

II-252 – ESTIMATIVA DA INCERTEZA DE AMOSTRAGEM EM COLETAS COMPOSTAS DE EFLUENTES LÍQUIDOS INDUSTRIAIS

Diego Manica⁽¹⁾

Bacharel e Licenciado em Química pela UFRGS. Especialista *lato sensu* em Engenharia Sanitária e Ambiental pelo IPOG. Técnico em Química da Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN).

Erlise Loraine Dullius⁽¹⁾

Engenheira Química pela PUCRS. Pós-Graduada em Direito do Saneamento *lato sensu* pelo IDP e São Leopoldo Mandic. Técnica em Química na Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN).

Endereço⁽¹⁾: Rodovia BR 386 - km 419 - III Polo Petroquímico - Via 3 - s/nº - Bom Jardim - Triunfo - RS - CEP: 95853-000 - Brasil - Tel: +55 (51) 3215-5416 - e-mail: diego.manica@corsan.com.br

RESUMO

Através da implementação de sistemas de qualidade laboratorial, em especial pela parametrização da garantia da validade dos resultados através da norma ISO/IEC 17025, verifica-se a necessidade de conhecer e estimar a incerteza analítica e de amostragem no resultado de ensaios físico-químicos.

A CGCRE, através da norma NIT DICLA 057, estabelece que laboratórios acreditados ou em fase de acreditação em ensaios de águas e matrizes ambientais (águas, efluentes, solos, sedimentos e resíduos industriais) devem acreditar o processo de amostragem incluindo a estimativa da incerteza envolvida. Tal necessidade se ratifica pelo atendimento ao requisito 7.6.1 da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 que diz: “Os laboratórios devem identificar as contribuições para a incerteza de medição. Ao avaliar a incerteza de medição, todas as contribuições que sejam significativas, incluindo aquelas oriundas da amostragem, devem ser consideradas utilizando-se métodos de análise apropriados”.

A incerteza de amostragem avalia se a amostra representa as condições reais da população amostrada. O estudo realizado conseguiu estimar o impacto da incerteza de amostragem em coletas compostas no monitoramento de efluentes líquidos industriais e quantificar a fonte de incerteza de medição oriunda do processo de amostragem.

PALAVRAS-CHAVE: Incerteza, Amostragem, Análises Físico-Químicas, Efluentes Industriais.

INTRODUÇÃO

Plantas industriais que possuem operação direta produzem resíduos industriais resultantes do processo. Os efluentes gerados devem ser monitorados conforme determinações de órgãos ambientais. Como as concentrações dos analitos presentes nestes efluentes podem variar ao longo do dia, uma coleta simples demonstraria apenas o retrato destas concentrações no momento da amostragem, o que, provavelmente, não representaria o comportamento global deste efluente. Sabendo disso, o órgão ambiental solicita que os ensaios de monitoramento deste tipo de efluente industrial sejam realizados em amostras compostas, as quais garantem a redução do número de amostras necessárias ao ensaio, pois o produto final da amostragem será uma única amostra composta formada pela soma de alíquotas tomadas ao longo do dia e não de diversas amostras simples coletadas. Garantindo, assim, a possibilidade da avaliação da concentração média dos analitos avaliados no efluente industrial produzido ao longo do período amostrado.

A “incerteza de amostragem” serve para expressar as variabilidades temporal, espacial e inerente da amostra coletada. Segundo a EURACHEM, ratificado por BRANDÃO e pelo CGCRE, a metodologia aplicada para a estimativa da incerteza de amostragem está baseada na replicação dos procedimentos de amostragem, ou seja, a coleta deve ser realizada em duplicata para posterior análise em laboratório, também em duplicata, totalizando quatro resultados analíticos por conjunto de coletas. A Figura 1 demonstra esta metodologia de coletas replicadas.

