



AVALIAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DA INCERTEZA DA AMOSTRAGEM EM EFLUENTES AQUOSOS NA DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONICAL

*Danielle Duarte Bernardi*¹, *Paulo Roberto Guimarães Couto*², *Renata Martins Horta Borges*³

¹ ArcelorMittal Tubarão, Laboratório de Energia e Meio Ambiente, Serra, ES, Brasil, danielle.bernardi@arcelormittal.com.br

² Instituto Nacional de Metrologias, Normalização e Qualidade Industrial, Divisão de Metrologia Mecânica, Duque de Caxias, Brasil, prcouto@inmetro.gov.br

³ Instituto Nacional de Metrologias, Normalização e Qualidade Industrial, Cgcre, Rio de Janeiro, Brasil, rmborges@inmetro.gov.br

Resumo: Este trabalho apresenta um estudo para avaliação da contribuição da incerteza referente ao processo de amostragem de em diferentes efluentes aquosos para o ensaio de nitrogênio amoniacal, discutindo a importância do planejamento adequado da amostragem, o impacto do analista responsável pela amostragem, o protocolo de validação de métodos, assim como o controle da qualidade e adequação ao propósito.

Palavras chave: Amostragem, incerteza de medição, planejamento de experimentos.

1. INTRODUÇÃO

Na busca de harmonizar as terminologias e as definições utilizadas na metrologia, importantes documentos normativos vêm sendo desenvolvidos e, periodicamente, revisados. A publicação da terceira edição do VIM (Vocabulário Internacional de Metrologia) e a publicação de suplementos ao ISO GUM (*Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*) tornam-se ferramentas fundamentais nas relações comerciais, interferindo diretamente na estrutura laboratorial nacional responsável pela análise dos produtos produzidos ou importados, emissão de resultados de medições com confiabilidade e aceitos nas mais diferentes economias [1].

Considerando que o resultado de medição de um laboratório “o conjunto de valores atribuídos a um mensurando, completado por todas as outras informações pertinentes disponíveis, sendo geralmente expresso por um valor medido e uma incerteza de medição” [1], pode-se concluir que um completo processo de medição se inicia com uma amostragem primária e é finalizado com a etapa de determinação analítica, incluindo inúmeras etapas intermediárias que podem contribuir para a incerteza final de medição [2].

Progressos significativos foram feitos na elaboração de procedimentos para estimar a incerteza que se origina na fase analítica da medição, e várias orientações sobre esses procedimentos estão disponíveis na literatura, como por

exemplo, o Guia para Expressão da Incerteza de Medição [3]. Porém, atualmente, um dos grandes desafios da metrologia é a definição da possível contribuição da amostragem à incerteza do resultado final de medição, tema discutido na publicação do Eurachem de 2007 “*Measurement uncertainty arising from sampling*”, que inclui na estimativa da incerteza de medição total as contribuições referentes à seleção da amostra, tratamento químico anterior à análise e à preparação das amostras.

A Cooperação Internacional para Acreditação de Laboratórios (ILAC *International Laboratory Accreditation Cooperation*) é o fórum internacional que congrega os organismos nacionais de acreditação de laboratórios e tem como um de seus membros a Coordenação Geral de Acreditação do Instituto Nacional de Metrologia e Qualidade Industrial (Cgcre). Dentre os diversos grupos de trabalho no âmbito do *Accreditation Issue Committee* da ILAC consta o WG 05 (grupo de trabalho) que aborda questões relacionadas à amostragem, além de uma criteriosa avaliação sobre esta etapa no processo de medição e, posterior, avaliação sobre as atividades de acreditação em amostragem realizadas pelos organismos de acreditação membros do acordo multilateral da ILAC. A importância da amostragem para os processos de acreditação é um assunto em discussão sendo amadurecido em nível internacional e a ILAC tem solicitado aos países membros que façam uma avaliação de uma possível abordagem para a acreditação da amostragem e da contribuição da incerteza da amostragem para a incerteza de medição total do ensaio realizado [4].

