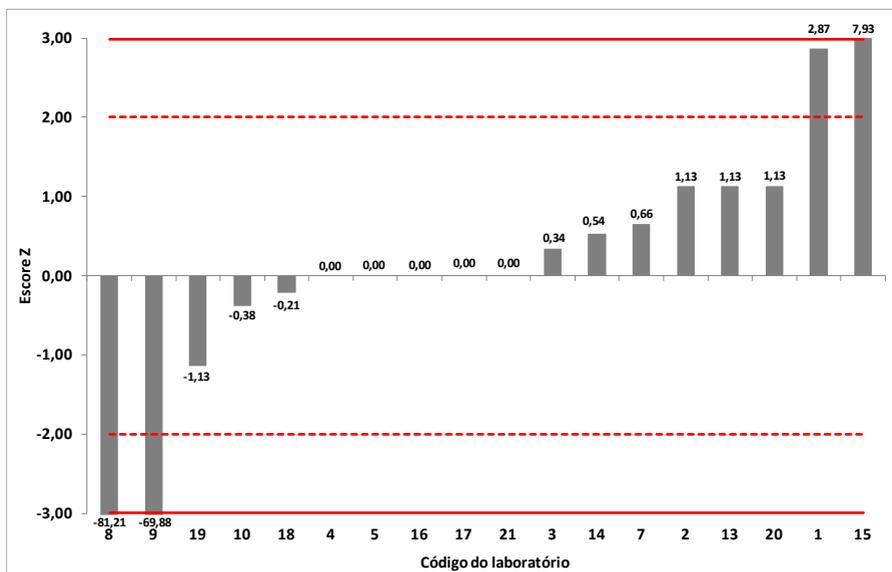
Código do laboratório	ST ( $g_{ST}/g_{amostra}$ )				Desvio padrão	Escore Z da média
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média		
01	0,9421	0,9461	0,9478	0,95	0,00	2,87
02	0,93	0,93	0,93	0,93	0,00	1,13
03	0,927	0,92	0,922	0,92	0,00	0,34
04	0,92	0,92	0,92	0,92	0,00	0,00
05	0,92	0,92	0,92	0,92	0,00	0,00
06	Laboratório desistente					
07	0,9371	0,9336	0,9067	0,93	0,02	0,66
08	0,15	0,28	0,18	0,20	0,07	-81,21
09	0,28	0,35	0,28	0,30	0,04	-69,88
10	0,92	0,91	0,92	0,92	0,01	-0,38
11	Resultado não foi fornecido					
12	Laboratório desistente					
13	0,93	0,93	0,93	0,93	0,00	1,13
14	0,9268	0,9285	0,9189	0,92	0,01	0,54
15	0,99	0,99	0,99	0,99	0,00	7,93
16	0,92	0,92	0,92	0,92	0,00	0,00
17	0,92	0,92	0,92	0,92	0,00	0,00
18	0,9176	0,9186	0,9182	0,92	0,00	-0,21
19	0,91	0,91	0,91	0,91	0,00	-1,13
20	0,93	0,93	0,93	0,93	0,00	1,13
21	0,92	0,92	0,92	0,92	0,00	0,00
22	Laboratório não participou da rodada					
23	Laboratório não participou da rodada					

**Tabela 17.** Estatísticas obtidas para os resultados de ST da amostra natural na Rodada 1.

Parâmetro estatístico calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta ( $x^{**}$ )	0,92	$g_{ST}/g_{amostra}$
Desvio robusto ( $s^{**}$ )	0,01	$g_{ST}/g_{amostra}$
Participação <sup>a</sup>	78,26	%
Resultados satisfatórios ( $ Z  \leq 2$ ) <sup>b</sup>	77,78	%

<sup>a</sup> que informaram resultados com base no total de inscritos.

<sup>b</sup> com base no número de laboratórios que informaram resultados.



**Figura 8.** Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro ST de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra natural na Rodada 1. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo:  $|Z| \leq 2$  = satisfatório;  $2 < |Z| \leq 3$  = suspeito;  $|Z| > 3$  = insatisfatório).

**Tabela 18.** Resultados de SV da amostra natural (cama de aviário) para a Rodada 1.

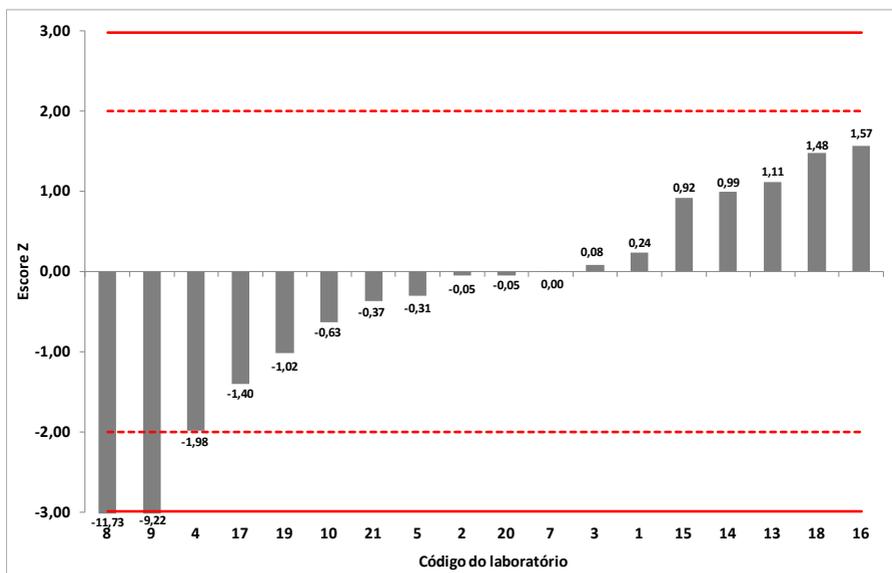
Código do laboratório	SV ( $g_{ST}/g_{amostra}$ )				Desvio padrão	Escore Z da média
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média		
01	0,743	0,783	0,7585	0,76	0,02	0,24
02	0,76	0,75	0,73	0,75	0,02	-0,05
03	0,761	0,747	0,752	0,75	0,01	0,08
04	0,63	0,65	0,66	0,65	0,02	-1,98
05	0,72	0,74	0,74	0,73	0,01	-0,31
06	Laboratório desistente					
07	0,7483	0,7364	0,7621	0,75	0,01	0,00
08	0,12	0,18	0,13	0,14	0,03	-11,73
09	0,25	0,32	0,25	0,27	0,04	-9,22
10	0,72	0,72	0,71	0,72	0,01	-0,63
11	Resultado não foi fornecido					
12	Laboratório desistente					
13	0,8	0,8	0,82	0,81	0,01	1,11
14	0,7984	0,7974	0,8055	0,80	0,00	0,99
15	0,79	0,79	0,81	0,80	0,01	0,92
16	0,83	0,82	0,84	0,83	0,01	1,57
17	0,66	0,68	0,69	0,68	0,02	-1,40
18	0,8186	0,83223	0,82553	0,83	0,01	1,48
19	0,71	0,69	0,69	0,70	0,01	-1,02
20	0,77	0,72	0,75	0,75	0,03	-0,05
21	0,73	0,73	0,73	0,73	0,00	-0,37
22	Laboratório não participou da rodada					
23	Laboratório não participou da rodada					

**Tabela 19.** Estatísticas obtidas para os resultados de SV da amostra natural na Rodada 1.

Parâmetro estatístico calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta ( $x^{**}$ )	0,75	$g_{SV}/g_{amostra}$
Desvio robusto ( $s^{**}$ )	0,05	$g_{SV}/g_{amostra}$
Participação <sup>a</sup>	78,26	%
Resultados satisfatórios ( $ Z  \leq 2$ ) <sup>b</sup>	88,89	%

<sup>a</sup> que informaram resultados com base no total de inscritos.

<sup>b</sup> com base no número de laboratórios que informaram resultados.



**Figura 9.** Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro SV de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra natural na Rodada 1. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo:  $|Z| \leq 2$  = satisfatório;  $2 < |Z| \leq 3$  = suspeito;  $|Z| > 3$  = insatisfatório).

