

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
PROGRAMA DE POS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

Rogério Visquetti de Santana

**INCERTEZAS DA AMOSTRAGEM E DA ANÁLISE NO CONTROLE DE
QUALIDADE DO MONITORAMENTO DE RECURSOS HÍDRICOS**

Santo André – SP

2018

Rogério Visquetti de Santana

INCERTEZAS DA AMOSTRAGEM E DA ANÁLISE NO CONTROLE DE QUALIDADE
DO MONITORAMENTO DE RECURSOS HÍDRICOS

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Ciências e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal do ABC como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental

Orientadora: Roseli Frederigi Benassi

Co-orientadora: Lucia Helena Gomes Coelho

Santo André – SP

2018

Visquetti de Santana, Rogério

CÁLCULO DA INCERTEZA DA AMOSTRAGEM COMO ESTRATÉGIA DE CONTROLE DE QUALIDADE DA AMOSTRAGEM EM MONITORAMENTOS AMBIENTAIS / Rogério Visquetti de Santana. — 2018.

126 fls.

Orientadora: Roseli Frederigi Benassi
Coorientadora: Lucia Helena Gomes Coelho

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Santo André, 2018.

1. Amostragem. 2. Incerteza. 3. Qualidade. 4. Monitoramento Ambiental. I. Frederigi Benassi, Roseli. II. Helena Gomes Coelho, Lucia. III. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, 2017. IV.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santo André, 31 de julho de 2018.

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Fundação Universidade Federal do ABC
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 - Fone: (11) 4996-0017
pgeta@ufabc.edu.br

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Rogério Visquetti de Santana, realizada em 2 de maio de 2018:

Prof.(a) Dr.(a) **Roseli Frederigi Benassi** (Universidade Federal do ABC) – Presidente

Prof.(a) Dr.(a) **Werner Siegfried Hanisch** (Universidade Federal de São Paulo) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Rodrigo de Freitas Bueno** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Raquel Vieira Busto** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Diana Sarita Hamburger** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Aos meus pais, cujo apoio constante sempre foi fundamental para meu desenvolvimento
moral e intelectual

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do ABC.
À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Capes.

Agradeço especialmente a minha orientadora Prof. Roseli Frederigi Benassi e a minha co-orientadora Lucia Helena Gomes Coelho, pela orientação, incentivo e apoio fundamentais para o desenvolvimento desse trabalho e pela compreensão nos momentos difíceis pelos quais passei durante o seu desenvolvimento.

Aos professores do Curso de Pós-graduação, cujas aulas serviram de base para a construção sólida desse projeto.

A CETESB e seus colaboradores, que ofereceram o apoio técnico e metodológico fundamental para a realização desse trabalho

A equipe da Divisão de amostragem da CETESB, pela apoio e realização das amostragens

A Maria Inês Zanolli Sato, que sempre apoiou e acreditou nesse projeto

A todos os que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta pesquisa

RESUMO

Os monitoramentos ambientais de recursos hídricos são construídos por meio de resultados analíticos de variáveis ecológicas que são avaliadas por meio da aquisição de amostras. Estas devem representar o mais fielmente possível as condições e características do ambiente estudado para garantir que as tomadas de decisão baseadas neles sejam adequadas. Por conta disso, este trabalho teve como 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, 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*”. Para tanto, foram avaliados pontos de coleta pertencentes a rede de monitoramento da qualidade das águas superficiais da CETESB, sendo 11 localizados em rios que cruzam a região metropolitana de São Paulo (Pinheiros, Tamanduateí e Tietê) e 9 localizados no reservatório Billings. A população de dados obtidas foi tratada por meio da análise da diferença percentual das duplicatas, para que os valores suspeitos (*outliers*) fossem excluídos, sendo os resultados escolhidos usados para a determinação da incerteza. Por meio do cálculo de incerteza em dois níveis, foram calculadas as incertezas da amostragem e da análise observando-se que a primeira apresentou resultados maiores do que a segunda. Concluiu-se, por fim, que apesar da metodologia ser adequada para avaliar o a influência da amostragem e da análise separadamente, o desenho amostral aplicado não permite avaliar as fontes de incerteza presentes em cada ponto, uma vez que considerada pontos com características hidrológicas e limnológicas bastante distintas.

PALAVRAS CHAVE: Incerteza da amostragem, amostragem, controle de qualidade da amostragem

ABSTRACT

The environmental monitoring of water resources is constructed through analytical results of ecological variables that are evaluated through the acquisition of samples. These should represent as accurately as possible the conditions and characteristics of the environment studied to ensure that decision-making based on them is adequate. The objective of this study is to evaluate the efficiency of the use of the uncertainty calculation of sampling as a strategy to guarantee the representativeness of the collection procedures used in environmental studies. 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*". To that end, collection points belonging to the CETESB surface water quality monitoring network were evaluated, of which 11 were located in rivers crossing the São Paulo metropolitan area (Pinheiros, Tamanduateí and Tietê) and 9 located in the Billings reservoirs. The population of data obtained was treated by means of the analysis of the Percent Difference of the duplicates, so that the outliers were excluded, and the chosen results were used to determine uncertainty. By calculating uncertainty at two levels, we calculated the sampling and analysis uncertainties by observing that the former presented higher than the second results. Finally, it is concluded that although the methodology is adequate to evaluate the influence of sampling and analysis separately, the applied sample design does not allow to evaluate the sources of uncertainty present in each point, once considered points with hydrological and limnological characteristics quite different.

KEY WORDS: Sampling uncertainty, sampling, sampling quality control

Sumário

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS	12
2.1	OBJETIVO GERAL	12
2.2	Objetivos específicos	12
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	13
3.1	BACIA HIDROGRÁFICAS BRASILEIRAS	13
3.1.1	Gestão das bacias hidrográficas no estado de são Paulo.....	19
3.1.2	Bacia do Alto Tietê – UGRHI 6.....	22
3.1.3	Monitoramento da qualidade das águas superficiais.....	23
3.2	AMOSTRAGEM	26
3.2.1	Conceitos gerais	26
3.2.2	Coleta e tipos de amostra	27
3.2.3	Amostragem e monitoramento ambiental	28
3.2.4	Amostragem ambiental e incerteza	30
3.2.5	Amostragem em rios e Reservatórios.....	32
3.2.6	Plano de amostragem ambiental.....	33
4	incerteza de medição.....	35
4.1	DETERMINAÇÃO DOS VALORES SUSPEITOS POR MEIO DA DIFERENÇA PERCENTUAL DAS DUPLICATAS (DPD)	38
4.2	CÁLCULO DA INCERTEZA DA AMOSTRAGEM POR MEIO DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)	39
4.2.1	Cálculo da incerteza e da incerteza relativa a análise	40
4.2.2	Cálculo da incerteza e da incerteza relativa da amostragem.....	42
5	METODOLOGIA	43
5.1	DELIMITAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	43
5.2	AMOSTRAGEM	48
5.2.1	Preparação dos materiais	48
5.2.2	COLETA DE AMOSTRAS	49
5.3	MÉTODOS ANALÍTICOS	50
5.3.1	Determinações de campo	51
5.3.2	determinação dos parâmetros químicos em laboratório.....	52

5.4	CÁLCULO DA INCERTEZA DA AMOSTRAGEM	53
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
6.1	DUPLICATAS DE CAMPO	56
6.2	DETERMINAÇÃO DE VALORES “ <i>OUTLIERS</i> ”	57
6.3	CÁLCULO DE INCERTEZA	62
7	CONCLUSÕES	65
8	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	67
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
	ANEXO 1 – MEMÓRIAS DE CALCULO PARA INCERTEZA DA ANALISE (AMBIENTES LÊNTICOS E LÓTICOS)	74
	ANEXO 2 – MEMÓRIAS DE CALCULO PARA INCERTEZA DA ANALISE (AMBIENTES LÓTICOS)	77
	ANEXO 3 – MEMÓRIAS DE CALCULO PARA INCERTEZA DA AMOSTRAGEM (AMBIENTES LÓTICOS)	89
	ANEXO 4 – MEMÓRIAS DE CALCULO PARA INCERTEZA DA ANÁLISE (AMBIENTES LÊNTICOS)	101
	ANEXO 5 – MEMÓRIAS DE CALCULO PARA INCERTEZA DA AMOSTRAGEM (AMBIENTES LÊNTICOS)	112

1 INTRODUÇÃO

A maioria das determinações analíticas de parâmetros 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), além da periodicidade das coletas, no caso de um monitoramento de longo prazo (SANTANA, 2010).

Nesse sentido, a amostragem, por ser considerada em grande parte dos estudos de caracterização e monitoramento da qualidade ambiental como um fator extremamente importante e deve ser dimensionada de modo a permitir avaliar a real influência que os procedimentos de coleta acarretam nos resultados (SANTANA, 2010).

Vários órgãos internacionais de controle de qualidade e metrologia têm proposto formas de garantir a qualidade dos procedimentos de coleta, como por exemplo, a rede de organizações europeia (EURACHEM), que publicou em 2007 o documento *Measurement uncertainty arising from sampling – A guide to methods and approaches* (Medidas de incerteza de amostragem – um guia de métodos e estratégias), propondo uma metodologia para a estimativa da incerteza associadas a procedimentos de coleta.

No Brasil, essa importância pode ser observada, dentre outros critérios, pela publicação da resolução da Secretaria do Meio Ambiente (SMA) nº 100, que tornou obrigatória a acreditação na norma NBR ISO/IEC17025:2005 a todos os laboratórios, consultorias e prestadores de serviço que realizem coleta de amostras para fins ambientais no estado de São Paulo.

Devido à impossibilidade de avaliar as características do ambiente em sua totalidade, a elaboração de um desenho amostral que permita a coleta de amostras representativas das principais características geoquímicas, hidrológicas e ecológicas do ambiente é vital para que sejam inferidas interpretações adequadas sobre as condições da região estudada no momento de observação, principalmente quando os analitos de interesse encontram-se em concentrações muito baixas ou não disponíveis (por exemplo, complexados ou precipitados com outros componentes da matriz ambiental em estudo). Quando se trata da produção de dados que são usados em programas de monitoramento, a necessidade de resultados confiáveis que permitam avaliar o comportamento das características do ambiente ao longo do tempo são imprescindíveis (BATLEY, 1999; GINEBREDÁ et al, 2018).

As avaliações acerca das características do meio, bem como as tomadas de decisão para otimizar a gestão da qualidade do recurso se dá por meio da análise de resultados que, em sua maioria, foram obtidos através da determinação da concentração de determinados parâmetros em laboratório, a partir de amostras supostamente representativas do ambiente. Portanto, garantir a qualidade e representatividade destas é uma forma de aumentar a confiabilidade dos próprios resultados analíticos e principalmente da decisão de gestão adotada (BATLEY, 1999; PARRON, MUNIZ e PEREIRA, 2011).

Para tanto, são escolhidas estações de coleta baseadas em condições hidrológicas, geológicas e ambientais tais que possam inferir, com o máximo de credibilidade possível, a sua representatividade. Para isso, os processos de amostragem devem ser realizados de maneira adequada e dentro de um sistema de qualidade robusto e consistente. Levando-se em conta que a coleta é a primeira etapa do procedimento analítico (RAMSEY, 2007), os procedimentos de garantia da qualidade da amostragem devem estar alinhados sob os mesmos critérios usados durante o ensaio, uma vez que, sem isso, os resultados obtidos podem ser colocados sob suspeita (BOON, TAYLOR E RAMSEY, 2007).

Nesse sentido, é necessário estabelecer procedimentos de controle de qualidade para amostragem que dialoguem tecnicamente com os procedimentos de qualidade já adotados pelos laboratórios de análise em suas metodologias analíticas. 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 evidenciada (ABNT, 2005; RAMSEY e ELLISON, 2015).

Assim, estratégias que demonstrem, de maneira objetiva, que as amostras geradas realmente representam as características do ambiente estudado são cada vez mais importantes (GRÖN, 2007; RAMSEY, 2007; BRANDÃO, 2011). O estabelecimento de procedimentos de controle de qualidade da amostragem deve ser realizado previamente às atividades de coleta, definindo os critérios de aceitação que permitirão decidir se as amostras coletadas e encaminhadas aos laboratórios para análise são representativas dos pontos avaliados (BRANDÃO, 2011). Essa preocupação com a qualidade se justifica, pois é fundamental a aquisição de amostras que representem de maneira fiel as características do ambiente estudado, para que as conclusões obtidas por meio do estudo sejam realmente significativas e efetivamente representem suas características (FACCHI, 2006; GINEBREDA et al, 2018).

Dentre as estratégias atualmente usadas para controle de qualidade ambiental está a utilização da incerteza de medição associada à amostragem, a qual vem sendo discutida como ferramenta que possibilita avaliar e quantificar os erros associados aos resultados analíticos.

A utilização da incerteza na avaliação crítica dos procedimentos de medição pode auxiliar na adoção de melhorias nos procedimentos, possibilitando também a adoção de práticas metrológicas mais eficazes para a obtenção de resultados analíticos o mais fiéis possíveis ao ambiente estudado.

Com base nisso, o presente trabalho partiu da hipótese de investigar se é possível usar a incerteza da amostragem para avaliar a influência dos erros amostrais nos resultados analíticos em planos de monitoramento ambiental de recursos hídricos, principalmente quando se avalia parâmetros químicos presentes em baixas concentrações no meio, para os quais as incertezas resultantes da combinação entre determinação analítica e variabilidade da amostragem podem repercutir em valores pouco confiáveis e com desvio padrão elevado, dificultando a interpretação da variável e, conseqüentemente, a tomada de decisão quanto à gestão daquele recurso.

Para isso, a primeira parte apresenta o panorama da gestão de recursos hídricos brasileiro, em particular a realizada no estado de São Paulo. Em seguida discute sobre os principais conceitos de amostragem, principalmente sobre sua relação com a representatividade das amostras produzidas.