A elaboração do documento publicado pelo Eurachem em 2007 foi um incentivador para a retomada das discussões sobre os aspectos da amostragem no mundo e a importância de se avaliar a contribuição de tal etapa no processo analítico na estimativa da incerteza final de medição.

Frente à importância da amostragem no processo completo de medição e o impacto na qualidade dos resultados dos ensaios, como por exemplo, na necessidade do laboratório ter um plano e procedimento para amostragem, quando ele realiza amostragem de substâncias, materiais ou produtos para ensaio ou calibração

subsequente, a Cgcre estabeleceu em 2009 uma política para acreditação de amostragem. Esta política está descrita na norma NIT-Dicla-057 - Critérios para acreditação da amostragem de águas e matrizes ambientais. A primeira versão da referida norma, aprovada em 2009 [5], contemplava a exigência da estimativa da incerteza da amostragem até dezembro de 2010. Porém, em sua revisão 01, aprovada em setembro de 2010, a NIT-Dicla-057 estabelece, dentre outros critérios, que os laboratórios que realizam a atividade de amostragem realizem um estudo para a identificação e avaliação das principais fontes de incerteza que possam impactar no resultado da medição, com prazo para sua apresentação à Cgcre nas reavaliações que ocorrerem a partir de dois anos da publicação da norma em questão.

Cabe salientar que a política estabelecida pela Cgcre foca laboratórios de ensaios que realizem análises em matrizes ambientais. Tal fato está relacionado com o expressivo percentual de laboratórios que buscaram a acreditação para a área de atividade meio ambiente, visando atender o mercado nacional, exigências de reguladores e, conseqüentemente, demonstrar sua competência técnica em uma área relevante para a sociedade brasileira. Atualmente, a Cgcre possui 36% do total de laboratórios de ensaios acreditados voltados à área de meio ambiente [4].

Tomando como base os laboratórios voltados às matrizes ambientais, pode-se destacar que o objetivo da medição é estimar o valor da concentração do analito alvo e, com isso, a incerteza associada ao processo de amostragem deve, inevitavelmente, contribuir para a incerteza associada ao resultado reportado. Torna-se cada vez mais evidente que a amostragem geralmente é a contribuição mais importante para a incerteza e exige igual rigor para garantia da qualidade. Tal fato pode ser exemplificado quando se busca determinar a concentração de uma substância num corpo d'água (mensurando), por exemplo, cabendo a inclusão do processo de amostragem na incerteza de medição total [6].

Segundo o VIM (2009), a incerteza de medição é o "parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando, com base nas informações utilizadas".

A incerteza de um resultado pode provir de muitas fontes possíveis, como por exemplo, definição incompleta do mensurando, amostragem, efeitos da matriz e interferências, condições ambientais, incertezas das massas e equipamentos volumétricos, valores de referência, aproximações e suposições incorporadas ao método e ao procedimento de medição, e a variação aleatória.

Como o processo analítico e de amostragem contribuem para a incerteza final do resultado de medição, a incerteza somente poderá ser estimada caso haja um completo conhecimento sobre todo o processo. Tal conhecimento está diretamente relacionado a uma efetiva comunicação entre os responsáveis por cada etapa, caso hajam diferentes responsáveis envolvidos. Como consequência, entende-se que o laboratório deve elaborar um plano de amostragem e de ensaio baseado em uma análise crítica que considere os requisitos do cliente, limites das especificações, normas e legislações a que o laboratório busque atender, a

metodologia analítica a ser empregada e as técnicas de amostragem a serem utilizadas [6].

Até recentemente, a incerteza da amostragem foi ignorada em diversas áreas de trabalho, a exceção da área de análises geoquímicas, que desde meados de 1960 vem avaliando as interações entre incerteza da amostragem e plano de amostragem. Este tipo de trabalho permitiu que fossem desenvolvidas ferramentas para auxiliar no trabalho de avaliação da incerteza da amostragem em todo o setor de análises químicas [7].