**Tabela 20.** Resultados de relação entre as médias SV/ST da amostra natural (cama de aviário) para a Rodada 1.

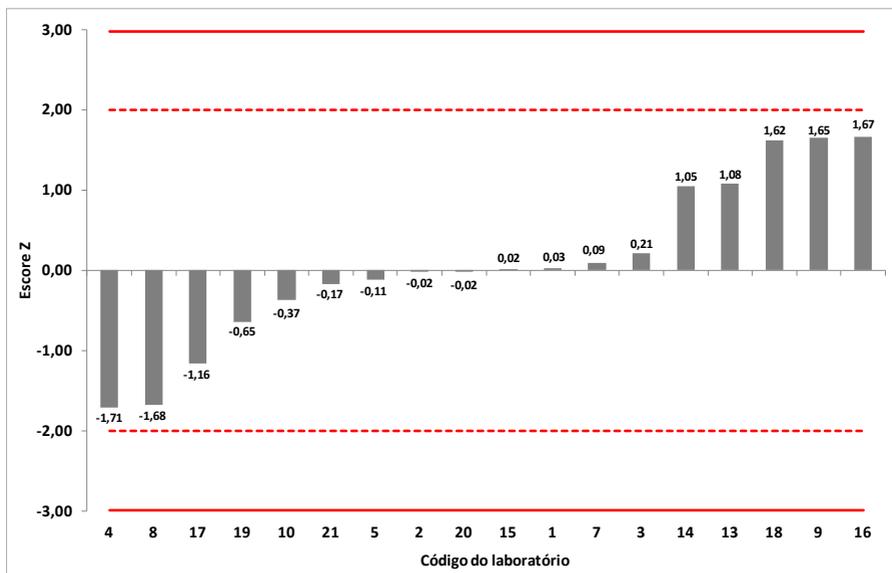
Código do laboratório	SV/ST (%)	Escore Z da média
	Média	
01	80,6	0,03
02	80,3	-0,02
03	81,6	0,21
04	70,3	-1,71
05	79,7	-0,11
06	Laboratório desistente	
07	80,9	0,09
08	70,5	-1,68
09	90,1	1,65
10	78,2	-0,37
11	Resultado não foi fornecido	
12	Laboratório desistente	
13	86,7	1,08
14	86,6	1,05
15	80,5	0,02
16	90,2	1,67
17	73,6	-1,16
18	89,9	1,62
19	76,6	-0,65
20	80,3	-0,02
21	79,3	-0,17
22	Laboratório não participou da rodada	
23	Laboratório não participou da rodada	

**Tabela 21.** Estatísticas obtidas para os resultados de relação SV/ST da amostra natural na Rodada 1.

Parâmetro estatístico calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta ( $x^{**}$ )	80,38	% (m/m)
Desvio robusto ( $s^{**}$ )	5,89	% (m/m)
Participação <sup>a</sup>	78,26	%
Resultados satisfatórios ( $ Z  \leq 2$ ) <sup>b</sup>	100	%

<sup>a</sup> que informaram resultados com base no total de inscritos.

<sup>b</sup> com base no número de laboratórios que informaram resultados.



**Figura 10.** Representação gráfica dos valores de Z obtidos para a relação entre médias de SV/ST de cada um dos laboratórios participantes para a amostra natural na Rodada 1. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo:  $|Z| \leq 2$  = satisfatório;  $2 < |Z| \leq 3$  = suspeito;  $|Z| > 3$  = insatisfatório).

**Tabela 22.** Resultados de PBB da amostra natural (cama de aviário) para a Rodada 1.

Código do laboratório	PBB <sub>máx</sub> (mL <sub>N</sub> biogás/g <sub>SV</sub> )				Desvio padrão	Escore Z da média	CH <sub>4</sub> (% v/v)			Média
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média			Rep 1	Rep 2	Rep 3	
01a	349,29	250,27	301,95	301	50	0,45	Resultado não foi fornecido			
01b	Resultado não foi fornecido									
02a	279	247	268	265	16	0,15	62	62	62	62
02b	Resultado não foi fornecido									
03	Resultado não foi fornecido									
04a	339	207	390	312	94	0,55	NF	NF	49	49
04b	Resultado não foi fornecido									
05	222	218	219	220	2	-0,24	Resultado não foi fornecido			
06	Laboratório desistente									
07a	Resultado não foi fornecido									
07b	Resultado não foi fornecido									
08	698	20.950	6.285	9.311	10.460	77,59	33	28	24	28
09	505,9	530	NF	518	17	2,32	Resultado não foi fornecido			
10	Resultado não foi fornecido						8,15	8,54	8,23	8
11	Resultado não foi fornecido									
12	Laboratório desistente									
13a	81,2	87,3	36	68	28	-1,54	Resultado não foi fornecido			
13b	Resultado não foi fornecido									
14	Resultado não foi fornecido									
15	138	107	153	133	23	-0,98	76	76	76	76
16	Resultado não foi fornecido									
17	Resultado não foi fornecido									
18	Resultado não foi fornecido									
19	Resultado não foi fornecido									
20	273	248	243	255	16	0,06	Resultado não foi fornecido			
21	Resultado não foi fornecido									
22	Laboratório não participou da rodada									
23	Laboratório não participou da rodada									

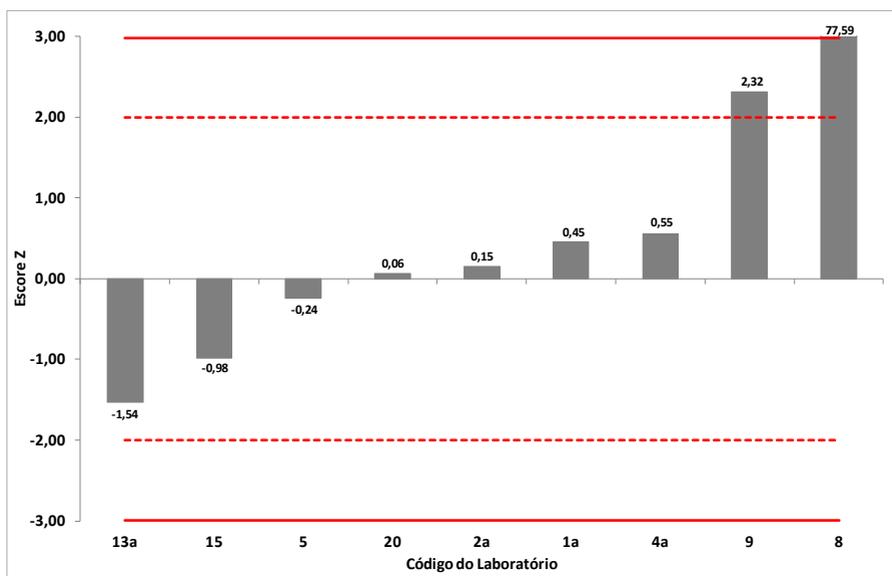
NF: Resultado da repetição não foi fornecido.

**Tabela 23.** Estatísticas obtidas para os resultados de PBB da amostra natural na Rodada 1.

Parâmetro estatístico calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta para PBB <sub>máx</sub> (x <sup>**</sup> )	248	mL <sub>N</sub> biogás/g <sub>SV</sub>
Desvio robusto para PBB <sub>máx</sub> (s <sup>**</sup> )	117	mL <sub>N</sub> biogás/g <sub>SV</sub>
Mediana da concentração de CH <sub>4</sub>	49	% (v/v)
Desvio padrão para concentração de CH <sub>4</sub>	19	% (v/v)
Participação <sup>a</sup>	39,13	%
Resultados satisfatórios ( $ Z  \leq 2$ ) <sup>b</sup>	77,78	%

<sup>a</sup> que informaram resultados com base no total de inscritos.

<sup>b</sup> com base no número de laboratórios que informaram resultados.



**Figura 11.** Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro PBB de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra natural na Rodada 1. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo:  $|Z| \leq 2$  = satisfatório;  $2 < |Z| \leq 3$  = suspeito;  $|Z| > 3$  = insatisfatório).