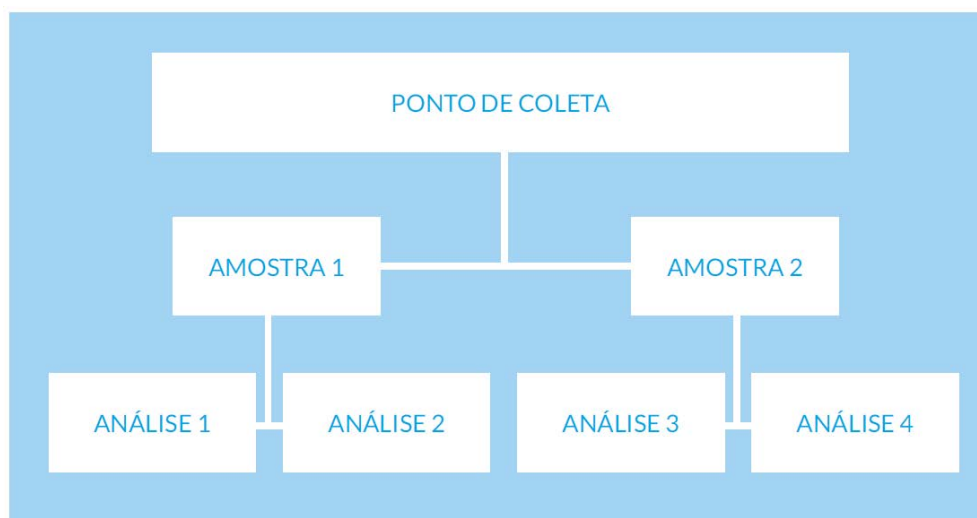


Figura 1: Esquema de replicata para o cálculo da incerteza de amostragem (BRANDÃO, p. 79).

Para amostras simples o processo é rápido, pois se pode realizar a coleta em duplicata. Já para a amostragem composta, cuja amostra é coletada ao longo de 24 horas e onde o espaço físico em que ocorre a amostragem nem sempre possibilita que a mesma seja realizada em duplicata, simultaneamente, torna esta metodologia, muitas vezes, impossível. Assim, este estudo visa atender esta necessidade do laboratório.

OBJETIVO

Tomando como base a impossibilidade da coleta em duplicata ocorrer simultaneamente e que as características físico-químicas do efluente industrial tratado se mantêm, razoavelmente, estáveis ao longo do tempo, este trabalho tem o objetivo de propor que a duplicata de coleta seja realizada através da avaliação de amostras compostas de alíquotas de 24 horas coletadas em dois dias seguidos, ou seja, as amostras 1 e 2 apresentadas na Figura 1 não são coletadas simultaneamente (como ocorre em amostras simples) e sim em dois dias consecutivos.

Outro importante objetivo é o atendimento ao requisito 7.6.1 da ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 e assim, auxiliar no reconhecimento do processo de amostragem composta junto à referida norma.

METODOLOGIA

Para esta avaliação, o ponto de coleta escolhido foi a Lagoa de Estabilização 8 (LE-8), que é o último local de amostragem da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) petroquímicos do SITEL / CORSAN. Esta ETE é composta pelo sistema de lodos ativados, seguido de oito lagoas de estabilização e disposição final do efluente tratado no solo, através de aspersores.

A incerteza de amostragem é obtida através do desvio padrão da amostragem, que é calculado pela diferença relativa entre as duplicatas de cada amostragem, assim o cronograma de coletas previu, pelo menos, oito conjuntos de coletas com resultados válidos, ou seja, com resultados analíticos superiores ao Limite de Quantificação (LQ) das metodologias que teriam sua incerteza de amostragem avaliada. Como a estimativa da incerteza de amostragem composta se dá pela comparação dos resultados de coletas realizadas em dois dias seguidos, considera-se um conjunto de coleta a soma das amostras coletadas no primeiro dia com as do segundo dia.

RESULTADOS OBTIDOS

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos nesta série de coletas para o parâmetro demanda química de oxigênio (DQO) realizado pela metodologia 5520 B (SMEWW, 2017).

