

Cálculo da Incerteza em Processos de Amostragem Ambiental

Calculation of Uncertainty in Environmental Sampling Processes

Rogério Visquetti de Santana¹, Roseli Frederigi Benassi¹ Lucia Helena Gomes Coelho¹

¹ Universidade Federal do ABC - Av. dos Estados, 5001 - Bangú, Santo André - SP, 09210-580

E-mail: rogerio.visquetti@ufabc.edu.br

Resumo: Este trabalho tem por objetivo avaliar a eficiência da utilização do cálculo de incerteza da amostragem como estratégia de garantia da representatividade dos procedimentos de coleta usados em estudos ambientais. Para isso, foram avaliadas amostras, que foram coletadas e analisadas em duplicatas e cujos resultados foram usados para determinar a incerteza da amostragem conforme procedimento definido pelo EURACHEM no documento "Measurement uncertainty arising from sampling". Os resultados mostraram que essa metodologia é adequada para esse fim, uma vez que permitiu identificar e separar as fontes de incerteza envolvidas, auxiliando na implementação de ações mais eficazes para redução dos seus erros.

Palavras-chave: incerteza, amostragem, representatividade.

Abstract: This essay aims to evaluate the efficiency of the uncertainty estimation method as a strategy to ensure representativeness of sampling procedures used in environmental studies. For this, were evaluated the samples, which were collected and analyzed in duplicates and whose results were used to determine the sampling uncertainty according to the procedure defined by EURACHEM in the document "Measurement uncertainty arising from sampling". The results showed that this methodology is adequate for this purpose, as it both identifies and separates the uncertainty sources involved, which therefore allows the implementation of more efficient actions in error reduction..

Keywords: Uncertainty, sampling, representativeness.

1. INTRODUÇÃO

Ensaio analítico realizado em avaliações ambientais tem como primeira etapa a amostragem. Essa não se reduz apenas à tomada da amostra (coleta), mas abrange também o planejamento amostral, onde ocorre a definição dos objetivos, dos locais e frequência de amostragem, dos parâmetros selecionados, dos métodos analíticos e de amostragem adequados e o cronograma de atividades (BRANDÃO, 2011).

Nesse sentido, a amostragem, por ser considerada em grande parte dos estudos de

caracterização e monitoramento da qualidade ambiental como um fator extremamente importante, deve ser dimensionada de modo a permitir avaliar a real influência que os procedimentos de coleta acarretam nos resultados analíticos. (CLARK, 2005).

Para isso, o estabelecimento de procedimentos de controle de qualidade da amostragem devem ser realizados previamente às atividades de coleta em si, pois é fundamental a aquisição de amostras que representem de maneira fiel as condições do ambiente estudado, para que as conclusões obtidas por meio do estudo sejam

realmente significativas e efetivamente representem suas características (FACCHI, 2006).

A partir disso, procedimentos como validação de metodologia (instrumento que permite avaliar se as metodologias de controle adotadas são adequadas para a finalidade pretendida) e cálculo da incerteza de medição (que indica a qualidade de uma medição de maneira quantitativa) passaram a ser usados para avaliar a amostragem, uma vez que sua relação com os resultados das análises foi estabelecida.

O presente trabalho pretende testar a hipótese de que o cálculo da incerteza de amostragem em águas superficiais é uma ferramenta adequada para aumentar a confiabilidade das amostras geradas em estudos ambientais. Esse tipo de pesquisa é importante uma vez que são as amostras coletadas que geram os resultados usados pelos órgãos regulamentadores para definir o padrão de qualidade dos ambientes avaliados.

2. Delimitação da área de estudo

Para realização deste trabalho foram selecionados pontos de coleta pertencentes a Unidades Hidrográficas de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI) 6 e que se localizam nos rios da Bacia do Alto Tietê que atravessam a Região Metropolitana da cidade de São Paulo (CETESB, 2015).

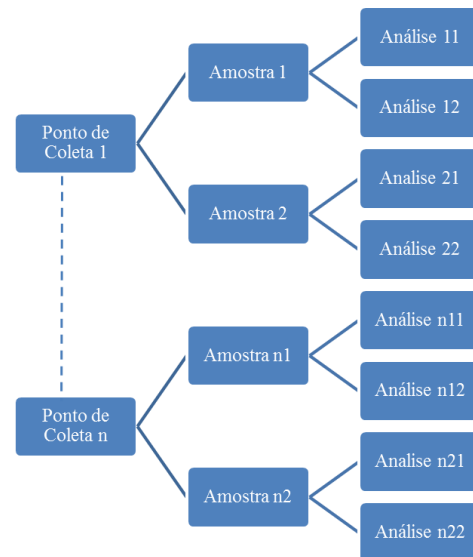
Foram selecionados 11 pontos localizados nos três principais rios que cortam a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), sendo 3 pontos no rio Tietê (pontos 1, 2 e 3), 4 pontos no rio Pinheiros (pontos 4, 5, 6 e 7) e 4 pontos no rio Tamanduateí (pontos 8, 9, 10 e 11).