Para determinar a incerteza, foi usado o desenho amostral e a metodologia de cálculo proposto pelo documento *uncertainty arising from sampling*, publicado no ano de 2007 pela EURACHEM. Em ambos os grupos, foram selecionados pontos de coleta da rede de monitoramento de águas superficiais de São Paulo, localizados na Unidade de Gestão de Recursos Hídricos 6 (UGRHI 6). Os locais de coleta escolhidos foram agrupados em duas categorias, conforme as suas características limnológicas. Aqueles localizados nos rios Pinheiros, Tamanduateí e Tietê foram agrupados como pertencentes ao ambiente lótico. Já os localizados na represa Billings foram classificados como pertencentes ao ambiente lêntico.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo desta pesquisa foi investigar a possibilidade do uso da incerteza da amostragem como instrumento de avaliação da influência dos erros amostrais nos resultados analíticos, a fim de contribuir para a gestão da qualidade dos resultados analíticos usados em monitoramentos ambientais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Detalhar os procedimentos de preparo e planejamento da amostragem para fins de coleta de amostras de águas superficiais em ambientes aquáticos.
- Aplicar a análise da diferença percentual das duplicatas - DPD como instrumento de determinação de valores suspeito em uma população de dados usados para fim de cálculo da incerteza da amostragem.
- Calcular a incerteza de medição da amostragem pelo método de divisão dupla seguida de determinação de ANOVA para os parâmetros alumínio total, alumínio dissolvido, ferro total, ferro dissolvido, fósforo, magnésio total, magnésio dissolvido, manganês total, manganês dissolvido, nitrogênio amoniacal, nitrogênio total, sólidos dissolvidos, sólidos suspensos, sólidos totais e sólidos voláteis.
- Calcular as incertezas, considerando a amostragem, dos resultados obtidos a partir de amostras coletadas em ambientes aquáticos ecossistemas aquáticos

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 BACIA HIDROGRÁFICAS BRASILEIRAS

Bacia hidrográfica é definida como uma área de captação natural da água da chuva que faz afluir em um único ponto. É composta por um conjunto de superfícies vertentes e de uma rede de drenagem constituída por cursos de água que fluem até originar um único leito, o exutório. A área definida como bacia hidrográfica é um território em que se desenvolvem as atividades humanas, sendo consideradas as áreas urbanas, industriais, agrícolas ou de preservação. Pode-se dizer que, em seu exutório, é possível verificar o histórico de todos os processos que fazem parte do sistema. Ou seja, o que ocorre no exutório é consequência das formas de ocupação da área de entorno e da utilização da Bacia Hidrográfica (PORTO e PORTO, 2008)

O território brasileiro está dividido em macrorregiões hidrogeológicas chamadas de Regiões Hidrográficas Brasileiras. Tais divisões foram feitas de maneira a conformar as necessidades de gestão dos recursos hídricos com a configuração física e características locais (NICOLODI, ZAMBONI e BARROSO, 2011).

Ao longo do século XX, o desenvolvimento das cidades causou uma série de perturbações humanas nas regiões hidrográficas brasileiras, produzindo diversos impactos ambientais associados aos usos desses recursos (BARRELLA, 2001). Com o crescimento populacional, o desenvolvimento de estratégias que permitissem avaliar, manter e disciplinar a demanda pelo uso d'água passou a ser pauta de extrema importância na política de diversos países.

Somente a partir de meados da década de 1970 o monitoramento ambiental aparece na legislação federal, por meio da Portaria GM-0013 de 15 de janeiro de 1976. Essa estabeleceu as primeiras classificações para corpos d'água superficiais, com respectivos padrões de qualidade e de emissões de efluentes associados a classes de uso preponderantes (RODRIGUES, MALAFAIA e CASTRO, 2018)

Em 1988, a publicação da Constituição Federal teve um importante papel para a gestão dos recursos hídricos, uma vez que definiu as águas nacionais como um bem público, fazendo com que a responsabilidade de gestão e conservação passasse a ser federal. Em seu artigo 20 indica, entre os bens da União, *"os lagos, rios e quaisquer correntes de água em terrenos do seu domínio, ou que banhem mais de um Estado, sirvam de limites com outros*

países, se estendam a território estrangeiro, ou dele provenham, bem como terrenos marginais e as praias fluviais" (BRASIL, 1988).

Outra importante alteração introduzida pela Carta Magna de 1988 foi à atribuição dada à União no seu art. 21, inciso XIX, para *"instituir sistema nacional de gerenciamento de recursos hídricos e definir critérios de outorga de direitos de uso"* (BRASIL, 1988). Esse artigo deu origem à Lei 9.433, de 8 de janeiro de 1997, a qual instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos e criou o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos. A partir da aprovação dessa lei, o país passou a dispor de um instrumento legal que tem por finalidade garantir às gerações futuras a disponibilidade do recurso hídrico.

Essa lei tem entre os fundamentos da Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) a água como um bem de domínio público, dotado de valor econômico, cujos usos prioritários são o abastecimento humano e a dessedentação de animais e cuja gestão deve tomar como unidade territorial a bacia hidrográfica. Prevê ainda, como diretriz geral de ação, a gestão integrada, e como instrumentos para viabilizar sua implantação os planos de recursos hídricos, o enquadramento dos corpos de água em classes segundo os usos preponderantes, a outorga de direito de uso, a cobrança pelo uso da água e o sistema de informação sobre recursos hídricos e a compensação aos municípios (BRASIL, 1997).

O Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos estabelecido pela Lei nº. 9.433/97 deve cumprir os seguintes objetivos:

- coordenar a gestão integrada das águas;
- arbitrar administrativamente os conflitos ligados ao uso da água;
- implementar a Política Nacional de Recursos Hídricos;
- planejar, regular e controlar o uso, a preservação e a recuperação dos recursos hídricos e
- promover a cobrança pelo uso da água.

Integram o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos:

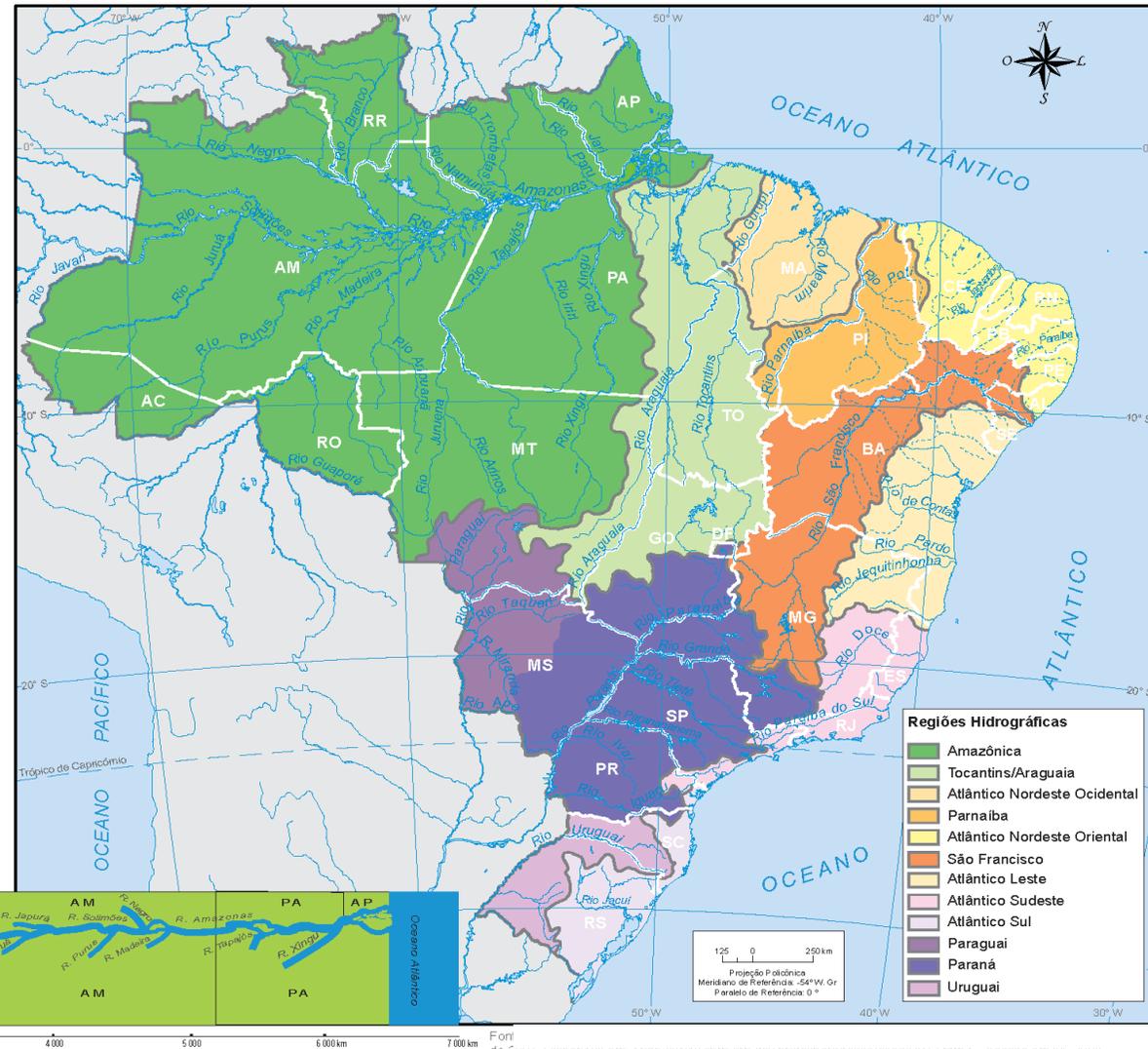
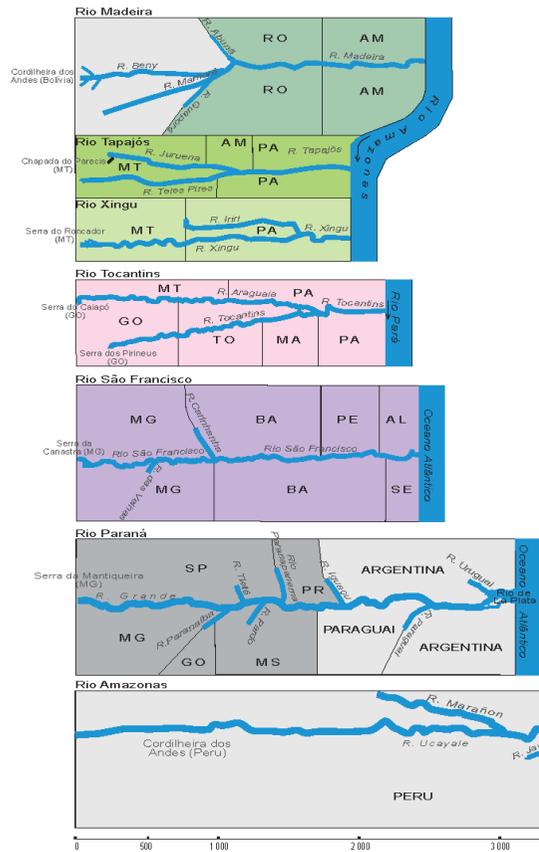
- o Conselho Nacional de Recursos Hídricos;
- os Conselhos de Recursos Hídricos dos Estados e do Distrito Federal;
- os Comitês de Bacia Hidrográfica;
- os órgãos de governo cujas competências se relacionem com a gestão de recursos hídricos e
- Agências de água.

Em 2001 foi criada a Agência Nacional de Águas (ANA), de forma a complementar a estrutura institucional da gestão de recursos hídricos do país. Este órgão é a entidade operacional do sistema com responsabilidade pela implantação da PNRH e que detém o poder outorgante de fiscalização e de cobrança pelo uso da água (PORTO e PORTO, 2008).

Em 11 de dezembro de 2002 foi editada a resolução nº 30 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH), que define a metodologia de codificação e os procedimentos de subdivisões das bacias e regiões hidrográficas brasileiras. Já na Resolução nº 32, de 15 de outubro de 2003, foi definida a divisão hidrográfica nacional utilizando como base as regiões hidrográficas como mostrado na Figura 1. Essa resolução dispõe e define que cada região hidrográfica é compreendida por uma bacia, grupos de bacias ou sub-bacias com características naturais, sociais e econômicas de modo homogêneo ou similar, visando melhor estruturar o planejamento e o gerenciamento dos recursos hídricos (PORTO; PORTO, 2008).

Figura 1: Regiões Hidrográficas Brasileiras

Principais rios



Fonte: IBGE, 2015

Outra característica da Política Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos é a importância dada à participação pública. Há no sistema a garantia da participação de usuários e da sociedade civil em todos os plenários por ele constituídos, desde o Conselho Nacional de Recursos Hídricos até os Comitês de Bacia Hidrográfica, sendo essa estratégia a forma de dar legitimidade às decisões e a maneira mais eficiente para garantir a implantação das decisões tomadas (PORTO E PORTO, 2008).

A Lei n. 9.433/97 é importante para a ordenação do uso da água, mas implica mudanças importantes dos administradores públicos e dos usuários, já que agora precisam ser receptivos ao processo de parceria. Desde o processo de discussão da lei, percebia-se a dificuldade da colocação dessas diretrizes em prática. Um dos principais desafios está em vencer a tradição de decisões centralizadas rumo à gestão regida pelo princípio da subsidiariedade (MMA, 2007).

Um aspecto que merece destaque sobre a dificuldade de implantação desse modelo de gestão descentralizada e compartilhada é o entendimento de que a gestão social "substitui" o poder central. Ao poder central cabe a responsabilidade do disciplinamento e da garantia de uso do bem comum (NICOLODI, ZAMBONI e BARROSO, 2011). À gestão social competem, de fato, a vigilância e a construção do pacto de sustentabilidade.

É importante destacar que o modelo de gestão de recursos hídricos proposto pela Lei das Águas possibilitou que fossem estabelecidas parcerias entre a sociedade civil e o Poder Público o que resultou, dentre outras iniciativas, na formação dos Comitês de Bacias Hidrográficas (CBH), que baseado no tripé da política participativa (descentralização, participação e integração) permitiu uma participação mais efetivas dos atores ao processo decisório sobre os usos da água (JACOBI e BARBI, 2007). Assim, a gestão dos recursos hídricos, por meio dos CBH, passou a ser usada como estratégia socialmente viável, uma vez que envolvem nas tomadas de decisões os entes sociais que efetivamente contribuem para a qualidade dos recursos de uma determinada região.