**Tabela 24.** Resultados de  $PBM_{\text{máx}}$  da amostra natural (cama de aviário) para a Rodada 1

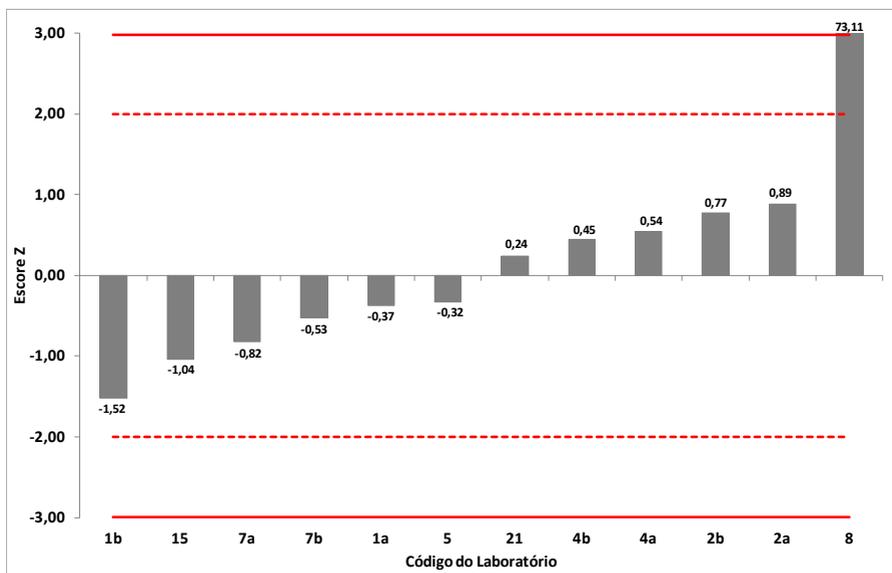
Código do laboratório	$PBM_{\text{máx}}$ ( $\text{mL}_N \text{CH}_4/\text{g}_{\text{SV}}$ )				Desvio padrão	Escore Z da média
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média		
01a	142,62	101,6	124,48	123	21	-0,37
01b	85,36	91,83	78,22	85	7	-1,52
02a	173	153	166	164	10	0,89
02b	168	156	157	160	7	0,77
03	Resultado não foi fornecido					
04a	166	101	191	153	46	0,54
04b	145,28	151,87	151,79	150	4	0,45
05	126	125	122	124	2	-0,32
06	Laboratório desistente					
07a	118	99	107	108	10	-0,82
07b	118	98	137	118	20	-0,53
08	230	5.866	1.508	2.535	2.955	73,11
09	Resultado não foi fornecido					
10	Resultado não foi fornecido					
11	Resultado não foi fornecido					
12	Laboratório desistente					
13a	Resultado não foi fornecido					
13b	Resultado não foi fornecido					
14	Resultado não foi fornecido					
15	105	81	116	101	18	-1,04
16	Resultado não foi fornecido					
17	Resultado não foi fornecido					
18	Resultado não foi fornecido					
19	Resultado não foi fornecido					
20	Resultado não foi fornecido					
21	135	151	143	143	8	0,24
22	Laboratório não participou da rodada					
23	Laboratório não participou da rodada					

**Tabela 25.** Estatísticas obtidas para os resultados de PBM da amostra natural na Rodada 1.

Parâmetro estatístico calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta ( $x^{**}$ )	135	$\text{mL}_N \text{CH}_4/\text{g}_{\text{SV}}$
Desvio robusto ( $s^{**}$ )	33	$\text{mL}_N \text{CH}_4/\text{g}_{\text{SV}}$
Participação <sup>a</sup>	34,78	%
Resultados satisfatórios ( $ Z  \leq 2$ ) <sup>b</sup>	91,67	%

<sup>a</sup> que informaram resultados com base no total de inscritos.

<sup>b</sup> com base no número de laboratórios que informaram resultados.



**Figura 12.** Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro PBM de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra natural na Rodada 1. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo:  $|Z| \leq 2$  = satisfatório;  $2 < |Z| \leq 3$  = suspeito;  $|Z| > 3$  = insatisfatório).

## Resultados amostra sintética - rodada 2

A seguir são apresentados os resultados referentes a amostra sintética gelatina durante a Rodada 2. Tabelas 26 e 27 e Figura 13 apresentam resultados referentes a ST. Tabelas 28 e 29 e Figura 14 apresentam resultados referentes a SV. Tabelas 30 e 31 e Figura 15 apresentam resultados referentes a relação SV/ST. Tabelas 32 e 33 e Figura 16 apresentam resultados referentes a PBB. Tabelas 34 e 35 e Figura 17 apresentam resultados referentes a PBM.

**Tabela 26.** Resultados de ST da amostra sintética (gelatina) para a Rodada 2.

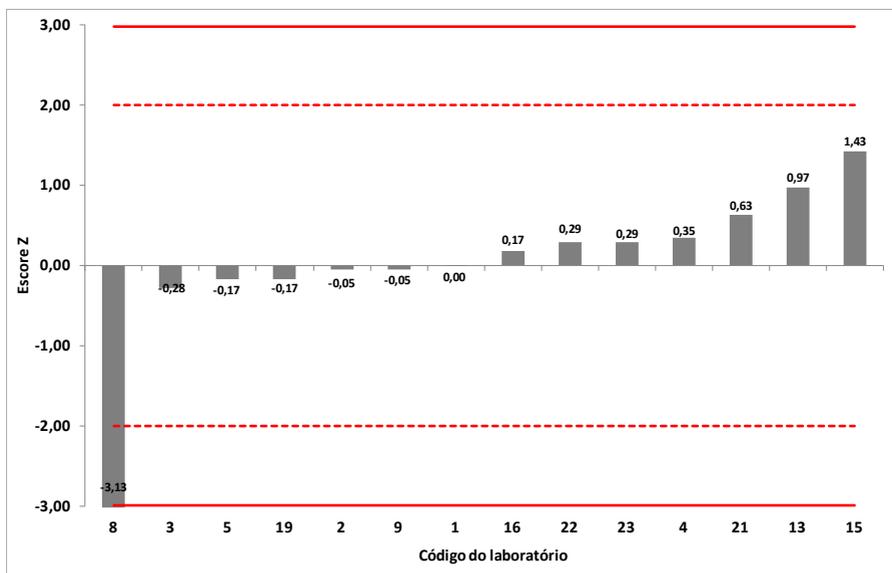
Código do laboratório	ST ( $g_{ST}/g_{amostra}$ )				Desvio padrão	Escore Z da média
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média		
01	0,9013	0,9016	0,9015	0,90	0,00	0,00
02	0,90	0,90	0,90	0,90	0,00	-0,05
03	0,891	0,895	0,894	0,89	0,00	-0,28
04	0,911	0,912	0,912	0,91	0,00	0,35
05	0,897	0,897	0,896	0,90	0,00	-0,17
06	Laboratório desistente					
07	Resultado não foi fornecido					
08	0,81	0,81	0,81	0,81	0,00	-3,13
09	0,90	0,90	0,90	0,90	0,00	-0,05
10	Resultado não foi fornecido					
11	Resultado não foi fornecido					
12	Laboratório desistente					
13	0,93	0,93	0,93	0,93	0,00	0,97
14	Resultado não foi fornecido					
15	0,92	0,96	0,95	0,94	0,02	1,43
16	0,91	0,91	0,9	0,91	0,01	0,17
17	Resultado não foi fornecido					
18	Resultado não foi fornecido					
19	0,9	0,9	0,89	0,90	0,01	-0,17
20	Resultado não foi fornecido					
21	0,92	0,92	0,92	0,92	0,00	0,63
22	0,91	0,91	0,91	0,91	0,00	0,29
23	0,91	0,91	0,91	0,91	0,00	0,29

**Tabela 27.** Estatísticas obtidas para os resultados de ST da amostra sintética na Rodada 2.

Parâmetro estatístico calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta ( $x^{**}$ )	0,90	$g_{ST}/g_{amostra}$
Desvio robusto ( $s^{**}$ )	0,03	$g_{ST}/g_{amostra}$
Participação <sup>a</sup>	60,87	%
Resultados satisfatórios ( $ Z  \leq 2$ ) <sup>b</sup>	85,71	%

<sup>a</sup> que informaram resultados com base no total de inscritos.

<sup>b</sup> com base no número de laboratórios que informaram resultados.



**Figura 13.** Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro ST de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra sintética na Rodada 2. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo:  $|Z| \leq 2$  = satisfatório;  $2 < |Z| \leq 3$  = suspeito;  $|Z| > 3$  = insatisfatório).