No caso dos efluentes aquosos, a importância do estabelecimento da incerteza da amostragem para o resultado da incerteza de medição total tem uma relação direta com a tomada de decisão correta que é esperada após a avaliação do resultado da concentração de um determinado analito neste efluente. Isto porque o resultado da medição de concentração de um analito em um efluente aquoso será posteriormente avaliado junto à especificação requerida, que geralmente é um requisito de valor máximo permitido (VMP) estabelecido em uma regulamentação.

A correta estimativa da incerteza deve evitar que ocorram prejuízos financeiros e sociais como consequência de uma tomada de decisão baseada em um resultado falso-positivo ou falso-negativo, como por exemplo, definir como apropriado o lançamento de um efluente em um corpo receptor quando a concentração do analito está acima do VMP, ou quando a concentração do analito está abaixo do VMP e são despendidos recursos desnecessários para o tratamento do efluente aquoso antes do lançamento, conforme exemplo da Figura 1 [8].

Para realizar uma análise crítica dos resultados considerando a incerteza da amostragem faz-se necessário um prévio estudo que contemple a correta aplicação de protocolos e estudos de incerteza de amostragem de maneira que sejam consideradas as limitações de matrizes, tendências, precisões e controle da qualidade da amostragem.

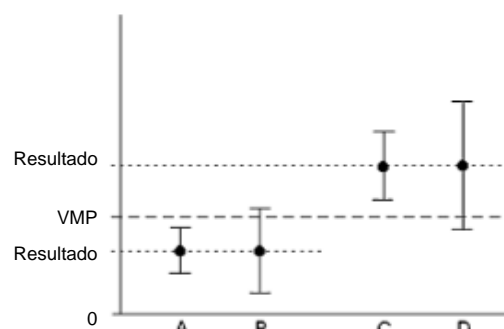


Fig. 1 – Avaliação crítica de resultados frente ao VMP (valor máximo permitido) de uma regulamentação que necessitam de interpretações diferentes. Em A e C os resultados analíticos estão apresentados isoladamente e, em B e D, a incerteza está combinada (incerteza analítica e amostragem) (Adaptação de Thompson, 2007)

2. METODOLOGIA APLICADA AO ESTUDO EM EFLUENTES AQUOSOS

No caso da incerteza da amostragem, de maneira geral, a maior contribuição para a definição de seu valor deriva da heterogeneidade da amostra alvo que pode ter um grau

variável de alvo para alvo, podendo sair do controle do amostrador [8]. O envolvimento é diverso:

- na validação do protocolo de amostragem, onde a estimativa da incerteza pode se referir apenas aos alvos "rotineiros", o que não cobre a influência de alvos "atipicamente" heterogêneos. Neste contexto, um uso criterioso de análise de variância robusta pode ser valioso.

- na detecção de alvos "atipicamente" heterogêneos, quando possível, fazendo controle interno da qualidade, e se possível ajustando a estimativa de incerteza combinada.

- no reconhecimento de que quando um protocolo de atividade de amostragem validado for utilizado em um alvo atípico, mesmo o protocolo sendo seguido, o resultado da medição pode não ser adequado à finalidade.

Desta forma, este trabalho tem como objetivo avaliar a contribuição da incerteza da amostragem em diferentes pontos de coleta de matrizes de efluentes distintos: efluente do tratamento biológico, efluente do tratamento de esgoto e da água do mar recirculada. O parâmetro para a avaliação preliminar da contribuição da incerteza da amostragem através de um planejamento de experimentos com a análise de variâncias como ferramenta para a estimativa da incerteza de medição total foi a concentração de nitrogênio amoniacal.

2.1 – METODOLOGIA

De acordo com a Resolução CONAMA N° 397/2008, o valor máximo permitido (VMP) para lançamento nitrogênio amoniacal total em efluentes é de 20,0 mg/L de N. Para avaliar as contribuições da incerteza da amostragem na incerteza de medição total de nitrogênio amoniacal em efluentes aquosos líquidos foram realizados planejamentos de experimentos que viabilizassem avaliar a contribuição da incerteza analítica, assim como a contribuição da incerteza referente ao processo de amostragem. Em seguida um estudo de análise de variância foi aplicado aos resultados encontrados permitindo confrontar os desvios entre analistas e amostragens.