Tabela 1: Estudo Replicado para DQO, resultados em mg.L⁻¹ O₂.

Conjunto de Coleta N°	Amostra 1 (1º Dia de Coleta)				Amostra 2 (2º Dia de Coleta)				Diferença entre as Médias
	X _{i1}	X _{i2}	X _{i1} - X _{i2}	X _{média1}	X _{i1}	X _{i2}	X _{i1} - X _{i2}	X _{média2}	
1	58,5	56,8	1,7	57,7	58,5	59,8	1,3	59,2	1,5
2	53,6	53,6	0,0	53,6	60,9	67,0	6,1	64,0	10,4
3	59,3	58,5	0,8	58,9	58,7	61,8	3,1	60,3	1,4
4	57,9	57,9	0,0	57,9	48,4	49,6	1,2	49,0	8,9
5	50,7	48,5	2,2	49,6	72,0	75,1	3,1	73,6	24,0
6	62,0	59,6	2,4	60,8	59,3	59,3	0,0	59,3	1,5
7	66,7	62,9	3,8	64,8	58,3	60,6	2,3	59,5	5,3
8	71,2	75,0	3,8	73,1	65,2	65,9	0,7	65,6	7,5

Com os resultados da Tabela 1 é possível verificar que a diferença do resultado analítico entre as amostragens realizadas no primeiro e no segundo dia não é tão impactante. A partir dos dados da amplitude dos resultados e da diferença entre as médias foi possível estimar a incerteza de amostragem composta do efluente líquido industrial tratado (LE-8) da seguinte forma:

- 1) Cálculo da diferença (amplitude) entre os resultados das duplicatas de análise (repetitividade analítica);
- 2) Cálculo da média da repetitividade analítica;
- 3) Cálculo da diferença entre as médias das repetitividades analíticas;
- 4) Cálculo do desvio padrão das análises;
- 5) Cálculo do desvio padrão total da medição;
- 6) Cálculo do desvio padrão da amostragem;
- 7) Cálculo da média dos resultados analíticos da série de coletas;
- 8) Estimativa do fator da incerteza de amostragem composta para o ensaio.

Após a realização dos oito conjuntos de coletas com resultados válidos e dos cálculos previstos, foi possível estimar o desvio padrão da amostragem e o fator da incerteza de amostragem composta para os analitos presentes na Tabela 2.

Neste primeiro estudo foi estimada a incerteza da amostragem composta apenas para ensaios realizados pelas seguintes metodologias: colorimétrica (fenol direto, fósforo total e nitrito), titulométrica (cloreto e DQO) e leitura direta em instrumento analítico (condutividade e pH).

Tabela 2: Resultados do Desvio Padrão e do Fator da Incerteza da Amostragem Composta.

Analito	Metodologia (SMEWW, 2017)	Desvio Padrão da Amostragem Composta	Fator da Incerteza da Amostragem Composta
Cloreto	4500-Cl ⁻ B	1,21 mg.L ⁻¹ Cl ⁻	0,0108
Condutividade	2510 B	35,70 µS.cm ⁻¹	0,0248
DQO	5220 B	6,5767 mg.L ⁻¹ O ₂	0,1089
Fenol Direto	5530 B e D	0,7953 mg.L ⁻¹	0,1692
Fósforo Total	4500-P E	0,0575 mg.L ⁻¹ P	0,0434
Nitrito	4500-NO ₂ ⁻ B	0,0702 mg.L ⁻¹ N	0,3320
pH	4500-H ⁺ B	0,1326	0,0101

De posse dos fatores da incerteza da amostragem composta por ensaio o laboratório definiu pela utilização, nas planilhas de cálculo da estimativa da incerteza analítica, da média entre os fatores disponíveis, o que resultou em um fator global da incerteza da amostragem composta igual a 0,0999. Este fator quando multiplicado pelo valor da concentração do analito presente na amostra, seguido da divisão pela raiz do número de dados utilizados na estimativa da incerteza da amostragem (neste estudo, 32) resultará no valor da contribuição da incerteza da amostragem no cálculo da estimativa da incerteza analítica do ensaio em questão.