**Tabela 28.** Resultados de SV da amostra sintética (gelatina) para a Rodada 2.

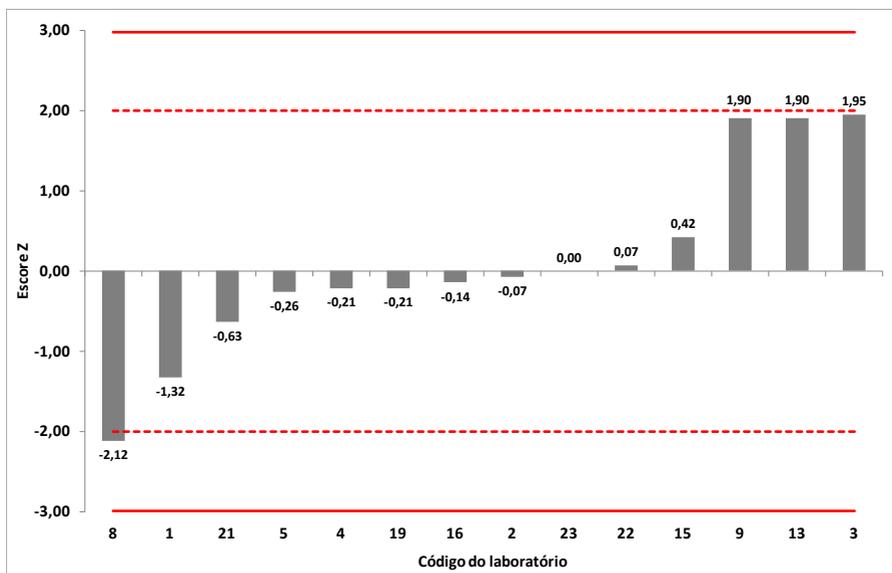
Código do laboratório	SV ( $\text{g}_{\text{SV}}/\text{g}_{\text{amostra}}$ )				Desvio padrão	Escore Z da média
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média		
01	0,8346	0,8368	0,841	0,84	0,00	-1,32
02	0,89	0,90	0,90	0,90	0,01	-0,07
03	0,992	0,992	0,992	0,99	0,00	1,95
04	0,89	0,88	0,90	0,89	0,01	-0,21
05	0,888	0,888	0,887	0,89	0,00	-0,26
06	Laboratório desistente					
07	Resultado não foi fornecido					
08	0,80	0,80	0,80	0,80	0,00	-2,12
09	0,99	0,99	0,99	0,99	0,00	1,90
10	Resultado não foi fornecido					
11	Resultado não foi fornecido					
12	Laboratório desistente					
13	0,99	0,99	0,99	0,99	0,00	1,90
14	Resultado não foi fornecido					
15	0,92	0,95	0,89	0,92	0,03	0,42
16	0,89	0,90	0,89	0,89	0,01	-0,14
17	Resultado não foi fornecido					
18	Resultado não foi fornecido					
19	0,89	0,89	0,89	0,89	0,00	-0,21
20	Resultado não foi fornecido					
21	0,87	0,87	0,87	0,87	0,00	-0,63
22	0,9	0,9	0,91	0,90	0,01	0,07
23	0,9	0,9	0,9	0,90	0,00	0,00

**Tabela 29.** Estatísticas obtidas para os resultados de SV da amostra sintética na Rodada 2.

Parâmetro estatístico calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta ( $x^{**}$ )	0,90	$g_{SV}/g_{amostra}$
Desvio robusto ( $s^{**}$ )	0,05	$g_{SV}/g_{amostra}$
Participação <sup>a</sup>	60,87	%
Resultados satisfatórios ( $ Z  \leq 2$ ) <sup>b</sup>	92,86	%

<sup>a</sup> que informaram resultados com base no total de inscritos.

<sup>b</sup> com base no número de laboratórios que informaram resultados.



**Figura 14.** Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro SV de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra sintética na Rodada 2. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo:  $|Z| \leq 2$  = satisfatório;  $2 < |Z| \leq 3$  = suspeito;  $|Z| > 3$  = insatisfatório).

**Tabela 30.** Resultados de relação entre as médias SV/ST da amostra sintética (gelatina) para a Rodada 2.

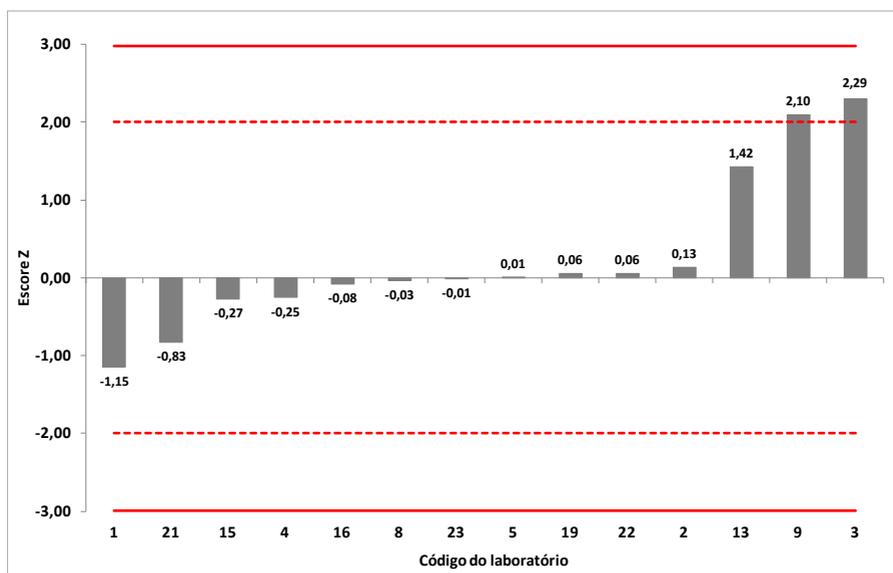
Código do laboratório	SV/ST (%)	
	Média	Escore Z da média
01	92,90	-1,15
02	99,63	0,13
03	111,04	2,29
04	97,62	-0,25
05	99,00	0,01
06	Laboratório desistente	
07	Resultado não foi fornecido	
08	98,77	-0,03
09	110,00	2,10
10	Resultado não foi fornecido	
11	Resultado não foi fornecido	
12	Laboratório desistente	
13	106,45	1,42
14	Resultado não foi fornecido	
15	97,53	-0,27
16	98,53	-0,08
17	Resultado não foi fornecido	
18	Resultado não foi fornecido	
19	99,26	0,06
20	Resultado não foi fornecido	
21	94,57	-0,83
22	99,27	0,06
23	98,90	-0,01

**Tabela 31.** Estatísticas obtidas para os resultados de relação SV/ST da amostra sintética na Rodada 2.

Parâmetro estatístico calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta ( $x^{**}$ )	98,95	% (m/m)
Desvio robusto ( $s^{**}$ )	5,27	% (m/m)
Participação <sup>a</sup>	60,87	%
Resultados satisfatórios ( $ Z  \leq 2$ ) <sup>b</sup>	85,71	%

<sup>a</sup> que informaram resultados com base no total de inscritos.

<sup>b</sup> com base no número de laboratórios que informaram resultados.



**Figura 15.** Representação gráfica dos valores de Z obtidos para a relação entre médias de SV/ST de cada um dos laboratórios participantes para a amostra sintética na Rodada 2. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo:  $|Z| \leq 2$  = satisfatório;  $2 < |Z| \leq 3$  = suspeito;  $|Z| > 3$  = insatisfatório).

**Tabela 32. Resultados de PBB da amostra sintética (gelatina) para a Rodada 2.**

Código do laboratório	PBB <sub>máx</sub> (mL <sub>N</sub> biogás/g <sub>SV</sub> )				Desvio padrão	Escore Z da média	CH <sub>4</sub> (% v/v)			Média
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média			Rep 1	Rep 2	Rep 3	
01a	620,73	NF	NF	621	ND	0,00	Resultado não foi fornecido			
01b	Resultado não foi fornecido									
02a	615	592	542	583	37	-0,25	44	44	44	44
02b	Resultado não foi fornecido									
03	756,04	NF	365	561	277	-0,39	Resultado não foi fornecido			
04a	Resultado não foi fornecido									
04b	Resultado não foi fornecido									
05	508	511	506	508	3	-0,73	Resultado não foi fornecido			
06	Laboratório desistente									
07a	Resultado não foi fornecido									
07b	Resultado não foi fornecido									
08	1,1	6,24	1,79	3	3	-4,01	1,86	0	0	1
09	758,9	767,7	775,9	768	9	0,95	Resultado não foi fornecido			
10	Resultado não foi fornecido									
11	Resultado não foi fornecido									
12	Laboratório desistente									
13a	Resultado não foi fornecido									
13b	Resultado não foi fornecido									
14	Resultado não foi fornecido									
15	759	822	931	837	87	1,41	56	56	56	56
16	Resultado não foi fornecido									
17	Resultado não foi fornecido									
18	Resultado não foi fornecido									
19	28,7	34,7	35	33	4	-3,82	Resultado não foi fornecido			
20	Resultado não foi fornecido									
21	Resultado não foi fornecido									
22	Laboratório não participou da rodada									
23	Laboratório não participou da rodada									

NF: Resultado da repetição não foi fornecido.