Foram escolhidas três diferentes matrizes de efluentes aquosos para possibilitar a avaliação de contribuições provenientes da natureza da amostra. Para tanto foram escolhidos os alvos: efluente de estação de tratamento biológico, efluente de estação de tratamento de esgoto e efluente de água do mar recirculada.

O planejamento intralaboratorial foi elaborado com o objetivo de se avaliar, ainda de forma preliminar, as variações existentes no alvo em um período de tempo de acordo com a natureza da amostra. Em cada matriz (alvo) o resultado em triplicata de uma única amostra diária no alvo durante um período de três dias, com dados de apenas um amostrador (analista). O esquema prático deste estudo está apresentado na Figura 2.

A determinação do nitrogênio amoniacal total foi baseada no método colorimétrico descrito na norma ABNT NBR 10560:1988. A amostra foi mantida em pH 9,5, reduzindo assim a hidrólise de cianatos e compostos orgânicos nitrogenados, permitindo a total extração do nitrogênio amoniacal durante a destilação. O nitrogênio amoniacal (N-NH₃) é recolhido em ácido bórico e determinado espectrofotometricamente a 420 nm

(espectrofotômetro Varian, modelo Cary 50). O reagente nessler combina com o N-NH₃ formando uma dispersão coloidal "castanho-amarelada", cuja intensidade de cor é proporcional à quantidade de N-NH₃ presente na amostra.

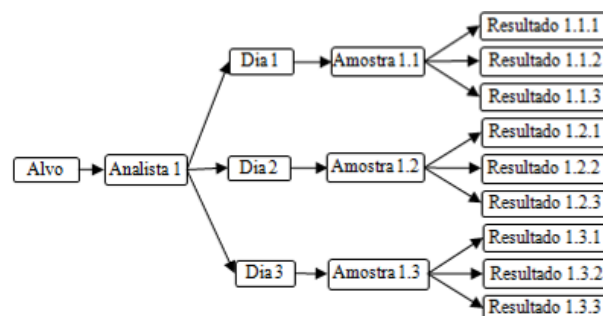


Fig. 2 – Esquema de estudo “Fator 1 – Dia”, com apenas um alvo e um amostrador/analista.

Uma curva analítica com sete pontos foi elaborada, nas seguintes concentrações: 0,080; 0,150; 0,200; 0,400; 0,800; 1,00 e 1,50 mg/L de N-NH₃. Cada ponto foi construído pela diluição volumétrica da solução estoque de 10 mg/L de N. Cabe salientar que foram realizadas três replicatas independentes em cada nível de concentração estudado, visando obter informações sobre a variabilidade inerente às repostas de medição.

Para a realização dos ensaios de recuperação do método foram preparadas amostras fortificadas com a adição de padrão de 0,50 e 1,00 mg/L de N-NH₃ para avaliação em cada alvo.

Para o planejamento de experimentos visando à identificação da contribuição da etapa da amostragem no processo de medição global, foi estabelecido o esquema de acordo com o demonstrado na Figura 3. Tal planejamento foi realizado para cada matriz (alvo), incluindo a variação do amostrador na etapa da amostragem.

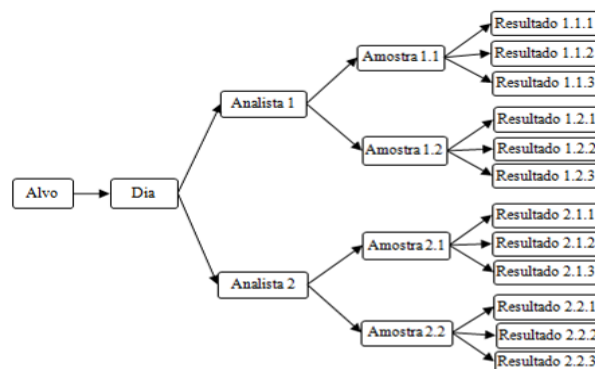


Fig. 3 – Planejamento de experimentos para avaliação de dois fatores: Amostrador e amostras diferentes em cada alvo (efluente) de interesse no estudo.