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Uma boa maneira de se avaliar se os resultados obtidos para a estimativa da incerteza de amostragem são coerentes seria a comparação do valor percentual desta contribuição frente ao valor global da estimativa da incerteza de medição do ensaio para a metodologia aplicada.

Pode-se afirmar que os valores da incerteza de amostragem não são uma influência significativa no resultado analítico dos parâmetros avaliados para as metodologias: colorimétrica e titulométrica, pois, conforme apresentado na Tabela 3, a parcela de contribuição da incerteza de amostragem composta é muito baixa (inferior a 30 %) frente ao valor total da incerteza de medição do ensaio, demonstrando que o valor numérico da incerteza da amostragem já está inserido no valor numérico da incerteza de medição do ensaio.

Já para os parâmetros avaliados cuja metodologia é a leitura direta em instrumento analítico se percebe que os valores da incerteza de amostragem são uma influência significativa no resultado analítico, pois a parcela de contribuição da incerteza de amostragem composta é muito alta (superior a 70 %) demonstrando o grande impacto do processo de amostragem composta sobre a estimativa da incerteza do ensaio, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3: Comparativo da Incerteza de Medição do Ensaio *versus* a Parcela de Contribuição da Amostragem Composta.

Analito	Metodologia	Concentração Média das Amostras	Incerteza de Medição Expandida do Ensaio	Parcela de Contribuição da Amostragem Composta
Fenol Direto	Colorimétrica	4,70 mg.L ⁻¹	0,51 mg.L ⁻¹	11,56 %
Fósforo Total		1,325 mg.L ⁻¹ P	0,136 mg.L ⁻¹ P	13,06 %
Nitrito		0,2114 mg.L ⁻¹ N	0,0163 mg.L ⁻¹ N	21,05 %
Cloreto	Titulométrica	112,50 mg.L ⁻¹ Cl ⁻	7,36 mg.L ⁻¹ Cl ⁻	29,37 %
DQO		60,40 mg.L ⁻¹ O ₂	9,04 mg.L ⁻¹ O ₂	6,29 %
Condutividade	Leitura Direta	1440,30 µS.cm ⁻¹	59,00 µS.cm ⁻¹	78,65 %
pH		8,129	0,33	74,00 %

CONCLUSÕES/RECOMENDAÇÕES

Este estudo da estimativa da incerteza de amostragem possibilitou avaliar as contribuições dos diferentes fatores relativos ao processo da amostragem composta e o mesmo foi aceito como evidência de atendimento ao requisito 7.6.1 da ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 durante avaliação da competência do laboratório realizada em março/2019 pelos avaliadores da Rede Metrológica do Rio Grande do Sul. Com isto, pode-se concluir que a metodologia aplicada demonstrou ser eficiente para a estimativa da incerteza de amostragem em coletas compostas de efluentes líquidos industriais.

Recomenda-se que o laboratório amplie esta avaliação da incerteza de amostragem composta para os demais tipos de metodologias analíticas presentes em seu escopo de atuação garantindo, assim, que o fator aplicado como fonte da incerteza da amostragem composta contemple todas as metodologias analíticas aplicadas no laboratório.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017. Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. 3ª Edição, 2017.
2. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. Washington, USA: 23rd Edition, 2017.
3. BRANDÃO, C. J. [et al.]. Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.
4. CGCRE, NIT DICLA 057 – Critérios para a Acreditação da Amostragem para Ensaio de Águas e Matrizes Ambientais. Revisão 04, Out/2018.

5. EURACHEM/CITAC. *Measurement uncertainty arising from sampling*, 2007.
6. PEDROTTI, F., MANICA, D., DULLIUS, E. L. A estimativa da incerteza de amostragem no monitoramento, controle e distribuição de água. XXVI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL 2011. Anais. Porto Alegre, RS, 2011.