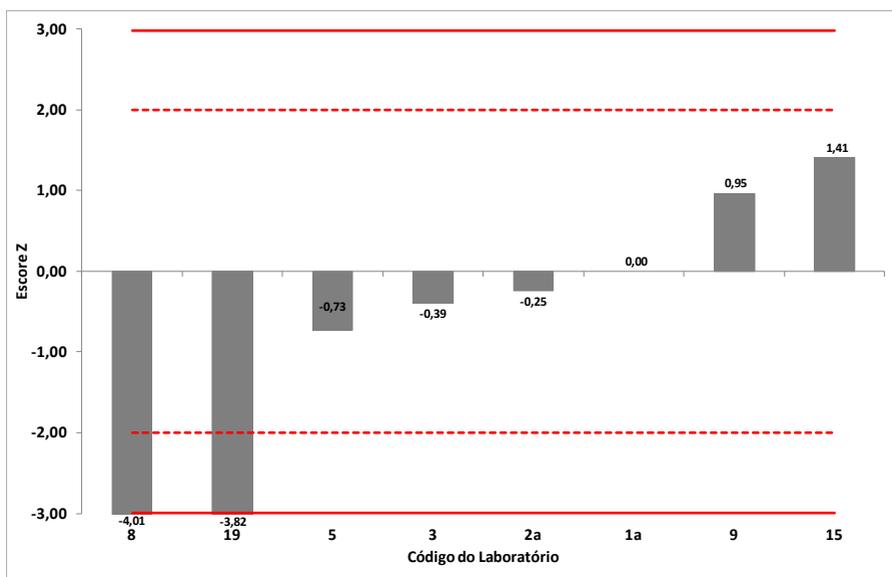
ND: Não determinado.

**Tabela 33.** Estatísticas obtidas para os resultados de PBB da amostra sintética na Rodada 2.

Parâmetro estatístico calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta para PBB <sub>máx</sub> (x <sup>**</sup> )	621	mL <sub>N</sub> biogás/g <sub>SV</sub>
Desvio robusto para PBB <sub>máx</sub> (s <sup>**</sup> )	154	mL <sub>N</sub> biogás/g <sub>SV</sub>
Mediana da concentração de CH <sub>4</sub>	50	% (v/v)
Desvio padrão para concentração de CH <sub>4</sub>	6	% (v/v)
Participação <sup>a</sup>	34,78	%
Resultados satisfatórios ( $ Z  \leq 2$ ) <sup>b</sup>	75,00	%

<sup>a</sup> que informaram resultados com base no total de inscritos.

<sup>b</sup> com base no número de laboratórios que informaram resultados.



**Figura 16.** Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro PBB de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra sintética na Rodada 2. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo:  $|Z| \leq 2$  = satisfatório;  $2 < |Z| \leq 3$  = suspeito;  $|Z| > 3$  = insatisfatório).

**Tabela 34.** Resultados de  $PBM_{\text{máx}}$  da amostra sintética (gelatina) para a Rodada 2.

Código do laboratório	$PBM_{\text{máx}}$ ( $\text{mL}_N \text{CH}_4/\text{g}_{\text{SV}}$ )				Desvio padrão	Escore Z da média
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média		
01a	359,8	NF	NF	360	ND	-0,01
01b	493,47	437,19	475,83	469	29	0,67
02a	271	260	238	257	16	-0,64
02b	373	363	361	366	6	0,03
03	Resultado não foi fornecido					
04a	Resultado não foi fornecido					
04b	164,43	155,37	155,54	158	5	-1,25
05	Resultado não foi fornecido					
06	Laboratório desistente					
07a	Resultado não foi fornecido					
07b	Resultado não foi fornecido					
08	0,02	0	0	0	0	-2,23
09	Resultado não foi fornecido					
10	Resultado não foi fornecido					
11	Resultado não foi fornecido					
12	Laboratório desistente					
13a	Resultado não foi fornecido					
13b	68,19	71,97	68,15	69	2	-1,80
14	Resultado não foi fornecido					
15	425	460	521	469	49	0,67
16	Resultado não foi fornecido					
17	Resultado não foi fornecido					
18	Resultado não foi fornecido					
19	Resultado não foi fornecido					
20	Resultado não foi fornecido					
21	NF	536	549	543	9	1,12
22	Resultado não foi fornecido					
23	Resultado não foi fornecido					

NF: Resultado da repetição não foi fornecido.

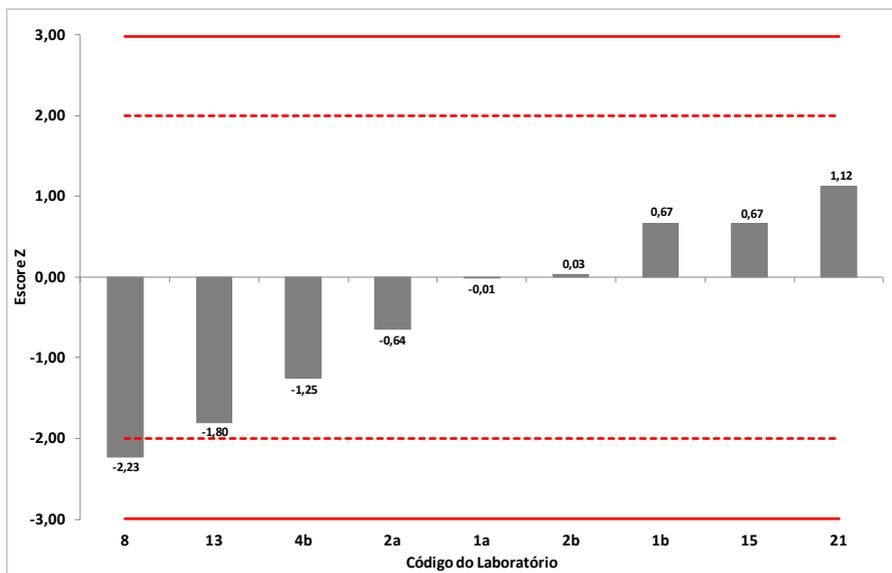
ND: Não determinado.

**Tabela 35.** Estatísticas obtidas para os resultados de PBM da amostra sintética na Rodada 2.

Parâmetro estatístico calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta ( $x^{**}$ )	361	$\text{mL}_N \text{CH}_4/\text{g}_{\text{SV}}$
Desvio robusto ( $s^{**}$ )	162	$\text{mL}_N \text{CH}_4/\text{g}_{\text{SV}}$
Participação <sup>a</sup>	30,43	%
Resultados satisfatórios ( $ Z  \leq 2$ ) <sup>b</sup>	87,50	%

<sup>a</sup> que informaram resultados com base no total de inscritos.

<sup>b</sup> com base no número de laboratórios que informaram resultados.



**Figura 17.** Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro PBM de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra sintética na Rodada 2. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo:  $|Z| \leq 2$  = satisfatório;  $2 < |Z| \leq 3$  = suspeito;  $|Z| > 3$  = insatisfatório).

## Resultados amostra natural - rodada 2

A seguir são apresentados os resultados referentes a amostra natural lodo ETE durante a Rodada 2. Tabelas 36 e 37 e Figura 18 apresentam resultados referentes a ST. Tabelas 38 e 39 e Figura 19 apresentam resultados referentes a SV. Tabelas 40 e 41 e Figura 20 apresentam resultados referentes a relação SV/ST. Tabelas 42 e 43 e Figura 21 apresentam resultados referentes a PBB. Tabelas 44 e 45 e Figura 22 apresentam resultados referentes a PBM.

**Tabela 36.** Resultados de ST da amostra natural (lodo ETE) para a Rodada 2.

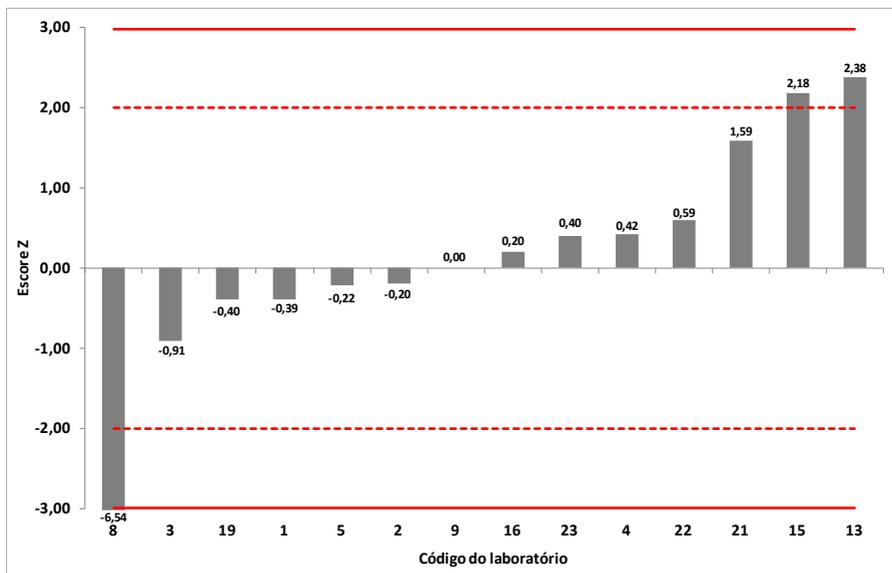
Código do laboratório	ST ( $g_{ST}/g_{amostra}$ )				Desvio padrão	Escore Z da média
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média		
01	0,8901	0,8909	0,8995	0,89	0,01	-0,39
02	0,90	0,89	0,9	0,90	0,01	-0,20
03	0,888	0,881	0,885	0,88	0,00	-0,91
04	0,907	0,907	0,907	0,91	0,00	0,42
05	0,896	0,897	0,896	0,90	0,00	-0,22
06	Laboratório desistente					
07	Resultado não foi fornecido					
08	0,79	0,79	0,79	0,79	0,00	-6,54
09	0,9	0,9	0,9	0,90	0,00	0,00
10	Resultado não foi fornecido					
11	Resultado não foi fornecido					
12	Laboratório desistente					
13	0,94	0,94	0,94	0,94	0,00	2,38
14	Resultado não foi fornecido					
15	0,93	0,94	0,94	0,94	0,01	2,18
16	0,90	0,91	0,90	0,90	0,01	0,20
17	Resultado não foi fornecido					
18	Resultado não foi fornecido					
19	0,89	0,89	0,9	0,89	0,01	-0,40
20	Resultado não foi fornecido					
21	0,92	0,93	0,93	0,93	0,01	1,59
22	0,91	0,91	0,91	0,91	0,00	0,59
23	0,91	0,91	0,9	0,91	0,01	0,40