Segundo o documento publicado em 2007 (Eurachem), o modelo estatístico a ser empregado para a estimativa da incerteza deve considerar para a avaliação da amostragem simples em um único alvo, considerando fontes de variação independentes, a variação da medição expressa pela Equação (1):

$$\sigma_{\text{medição}}^2 = \sigma_{\text{amostragem}}^2 + \sigma_{\text{analítico}}^2 \quad (1)$$

Onde $\sigma_{amostragem}^2$ corresponde à variância entre amostras em um único alvo e $\sigma_{analítico}^2$ corresponde à variância entre análise de uma única amostra.

Com isso, a incerteza padrão (u) pode ser estimada com exposto na Equação 2:

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

Ainda de acordo com a abordagem do Eurachem, ao se aplicar a Análise de Variâncias (Anova) de forma apropriada, pode-se obter a variância total dada por σ_{total}^2 que consiste na Equação 3:

$$\sigma_{total}^2 = \sigma_{entre\ alvos}^2 + \sigma_{amostragem}^2 + \sigma_{analítico}^2 \quad (3)$$

De forma geral, a abordagem para a Análise de Variâncias para dois fatores com replicatas (planejamento hierárquico) encontra-se apresentada na Tabela 1 [9].

Fontes de variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade	Média Quadrática (MQ)
Entre alvos	S_2	$p - 1$	$M_2 = \frac{S_2}{p - 1}$
Entre amostras	S_1	$p(q - 1)$	$M_1 = \frac{S_1}{p(q - 1)}$
Resíduo (analítico)	S_0	$N - pq$	$M_0 = \frac{S_0}{N - pq}$
Total	$S_2 + S_1 + S_0$	$N - 1$	

Com isso, podem-se determinar as seguintes contribuições para a análise das variâncias conforme exposto nas equações 4, 5 e 6.

$$s_{analítico}^2 = M_0 \quad (4)$$

$$s_{amostragem}^2 = \frac{M_1 - M_0}{n} \quad (5)$$

onde n corresponde ao número de determinações em cada amostra.

$$s_{entre\ alvos}^2 = \frac{M_2 - M_1}{nq} \quad (6)$$

onde q corresponde ao número de analistas (amostradores) avaliados.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A concentração (mg/L) de N-NH₃ é obtida através da Equação 7 que define o mensurando e está detalhada na Equação 8. Desta forma, o diagrama de causa e efeito (Figura 4) com todas as grandezas de entrada provenientes da Equação 1 e as demais grandezas que influenciam na incerteza deste processo foi construído.

$$Y = a + bX \quad (7)$$

onde: a = coeficiente angular; b = coeficiente linear; Y = concentração de N-NH₃ (mg/L) e X = variável resposta (absorbância)

$$\text{mg N-NH}_3 / \text{L} = [(A - B) \times K] \pm Bg \times \text{Dil} \quad (8)$$

onde: A = leitura da amostra em absorbância; B = Leitura do branco em absorbância; K = constante de inclinação da curva analítica; Bg = interseção com o eixo dos Y e Dil = diluição da amostra (quando houver).

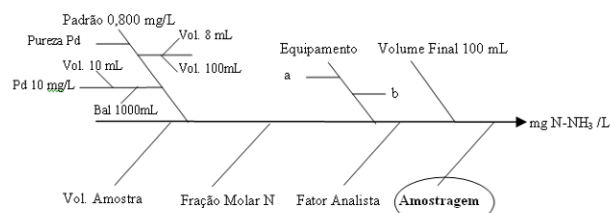


Fig. 4 – Diagrama de causa e efeito (Ishikawa) da análise de nitrogênio amoniacal, indicando as contribuições da incerteza na quantificação de nitrogênio amoniacal, incluindo a amostragem (em destaque).

Com o objetivo de se obter uma avaliação preliminar da heterogeneidade dos efluentes em estudo, pode-se destacar a análise de variância com fator único (dias de estudo) apresentada na Tabela 1. Cabe ressaltar que os ensaios foram realizados por um único analista, sendo o mesmo responsável pela amostragem dos três efluentes de interesse.