A amostragem foi realizada pelos técnicos da divisão de amostragem da Companhia Ambiental Paulista (Cetesb) durante o mês de janeiro de 2017, usando equipamentos, frascarias e estrutura logística comumente usados nas suas atividades de rotina e seguindo diretrizes definidas pelo Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras publicado pela Cetesb e adotados pela Agência Nacional das Águas (ANA) como procedimentos padrão (BRANDÃO, 2011).

3. INCERTEZA DA MOSTRAGEM

Para determinação da incerteza da amostragem, foram obtidas, em cada um dos pontos avaliados, amostras que foram coletadas e analisadas em duplicata conforme design estabelecido na figura 1. Esse procedimento foi adotado, pois permite que sejam separadas as variações associadas a amostragem daquelas associadas aos ensaios realizados, sendo usado para expressar as variabilidades temporal, espacial e inerentes aos procedimentos de tomada de amostra (RAMSEY, 2007; BRANDÃO, 2011).

Figura 1 – design amostral usado para o cálculo da incerteza



Por se tratarem de dados de origem ambiental que naturalmente podem apresentar distribuição com muita variação entre os seus componentes ou algum erro de mensuração, foi realizada avaliação da presença de valores suspeitos na população de dados obtidos. Foi usado para isso o cálculo da Diferença Percentual das Duplicatas (RPD), conforme descrito na equação 1, onde R_1 é a Réplica 1 e R_2 é a Réplica 2.

$$RPD = \left| R_1 - R_2 / \frac{R_1 + R_2}{2} \right| \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

O critério de aceitação dos resultados de RPD se deu conforme descrito em (Austrália, 2007), que dispõe sobre a variação máxima

aceitável entre amostras usadas no cálculo de incerteza da amostragem ambiental (Tabela 1).

Tabela 1 – Critérios de aceitação do RPD.

Varição entre amostras (RPD)	Critério de aceitação
$RPD \leq 20\%$	Conforme
$20 < RPD \leq 30\%$	Sob suspeita
$RPD > 30\%$	Rejeitado

O cálculo de incerteza da amostragem necessita que seja construído um modelo experimental que descreva as relações entre os mensurandos e os valores reais das concentrações dos analitos obtidos. Esse modelo considera uma medida simples da concentração do analito (x) em uma amostra para um determinado ponto de coleta (equação 2).

$$x = X_{\text{verdadeiro}} + e_{\text{amostragem}} + e_{\text{análise}} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde $X_{\text{verdadeiro}}$ é a concentração real do analito no ponto de coleta. Já $e_{\text{amostragem}}$ é o erro associado a amostragem e $e_{\text{análise}}$ é o erro associado a análise

O modelo estatístico usado para estimar a incerteza considerou fontes de variação independentes, que podem ser expressas por meio da equação 3:

$$s_{\text{medição}}^2 = s_{\text{amostragem}}^2 + s_{\text{analítico}}^2 \quad (\text{Equação 3})$$

Onde $s_{\text{medição}}^2$ é a variância da medição; $s_{\text{amostragem}}^2$ é a variância entre as amostras em um ponto de coleta e $s_{\text{analítico}}^2$ é a variância entre as análises das amostras.

Por meio da variância da medição foi possível determinar a incerteza usando a equação 4.

$$u = s_{\text{medição}} = \sqrt{s_{\text{amostragem}}^2 + s_{\text{analítico}}^2} \quad (\text{Equação 4})$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a determinação da RPD, foram usados apenas os resultados analíticos que foram quantificados, ou seja, cuja concentração do analito de interesse foi maior do que o limite de quantificação (LQ) do método. Os resultados inferiores foram descartados por apresentarem variações elevadas.

A maioria dos RPD das coletas apresentaram variação abaixo de 20%, o que indica que, mesmo sendo consideradas as variações inerentes ao ambiente, as amostras não apresentam variação significativa entre si e podem ser usadas no cálculo de incerteza.

Entretanto, observou-se a presença de cinco resultados classificados como “sob suspeita”, sendo dois para o parâmetro Alumínio total (pontos 3 e 7) e 3 para o parâmetro Ferro total (pontos 1, 7 e 10).

Verificou-se, também, a ocorrência de cinco resultados considerados “rejeitados”, sendo um para o parâmetro Alumínio total, 2 para o parâmetro Ferro total (pontos 2 e 3), um para o parâmetro fósforo total (ponto 7) e um para parâmetro Nitrogênio amoniacal (ponto 2).