**Tabela 37.** Estatísticas obtidas para os resultados de ST da amostra natural na Rodada 2.

Parâmetro estatístico calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta ( $x^{**}$ )	0,90	$g_{ST}/g_{amostra}$
Desvio robusto ( $s^{**}$ )	0,02	$g_{ST}/g_{amostra}$
Participação <sup>a</sup>	60,87	%
Resultados satisfatórios ( $ Z  \leq 2$ ) <sup>b</sup>	78,57	%

<sup>a</sup> que informaram resultados com base no total de inscritos.

<sup>b</sup> com base no número de laboratórios que informaram resultados.



**Figura 18.** Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro ST de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra natural na Rodada 2. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo:  $|Z| \leq 2$  = satisfatório;  $2 < |Z| \leq 3$  = suspeito;  $|Z| > 3$  = insatisfatório).

**Tabela 38.** Resultados de SV da amostra natural (lodo ETE) para a Rodada 2.

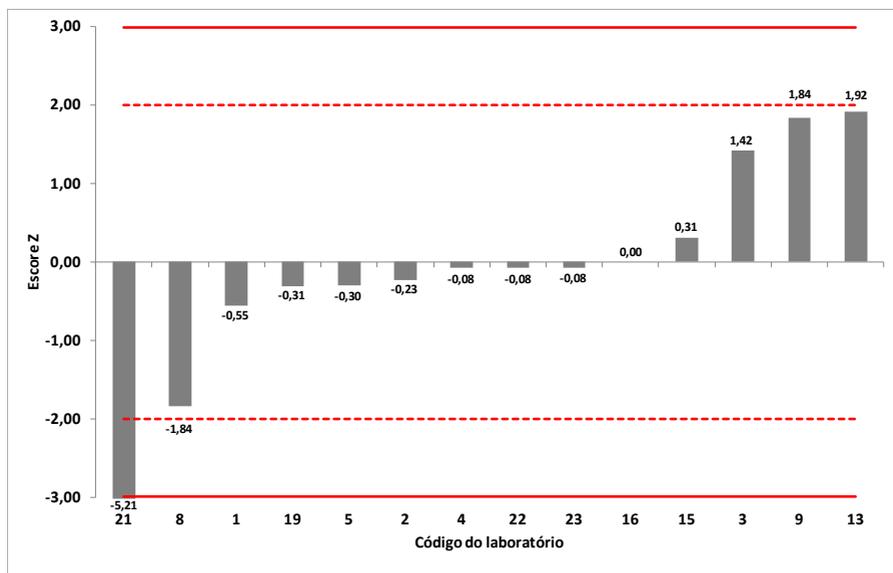
Código do laboratório	SV ( $\text{g}_{\text{SV}}/\text{g}_{\text{amostra}}$ )				Desvio padrão	Escore Z da média
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média		
01	0,6061	0,6063	0,6055	0,61	0,00	-0,55
02	0,62	0,62	0,62	0,62	0,00	-0,23
03	0,689	0,691	0,695	0,69	0,00	1,42
04	0,62	0,63	0,63	0,63	0,01	-0,08
05	0,618	0,618	0,615	0,62	0,00	-0,30
06	Laboratório desistente					
07	Resultado não foi fornecido					
08	0,55	0,55	0,55	0,55	0,00	-1,84
09	0,73	0,7	0,7	0,71	0,02	1,84
10	Resultado não foi fornecido					
11	Resultado não foi fornecido					
12	Laboratório desistente					
13	0,71	0,72	0,71	0,71	0,01	1,92
14	Resultado não foi fornecido					
15	0,63	0,65	0,65	0,64	0,01	0,31
16	0,63	0,63	0,63	0,63	0,00	0,00
17	Resultado não foi fornecido					
18	Resultado não foi fornecido					
19	0,61	0,62	0,62	0,62	0,01	-0,31
20	Resultado não foi fornecido					
21	0,39	0,41	0,41	0,40	0,01	-5,21
22	0,62	0,63	0,63	0,63	0,01	-0,08
23	0,63	0,63	0,62	0,63	0,01	-0,08

**Tabela 39.** Estatísticas obtidas para os resultados de SV da amostra natural na Rodada 2.

Parâmetro estatístico calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta ( $x^{**}$ )	0,64	$g_{SV}/g_{amostra}$
Desvio robusto ( $s^{**}$ )	0,04	$g_{SV}/g_{amostra}$
Participação <sup>a</sup>	60,87	%
Resultados satisfatórios ( $ Z  \leq 2$ ) <sup>b</sup>	92,86	%

<sup>a</sup> que informaram resultados com base no total de inscritos.

<sup>b</sup> com base no número de laboratórios que informaram resultados.



**Figura 19.** Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro SV de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra natural na Rodada 2. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo:  $|Z| \leq 2$  = satisfatório;  $2 < |Z| \leq 3$  = suspeito;  $|Z| > 3$  = insatisfatório).

**Tabela 40.** Resultados de relação entre as médias SV/ST da amostra natural (lodo ETE) para a Rodada 2.

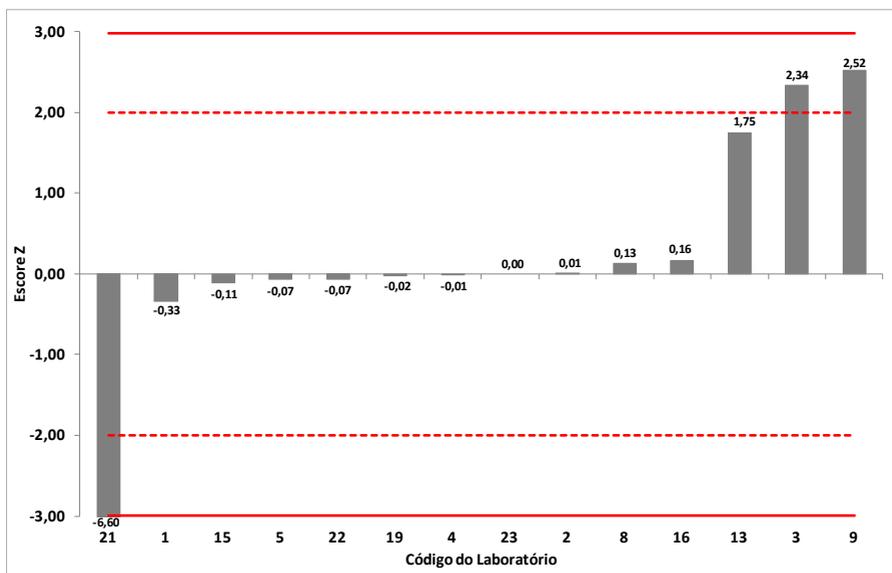
Código do laboratório	SV/ST (%)	
	Média	Escore Z da média
01	67,8	-0,33
02	69,1	0,01
03	78,2	2,34
04	69,1	-0,01
05	68,8	-0,07
06	Laboratório desistente	
07	Resultado não foi fornecido	
08	69,6	0,13
09	78,9	2,52
10	Resultado não foi fornecido	
11	Resultado não foi fornecido	
12	Laboratório desistente	
13	75,9	1,75
14	Resultado não foi fornecido	
15	68,7	-0,11
16	69,7	0,16
17	Resultado não foi fornecido	
18	Resultado não foi fornecido	
19	69,0	-0,02
20	Resultado não foi fornecido	
21	43,5	-6,60
22	68,9	-0,07
23	69,1	0,00

**Tabela 41.** Estatísticas obtidas para os resultados de relação SV/ST da amostra natural na Rodada 2.

Parâmetro estatístico calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta ( $x^{**}$ )	69,1	% (m/m)
Desvio robusto ( $s^{**}$ )	3,9	% (m/m)
Participação <sup>a</sup>	60,87	%
Resultados satisfatórios ( $ Z  \leq 2$ ) <sup>b</sup>	66,67	%

<sup>a</sup> que informaram resultados com base no total de inscritos.

