

A importância da metrologia na análise forense ambiental: aplicação do ensaio duplicado para estimativa de incerteza de amostragem.

Cristina Barazzetti Barbieri^{1,2}, **Jorge Eduardo de Souza Sarkis**¹

¹ Centro de Química e Meio Ambiente/ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo-SP Brazil;

² Departamento de Criminalística/ Instituto-Geral de Perícias (IGP/SSP-RS), Porto Alegre, RS Brazil

E-mail: cristinabarbieri@usp.br

Resumo: A investigação de situações de poluição ambiental com finalidade forense, requer análises físico-químicas nos compartimentos ambientais afetados. As tendências atuais das ciências forenses, baseadas nos entendimentos jurídicos mais recentes, são de informar as incertezas nas provas periciais. Para isso a metrologia torna-se importante neste campo, por meio das metodologias para estimativa da incerteza das medições. Na área ambiental as estimativas de incerteza das medições devem incorporar a contribuição da etapa de amostragem que usualmente é proporcionalmente maior em função da heterogeneidade dos compartimentos ambientais. O ensaio duplicado em um nível é apresentado como uma abordagem metodológica prática para essas estimativas.

Palavras-chave: Incerteza da amostragem, análises ambientais, ensaio duplicado.

Abstract: The forensic investigation of environmental pollution, requires physical-chemical analysis in the affected environmental compartments. The current trends of the forensic sciences, based on the latest legal agreements, are to inform the uncertainties in forensic evidence. The Metrology becomes important in this field, through methodologies for estimation the uncertainty of measurements. In the environmental field, estimates of uncertainty of measurements must incorporate the contribution of sampling step, that usually is relatively larger due to the heterogeneity of environmental compartments. The duplicate method with single split design is presented as a practical methodological approach for these estimates.

Keywords: Uncertainty from sampling, environmental analysis, duplicate method.

1. INTRODUÇÃO

A investigação de situações de poluição ambiental com finalidade forense, ou seja, para a

produção de prova pericial nas áreas civil e criminal, requer análises físico-químicas nos compartimentos ambientais afetados. Estas análises podem consistir na medição de

parâmetros como pH, temperatura e/ou concentrações de poluentes relacionados com as atividades e ocorrências investigadas. As medidas obtidas usualmente são utilizadas para comparação com limites estabelecidos pela legislação vigente ou com as medições efetuadas em áreas não afetadas (níveis de base). O relato das incertezas associadas a essas medições já é uma necessidade nos tribunais norte-americanos a partir da jurisprudência do caso *Daubert v. Merrell Dow Pharmaceuticals, Inc.* [1]. O desenvolvimento de metodologias para quantificar essas incertezas cabe à metrologia. Diversas publicações de organismos internacionais tratam de metodologias para a estimativa e expressão de incertezas nos resultados de medições [2–4]. Contudo, o enfoque é dado para a etapa analítica. A etapa de amostragem, geralmente responsável pela maior contribuição à incerteza total da medição [5], foi abordada por Ramsey e outros autores [6–10]. Todavia, ainda não se observa essa preocupação incorporada nas publicações da área de meio ambiente que, em muitos casos, poderiam ter diferentes interpretações dos resultados das avaliações ambientais nelas descritas com o conhecimento da incerteza da amostragem [11–14].

O objetivo deste trabalho é apresentar a metodologia de estimativa de incerteza da amostragem do ensaio duplicado e discutir sua importância no âmbito das investigações forenses de poluição para a adequada interpretação dos resultados obtidos no contexto do ambiente estudado.

2. ANÁLISES FORENSES AMBIENTAIS

As análises forenses ambientais podem estar relacionadas a questões na esfera civil, geralmente relacionadas a reparação ou indenização por dano ambiental na esfera pública ou privada, ou na área criminal, no caso das condutas previstas na legislação penal ambiental, principalmente descritas na Lei dos Crimes

Ambientais (Lei nº 9.605/98). Para exemplificar, nesta lei o lançamento de efluentes em desacordo com as exigências estabelecidas em Leis ou regulamentos, no caso a Resolução CONAMA nº430/2011, configura um agravante do crime de poluição definido no Art. 54. O lançamento de efluente fora dos padrões também pode configurar violação do Art. 60 da referida Lei Penal pelo funcionamento de serviço potencialmente poluidor contrariando as normas legais e regulamentares [15]. As análises ambientais envolvem coleta de amostras dos compartimentos afetados (matrizes) as quais consistem numa fração pequena do universo amostral. Além disso, os poluentes medidos (analitos) normalmente apresentam distribuição heterogênea no meio [16, 17], em especial no caso de ambientes afetados por alterações antrópicas [18] o que torna necessária a devida atenção para esta etapa. Desta forma, partindo do exemplo fornecido, na análise de um efluente lançado em corpo hídrico suspeito de estar fora dos padrões, a incerteza compreendida na etapa da amostragem deveria ser estimada e informada no Laudo Pericial. Isto possibilitaria uma avaliação quantitativa da qualidade dos dados e, conseqüentemente das decisões tomadas a partir de sua interpretação.