Para o cálculo da incerteza, foram considerados válidos os resultados cuja análise de RPD tiveram sua classificação definida como “Conforme”.

Nos casos onde os resultados “Conforme” não atingiram a quantidade mínima de oito valores, foram usados aqueles classificados como “Sob suspeita”, desde que no máximo um por analito de interesse. Quando o mesmo analito apresentou dois ou mais resultados assim classificados, foi usado aquele que apresentou a menor valor de RPD. Os resultados considerados “Rejeitados” não foram usados.

Em função de a incerteza ser calculada por analito, somente foram considerados os valores de RPD’s que atenderam ao critério de aceitação. Os parâmetros cuja incerteza foi calculada foram Al dissolvido, Fe total, Fe dissolvido, P total, Mg total, Mg dissolvido, Mn total, Mn dissolvido, N Amoniacal, N Total, sólidos dissolvidos totais (STD) e sólidos totais (ST). A Tabela 2 mostra as incertezas calculadas para o ambiente avaliado.

Tabela 2 – Incerteza calculada por parâmetro para o ambiente avaliado.

Analito	S análise ⁽¹⁾	RSD análise ⁽²⁾ (%)	S amostragem ⁽³⁾	RSD ⁽⁴⁾ amostragem (%)
Al	0,331	10,8	0,4100	12,72
Al dis.	0,0100	5,5	0,0100	4,45
Fe	0,1500	4,7	0,6900	21,67
Fe dis.	0,0100	4,7	0,0100	2,26
P	0,0081	1,2	0,0368	5,31
Mg	0,0730	2,1	0,0730	2,16
Mg dis.	0,0380	1,2	0,0700	2,24
Mn	0,0038	2	0,0098	5,21
Mn dis.	0,0022	1,6	0,0022	1,50
N amoniacoal	0,1150	1,5	0,2200	2,84
NT	0,4701	2,4	0,5814	4,26
SDT	8,9386	4,3	5,2535	2,53
ST	8,7863	3,4	12,0913	4,69

(1) incerteza da análise, (2) incerteza percentual da análise, (3) incerteza da amostragem e (4) incerteza percentual da amostragem.

A incerteza associada aos procedimentos de amostragem foi maior do que as relacionadas às metodologias de análise para os parâmetros Al total, Fe total, P total, Mg total, Mg dissolvido, Mn total, N Amoniacoal, N total e sólidos totais (ST). Já a incerteza da análise foi maior do que a da amostragem para os parâmetros Al dissolvido, Fe dissolvido, sólidos dissolvidos totais (SDT) e Mn dissolvido.

Nota-se que os compostos avaliados que são solúveis apresentam incerteza menor associada a amostragem, possivelmente por se apresentarem no ambiente de maneira mais homogênea, indicando que os procedimentos de amostragem são mais representativos nesse tipo de condição.

5. CONCLUSÃO

Os resultados preliminares demonstram que a metodologia parece ser eficaz para avaliar a

eficiência dos processos na geração de amostras representativas. Essa inferência é possível, pois foi determinado um critério quantitativo de gestão dos resultados que permite definir objetivamente a qualidade das amostras geradas.

A diferença percentual das duplicatas (RPD) mostrou ser uma ferramenta viável para avaliar se determinada coleta deve ser considerada no estudo pretendido, diminuindo a possibilidade de serem adicionados valores que podem não ser necessariamente condizentes ao que se está investigando.

A incerteza se mostrou eficiente para separar e quantificar a origem dos erros que geram as variações nos resultados, permitindo que sejam adotados procedimentos de diminuição da variabilidade mais objetivos e efetivos, contribuindo para a implementação de ações corretivas mais eficazes.

6. REFERÊNCIAS

- AUSTRALIA, Environmental Protection Authority. *EPA Guideline: Regulatory monitoring and testing Water and wastewater sampling*. South Australia, 2007
- BRANDÃO, C.J (org) et al. *Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: Água, Sedimento, comunidades Aquáticas e efluentes líquidos*. São Paulo: CETESB:Brasília:ANA, 2011
- CETESB. *Relatório de qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2014*. São Paulo: CETESB, 2015.
- CLARK, M.J.R. (editor). *British Columbia Field Sampling Manual*. Water, Air and Climate Change Branch, Ministry of Water, Land and Air Protection, Victoria, BC, Canada. 2005.
- FACCHI, A., GANDOLFI, C., WHELAN, M.J. A comparison of river water quality sampling methodologies under highly variable load conditions. *Chemosphere*. v.66, p. 746-756. 2007.
- RAMSEY, M.H., ELLISON, S.L.R. (eds) Eurachem/EUROLAB/ CITAC/Nordtest/AMC Guide: *Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches*. Eurachem: 2007.