Sendo os CBH órgãos colegiados que servem de instrumento para a implementação da política de gerenciamento, no processo de gestão proposto pelos CBH, o conhecimento da qualidade das águas pertencentes à bacia é fundamental para se determinar os seus usos preponderantes e as ações que devem ser adotadas para possibilitar seu uso racional. Um dos instrumentos adotados para isso é o monitoramento dos recursos, que consiste em um

processo de coleta de dados onde são realizadas medições e/ou observações específicas de variáveis ambientais com a finalidade de verificar, qualitativa e quantitativamente, se determinados impactos ambientais estão ocorrendo em um dado momento ou ao longo de um determinado período (BITAR et al, 1998).

Nesse cenário, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) publicou em junho de 1986, a Resolução CONAMA nº 20, que classificou as águas doces, salobras e salinas em 9 classes, conforme seus usos preponderantes (BRASIL, 1997). Em 2005 ela foi substituída pela Resolução Conama nº 357 que dispôs sobre a “*classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de águas superficiais, além de estabelecer as condições e padrões de lançamento*” (GROSSI, 2006, p.30). No seu artigo 4º, as águas doces são classificadas em 5 classes, conforme seus usos preponderantes (BRASIL, 2005):

- A classe especial é destinada ao abastecimento público apenas com desinfecção, preservação do equilíbrio natural e ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral;
- Classe 1, destinada ao abastecimento humano após tratamento simplificado, proteção das comunidades aquáticas, recreação de contato primário e irrigação;
- Classe 2, destinada ao abastecimento humano após o tratamento convencional, a proteção as comunidades aquáticas e aquicultura e atividade de pesca;
- Classe 3, destinada, ao abastecimento humano após o tratamento convencional ou avançado, irrigação de culturas arbóreas e forrageiras, a pesca amadora, recreação de contato secundário e dessedentação de animais e
- Classe 4, destinada à navegação e à harmonia paisagística

A classificação dos corpos d'água é fundamental para que o Estado consiga estabelecer estratégias adequadas de gestão e manejo desses locais. Por conta disso, para que o enquadramento seja realizado de maneira inequívoca e eficaz, a Resolução CONAMA nº 357 também estabelece os critérios de qualidade que os corpos de água devem apresentar para que sejam corretamente classificados. Esses baseiam-se na análise das características química, físicas, biológicas, limnológicas e hidrogeológicas do ambiente avaliado (BRASIL, 2005).

Cabe ressaltar que essa classificação não é fixa, e pode ser periodicamente revista. Nesse sentido, o monitoramento da qualidade das águas é fundamental, pois permite ao gestor público ter um maior embasamento para a gestão do ambiente, além de possibilitar o

acompanhamento da eficácia das políticas de uso e conservação do solo. Nesse cenário, a PNRH definiu que o sistema de gerenciamento de recurso hídricos do país deveria ser realizado considerando como unidade básica as bacias hidrográficas (OLIVEIRA, 2008).

3.1.1 Gestão das bacias hidrográficas no estado de São Paulo

Segundo o IBGE (2015) o estado de São Paulo, possui 248.222,362 km² de área e está inserido na Região Sudeste da Federação, fazendo limite ao Norte com o estado de Minas Gerais, ao Nordeste com o estado do Rio de Janeiro, ao Sul com o estado do Paraná e a oeste com o estado do Mato Grosso do Sul. Grande parte da hidrografia destes estados está inserida na Bacia Hidrográfica do Paraná ou na bacia do Atlântico Sudeste.

O estado compartilha com Minas Gerais a bacia do rio Grande, que constitui a divisa estadual desde o reservatório de Estreito até a afluição com o rio Paranaíba, onde juntos formam o rio Paraná. Na divisa com o estado do Paraná, a bacia do rio Paranapanema é que realiza a divisão entre os estados, sendo que o seu limite se dá pelo rio Itararé, rio Paranapanema. Também faz limite com a bacia do rio Ribeira do Iguape, cuja porção a jusante se situa em terras paulistas. Na divisa com o Estado do Rio de Janeiro, a bacia do rio Paraíba do Sul faz divisa com os estados de Minas Gerais, São Paulo e Rio de Janeiro (SÃO PAULO, 2015).

A primeira divisão estadual sobre a hidrografia foi instituída pelo Decreto nº 4.388, de 14 de março de 1928, que regulamentou a Lei nº 2.261, de 31 de dezembro de 1927, quando foi organizado o Serviço Meteorológico. Na ocasião o estado foi dividido em oito zonas hidrográficas em São Paulo (2015).

- 1ª Zona – Bacia do rio Tietê, a montante da confluência do rio Piracicaba;
- 2ª Zona – Bacia do rio Tietê, entre a confluência da bacia do rio Piracicaba até a sua foz, no rio Paraná;
- 3ª Zona – Bacias dos rios Peixe e Aguapeí;
- 4ª Zona – Bacias dos rios Paranapanema e Itararé, incluindo o vale do rio Santo Anastácio;
- 5ª Zona – Bacias do rio Ribeira de Iguape e vertentes marítimas;
- 6ª Zona – Bacia do rio Paraíba do Sul;
- 7ª Zona – Bacias dos rios Pardo e Mogi-Guaçu;
- 8ª Zona – Bacias dos rios Turvo, Preto e São José dos Dourados.

Embora o sistema paulista de gerenciamento de recursos hídricos tenha sido instituído antes da implantação do sistema nacional, não houve necessidade de se adaptar ao

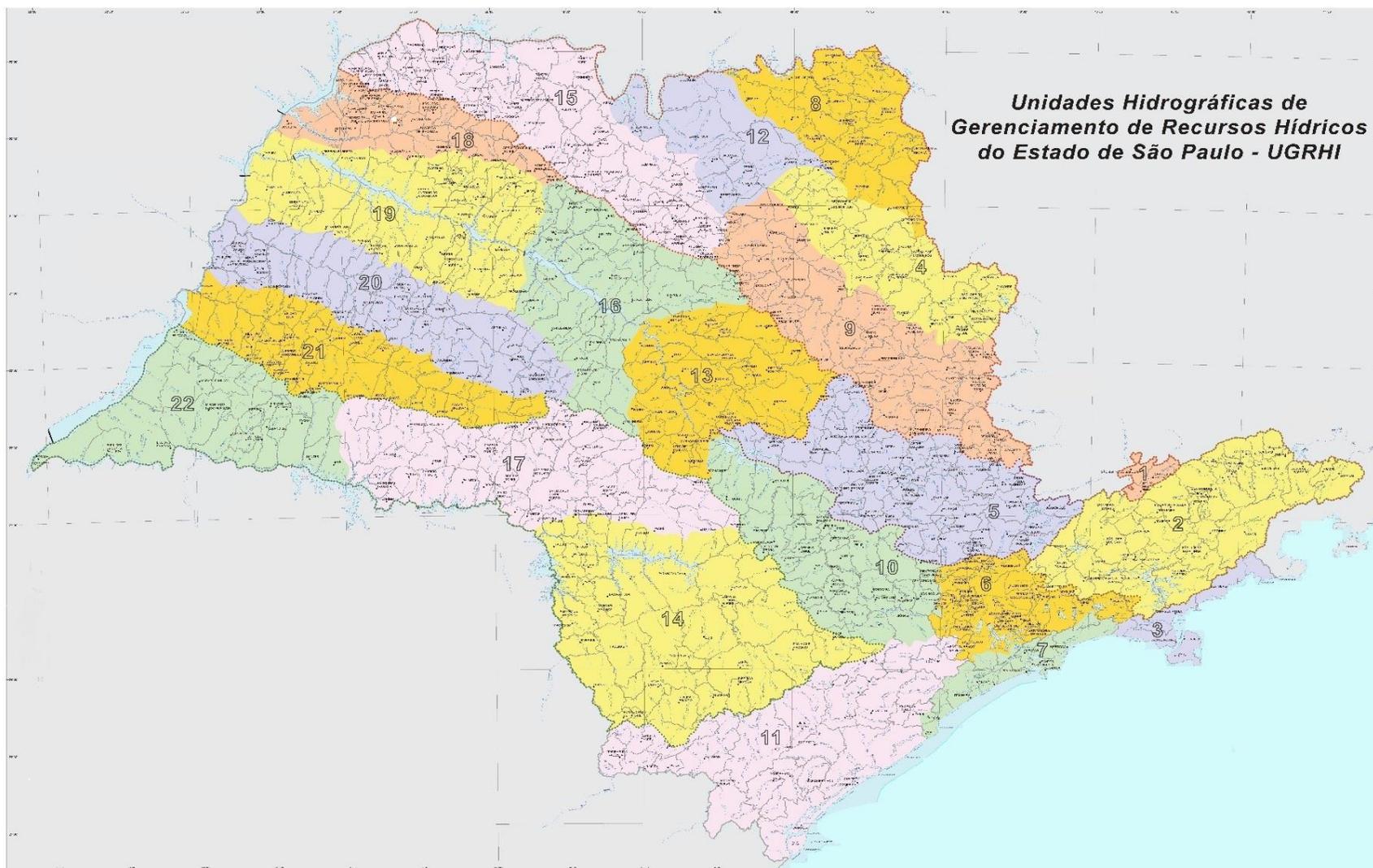
nacional, pois este se baseou na experiência paulista. Em conformidade com a Constituição Federal, a Constituição do Estado de São Paulo determina em seu artigo nº 205 a implementação no estado do Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos (SIGRH).

O início do desenvolvimento do sistema estadual remonta a 1987, quando se implantou o Conselho Estadual de Recursos Hídricos (SERH) e o Comitê Coordenador do Plano Estadual de Recursos Hídricos. Eram entidades que funcionavam como parte da estrutura burocrática do estado, não contemplando a participação de outras partes interessadas, como a sociedade civil e os usuários. Desde então, diversas leis foram aprovadas no âmbito federal e, sobretudo, no estado de São Paulo, dando forma ao sistema atual (GOMES e BARBIERI, 2004).

A implementação do SERH pelo Estado de São Paulo se deu pela Lei nº 7.663/91, de 30 de dezembro de 1991, rompendo com a hegemonia exercida pelo setor hidrelétrico na questão dos recursos hídricos desde o início do processo de industrialização brasileiro. Um dos aspectos que se destacam diz respeito ao fato de que o objeto dos Planos de Bacia (PB) não é propriamente a bacia hidrográfica, mas a Unidade de Gestão de Recursos Hídricos (UGRHI), sendo que estas são definidas como unidades territoriais com dimensões e características que permitam e justifiquem o gerenciamento descentralizado dos recursos hídricos (SÃO PAULO, 1991) e, em geral, são formadas por partes de bacias hidrográficas ou por um conjunto delas, que não podem ser consideradas como bacias hidrográficas.

O estado foi dividido em 22 UGRHI's (Figura 2), cujas delimitações pertencem a atual divisão hidrológica oficial do Estado de São Paulo e constituem a base territorial adotada pelos órgãos e entidades do Estado quando da proposição de planos e programas de utilização, recuperação, proteção e conservação dos recursos hídricos (SÃO PAULO, 2015).

Figura 2: Bacias hidrográficas do estado de São Paulo



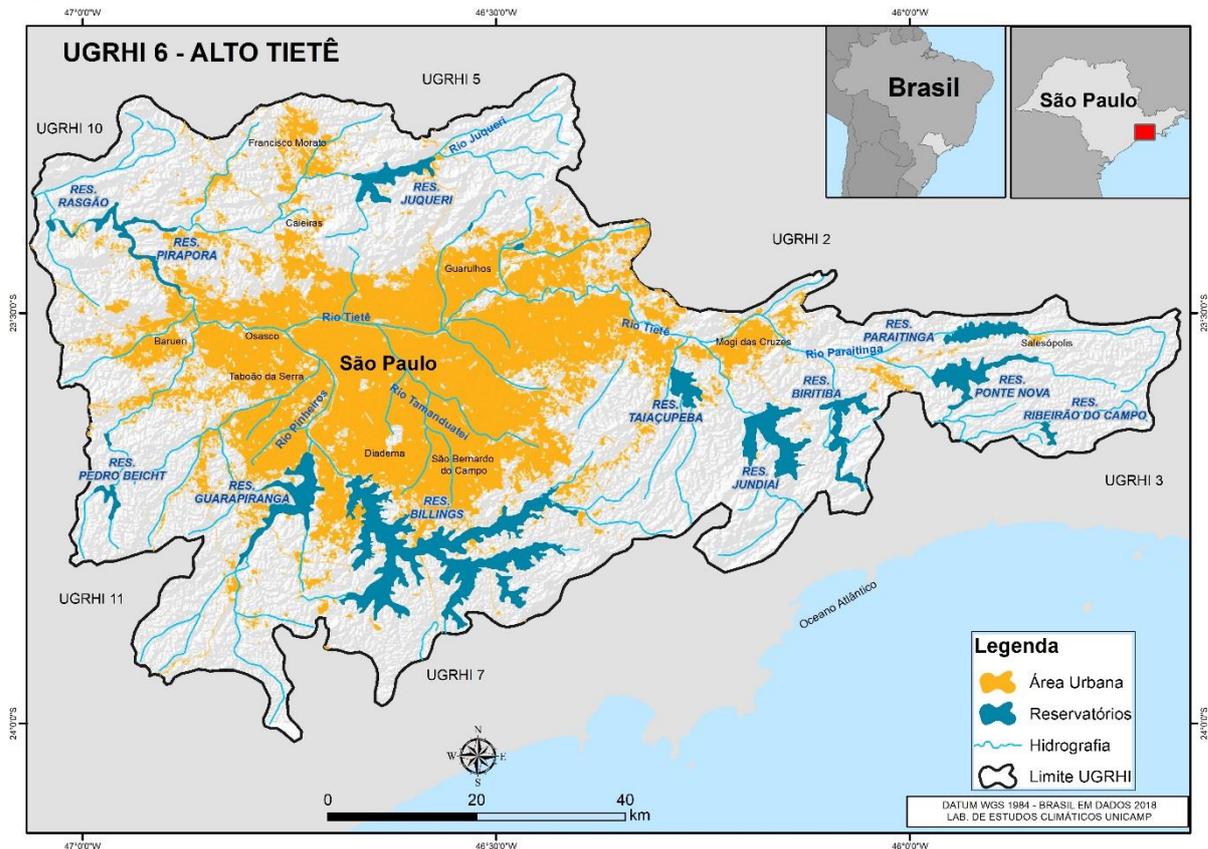
Fonte: adaptado de SÃO PAULO, 2017

3.1.2 Bacia do Alto Tietê – UGRHI 6

A Bacia Hidrográfica do Alto Tietê (Figura 3) apresenta a montante a barragem de Pirapora, a qual compreende uma área de drenagem de 5.720 km², inclusa a bacia do rio Pinheiros com suas principais sub-bacias, reservatórios Billings e Guarapiranga. A bacia hidrográfica do Alto Tietê possui o comprimento aproximado de 130 km e a largura atingindo mais que 70 km (SÃO PAULO, 2017).