Tabela 1 – Resultado das medições voltadas ao planejamento intralaboratorial.

*<LQ: menor que o limite de quantificação do método.

Alvo (Efluente)	Resultado (concentração em mg/L)		
	Dia 1	Dia 2	Dia 3
Estação de tratamento biológico	<LQ	0,04	0,08
	<LQ	0,03	0,07
	<LQ	0,04	0,07
Estação de tratamento de esgoto	3,17	3,74	3,91
	3,2	3,79	4,06
	3,13	3,85	3,95
Água do mar recirculada	0,1	0,3	0,38
	0,11	0,31	0,4
	0,1	0,3	0,35

Nesta etapa do estudo foi possível observar que os efluentes (alvos) sofreram variações de concentração do analito de acordo com mudanças sofridas no processo. A carga recebida no processo deve ter sido diferente em cada dia fazendo com que o processo precisasse se adequar tendo instabilidade nas concentrações dos resultados encontrados nos diferentes dias do estudo. Isto demonstra a importância de considerar as características do alvo como prévia informação na elaboração do plano de amostragem. Quando os processos são muito dinâmicos a definição do momento da amostragem deve ser cuidadosamente realizada para que o alvo seja atingido, já no caso de alvos em processos constantes devem-se encontrar valores de F (proveniente da Anova) menores do que o F crítico (95%, nível da confiança) permitindo maior flexibilidade na definição do

momento da amostragem (manhã, tarde, início da semana, final da semana).

A Tabela 2 apresenta os resultados da recuperação do método após a adição em cada alvo de padrão interno de 0,500 e 1,00 mg/L de N, utilizada no controle da qualidade do teste. A abordagem de definição de possíveis tendências nos resultados analíticos foi preponderante para a definição do planejamento e análise da variância total. Dados de literatura citam a análise de variância robusta como uma alternativa para avaliação de dados, visando uma precaução relacionada a valores analíticos “outliers” [22].

Tabela 2 – Resultado da recuperação do método em cada alvo.

Alvo (Efluente)	Recuperação do método ¹	
	0,500 mg/L N	1,00 mg/L N
Estação de tratamento biológico	89,1%	95,1%
Estação de tratamento de esgoto	102%	105%
Água do mar recirculada	99,9%	101%

¹ – Considerada dentro dos critérios de aceitação de recuperação do método uma recuperação entre 80 e 110%.

Com relação ao planejamento utilizado para a avaliação da contribuição da amostragem para a incerteza de medição total, foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 3 em relação ao parâmetro de interesse.

Tabela 3 – Resultado dos ensaios para avaliação da contribuição da amostragem para a incerteza de medição total.

Alvo (Efluente)	Resultado (concentração mg/L)			
	Analista 1		Analista 2	
	Amostra 1.1	Amostra 1.2	Amostra 2.1	Amostra 2.2
Efluente de tratamento biológico	3,91	3,85	3,47	4,19
	3,88	4,03	3,61	3,73
Efluente de tratamento de esgoto	4,01	4,15	4,1	4,27
	1,61	1,7	1,41	1,47
Água do mar recirculada	1,68	1,64	1,41	1,44
	1,6	1,7	1,43	1,41
Água do mar recirculada	0,12	0,14	0,15	0,15
	0,1	0,13	0,16	0,13
	0,12	0,12	0,15	0,14

Ao avaliar os coeficientes de variação dos analistas envolvidos no estudo (amostradores), pôde-se verificar que ambos apresentam resultados estatisticamente homogêneos, apenas cabendo maior detalhamento do estudo em relação ao analista 2 envolvido no processo de amostragem do efluente de tratamento de esgoto, podendo ser consequência de uma variação de processo ou tendência do amostrador no referido ensaio. Com isso, pode-se observar a necessidade da correta aplicação de protocolos de amostragem e o planejamento da amostragem. Neste caso deve-se avaliar a possibilidade de aprimorar o controle da qualidade interno, já que as variações de processo não se limitam apenas em dias, mas também em curtos espaços de tempo.