<sup>b</sup> com base no número de laboratórios que informaram resultados.



**Figura 20.** Representação gráfica dos valores de Z obtidos para a relação entre médias de SV/ST de cada um dos laboratórios participantes para a amostra natural na Rodada 2. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo:  $|Z| \leq 2$  = satisfatório;  $2 < |Z| \leq 3$  = suspeito;  $|Z| > 3$  = insatisfatório).

**Tabela 42.** Resultados de PBB da amostra natural (lodo ETE) para a Rodada 2.

Código do laboratório	PBB <sub>máx</sub> (mL <sub>N</sub> biogás/g <sub>SV</sub> )				Desvio padrão	Z da média	CH <sub>4</sub> (% v/v)			
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média			Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média
01a	200,98	NF	NF	201	ND	-1,49	Resultado não foi fornecido			
01b	Resultado não foi fornecido									
02a	410	415	400	408	8	-0,03	45	45	45	45
02b	Resultado não foi fornecido									
03	1.164,65	834,25	1.802,73	1.267	492	5,98	Resultado não foi fornecido			
04a	Resultado não foi fornecido									
04b	Resultado não foi fornecido									
05	286	293	275	285	9	-0,90	Resultado não foi fornecido			
06	Laboratório desistente									
07a	Resultado não foi fornecido									
07b	Resultado não foi fornecido									
08	19,57	9,78	11,61	14	5	-2,80	26	40	32	33
09	509,5	518	535	521	13	0,76	Resultado não foi fornecido			
10	Resultado não foi fornecido									
11	Resultado não foi fornecido									
12	Laboratório desistente									
13a	Resultado não foi fornecido									
13b	Resultado não foi fornecido									
14	Resultado não foi fornecido									
15	370	413	372	385	24	-0,20	Resultado não foi fornecido			
16	Resultado não foi fornecido									
17	Resultado não foi fornecido									
18	Resultado não foi fornecido									
19	6,46	8,35	7,53	7	1	-2,84	Resultado não foi fornecido			
20	Resultado não foi fornecido									
21	Resultado não foi fornecido									
22	Resultado não foi fornecido									
23	Resultado não foi fornecido									

NF: Resultado da repetição não foi fornecido.

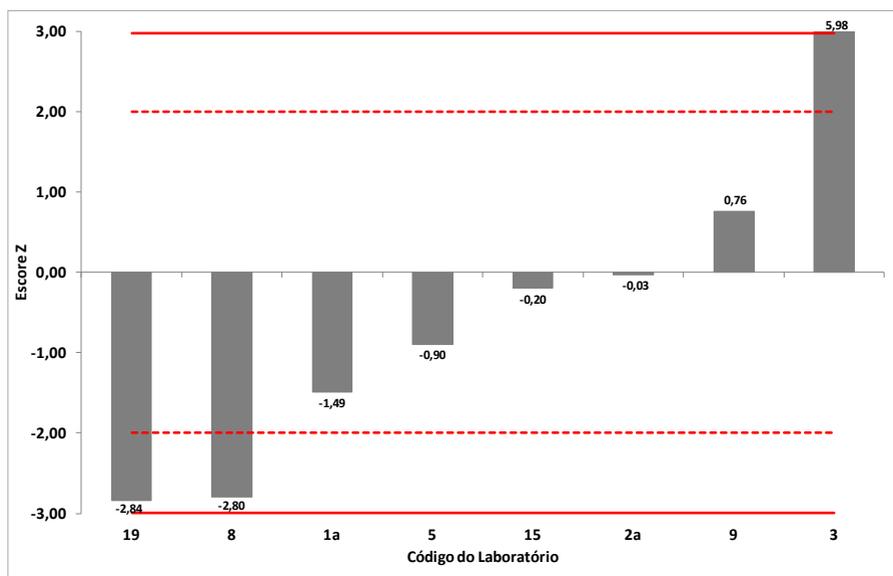
ND: Não determinado.

**Tabela 43.** Estatísticas obtidas para os resultados de PBB da amostra natural na Rodada 2.

Parâmetro estatístico calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta para PBB <sub>máx</sub> (x <sup>**</sup> )	405	mL <sub>N</sub> biogás/g <sub>SV</sub>
Desvio robusto para PBB <sub>máx</sub> (s <sup>**</sup> )	155	mL <sub>N</sub> biogás/g <sub>SV</sub>
Mediana da concentração de CH <sub>4</sub>	42	% (v/v)
Desvio padrão para concentração de CH <sub>4</sub>	7	% (v/v)
Participação <sup>a</sup>	34,78	%
Resultados satisfatórios ( $ Z  \leq 2$ ) <sup>b</sup>	62,50	%

<sup>a</sup> que informaram resultados com base no total de inscritos.

<sup>b</sup> com base no número de laboratórios que informaram resultados.



**Figura 21.** Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro PBB de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra natural na Rodada 2. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo:  $|Z| \leq 2$  = satisfatório;  $2 < |Z| \leq 3$  = suspeito;  $|Z| > 3$  = insatisfatório).

**Tabela 44.** Resultados de  $PBM_{\text{máx}}$  da amostra natural (lodo ETE) para a Rodada 2.

Código do laboratório	$PBM_{\text{máx}}$ ( $\text{mL}_N \text{CH}_4/\text{g}_{\text{SV}}$ )				Desvio padrão	Escore Z da média
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média		
01a	144,89	NF	NF	145	ND	-0,68
01b	206	209	213	209	4	0,37
02a	185	187	180	184	3	-0,05
02b	241	221	243	235	12	0,78
03	Resultado não foi fornecido					
04a	Resultado não foi fornecido					
04b	70,72	66,15	70,72	69	3	-1,91
05	Resultado não foi fornecido					
06	Laboratório desistente					
07a	Resultado não foi fornecido					
07b	Resultado não foi fornecido					
08	5,18	3,88	3,74	4	1	-2,96
09	Resultado não foi fornecido					
10	Resultado não foi fornecido					
11	Resultado não foi fornecido					
12	Laboratório desistente					
13a	Resultado não foi fornecido					
13b	454,61	534,1	468,05	486	43	4,85
14	Resultado não foi fornecido					
15	Resultado não foi fornecido					
16	Resultado não foi fornecido					
17	Resultado não foi fornecido					
18	Resultado não foi fornecido					
19	Resultado não foi fornecido					
20	Resultado não foi fornecido					
21	680	665	710	685	23	8,09
22	Resultado não foi fornecido					
23	Resultado não foi fornecido					

NF: Resultado da repetição não foi fornecido.

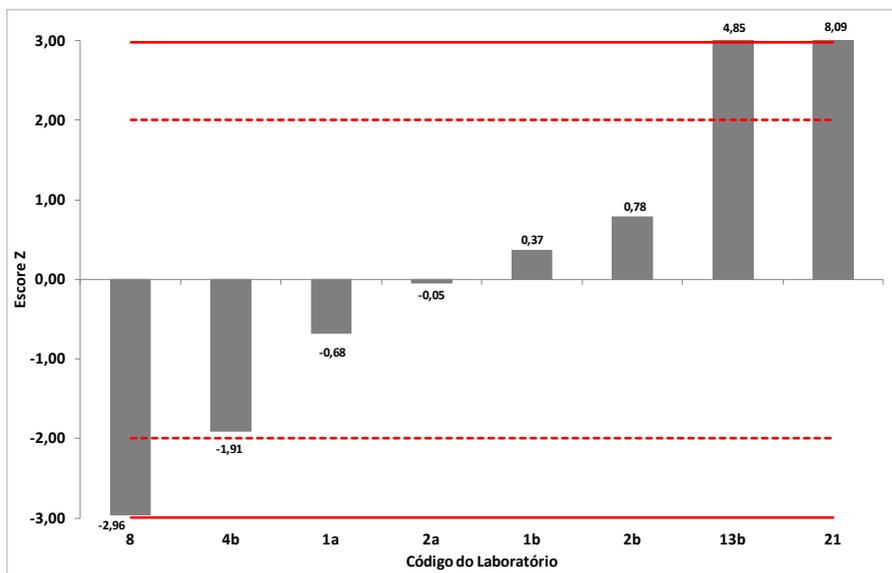
ND: Não determinado.