Vários Municípios pertencem a essa Bacia, sendo eles citados de montante para Jusante: Paraibuna; Salesópolis; Biritiba Mirim; Mogi das Cruzes; Suzano; Poá; Itaquaquecetuba; Guarulhos; os municípios do ABC (Santo André, São Bernardo do Campo e São Caetano do Sul); São Paulo; Osasco; Carapicuíba; Jandira; Cotia; Barueri; Santana do Parnaíba e Pirapora do Bom Jesus (SÃO PAULO, 2017).

Figura 3: UGRHI 6 – Alto Tietê



Fonte: Autor (2018)

O rio Tietê aflora junto ao divisor de águas da serra do Mar, localizado a Leste da Cidade de São Paulo, e seu fluxo segue de leste à oeste. A Bacia possui uma área de drenagem de 5.775 km². A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) possui baixa disponibilidade hídrica por habitante, comparada com as regiões mais secas do Nordeste. Este fenômeno acontece devido a sua localização e a densidade demográfica da região, que está

situada em uma zona de cabeceira, ou seja, região onde os rios possuem baixa vazão. Assim, para se sustentar, necessita importar águas de bacias circunvizinhas, como, por exemplo, o Sistema Cantareira. Um grave problema com a bacia do Alto Tiete é a densa ocupação territorial na região de cabeceira, pois aumenta significativamente os riscos com poluição de mananciais e contaminação do lençol freático (SÃO PAULO, 2016).

Para Listo (2011), a bacia do Alto Tietê, durante os últimos anos, vem apresentando alterações expressivas em sua taxa de crescimento urbano em decorrência do processo migratório e do crescimento vegetativo da região. Estas mudanças alteram diretamente as projeções mais antigas e dão maior confiabilidade às mais recentes. Segundo um levantamento de alguns cenários realizados pelo autor, as tendências de desenvolvimento demográficas empregadas avaliaram uma taxa de crescimento vegetativo abaixo de 2% anuais. Sendo que foi estimado um aumento de 34% da população projetada para o ano até 2020, no qual o número de habitantes seria de, aproximadamente, 22.445.000 para a RMSP.

3.1.3 Monitoramento da Qualidade das águas superficiais

Atualmente, a poluição das águas é uma situação que preocupa cada vez mais os gestores de modo geral e a população em geral de maneira mais específica. A contaminação dos corpos d'água com nutrientes nitrogenados e fosfatados, descarga de efluentes tóxicos, o transporte de poluentes atmosféricos por longas distâncias são hoje umas das grandes causas de degradação da qualidade da água, sendo os corpos d'água como lagos e rios represados particularmente afetados (SILVA, 2018).

Neste cenário, o monitoramento da qualidade da água para a gestão dos recursos hídricos se torna fundamental. De acordo com a Agência Nacional de Águas (ANA), o monitoramento é o conjunto de práticas que visam o acompanhamento de determinadas características de um sistema (NICOLODI, ZAMBONI e BARROSO, 2011). Já segundo a *Internacional Organization for Standardization (ISO)*, monitoramento é definido como “processo programado de amostragem, medição e subsequente registro ou sinalização, ou ambos, de várias características da água, muitas vezes com a finalidade de avaliar a conformidade aos objetivos especificados” (INMETRO, 2012).

Quando do dimensionamento de um monitoramento ambiental, é importante que sejam desenvolvidas estratégias que permitam determinar e acompanhar as alterações da qualidade das águas naturais tendo por base suas características físicas, químicas e

microbiológicas, decorrentes de atividades antrópicas e de fenômenos naturais (SILVA, 2018).

Para tanto, o monitoramento deve incluir a coleta de dados e de amostras em locais específicos, feita em intervalos regulares de tempo, de modo a gerar informações que possam ser utilizadas para a definição das condições presentes de qualidade da água. Porém, essas definições amplas podem ser separadas em três tipos de atividades de monitoramento, que podem ser diferenciadas pelo seu tempo de duração (MMA, 2004):

1. Monitoramento para diagnóstico – coleta de dados com período mínimo de um ciclo sazonal completo, onde são realizadas observações e medições padronizadas do ambiente aquático, com o objetivo de definir seu status e suas tendências;
2. Monitoramento de levantamento – coleta de dados de curto prazo, com duração finita, geralmente menor que um ano e de forma mais intensiva, para se observar e medir a qualidade de um ambiente aquático para um objetivo específico;
3. Monitoramento para vigilância – é um acompanhamento contínuo, com medições e observações específicas para manejo da quantidade e/ou qualidade de água, geralmente vinculado a atividades operacionais.

Nos três tipos de monitoramento descritos é dada grande ênfase a coleta de dados ambientais destinados a uma finalidade específica. Esse propósito deve ser o condutor chefe dos planos de monitoramento, sendo que os padrões de qualidade requeridos devem se determinar para o fim escolhido. a ênfase dada à coleta de dados ambientais para um propósito específico. Por exemplo, a água destinada ao consumo humano não deve conter compostos químicos ou microrganismos que possam afetar a saúde humana, como arsênicos ou coliformes termotolerantes. Da mesma forma, uma água destinada à irrigação deve possuir baixa salinidade (SILVA, 2018).

Assim, para que seja realizado um diagnóstico adequado de um corpo d'água, deve ser construído um programa de monitoramento que permita identificar os problemas e as tendências de curto e longo prazo, auxiliando na elaboração das ações de manejo e avaliando a efetividade das ações de manejo já em andamento.

No caso de programas desenvolvidos a longo prazo, como os que são impostos aos Estados executarem, é extremamente importante a formação e manutenção de redes de monitoramento de qualidade de água, com a cooperação efetiva de agências, instituições e associações de interesse naquele corpo d'água que está sendo monitorado (MMA, 2004). A criação de redes de monitoramento minimiza os custos de operação, divide o esforço de coleta de dados e amostras de água, compartilha os dados que podem ser usados para várias finalidades e facilita sua interpretação de uma forma mais holística, levando em consideração as inter-relações das partes envolvidas, aumentando sua visibilidade e discussão em vários setores da sociedade. (BATLEY, 1999; GINEBREDA et al, 2018).

Nesse contexto, a qualidade e a representatividade dos dados obtidos por meio dos programas de monitoramento são fundamentais. Por conta disso, sabendo-se que as investigações da qualidade das águas se iniciam pela coleta de amostras dos ambientes estudados, o desenvolvimento de estratégias que permitam aumentar a confiabilidade das amostras geradas é fundamental (GUIGUES et al, 2016).

O desenvolvimento de mecanismos de controle de qualidade de qualidade que permitam considerar os efeitos da tomada de amostra se torna cada vez mais significativas. Assim, discutir e compreender as influências que esses procedimentos têm sobre os resultados é fundamental para a consistência e credibilidade dos resultados usados para embasar as decisões tomadas por meio dos monitoramentos.

3.2 AMOSTRAGEM

3.2.1 Conceitos gerais

Para se compreender adequadamente os fundamentos envolvidos na amostragem, é necessário delimitar alguns termos comumente usados. Para tanto, é importante definir os significados de população e amostra, tomando como base a estatística descritiva, ampliando seus significados para a situação ambiental.

Estatisticamente, população é o conjunto de todos os elementos ou resultados sob investigação. Dependendo de seu tamanho e complexidade, pode ser classificada em finita, quando se trata de uma quantidade pequena de dados, cuja totalidade pode ser avaliada; e infinita, quando o número de elementos é elevado, impossibilitando sua análise em totalidade (BUSSAB e MORETTIN, 2002).

Já amostra pode ser considerada como um subconjunto de elementos ou eventos de uma população maior que permite que sejam feitas inferências sobre ele. Para que represente bem a população, deve ser coletada aleatoriamente e ser adequadamente grande, tornando possível usar as informações coletadas e, a partir dela, para fazer inferências sobre a população (BUSSAB e MORETTIN, 2002).

Ambientes naturais, em geral, e corpos hídricos, em especial, são classificados como populações infinitas e sua avaliação pode ser realizada através do agrupamento de dados particulares por meio da obtenção de amostras que tem por objetivo representar as características investigadas na população principal, buscando evidenciar suas propriedades e comportamentos gerais (PEREIRA, 2010).

É possível, portanto, dizer que, para a correta avaliação de um ecossistema, é necessário o desenvolvimento de estratégias de obtenção de amostras que sejam as mais representativas possíveis dos ambientes avaliados. Caso contrário às conclusões obtidas, e conseqüentemente as ações tomadas, podem ser inócuas.

Logo, a produção de amostras por meio de procedimentos sistematicamente definidos é uma etapa fundamental, uma vez que é por meio delas que são obtidos os

resultados que são usados como base para a construção dos panoramas qualitativos e quantitativos dos locais estudados (ZORZI *et al*, 2008; BOTTA *et al*, 2012).

3.2.2 Coleta e tipos de amostra

Para definição adequada das melhores estratégias de coleta é necessário que identificar o tipo de amostra que será gerada. Uma dessas classificações é a adotada por CETESB (2011), onde as amostras devem ser codificadas por letras que se referem à sua classe: A - Amostras de água tratada; B - Amostras de água bruta; C - Amostras de água residuária; D - Amostras, sedimento, lodo, material sólido de dragagem, resíduo sólido e semissólido em geral; E - Amostras de materiais biológicos. A tabela 1 descreve mais detalhadamente cada um dos códigos.

Tabela 1 – classificação dos tipos de amostras ambientais

Classe da amostra	Definição
A	ÁGUA TRATADA – Água destinada ao consumo humano, submetida a algum tipo de tratamento convencional (ETA - Estação de Tratamento de Água) ou simplificado (filtração, cloração, fluoretação etc.).
B	ÁGUA BRUTA – Água que não passou por nenhum tipo de tratamento simplificado ou convencional (“in natura”), proveniente de rio, represa, lago, poço freático, nascente, estuário, mar etc.
C	ÁGUA RESIDUÁRIA – Despejo ou resíduo líquido proveniente de atividades domésticas (efluentes domésticos), industriais (efluentes industriais), comerciais, agrícolas e outras, bem como a de sistemas de tratamento de disposição de resíduos sólidos.
D	SEDIMENTO - Material originado da decomposição de qualquer tipo de rocha, material de origem biológica em decomposição ou resíduos provenientes da ação humana que são transportados e depositados no fundo dos corpos d’água.
E	MATERIAL BIOLÓGICO - Materiais ou líquidos de origem biológica, como peixes (inteiros ou suas partes), moluscos, sangue, urina, plantas, invertebrados, ossos e alimentos.

Fonte: adaptado de CETESB (2011)

Além disso, as amostras ainda podem ser classificadas como simples ou compostas, dependendo do procedimento de tomada.

Amostras simples, também chamadas de pontuais ou instantâneas, são aquelas cuja obtenção se dá por meio de uma única tomada, em um determinado instante e em um único local. É indicada para locais aonde a vazão e a composição do líquido coletado não apresente variações significativas (USEPA, 2005).

Já as amostras compostas são obtidas por meio da mistura de diversas amostras simples coletadas durante um determinado período e misturadas para constituir uma única amostra homogeneizada. As alíquotas formadoras podem ser coletadas em função do tempo (temporal), da vazão; da profundidade do local a ser amostrado; da margem ou distância entre um ponto de amostragem e outro (USEPA, 2005; CLARK, 2005; CETESB, 2011).

Independentemente do tipo de amostra produzida é importante que sejam tomadas medidas que preservem as suas características. As técnicas de preservação, a seleção adequada dos frascos e a forma de armazenamento, têm por objetivo retardar a ação biológica e a alteração dos compostos químicos que eventualmente possam vir a acontecer. Essas medidas devem ser tomadas para evitar que alteração como a formação de complexos, mudança do estado de oxidação de cátions e ânions ou a adsorção de íons pela superfície interna do frasco venham a ocorrer. As técnicas de preservação de amostras mais empregadas para evitar esses eventos são: adição química e refrigeração (CETESB, 2011).

A adição química é o método pelo qual um reagente é adicionado a amostra imediatamente após a sua coleta, promovendo a estabilização dos constituintes de interesse por um período maior. O tipo, o volume e a técnica de adição do reagente bem como o tempo máximo para realização da análise (validade da amostra) é definido pelo método analítico empregado pelo laboratório que realizará o ensaio (CLARK, 2006).

A refrigeração constitui uma técnica comum em trabalhos de campo e pode ser utilizada para preservação de amostras mesmo após a adição química, sendo empregada frequentemente na preservação de amostras para ensaios microbiológicos, físico-químicos orgânicos e inorgânicos, biológicos e toxicológicos (CETESB, 2011).

3.2.3 Amostragem e monitoramento ambiental

De acordo com Botelho (2007), o homem começa a ficar ciente da perda da qualidade ambiental do meio onde está quando compreende os limites de sua capacidade de transformar as regras da natureza, sendo os recursos hídricos um dos primeiros recursos naturais a sofrer tais efeitos. Por esta razão, os espelhos d'água como lagos, lagoas, córregos, rios, cacimbas, entre outros, que estejam próximos ou inseridos em alguma cidade, apresentam sempre algum tipo de contaminação, sendo o grau de poluição diretamente proporcional à população e ao nível de atividade produtiva da cidade (FETTER, 2001). Assim, por meio de políticas públicas específicas, sendo o monitoramento da qualidade dos recursos hídricos uma delas, o Estado brasileiro pôde desenvolver estratégias mais eficientes

de gestão de recursos hídricos. No caso específico dos monitoramentos, o processo de avaliação se inicia pela amostragem.

O principal objetivo da etapa de amostragem é produzir amostras que, após analisadas, possam permitir que sejam tiradas conclusões acerca das características de um determinado ambiente. Por meio da avaliação dos resultados obtidos para os parâmetros escolhidos, a população amostral deve permitir que as conclusões obtidas viabilizem a elaboração de modelos ou mesmo inferências que auxiliem a compreender o comportamento de determinado meio (JUNIOR e MATOS, 1987).