A análise de variância com dois fatores foi realizada, obtendo-se os seguintes resultados expostos na Tabela 4. Cabe ressaltar que os dados referentes a cada efluente forma

analisados separadamente nesta etapa do estudo. Pode-se destacar que a contribuição da amostragem foi pequena quando comparada com a contribuição da etapa analítica para a incerteza final.

Tabela 4 – Resultado da avaliação da incerteza referente a cada efluente.

Alvo (Efluente)	Incerteza expandida relativa (%)	
	$U_{analítico}$	$U_{amostragem}$
Efluente de tratamento biológico	12%	0,60%
Efluente de tratamento de esgoto	4%	0,05%
Água do mar recirculada	14%	0,12%

Em adição aos resultados apresentados acima, visando avaliar a não heterogeneidade dos dados referentes aos amostradores para cada efluente em estudo, a Tabela 5 apresenta os resultados da recuperação do método após a adição em cada alvo de padrão interno de 0,800 mg/L de N, utilizada no controle da qualidade do teste de contribuição da amostragem.

Tabela 5 – Resultado da recuperação do método em cada alvo.

Alvo (Efluente)	Recuperação do método ¹			
	Am1.1	Am1.2	Am2.1	Am2.2
Estação de tratamento biológico	96,9%	109%	105%	108%
Estação de tratamento de esgoto	105%	104%	101%	107%
Água do mar recirculada	87,2%	98,7%	97,0%	92,6%

¹ – Considerada dentro dos critérios de aceitação de recuperação do método uma recuperação entre 80 e 110%.

Com base nos dados apresentados acima, foi estabelecida a avaliação da incerteza de medição final através do método clássico, combinando-se a as diferentes contribuições conforme exposto na Tabela 6.

Tabela 6 – Fontes utilizadas para a estimativa da incerteza de medição referente à etapa analítica.

Fontes de incerteza	Incerteza padrão relativa
Volume da amostra	0,005
Volume final	0,008
Material de referência utilizado	0,002
Avaliação da reprodutibilidade	0,0084
Curva analítica	0,0049

Desta forma, considerando-se a abordagem acima, a incerteza expandida de medição de N-NH₃ (mg/L) foi igual a 10% para um nível da confiança de 95% (k=2).

Ao realizar uma análise de variâncias com dois fatores comparando-se os diferentes efluentes e amostradores, obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 7. Tais resultados evidenciam a não homogeneidade de alvos do estudo. Além disso, a incerteza expandida referente à etapa analítica apresentou resultados compatíveis (12,3%) com os dados obtidos através da metodologia exposta no ISO GUM com a aplicação do diagrama de causa e efeito (10%, Tabela

6). Já a incerteza expandida referente à etapa da amostragem foi igual a 8%. Desta forma, o resultado de medição expresso com a contribuição da etapa da amostragem, deve apresentar uma incerteza final de 20% (k=2; 95%).

Tabela 7 – Análise de variância com dois fatores com repetição.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Alvos (Efluentes)	44,269586	2	22,1348	1663	2E-15	3,88529
Amostras	0,086821	3	0,03873	2,909	0,114	4,74723
Análise	0,1597667	12	0,01331			
Total	44,516174	17				

Cabe salientar que para este estudo foi estabelecida uma metodologia que atendesse as necessidades de rotina do laboratório utilizado. Desta forma, o número de amostras tomadas e analistas envolvidos foi definido para que não houvesse impacto na rotina do laboratório ao se incorporar o controle da qualidade da amostragem à rotina.

4 – CONCLUSÃO

Em estudos de incerteza da amostragem a definição dos parâmetros utilizados nos experimentos é de suma importância. Dentre as diferenças nos conceitos de incerteza entre a etapa de amostragem e a fase analítica está a possibilidade de haver tendência na amostragem. Esta tendência deve ser percebida quando há uma aplicação indevida do protocolo de amostragem, contaminação da amostra ou quando não são reconhecidos os limites do alvo, por exemplo. No caso da amostragem de efluentes, por exemplo, as variações pertinentes podem ser estudadas realizando medições analíticas definidas por criteriosos procedimentos experimentais [8].