3. ENSAIO DUPLICADO

Dentro da abordagem empírica (*top-down*) temos o ensaio duplicado como uma das metodologias utilizadas para a estimativa da incerteza da amostragem. O ensaio duplicado é o método mais simples para a estimativa da incerteza da medição incluindo a da amostragem [19]. Este método requer que uma parte das amostras, pelo menos oito [19,20], sejam obtidas em duplicata. Apesar deste método não incluir a contribuição dos erros sistemáticos ele apresenta uma solução pertinente para os casos onde a heterogeneidade seja o fator dominante da incerteza [19], como é o caso das análises

ambientais relacionadas a investigações de poluição.

Os métodos preferenciais para o cálculo da incerteza no ensaio duplicado são a estatística de intervalo e a ANOVA Robusta [9]. A estatística de intervalo permite o cálculo do Desvio Padrão Relativo (DPR) em planilhas eletrônicas. Neste caso o DPR é calculado a partir da diferença entre as medidas duplicadas. Este método é utilizado quando as concentrações dos analitos variam com a posição da amostragem no espaço e no tempo para concentrações cerca de 100 vezes superiores ao limite de detecção [9] assim como a maior parte das amostras geoquímicas ambientais nos casos de poluição.

O ensaio duplicado pode ser feito com a duplicação apenas dos alvos de amostragem, neste caso é denominado de ensaio replicado em um nível (*single split*) (figura 1a) ou duplicando-se outra etapa da qual se deseja estimar a incerteza, geralmente a etapa analítica que inclui o processo de preparação e análise das amostras. Neste último caso temos o ensaio replicado em dois níveis (*double split*) (figura 1 b).

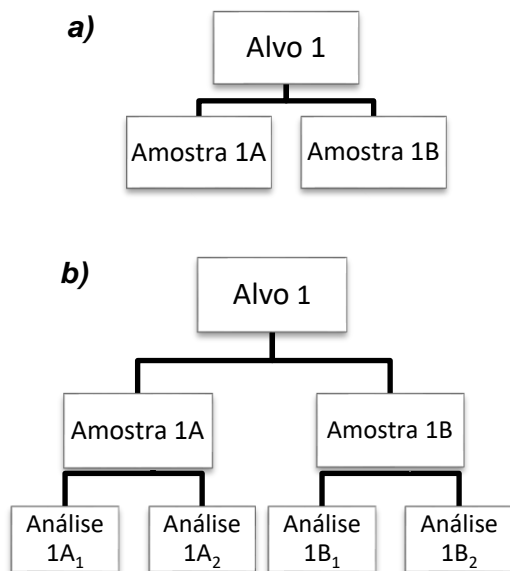


Figura 1– Esquema representativo do ensaio replicado: a) em um nível e b) em dois níveis.

No ensaio replicado em um nível, a incerteza analítica fica embutida na incerteza combinada u , portanto não pode ser discriminada. Contudo,

uma vez que o componente da amostragem é o dominante na incerteza combinada nas análises ambientais, esta estratégia pode ser uma alternativa interessante para situações de restrição de recursos, que são comuns na prática, como relatado por Guigues et al [21]. O cálculo do intervalo médio da medição ($\bar{D}_{\text{medição}}$) pode ser feito de acordo com a planilha e respectivas equações apresentadas no quadro 1. Obtido o intervalo médio da medição tem-se o Desvio Padrão Relativo (DPR), que corresponde a incerteza combinada u neste caso, aplicando-se a equação (1).

Alvo	Amostra A	Amostra B	$D_{i1}= x_{iA}-x_{iB} $	$\bar{x}_i = \frac{x_{iA} + x_{iB}}{2}$	$d_i = \frac{D_i}{\bar{x}_i}$
1	x_{1A}	x_{1B}	$D_1= x_{1A}-x_{1B} $	\bar{x}_1	d_1
2	x_{2A}	x_{2B}	$D_2= x_{2A}-x_{2B} $	\bar{x}_2	d_2
3	x_{3A}	x_{3B}	$D_3= x_{3A}-x_{3B} $	\bar{x}_3	d_3
$\bar{D}_{\text{medição}} = \frac{\sum d_i}{n}$					

Quadro 1– Cálculo do intervalo médio da medição ($\bar{D}_{\text{medição}}$) no Ensaio Replicado de um Nível para três alvos de amostragem (i). Para cada replicação de um alvo foram coletadas duas amostras (A e B) e cada amostra foi analisada. Adaptado de Gron et al [9].

O desvio padrão relativo (DPR) da medição, que corresponde à incerteza da amostragem u é calculado utilizando-se a seguinte fórmula, na qual é adotada uma constante estatística igual a 1,128 em função da análise de duplicatas [8,9].