**Tabela 45.** Estatísticas obtidas para os resultados de PBM da amostra natural na Rodada 2.

Parâmetro estatístico calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta ( $x^{**}$ )	187	$\text{mL}_N \text{CH}_4/\text{g}_{\text{SV}}$
Desvio robusto ( $s^{**}$ )	62	$\text{mL}_N \text{CH}_4/\text{g}_{\text{SV}}$
Participação <sup>a</sup>	26,09	%
Resultados satisfatórios ( $ Z  \leq 2$ ) <sup>b</sup>	65,50	%

<sup>a</sup> que informaram resultados com base no total de inscritos.

<sup>b</sup> com base no número de laboratórios que informaram resultados.



**Figura 22.** Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro PBM de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra natural na Rodada 2. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo:  $|Z| \leq 2$  = satisfatório;  $2 < |Z| \leq 3$  = suspeito;  $|Z| > 3$  = insatisfatório).

## Comentários e considerações finais

### Parâmetros ST, SV e relação SV/ST

É importante que os resultados de desempenho para a série de sólidos sejam avaliados tanto de forma individual para cada parâmetro quanto de maneira conjunta com os demais. Incertezas no teor de ST acarretam em incertezas na estimativa de produção de biogás ou metano quando os resultados de PBB e PBM são ponderados para a base natural (base úmida) da amostra. Já as incertezas no teor de SV refletem diretamente nos resultados de PBB e PBM, pois estes parâmetros são ponderados na massa SV utilizada no ensaio de digestão anaeróbia.

Mesmo que todas as amostras tenham apresentado homogeneidade e estabilidade efetiva para ST, SV e relação SV/ST, variações no processo de estocagem e manipulação das amostras em cada laboratório podem promover variações na umidade das amostras. Por este motivo, o desempenho na relação SV/ST permite balizar essa variação. Ou seja, caso o laboratório tenha apresentado baixo desempenho na análise de ST e/ou SV, mas a relação SV/ST tenha obtido desempenho satisfatório, é possível que tenham ocorrido variações de umidade na amostra. Nestes casos, é recomendado que os laboratórios efetuem a verificação de seus procedimentos de manipulação e armazenamento das amostras.

Quando o laboratório apresentou baixo desempenho para a relação SV/ST, é aconselhado que também sejam reavaliados os procedimentos analíticos de cada ensaio. Também é importante que os laboratórios que forneceram resultados superiores a 100% para a relação SV/ST verifiquem as possíveis fontes de incerteza. Ou seja, estes laboratórios devem efetuar uma análise crítica para identificar o motivo do resultado de SV ter sido superior ao resultado de ST, o que não condiz com a realidade ou pode ser um indicativo da ocorrência de erros sistemáticos na análise de sólidos.

Pela avaliação de desempenho, por meio da interpretação do Z escore das médias dos resultados dos laboratórios, foi constatado que os laboratórios N° 01, 08, 09, 13 e 15 apresentaram desempenho duvidoso ou insatisfatório para o parâmetro ST em ao menos uma das amostras. Os laboratórios N° 04, 08, 09 e 21 apresentaram desempenho duvidoso ou insatisfatório para o parâmetro SV em ao menos uma das amostras. Os laboratórios N° 03, 04, 08, 09 e 21 apresentaram desempenho duvidoso ou insatisfatório para a relação SV/ST em ao menos uma das amostras, sendo que os laboratórios N° 03, 09, 13, 14, 15, 16, 17 e 18 reportaram valores superiores a 100% neste parâmetro para ao menos uma das amostras sintéticas.

## Parâmetros PBB e PBM

Os ensaios de digestão anaeróbia para geração dos resultados de PBB e PBM são o foco principal do estudo interlaboratorial. No parâmetro PBB, os laboratórios N° 03, 08, 09, 13 e 19 apresentaram desempenho duvidoso ou insatisfatório em ao menos uma das amostras. Já para o parâmetro PBM, os laboratórios N° 08, 13b e 21 foram duvidosos ou insatisfatórios em ao menos uma das amostras. Cabe ressaltar que a falta de homogeneidade da amostra natural (lodo ETE) na Rodada 2 deve ser levado em consideração. Ou seja, a instabilidade da amostra natural pode ter influenciado o resultado de desempenho de cada laboratório nos parâmetros PBB e PBM.

Além disso, recomenda-se avaliar os valores de  $PBB_{m\acute{a}x}$  demonstrados na Figura 5 em comparação com os valores de referência considerados para a celulose microcristalina. Os laboratórios que obtiveram resultados médios inferiores a  $600 \text{ mL}_N$  de biogás/g<sub>SV</sub> devem reavaliar as condições do inóculo anaeróbio utilizado, pois ensaios de digestão de amostras de substratos com matriz celulósica podem estar comprometidos por baixa eficiência.

De mesma forma, aconselha-se aos laboratórios que verifiquem as informações da Figura 7, pois reflete um refinamento de desempenho quanto a  $PBM_{\text{máx}}$ . O valor de referência  $PBM_{\text{teórico}}$  identifica a produção de metano que pode ser obtida em condições estequiométricas. Porém, considerando reduções na conversão de metano por competição de energia na produção de biomassa e calor, é possível apreciar como referencial a faixa de  $315 \pm 29 \text{ mL}_N \text{ CH}_4/\text{g}_{\text{SV}}$ , baseada em valores já reportados na literatura.

## Considerações finais

Entre as edições de 2014 e 2015, houve o aumento de 176% nas inscrições (de 13 para 23), o que demonstra maior interesse dos laboratórios que estão preocupados com a melhoria técnica nos ensaios de digestão anaeróbia. Portanto, o Estudo Interlaboratorial em Digestão Anaeróbia demonstra-se como uma ferramenta útil para conhecer o estado atual dos métodos utilizados pelos laboratórios e para balizar o desempenho entre estes.

Mesmo assim, a comissão organizadora do Estudo Interlaboratorial considera que a participação efetiva nos ensaios de digestão anaeróbia (participação nos parâmetros de PBB e PBM) foi tímida (< 40% dos inscritos). Por este motivo, a comissão recomenda aos laboratórios que busquem efetuar as devidas análises críticas para melhoria de seus métodos e também busquem alternativas para viabilizar a execução dos ensaios em tempo hábil.

Para a edição de 2016, haverá continuidade das ações de 2015 e se pretende utilizar novos tipos de substratos. Serão avaliadas alternativas para melhorar a homogeneidade e estabilidade das amostras e, também, alternativas de métodos estatísticos que permitam maior número de informações e comparações.

## Referências

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E2170-01** Standard test method for determining anaerobic biodegradation potential of organic chemicals under methanogenic conditions. West Conshohocken, 2008. 5 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 11734:1995** Water quality - Evaluation of the "ultimate" anaerobic biodegradability of organic compounds in digested sludge - Method by measurement of the biogas production. Geneve, 1995. 13 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 13528:2005** Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. Geneve, 2005. 90 p.

BUSWELL, A. M.; NEAVE, S. L. **Laboratory studies of sludge digestion**. Springfield, Illinois, USA: Jeffersons Printing & Stationery Co, 1930. 84 p. (State Water Survey. Bulletin, 30)

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Plano setorial de mitigação e de adaptação às mudanças climáticas para a consolidação de uma economia de baixa emissão de carbono na agricultura**: plano ABC. Brasília: MAPA/ACS, 2012. Disponível em: <[www.agricultura.gov.br/desenvolvimento-sustentavel/plano-abc](http://www.agricultura.gov.br/desenvolvimento-sustentavel/plano-abc)>. Acesso em: 30 ago. 2016.

BRASIL. Ministério das Cidades. Saneamento. **Probiogás**. Brasília, 24 nov. 2015. Disponível em: <[www.cidades.gov.br/saneamento-cidades/probiogas](http://www.cidades.gov.br/saneamento-cidades/probiogas)>. Acesso em: 30 ago. 2016.

VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE. **VDI 4630**: Fermentation of organic materials: characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests. Berlin: Verlag des Vereins Deutscher Ingenieure, 2006. 92 p.

WANG B.; NGES I. A.; NISTOR M.; LIU J. Determination of methane yield of cellulose using different experimental setups. **Water Science & Technology**, v. 70, n. 4, p. 599-604, 2014.





Apoio



Por meio da:



MINISTÉRIO DAS  
CIDADES

MINISTÉRIO DA  
AGRICULTURA, PECUÁRIA  
E ABASTECIMENTO