Por conta da própria natureza parcial que possui, é praticamente impossível afirmar a correspondência entre os significados das amostras obtidas e o ambiente que está se avaliando. Porém, é perfeitamente possível estimar o valor do erro associado a ela quando a comparamos com avaliados dados históricos do ambiente avaliado. (JUNIOR e MATOS, 1987). Nesse sentido, os processos de amostragem são de importância fundamental para a avaliação e controle da qualidade das águas, dos solos e dos sedimentos dos recursos hídricos. Ela não se constitui unicamente na coleta das amostras que serão analisadas, mas envolvem desde o planejamento até a interpretação dos dados que, posteriormente, serão usados para embasar as tomadas de decisões estratégicas (CETESB, 2011).

A amostragem envolve conhecimento do local e seu entorno, do problema em questão (contaminação por agrotóxicos, metais pesados, por exemplo), a escolha dos pontos mais representativos e dos equipamentos mais adequados e os métodos de preservação das amostras. O objetivo da amostragem é coletar um volume representativo de água, de solo, de sedimento ou planta suficiente para as análises a serem realizadas (FILIZOLA; GOMES; SOUZA, 2006).

Na escolha dos locais para o programa de amostragem é importante considerar que a qualidade de um corpo d'água varia conforme o local (espacial) e o decorrer do tempo (temporal). Para garantir a homogeneidade e representatividade do local de amostragem proposto, as ações tomadas devem ser cuidadosamente planejadas, a saber: conhecer os objetivos do programa de monitoramento; levantar os dados existentes na área de influência a ser estudada e proceder a um reconhecimento da mesma; selecionar possíveis locais de amostragem, examinando a homogeneidade espacial e temporal; verificar se o programa é economicamente viável; elaborar plano de amostragem e avaliar quando iniciar o programa de amostragem e análises (CLARK, 2005).

A determinação adequada dos pontos em uma determinada bacia é de fundamental importância, uma vez que deve ser possível localizá-los para eventuais re-amostragens. Para isso, a utilização de tecnologias de posicionamento que utilizam coordenadas geográficas é

bastante usada. O Sistema de Posicionamento Global (GPS) é normalmente a técnica mais usada nesses tipos de estudo, por ser uma técnica bastante precisa e relativamente barata em relação a outros sistemas de posicionamento mais sofisticados. Para fornecer a localização de pequenos corpos de água e as áreas urbanas ao seu redor, o GPS é frequentemente o mais usado (AUSTRALIA, 2006).

3.2.4 Amostragem ambiental e incerteza

Os procedimentos experimentais fornecem informações limitadas sobre o que se está medindo, de modo que nenhum processo de medição é completamente confiável. Por isso é difícil expressar seus resultados de maneira exata, sendo necessário que seja indicada o seu nível de confiabilidade. Entretanto, é possível inferir estatisticamente um valor aceitável para esses resultados, para que possam ser considerados representativos. Para que seja determinado, são realizados cálculos que permitem quantificar a dispersão associada, relacionando a ele um valor que represente numericamente variação, normalmente indicado pela incerteza de medição.

Em situações aonde os resultados das amostras encontram-se muito próximos dos valores máximos permitidos, é importante que estes estejam acima dos limites de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) do método. Em monitoramentos ambientais, a determinação do LD representa a concentração mais baixa do analito que se está investigando que pode ser detectada com certa confiabilidade utilizando determinado procedimento experimental em uma determinada matriz. Já o do LQ representa a concentração mais baixa que pode ser identificada e quantificada em determinada matriz com certo limite de confiabilidade, geralmente entre 95% e 99% (IMOTO e FREITAS, 2008).

Esses limites são usados para determinar se os parâmetros avaliados estão ou não acima ou abaixo de determinado valor, sendo que a precisão e a exatidão das determinações também devem ser determinadas para a adequada validação das metodologias. (SCHARTZ e KRULL, 1998).

Para a sua determinação, certo número de amostras deve ser analisado próximo ao nível de concentração desejado em que será possível detectar e/ou quantificar os analitos, sendo que seus valores devem ser menores do que a concentração esperada na amostra. (ABNT, 2005).

Sabendo-se que no caso de análises químicas os resultados representam sempre uma medida aproximada é importante que o valor obtido seja representado com o máximo possível de confiança, esta limitação pode ser parcialmente resolvida através de resultados que apresentem um número adequado para representar as medidas.

Para tanto, são usados números cujos algarismos significativos são os que têm importância na delimitação da exatidão de uma grandeza, ou de um número propriamente dito. Ele indica a margem de erro numa medição e garante quais podem ser utilizados em seus cálculos com a certeza de seu valor estar correto. São determinados de maneira empírica e tem relação direta com a precisão dos instrumentos e indivíduos que realizam a medição. Normalmente, em resultados analíticos, o último algarismo do número é considerado duvidoso, representado nessa unidade a sua fonte principal de variação.

Essas variáveis são consideradas para a determinação da incerteza de medição, sendo esta composta pela soma de todas as fontes que podem causar determinada variação. Ou seja, é possível dizer que incerteza é “um parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que podem com razoabilidade ser atribuídos ao mensurando”.

Apesar de sua importância, os procedimentos de amostragem não são adequadamente considerados nas estimativas de incertezas dos resultados analíticos. Mesmo sendo normalmente reconhecida como fonte significativa de erro, historicamente teve seus impactos associados à incerteza total bastante negligenciado, sendo tal atitude normalmente justificada pela dificuldade de se determinar quantitativamente variações envolvidas em ambientes naturais, normalmente de alta complexidade (ZORZI et al, 2008).

Esse panorama começou a mudar nos últimos 20 anos. Nesse período, diversos autores começaram a desenvolver teorias mais detalhadas, principalmente por meio de estudos que avaliam os efeitos da amostragem sobre a incerteza total do método. No final da década de 1990, questões sobre a influência da amostragem foram levantadas por RAMSEY (1998), que propôs um procedimento de determinação de incerteza total onde a amostragem era considerada um elemento aleatório a ser considerado.

KURFUST *et al* (2004) também consideraram a amostragem como uma fonte de incerteza do método, porém ampliando a discussão para a sua influência quando avaliada em matrizes sólidas. Para os autores, quando se trata de coleta de amostras de solo, a amostragem representa a maior fonte de variação, uma vez que gera amostras de um ambiente naturalmente mais heterogêneo, sendo justamente por isso importante o desenvolvimento de procedimentos que pudessem mensurá-la. Para tanto, propôs que as coletas deveriam

coletadas em vários pontos diferentes, formando amostras compostas cujas variâncias poderiam ser determinadas.

A partir desses estudos e somando a eles os embasamentos da teoria geral de amostragem, foi proposto por RAMSEY e ELLISON, (2007) o procedimento que cálculo de incerteza da amostragem, onde por meio da análise de variância de amostras coletadas em duplicata em diversos locais do ambiente ou região avaliado, seria possível separa a incerteza da amostragem daquela do resultado. Cabe ressaltar que esses autores propuseram uma metodologia que pode ser usada em qualquer tipo de amostragem realizada um uma determinada população e não apenas em matrizes ambientais e químicas.

A preocupação com as influências da amostragem também pode ser evidenciada pela incorporação da questão em documentos de normatização elaborados por órgãos internacionais como a *International Standardization Organization* (ISO), que em 2005, na atualização de sua norma nº 17025 destinada a acreditação de laboratório, passou a declará-la como parte integral do método, considerando que a análise se inicia nesta etapa (ABNT, 2005).

Nesse documento, a amostragem foi formalmente relacionada com os resultados analíticos, sendo considerada a primeira etapa de um ensaio químico, físico ou biológico, definindo que seus efeitos deveriam ser considerados na incerteza total do método (ISO/IEC, 2005). Essa definição foi de grande importância para estimular o aprofundamento dos estudos acerca de seus efeitos nos resultados analíticos, uma vez que as principais dificuldades a serem enfrentadas são sobre a representatividade e integridade das amostras geradas e a forma como influenciam nos dados gerados (MADRID; ZAYAS, 2007).

3.2.5 Amostragem em rios e Reservatórios

Qualquer amostragem depende do objetivo da pesquisa à qual se destina. A primeira característica a ser levada em conta em ambientes aquáticos lóticos, e até mesmo lênticos, é a movimentação das águas. Essa movimentação gera um fluxo que pode levar à distribuição não homogênea dos componentes tanto da fase líquida quanto da sólida. Essa característica determina que o programa de amostragem ambiental englobe todas as variações longitudinais e transversais que possam ocorrer no canal. A segunda característica importante é que o volume de água dos rios flutua sazonalmente, portanto, esse tipo de variação também deve ser incluído em um programa de amostragem (BASTOS, 2000).

Nesse sentido, a definição dos ambientes é fundamental para o correto desenho amostral. No caso de estudos de variabilidade, onde generalizações pretendem ser discutida, a escolha de ambientes que apresentem diferentes concentrações dos analitos de interesse é de

extrema importância, uma vez que permite avaliar o comportamento daquele composto ao longo de sua extensão. A escolha de pontos de coleta em ambientes lênticos e lóticos auxilia na obtenção de resultados que permitem maior robustez nas conclusões (GUINGUES, 2015).

Em ambientes urbanos, várias estratégias de amostragem podem ser utilizadas para atender a esse fim, sendo que as mais comuns são as o esquema de amostragem pontual e o esquema multi-estágios (CETESB, 2011).

A amostragem pontual é usada quando o objetivo da investigação é a análise do risco ambiental ou toxicidade em uma determinada localidade. Nesse caso, a avaliação é realizada em áreas aonde se quer conhecer essas características em um determinado corpo hídrico em uma dada região (BOSTELMANN, 2005). Já o esquema de multi-estágios é usado para se determinar as condições ambientais de uma determinada área de estudo. Normalmente, são avaliadas as bacias hidrográficas, que são divididas em grandes subáreas de estudo. Em seguida, são definidos, randomicamente, os pontos de coleta nessa grande área, considerando as variáveis hidrológicas e geológicas da região, de modo a possibilitar que sejam construídos modelos estatísticos que possibilitem avaliar as variáveis de interesse em cada subárea (BOSTELMANN, 2005).

Sabendo-se que essa heterogeneidade se dá tanto na escala da amostra como na sua distribuição espacial no ambiente de que foi retirada, seus efeitos devem ser avaliados não apenas em protocolos de amostragens baseados em boas práticas, mas estimada por meio de metodologias específicas para esse fim (GRON et al, 2007; RAMSEY, 2007), que

O método de estimativa da incerteza de amostragem adotada nesse estudo foi determinado por da obtenção de amostras em replicata que, conforme defino em Ramsey (2007) permitem avaliar as incertezas associadas ao processo de amostragem derivadas principalmente da heterogeneidade espacial.

3.2.6 Plano de amostragem ambiental

O planejamento tem como finalidade determinar as atividades de coleta, preservação, manuseio e transporte das amostras, da forma mais precisa, de modo a assegurar a obtenção de todas as informações necessárias, com o maior nível de confiabilidade possível. Essas etapas são agrupadas e organizadas em um plano de amostragem, documento que sistematiza as informações necessárias para a realização da amostragem.

A confiabilidade de um plano de amostragem para a avaliação da qualidade de um corpo d'água depende, fundamentalmente, da seleção criteriosa dos locais de coleta, do uso correto das técnicas de coleta e da preservação adequada das amostras. A coleta para a determinação da qualidade das águas deve seguir o mesmo padrão de rigor técnico que as

demais etapas de um plano de amostragem, para a obtenção de uma amostra ou séries de amostras representativas (CETESB, 2011).

Sugere-se que a estrutura básica de um plano de amostragem contenha: definição de objetivos e acurácia; definição do desenho amostral (local, período e frequência de amostragem); definição dos métodos e procedimentos analíticos; definição do volume de amostragem; definição do método de amostragem; definição do método de preservação e de transporte da amostra; amostragem e coleta de dados em campo, análises laboratoriais e interpretação dos dados com base no desenho amostral (avaliação de acurácia dos dados) (CETESB, 2011).

No documento, as informações são organizadas de modo a minimizar os principais erros associados a amostragem, sendo três os principais considerados em um plano de amostragem: 1) à amostragem em si, 2) à escolha dos locais e 3) aos erros analíticos. Como estes erros são cumulativos, devem ser levados em consideração no planejamento da amostragem (DICK *et al.*, 1996).

Os erros de amostragem podem ocorrer, pois não é possível analisar a totalidade da área, sendo que as amostradas coletadas representam apenas uma parte do ambiente, o que torna o dimensionamento dos pontos de coleta, frequência de amostragem e volume de amostras uma variável a ser considerada para a confiabilidade das decisões tomadas (ZHANG *et al.*, 2012).

Já os erros de seleção dos locais derivam principalmente da escolha de locais de coleta que não representam as características ambientais da área estudada, o que acarreta na retirada de amostras não representativas (ZHANG *et al.*, 2012).

Os erros analíticos são aqueles associados aos processos de análise realizados nas amostras. Por conta disso, todas as etapas de geração de amostra, bem como as etapas analíticas, agregam variabilidade às condições da mesma, podendo resultar em erros podem vir desde a manipulação inadequada das amostras, da escolha inadequada dos recipientes de coleta e do transporte inapropriado ao laboratório até da escolha de metodologias analíticas inadequadas para a realização da análise (SHARMA e BIELGE, 2016).

4 INCERTEZA DE MEDIÇÃO

A determinação da incerteza de medição é normalmente um dos elementos mais importantes em um sistema de controle de qualidade. Esta pode ser definida como o parâmetro que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando (EURACHEM, 2000).

Esse conceito foi desenvolvido inicialmente para ser associados a grandezas físicas. Porém, nas últimas décadas, os princípios de determinação passaram a ser considerados também em análises químicas (EURACHEM, 2000).

Em geral, o resultado de uma medição é apenas uma aproximação ou estimativa do valor de um mensurando, que é a grandeza específica submetida a medição, sendo que para ser considerado o mais próximo possível do “valor verdadeiro”, deve vir acompanhado com a sua incerteza.