(1)

$$DPR = \frac{\bar{D} * 100}{1,128} \%$$

O resultado obtido deste cálculo, efetuado para cada parâmetro analisado, é dado em percentual a partir do qual pode ser quantificada a incerteza de medição do respectivo parâmetro na unidade de medida/concentração pertinente. A tendência atual é apresentar o resultado X (2), como o valor medido x com a incerteza expandida U , a qual, segundo os autores [9], corresponde a $2.u$ para um intervalo de confiança aproximado de 95%.

(2)

$$X = x \pm U$$

Dessa forma, o usuário final da medição interpretará o intervalo como a concentração no material bruto amostrado, o alvo da amostragem. A estimativa da incerteza da medição incorporando a da amostragem em investigações de poluição ambiental é particularmente importante quando os níveis medidos se encontram próximos aos limites estabelecidos na legislação onde pode haver um alto risco de enquadramento indevido. Para isso outras abordagens como a classificação probabilística de áreas contaminadas proposta por Ramsey e Argyraki [6,22]. podem ser adaptadas e associadas às estimativas de incerteza.

4. CONCLUSÃO

As metodologias derivadas da metrologia são fundamentais para a obtenção de dados com qualidade. Nas análises forenses ambientais estas metodologias devem ser aplicadas já na primeira etapa que é a coleta das amostras com a finalidade de informar a contribuição da heterogeneidade do universo amostral para o resultado final da medição. Isto permite uma integração das informações obtidas nos levantamentos de campo com os resultados analíticos e, conseqüentemente, uma interpretação contextualizada com as condições ambientais destes resultados, auxiliando na tomada de decisões e julgamentos.

REFERÊNCIAS

[1] Imwinkelried, E J 2012 UC Davis Legal Studies Research Paper No. 317 Disponível em: <<http://ssrn.com/abstract=2186247>> Acesso em: 25 set. 2014.

[2] Taylor, B N, Kuyatt, C E 1994 NIST technical note no. 1297, National Institute of Standards and Technology Disponível em: <<http://physics.nist.gov/Pubs/guidelines/TN1297/tn1297s.pdf>> Acesso em: 21 set. 2014.

[3] ISO, Guide to the expression of uncertainty in measurement, International Standards Organisation, Geneva, 1st edn, 1993.

[4] Eurachem and CITAC Working Group, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Eurachem, 2nd edn, 2000

[5] Rode M. Suhr U 2007 *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, **11**, 863–874

[6] Ramsey M H, Argyraki A 1997 *Sci. Total Environ.* **198**, 243–257.

[7] Ramsey M H 1998 *J. Anal. At. Spectrom.* **13** 97–104

[8] Ramsey M H, Ellison S L R 2007 Measurement uncertainty arising from sampling: A guide to methods and approaches, First Edition

[9] Gron C, Hansen J B, Magnusson B, Nordbotten A, Krysell M, Andersen K J, Lund U 2007. Uncertainty from sampling – A Nordtest handbook for sampling planners on sampling quality assurance and uncertainty estimation

[10] Boon K A, Ramsey M H 2012 *Sci Total Environ.* **419**:196–207.

[11] Ryu J, Khim J S, Kang S-G, Kang D, Lee C-H, Koh C-H 2011 *Environ. Pollut.* **159**, 2622–9.

[12] Sundaramanickam A, Shanmugam N, Cholan S, Kumaresan S, Madeswaran P, Balasubramanian T, 2016 *Environ. Pollut.* **218**, 186–195

[13] Bing H, Zhou J, Wu Y, Wang X, Sun H, Li R 2016 *Environ. Pollut.* **214**, 485–496.

[14] Zhong L-F, Yan W, Li J, Tu X-L, Liu B-M, Xia Z 2012 *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **19**, 1305–14

[15] Barbieri C B, Pinto M O, Sarkis J E S 2017 *Interforensics*, Brasília

[16] Bodnar M, Konieczka P, Namies J, 2013 *Trends Anal. Chem.* **51**, 117–126. [17] Rytty R T, Reneau S L, Katzman D 2005 *Environ. Manage.* **35**, 632–48.

[18] Dolegowska S, Gałuszka A, Migaszewski Z 2015 *Accredit. Qual. Assur.* **20**, 163–170 [19] Lyn J A, Ramsey M H, Coad D S, Damant A P, Wood R, Boon K A 2007. *Analyst* **132**, 1147–1152. [20] Analytical Methods Committee, *Analyst*, 1989, **114**, 1699–1702

[21] Guigues N, Desenfant M, Lalere B, Vaslin-Reimann S, Eyl D, Mansuit P, Hance E 2015 *Accredit. Qual. Assur.* **21** 101–112

[22] Boon K A, Ramsey M H 2010 *Sci. Total Environ.* **409**, 423–429.