O protocolo de amostragem permitiu identificar em diferentes matrizes as variações que contribuem para o planejamento da amostragem inerentes aos processos de origem das amostras e aos protocolos de amostragem. No caso da matriz de esgoto, para a qual deve ser estabelecido um criterioso planejamento de amostragem, foi observada uma limitação devido às variações de concentração em curtos espaços de tempo. Tais resultados conduzirão a estudos mais detalhados visando avaliar a contribuição dos amostradores para diferentes parâmetros analíticos de forma a garantir a qualidade na etapa da amostragem dos diferentes efluentes utilizados no estudo.

A avaliação feita dos coeficientes de variação entre diferentes analistas para amostras independentes de um mesmo alvo (efluente) demonstrou que o protocolo estabelecido, assim como a etapa de avaliação de parâmetros relacionados ao método analítico implantado no laboratório, apresentaram valores estatisticamente homogêneos. Entretanto, ao se comparar dados provenientes dos diferentes alvos, pôde-se observar que a composição dos diferentes efluentes é extremamente distinta no que diz respeito à concentração de nitrogênio amoniacal. Além disso, ao se avaliar a contribuição da incerteza proveniente

da etapa da amostragem pôde-se verificar que apresentou um percentual menor em relação à proveniente da etapa analítica, Tal resultado leva a necessidade de consideração de outros parâmetros analíticos para continuidade do estudo, visando uma comparação dos dados obtidos e, conseqüentemente, avaliação do comportamento dos amostradores (analistas) frente aos diferentes parâmetros necessários ao enquadramento de efluentes industriais. Além disso, os resultados obtidos no presente trabalho direcionam o laboratório a uma análise das principais fontes de incerteza relacionadas à etapa analítica de determinação de nitrogênio amoniacal em efluentes, já que os valores obtidos forma maiores que os da etapa da amostragem.

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram avaliar o protocolo de validação da metodologia aplicada, o controle da qualidade estabelecido, assim como a adequação ao propósito, já que tratam-se de efluentes cujas especificações devem atender a uma Resolução aplicada em âmbito nacional.

5 - REFERÊNCIAS

- [1] VIM. *Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia*. 3 ed. Rio de Janeiro: Inmetro, 2009.
- [2] EURACHEM/ CITAC Guide: *Measurement uncertainty arising from sampling*. 1 ed. 2007. Disponível em: <<http://www.eurachem.org>>. Acesso em: 27 out.2009.
- [3] EURACHEM/ CITAC. *Determinando a Incerteza de Medição*. 2 ed. Rio de Janeiro: ABNT, INMETRO, SBM, 2002.
- [4] O. B. R. LEAL, *Acreditação de Amostragem*. In. *II Encontro Nacional de Organismos Avaliadores de Conformidade*. São Paulo: jul. 2010.
- [5] *CRITÉRIOS para acreditação da amostragem de águas e Matrizes Ambientais*. NIT-DICLA-057. Rio de Janeiro: INMETRO. 2009. Disponível em <<http://www.inmetro.gov.br>> Acesso em: 12 dez. 2009.
- [6] A G. H. R. OLIVERIRA, *A importância da amostragem no processo de medição de parâmetros em águas*. Revista Metrologia & Instrumentação, nº 208, Setembro, 2009.
- [7] M. H. Ramsey, B. G. R. Wood, A.P. Damant. *Improved evaluation of measurement uncertainty from sampling by inclusion of between-sampler bias using proficiency testin*, Analyst, 201, 136, 1313 - 1321. 2011.
- [8] M. H. Ramsey, M. Thompsom. *Uncertainty from sampling, in the context of fitness for purpose*. Springer- Verlag, no 12, 503- 513, July 2007.
- [9] S. Ellison, V. Barwick, T. Farrant, *Practical Statistics for the Analytical Scientist, A Bench Guide*. The Royal Society of Chemistry, 2nd edition, 2009.