A estimativa de incerteza tem ainda grande importância na tomada de decisões. Muitas das medições químicas são feitas para determinar se um resultado concorda ou não com uma especificação que geralmente é associada a uma concentração específica, que é usada para definir se aquele resultado se encontra acima, abaixo ou entre valores especificados (limite de conformidade). Para sua determinação, é necessário considerar as fontes que a compõem. Na maioria dos casos, ela é formada por diversos componentes, que podem ser determinados teoricamente ou definidos através dos cálculos de seus desvios padrão experimentais, avaliados por meio da distribuição de probabilidades assumidas, baseadas na experiência ou em outras informações. Para tanto, são consideradas etapas de

cálculo que compreendem, por exemplo, a definição do mensurando; das grandezas de entrada e das fontes de incerteza; determinação dos valores *outliers*; determinação da incerteza padrão⁴ combinada; determinação dos graus de liberdade efetivos, dentre outras (MARTINS *et al*, 20).

CÁLCULO DA INCERTEZA CONSIDERANDO A AMOSTRAGEM

Como já discutido anteriormente, um processo de medição destinado a determinação dos níveis de contaminação de matrizes ambientais tem como primeira etapa os procedimentos de coleta. Esse processo é maior e mais complexo do que a tomada da amostra em si, compreendendo diversas fases intermediárias como preservação e transporte das amostras obtidas.

Em resultados analíticos usados para esse fim, a incerteza se divide em dois componentes principais: aquela associada a amostragem e a derivada do processo analítico (GRON *et al*, 2007). Assim, para sua correta determinação, os procedimentos usados devem ser capazes de estimar e considerar no cálculo todas as etapas do processo de medição, inclusive as associadas a coleta e preparação das amostras bem como da variabilidade decorrente da heterogeneidade do material.

Ramsey e Ellisom (2007) destacam que as amostras produzidas têm por objetivo representar as propriedades químicas, físicas e biológicas da matriz que a gerou. Entretanto, isso nunca ocorre, sendo a diferença entre as características presentes nela e seu meio gerador a “fonte” da incerteza da amostragem.

As variações contidas amostra não podem ser diretamente definidas, sendo preferível a utilização de métodos que remetam ao cálculo para o valor total da incerteza amostral, obtidas por meio da análise estatística dos resultados das análises laboratoriais. Isso se deve ao fato de que nesses casos os resultados representam a soma de todas as incertezas obtidas no processo.

Um método de determinação é proposto pelo guia para o Cálculo de incerteza considerando a amostragem, publicado em 2007 pela EURACHEM. Esse documento sugere que a componente de maior peso na incerteza da amostragem é a variabilidade espaço temporal do ambiente, sendo essa intrínseca e impossível de ser mensurada, sendo possível apenas quantificá-la (RAMSEY e ELLISON, 2007).

Por conta da natureza e complexidade das fontes de incerteza associadas a amostragem, é difícil quantificar isoladamente cada uma delas, como é comumente feito na determinação da incerteza analítica. Assim, o procedimento de cálculo remete a incerteza total

da amostragem, que é “extraída” da incerteza total do método (GRON *et al*, 2007). Thompson e Ramsey (2007) propõem dois tipos de procedimentos para sua determinação, ambos exigindo que a coleta seja feita em duplicata: O de divisão única (*single split*) e o de divisão dupla (*Double split*), conforme pode ser visto na Figura 4

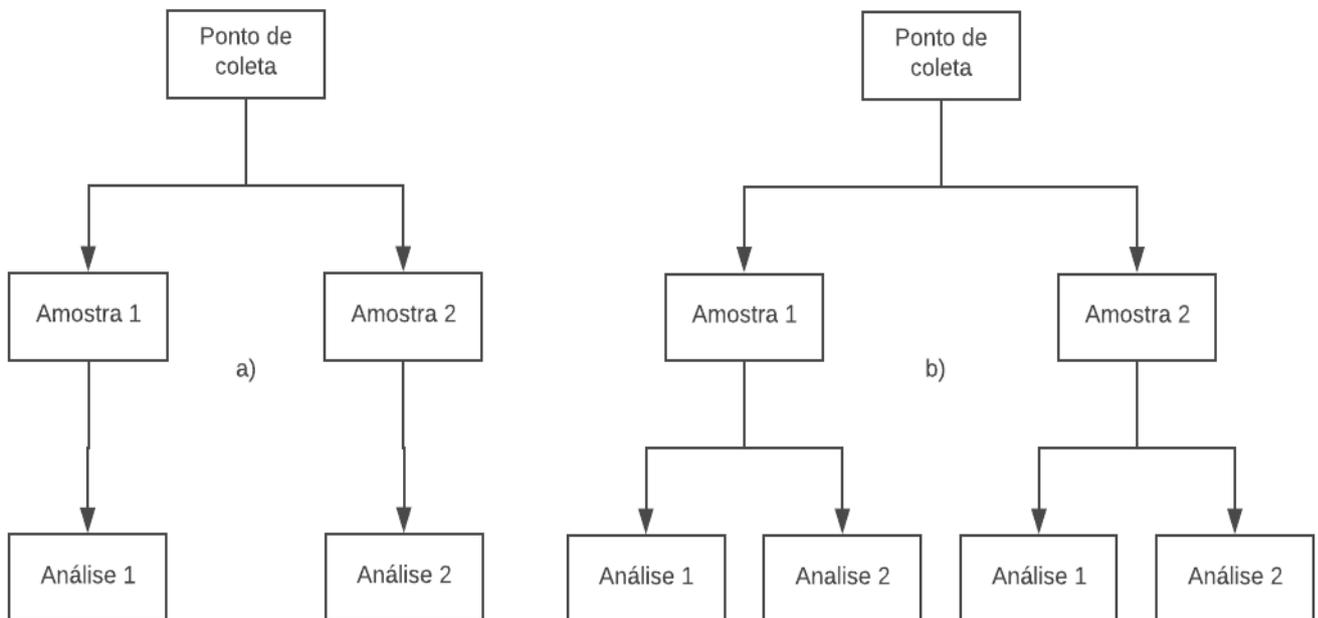
Apesar dos dois métodos apresentarem diferenças quanto aos procedimentos de cálculos, ambos partem do mesmo princípio: que a incerteza-padrão combinada é a raiz quadrada da soma quadrática das incertezas-padrão combinadas da análise e da amostragem (Equação 1).

$$u = s_{\text{medição}} = \sqrt{s_{\text{amostragem}}^2 + s_{\text{analítico}}^2} \quad (\text{Equação 1})$$

Dessa Equação principal deriva-se a Equação 2, usada para a determinação da incerteza da amostragem:

$$u_{\text{amostragem}} = \sqrt{(u_{\text{medição}})^2 - (u_{\text{análise}})^2} \quad (\text{Equação 2})$$

Figura 4 – Esquema de replicata para o cálculo de incerteza de medição (a) pelo método da de divisão única (*single split*) e (b) de divisão dupla (*Double split*).



FONTE: adaptado de RAMSEY e ELLISON (2007).

Antes de continuar explicando a metodologia é importante conceituar procedimentos cujas definições são muito semelhantes entre si, mas que possuem individualidades que as diferem de maneira significativa: duplicata e replicata.

Na maioria dos documentos internacionais de referência elaborados por instituições de metrologia (EURACHEM, ISO, NIST) bem como os recomendados pela *International*

Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), a duas palavras são usadas para representar procedimentos de duplicação que visam produzir amostras ou resultados iguais as de origem.

Nesse estudo, o processo de tomada de duas amostras em um mesmo ponto de amostragem, que tem por objetivo produzir amostras semelhantes coletadas em um mesmo ambiente ao longo do tempo foi chamado de duplicata, sendo essa variável a maior fonte de variação do processo pois consideram pontos de coleta localizados em locais diferentes. Já as duas análises realizadas em cada amostra, sob as mesmas condições e procedimentos analíticos, são chamadas de replicata.

Assim, o desenho amostral usado propõe que sejam realizadas coletas em duplicata em pelo menos oito pontos em cada ambiente estudado, que produzem duas amostras por local de amostragem, sendo cada uma delas analisada em replicata no laboratório.

Do ponto de vista do planejamento, no método de divisão única apenas a coleta é feita em duplicata, enquanto que no método de divisão dupla tanto a coleta como as análises são realizadas assim, conforme pode ser observado na Figura 4. O desenho amostral usado pelo documento de referência propõe que sejam produzidas duas amostras por local de amostragem, sendo cada uma delas analisada em replicata no laboratório.

Nesse trabalho a determinação da incerteza da amostragem foi realizada por meio do método de divisão dupla, que determina que sejam realizadas coletas em duplicata em pelo menos oito pontos em cada ambiente estudado. Entretanto, antes da sua utilização os resultados obtidos foram analisados para que fossem excluídos os valores suspeitos (*outliers*) por meio da determinação da Diferença Percentual das Duplicatas (DPD), cujo procedimento de cálculo é definido a seguir.

4.1 DETERMINAÇÃO DOS VALORES SUSPEITOS POR MEIO DA DIFERENÇA PERCENTUAL DAS DUPLICATAS (DPD)

É de extrema importância que os dados brutos obtidos sejam previamente analisados, de forma que resultados considerados suspeitos não sejam usados no cálculo. Para essa avaliação, foi usado o cálculo da DPD. Esse método utiliza a variação entre os resultados das duplicatas e verifica se eventuais erros aleatórios associados à metodologia podem desviar o resultado da incerteza, conforme descrito na Equação 1.

$$DPD = \left| R_1 - R_2 / \frac{R_1 + R_2}{2} \right| \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

A DPD é determinada em cada ponto de coleta para cada um dos parâmetros avaliados, sendo que R_1 refere-se a média dos resultados replicatas efetuadas na amostra 1,

enquanto que R_2 refere-se a média dos resultados das análises em replicata efetuadas na amostra 2 obtidas no desenho amostral proposta na figura 4

Neste trabalho usou-se o critério de aceitação dos resultados de DPD conforme descrito por Austrália (2007), que dispõe sobre a variação máxima aceitável entre amostras usadas no cálculo de incerteza da amostragem ambiental (Tabela 2). Esse documento determina que variações superiores a 20% devem ser consideradas suspeitas e deve ser realizada uma investigação sobre as causas dessa variabilidade. Entretanto, foi adicionado um critério de aceitação mais restritivo, que considera que variações acima de 30% devem ser consideradas discrepantes, e os resultados devem ser rejeitados e desconsiderados no cálculo da incerteza.

Tabela 2 – Critérios de aceitação do DPD

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

Fonte: Adaptado de Austrália, 2007

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 apresentou a menor valor de DPD. Os resultados considerados rejeitados não foram considerados.

Para o cálculo da incerteza, os resultados rejeitados não são considerados, sendo usados apenas os considerados conforme.

4.2 CÁLCULO DA INCERTEZA DA AMOSTRAGEM POR MEIO DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)

O método de determinação da incerteza usada nesse trabalho foi o da análise de variância (ANOVA), cujos os valores da incerteza da amostragem e da análise são obtidos a partir da análise estatística das variações encontradas em cada momento de duplicação

A utilização dessa metodologia é recomendada quando a concentração do analito de interesse varia entre os pontos de coleta. Nesse caso, o cálculo por meio da ANOVA compara as variâncias entre as duplicatas (entre os pontos de coleta) com as das replicatas das mostras (duplicação realizada em cada uma das amostras geradas em cada fase do desenho amostral), considerando-as no cálculo.

Esse procedimento é recomendado quando se quer comparar as concentrações do analito de interesse em diversos pontos distintos de um mesmo ambiente, para saber se as variações dos resultados obtidos extrapolam ou não um valor máximo recomendado.

Nesse trabalho, a determinação da incerteza da amostragem para os resultados se deu por meio dessa metodologia, sendo que as etapas de cálculo foram divididas em duas partes, cálculo da incerteza relativa a análise e cálculo de incerteza relativa a amostragem. As etapas seguidas em cada uma delas são descritas a seguir.

4.2.1 Cálculo da incerteza e da incerteza relativa a análise

Usando o desenho amostral mostrado na Figura 4, o desvio padrão foi estimado por meio da ANOVA de fator único. Nessa situação, a Variância (V) é definida como o quadrado do desvio padrão (Equação 4)

$$V = s^2 \quad (\text{Equação 4})$$

Os valores de $s_{\text{amostragem}}$ e $s_{\text{análise}}$ foram obtidos através da análise das variações correspondentes, $V_{\text{amostragem}}$ e $V_{\text{análise}}$, estimados com a ANOVA. A fonte de variação foi obtida por meio da análise entre as variâncias de análise ($V_{\text{análise}}$) e a variância das amostras ($V_{\text{amostragem}}$).

A variância da análise foi estimada primeiramente por meio do cálculo da diferença do valor médio dos resultados obtidos. Levando-se em conta que o procedimento de duplicatas produz duas amostras (x_{i1} e x_{i2}), sendo cada uma delas subdivididas em mais duas sub amostras (x_{i11} e x_{i12} ; x_{i21} e x_{i22}), o primeiro passo foi analisar os valores médios de cada uma delas utilizando as equações 5 e 6.

$$\bar{x}_{i1} = \frac{x_{i11} + x_{i12}}{2} \quad (\text{Equação 5})$$

$$\bar{x}_{i2} = \frac{x_{i21} + x_{i22}}{2} \quad (\text{Equação 6})$$

Em seguida, foi calculada, para cada uma das duas amostras, as diferenças, $D_{ij}(\bar{x})$, entre os resultados analíticos, x_{ijk} , e ao valor da principal, \bar{x}_{ij} , sendo que o valor principal é a média entre os dois resultados x_{ijk} e x_{ijk} . (equações 7 e 8).

$$|x_{i11} - \bar{x}_{i1}| = |x_{i12} - \bar{x}_{i1}| = D_{i1(\bar{x})} \quad (\text{Equação 7})$$

$$|x_{i21} - \bar{x}_{i2}| = |x_{i22} - \bar{x}_{i2}| = D_{i2(\bar{x})} \quad (\text{Equação 8})$$

Em seguida, por meio da Equação 9, foi calculada a soma dos quadrados de cada amostra.

$$D_{i1(\bar{x})}^2 + D_{i2(\bar{x})}^2 = 2 \times D_{i1(\bar{x})}^2 \quad (\text{Equação 9})$$

Depois, usando a Equação 10, foi determinada a soma dos quadrados das diferenças dentro dos grupos, $SS_{E-análise}$, que foi calculada pela somatória da soma dos quadrados de todas as amostras.

$$SS_{E-análise} = 2 \times \sum_{i=1}^{10} [D_{i1(\bar{x})}^2 + D_{i2(\bar{x})}^2] \quad (\text{Equação 10})$$

O grau de liberdade, $df_{análise}$, foi determinados conforme a Equação 11, onde (i) é o número de pontos analisados, (j) é o número de amostras coletadas em cada ponto e (k) é o número de duplicatas analisadas em cada amostra

$$df_{análise} = i \times j \times k - i \times j \quad (\text{Equação 11})$$

Com os dados obtidos até aqui, utilizou-se a Equação 12 para determinar a variância da análise, $V_{análise}$.

$$V_{análise} = \frac{SS_{E-análise}}{df_{análise}} \quad (\text{Equação 12})$$

Em seguida, o cálculo do desvio padrão da análise, $s_{análise}$, e o desvio padrão relativo, RSD, foi determinado por meio das equações 13 e 14, respectivamente, onde \bar{X} é a média de todos os resultados.

$$s_{análise} = \sqrt{V_{análise}} \quad (\text{Equação 13})$$

$$RSD_{análise} = \frac{s_{análise}}{\bar{X}} \times 100 (\%) \quad (\text{Equação 14})$$

4.2.2 Cálculo da incerteza e da incerteza relativa da amostragem

Levando em consideração que o valor médio do resultado das amostras coletadas é calculado a partir de dois valores, as diferenças entre ele e os valores médios para cada amostra são iguais. Portanto, o quadrado de diferenças, $(D_{i1(\bar{x})})^2$, entre o valor médio da amostragem e o valor médio de cada amostra foi calculado de acordo com a Equação 15.

$$(D_{i1(\bar{x})})^2 = (\bar{X}_i - \bar{x}_{i1})^2 = (\bar{X}_i - \bar{x}_{i2})^2 \quad (\text{Equação 15})$$

Em seguida, por meio da Equação 16, foi calculada a soma dos quadrados da Amostragem, $SS_{amostragem}$.

$$SS_{amostragem} = 4 \times \sum_{i=1}^{10} (D_{i(\bar{x})}^2)^2 \quad (\text{Equação 16})$$

E os graus de liberdade, $df_{amostragem}$, determinados por meio da Equação 17, Onde (i) é o número de pontos analisados, (j) é o número de amostras coletadas em cada ponto.

$$df_{amostragem} = i \times j - i \quad (\text{Equação 17})$$

Por meio da Equação 18, determinou-se a variância da amostragem ($V_{amostragem}$).

$$V_{amostragem} = \frac{\left(\frac{SS_{E-amostragem}}{df_{amostragem}} - \frac{SS_{E-analise}}{df_{analise}} \right)}{2} \quad (\text{Equação 18})$$

Por fim, por meio das equações 19 e 20, calculou-se o desvio padrão, $S_{amostragem}$ e o desvio padrão relativo da amostragem, RSD, respectivamente, onde \bar{X} é a média de todos os resultados.

$$S_{amostragem} = \sqrt{V_{amostragem}} \quad (\text{Equação 19})$$

$$RSD_{amostragem} = \frac{s_{análise}}{\bar{x}} \times 100 (\%) \quad (\text{Equação 20})$$

5 METODOLOGIA

5.1 DELIMITAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

Esse trabalho avaliou os dados secundários obtidos nos pontos de coleta estações de coleta pertencentes à Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos 6, que corresponde à área drenada pelo rio Tietê desde suas nascentes em Salesópolis, até a barragem de Rasgão. Estes foram organizados em dois grupos: ecossistema lótico, que compreendem os ambientes aquáticos compostos por rios, córregos e nascentes, e os ecossistemas lênticos, que compreende aqueles localizados em lagos naturais ou artificiais.

Assim, nos ecossistemas lóticos 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 Tamandateí (pontos 8, 9, 10 e 11), cujas coordenadas geográficas e descrição geral podem ser observadas na Tabela 3. A localização desses pontos pode ser observada na Figura 5.

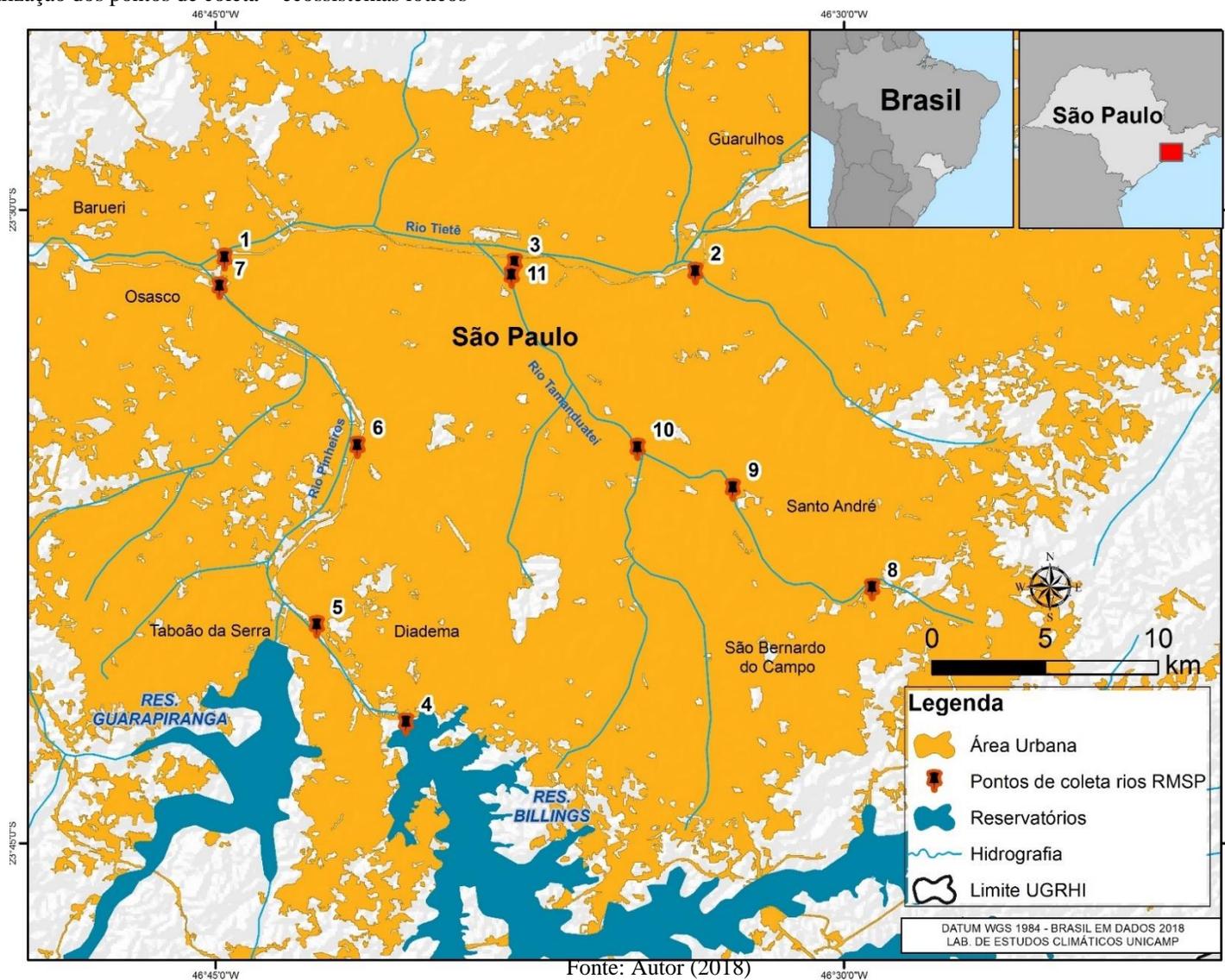
Tabela 3: Descrição dos pontos avaliados nas amostras de água superficial – Ambientes Lóticos

Ponto	Coordenadas Geográficas	Código CETESB	Descrição do ponto
1	23°31'11.0"S 46°44'47.0"W	TIET 04200	Rio Tietê - Ponte dos Remédios, na avenida Marginal (Rodovia Presidente Castelo Branco)
2	23°31'31.0"S 46°33'33.0"W	TIET 04170	Rio Tietê - ponte na av. Aricanduva
3	23°31'18.0"S 46°37'52.0"W	TIET 04180	Rio Tietê - Ponte das Bandeiras, na av. Santos Dumont
4	23°42'11.0"S 46°40'27.5"W	PINH 04100	Rio Pinheiros - Na usina Elevatória de Pedreira, no centro do canal
5	23°39'53.0"S 46°42'35.0"W	PINH 04250	Na ponte do Socorro
6	23°35'38.0"S 46°41'37.0"W	PINH 04500	Embaixo da Ponte Ari Torres (Av. Bandeirantes)
7	23°31'52.0"S 46°44'54.0"W	PINH 04900	Próximo à sua foz no Rio Tietê, na Estrutura de Retiro.
8	23°39'00.0"S 46°29'20.0"W	TAMT 04250	Na ponte da Av. do Estado, na divisa de Santo André com Mauá

9	23°36'38.0"S 46°32'39.0"W	TAMT 04500	Na ponte transversal à Av. do Estado, na altura do número 4876, divisa dos municípios S. Caetano e Sto. André, próximo ao posto AGIP
10	23°35'41.0"S 46°34'56.0"W	TAMT 04600	Ponte na Av. Francisco Mesquita, 1000, em frente ao Plaza Shopping, junto a régua DAEE para PQS.
11	23°31'36.0"S 46°37'56.0"W	TAMT 04900	Ponte na Av. Santos Dumont, em frente à Secretaria dos Transportes, em São Paulo

Fonte: adaptado de CETESB (2017)

Figura 5 – Localização dos pontos de coleta – ecossistemas lóticos



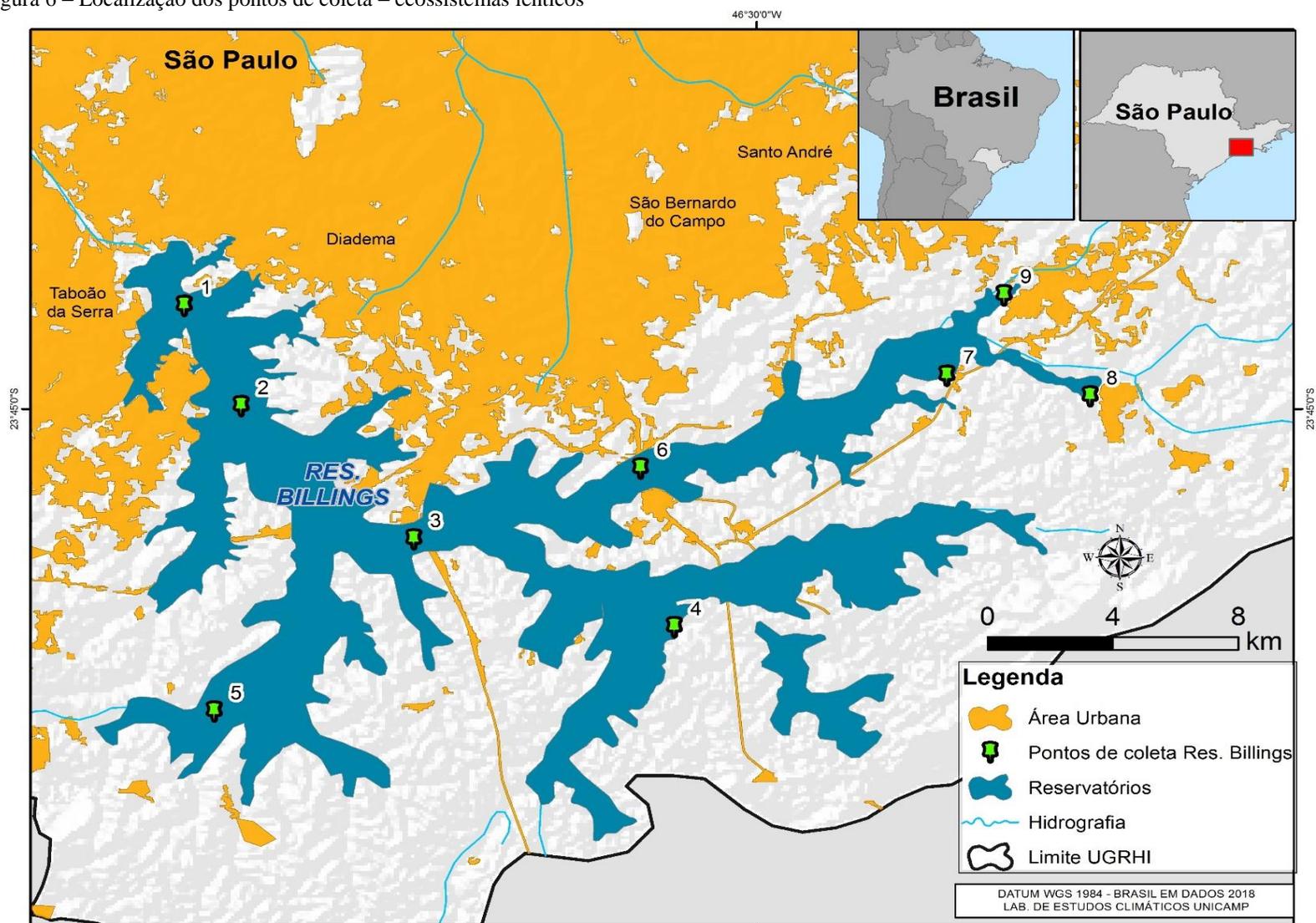
Nos ecossistemas lênticos foram selecionados 9 pontos de coleta no reservatório Billings, numerados de 12 a 20, cujas coordenadas geográficas e descrição geral podem ser observadas na Tabela 4. A localização desses pontos pode ser observada na Figura 6.

Tabela 4 – Descrição dos pontos de coleta avaliados nas amostras de água superficial – Ambientes Lênticos

Ponto	Coordenadas	Código	Descrição do ponto
1	23°43'04.0"S 46°39'51.0"W	BILL 02030	Reservatório Billings - No meio do corpo central, cerca de 1,5 km da Barragem de Pedreira.
2	23°44'57.0"S 46°38'52.0"W	BILL 02100	Reservatório Billings - No meio do corpo central, na direção do braço do Bororé.
3	23°47'27.0"S 46°35'54.0"W	BILL 02500	Reservatório Billings - No meio do corpo central, sob a ponte da rodovia dos Imigrantes.
4	23°49'06.0"S 46°31'25.0"W	BILL 02900	Reservatório Billings - Próximo à barragem reguladora Biliings-Pedras (Summit Control).
5	23°50'41.0"S 46°39'20.0"W	BITQ 0100	Braço do Ribeirão Taquacetuba - Na baía situada no final da rua Tomekichi Inouye (captação da SABESP)
6	23°46'07.0"S 46°32'00.0"W	RGDE 02900	Reservatório Rio Grande - Próximo à rodovia Anchieta, junto à captação da SABESP
7	23°44'23.0"S 46°26'44.0"W	RGDE 02200	Reservatório Rio Grande - No Clube Prainha Tahiti Camping Náutica, na altura do Km 42 da rodovia SP-31.
8	23°44'46.0"S 46°24'16.0"W	GADE 02900	Rio Grande ou Jurubatuba - Ponte na Av. Santo André (SP-122), na entrada do município de Rio Grande da Serra.
9	23°42'52.0"S 46°25'45.0"W	PIRE 02900	Rio Ribeirão Pires - Ponte da Eletropaulo, na Av. Rotary, no bairro Estância Noblesse, quase às margens da Represa Billings.

Fonte: adaptado de CETESB (2017)

Figura 6 – Localização dos pontos de coleta – ecossistemas lênticos



5.2 AMOSTRAGEM

A amostragem foi realizada pelos técnicos da Divisão de amostragem da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), no mês de janeiro de 2017, usando protocolos de coleta acreditados junto a ISO 17025:2005 além de equipamentos, frascarias e estrutura logística comumente utilizados pela equipe em suas atividades. Os procedimentos usados seguiram as recomendações definidas pelo Guia Nacional de coleta e preservação de amostras publicado pela CETESB e adotado pela Agência nacional das águas (ANA) como procedimento nacional de referência (CETESB, 2011).

5.2.1 Preparação dos materiais

Esta etapa envolveu os procedimentos associados ao planejamento da amostragem e se relaciona com os processos de logística e análise técnica necessários para que a tomada de amostras aconteça.

Como discutido anteriormente, é de vital importância que os procedimentos de preparação para a coleta sejam realizados adequadamente, pois nessa etapa pode ocorrer contaminação cruzada da amostra. Por conta disso, os equipamentos usados devem estar devidamente limpos, uma vez que são os responsáveis pela retirada da amostra do ambiente, e qualquer tipo de contaminação que apresentem pode ser transferida para a amostra, gerando resultados que não representam a real situação do local avaliado.

Foram selecionados, para o presente estudo, baldes confeccionados com aço inox AISI 316L, por não acumularem resíduos em sua superfície devido a sua baixa porosidade, diminuindo a chance de contaminação cruzada por transferência de partículas entre os pontos (GUIMARÃES, 2005). Além disso, esse tipo de material apresenta alta resistência à corrosão e baixa capacidade de lixiviação de metais pesados para as amostras, minimizando a possibilidade de eventuais contaminações.

Os baldes usados passaram por processo de lavagem com detergente alcalino do tipo Extran[®], sendo estes em seguida enxaguados com água ultrapura (padrão MilliQ). Depois, foram secos e embalados individualmente, sendo assim levados para cada um dos pontos de coleta. O transporte dos equipamentos dessa forma evita que sejam contaminados durante o transporte até o ponto de tomada da amostra.

Já os frascos de coleta foram escolhidos baseados em dois critérios: volume e composição, possibilitando a coleta de amostras em um volume suficiente para que sejam realizadas as análises de interesse e garantindo que o material não altere a composição da amostra. Os frascos usados foram preparados conforme recomendação de volume e

composição adotados pelo documento de referência e nas especificações analíticas adotadas pelo laboratório aonde as amostras foram encaminhadas para análise. Os volumes coletados são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Volume dos frascos usados para a coleta das amostras

<i>recipiente</i>	<i>Ensaio</i>	<i>volume</i>
Frasco Polietileno	Metais Totais	250 mL
	Metais Dissolvidos	100 mL
	Nitrogênio amoniacal e Nitrogênio Total e Fosforo total	250 mL
	Série de sólidos	500 mL

Fonte: Autor (2018)

Na coleta para a série de nitrogênio (nitrito, nitrato, nitrogênio total e nitrogênio orgânico) e sólidos totais (sólidos dissolvidos totais, sólidos totais, sólido suspensos totais e sólidos sedimentáveis) foram usados frascos novos de polietileno, enxaguados com água ultrapura (padrão MilliQ) (CETESB, 2011).

Já para a análise de metais (totais e dissolvidos), também foram usados frascos de polietileno novos, porém que passaram por um procedimento de lavagem que consiste em um enxague com água ultrapura (padrão MilliQ), sendo em seguida mergulhados por 48h em uma solução de H₂NO₃ a 10 % de concentração (CETESB, 2011; APHA, 2011). Após esse período, 5 frascos lavados foram identificados com um número de lote e encaminhados para o laboratório para avaliação da eficiência da lavagem. A lavagem foi considerada eficiente pois os resultados foram menores que o limite de quantificação.

5.2.2 COLETA DE AMOSTRAS

Para a coleta das amostras de água, tanto nos ambientes lênticos como nos ambientes lóticos, foram usados um balde de aço inox por ponto avaliado, todos previamente preparados conforme descrito anteriormente.

Em cada um dos pontos, um balde foi lançado superficialmente no leito do rio de modo a ser preenchido com a água superficial. Em seguida, seu conteúdo foi fracionado igualmente entre todos os frascos de polietileno das duplicatas, sendo preservadas conforme especificações definidas na Tabela 6.

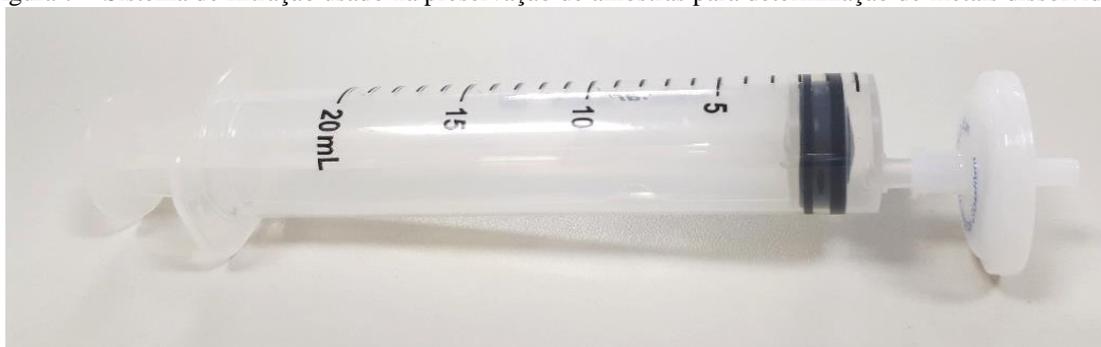
Tabela 6 – Procedimentos de preservação das amostras de água.

Ensaio	Preservação	Armazenamento	Validade
Metais totais	Adição de HNO ₃ 1:1 até pH<2 Resfriamento (em gelo)	Refrigeração 4 ± 2 °C	6 meses
Metais Dissolvidos	Filtração em campo Resfriamento (em gelo)	Refrigeração 4 ± 2 °C	6 meses
Nitrogênio Amoniacal, Nitrogênio Total e Fósforo total	Resfriamento (em gelo)	Refrigeração 4 ± 2 °C	7 dias
Série de Sólidos	Resfriamento (em gelo)	Refrigeração 4 ± 2 °C	28 dias

Fonte: adaptado de CETESB, 2011

Cabe ressaltar que, conforme definido na metodologia analítica de referência, as amostras destinadas a determinação de metais dissolvidos foram filtradas em campo usando filtro com porosidade de 45µm. Esse procedimento foi realizado em cada um dos pontos avaliados, utilizando um sistema de filtração (Figura 7) baseado na utilização de uma seringa de polietileno conectada a um filtro para seringa Millipore, modelo Millex HF PVDF *Multigrade glassfiber*, com três camadas pré-filtrantes para facilitar a filtração. Após esse processo, as amostras foram preservadas com HNO₃ 1:1 até pH<2,0.

Figura 7 – Sistema de filtração usado na preservação de amostras para determinação de metais dissolvidos.



Fonte: Autor (2018)

Após a coleta e preservação das duplicatas, os frascos com as amostras de água foram acondicionados em caixa térmica e refrigerados com gelo de modo ficarem sob temperatura menor que 6 °C. Em seguida, as caixas com as amostras foram levadas para o carro e encaminhadas ao Setor de Química Inorgânica (ELAI) da CETESB para análise.

5.3 METODOS ANALÍTICOS

Os ensaios foram definidos a partir da solubilidade da espécie química na matriz ambiental avaliada. Os parâmetros solúveis tendem a apresentar menor variabilidade, enquanto que os insolúveis apresentam uma variação maior. No caso da matriz água, os

parâmetros escolhidos foram agrupados em determinações de campo e determinação de laboratório.

5.3.1 Determinações de campo

Em campo foram realizadas as determinações de pH, Condutividade Elétrica (CE) e Oxigênio Dissolvido (OD). Todas as análises foram realizadas pela Divisão de Amostragem (ELC), pertencentes ao Departamento de Análises Ambientais (EL) da CETESB, ao mesmo tempo em que as amostras foram coletadas. As metodologias analíticas usadas encontram-se na Tabela 7. Foram realizadas medições, *in situ*, em cada um dos pontos de coleta, sendo que os resultados obtidos são válidos para todas as amostras coletadas naquele local.

Tabela 7: Determinações de campo realizadas nos pontos de coleta de água

Grupo	Parâmetros	Técnica analítica	Metodologia
Análise de Campo	Determinação de pH Faixa: 0 – 14	Método potenciométrico	APHA/SMEWW ⁽²⁾ , 22 ^a Edição, Método 4500 H+
	Condutividade LQ⁽¹⁾: 10,1 $\mu\text{S cm}^{-1}$	Método Eletrométrico	APHA/SMEWW, 22 ^a Edição, Método 2520B
	Oxigênio Dissolvido LQ⁽¹⁾: 0,21 mg L^{-1} (O_2)	Método com sensor de luminescência	ASTM D888 – 12 1 ^a edição
	Determinação de Temperatura Faixa: 0,0°C a 50,0°C	Método Termométrico PT100	APHA/SMEWW, 22 ^a Edição, Método 2550B

⁽¹⁾ Limite de Quantificação do Método; ⁽²⁾ *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*; ⁽³⁾ *American Society for Testing and Materials*.

As determinações em campo foram realizadas usando sonda multiparamétrica marca YSI modelo 6920 V2. Esse equipamento possui em sua estrutura portas eletrônicas que permitem a conexão de eletrodos de diversos tipos, possibilitando a leitura simultânea de mais de um parâmetro. Por procedimento de qualidade, as calibrações necessárias para a realização do ensaio foram feitas no mesmo dia da saída de campo, em laboratório, antes da saída do equipamento para campo.

Os registros das calibrações foram feitos em formulário específico, onde ficam registrados os padrões utilizados para a calibração e verificação, sendo o resultado desse último plotado em carta controle. Foram levados para campo apenas aqueles padrões que apresentaram os valores de verificação dentro dos limites superior ou inferior de controle estabelecido. Essa etapa foi fundamental para a análise da consistência dos resultados obtidos, uma vez que equipamentos usados em ambientes externos estão mais sujeitos às variações e interferências do que aqueles que se encontram no ambiente controlado do

laboratório. Assim, estratégias que possibilitem evidenciar que os equipamentos usados estão em perfeitas condições de uso no momento da medição são cruciais para a confiabilidade dos resultados obtidos.

O pH foi determinado com eletrodo YSI modelo 6561 com eletrólito em gel selado. O equipamento foi previamente calibrado em laboratório com padrões de referência 4,00, 7,00 e 10,00 e verificado em campo com padrão de referência 9,00. A leitura foi realizada por meio da inserção da sonda na região superficial do corpo hídrico, sendo o resultado considerado após a estabilização automática da leitura após 40 segundos.

A condutividade elétrica foi determinada com sensor composto por quatro eletrodos de níquel puro protegidos em corpo de policarbonato. O sensor previamente calibrado em laboratório com padrão de referência $1412 \mu\text{S cm}^{-1}$ e verificado em campo com solução $146,9 \mu\text{S cm}^{-1}$. A leitura foi realizada por meio da inserção da sonda na região superficial do corpo hídrico, sendo o resultado considerado após a estabilização automática da leitura após 40 segundos.

A concentração de OD foi determinada com eletrodo ótico de luminescência YSI ROX 6150. Essa metodologia foi usada por apresentar maior estabilidade, sensibilidade e repetitividade na determinação de Oxigênio Dissolvido do que a técnica por membrana eletroquímica. Para sua determinação, a sonda foi mergulhada na região da superfície do corpo hídrico e o resultado foi registrado após a estabilização automática do equipamento.

A determinação de temperatura foi realizada com o sensor de temperatura do tipo PT100 integrado com a sonda de determinação de Oxigênio dissolvido YSI ROX 6150. Essa escolha se deu pelo fato desse método ser mais sensível às variações de temperatura do que os outros avaliados, de modo que o sensor de temperatura usado em sua construção possui uma maior precisão.

5.3.2 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS QUÍMICOS EM LABORATÓRIO

As determinações laboratoriais das amostras de água foram realizadas pelo setor de Química Inorgânica (ELAI) da CETESB. As análises, técnicas analíticas e metodologias de referência usadas estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8: Análises laboratoriais das amostras de água realizadas pelo setor de Química Inorgânica (ELAI)

Parâmetro	Método	Referência
<u>Metais totais e dissolvidos</u> Alumínio total – LQ: 0,10 mg L ⁻¹ Alumínio dissolvido – LQ: 0,10 mg L ⁻¹ Ferro total - LQ: 0,04 mg L ⁻¹ Ferro dissolvido - LQ: 0,04 mg L ⁻¹ Fósforo total – LQ: 0,01 mg L ⁻¹ Magnésio total - LQ: 0,10 mg L ⁻¹ Magnésio dissolvido - LQ: 0,10 mg L ⁻¹ Manganês total - LQ: 0,004 mg L ⁻¹ Manganês dissolvido - LQ:0,004 mg L ⁻¹	Espectrometria de emissão ótica com plasma de argônio – ICP-OES	SMEWW, 22 ^a Edição, Métodos 3030K e 3120B
Nitrogênio Amoniacal	Determinação por cromatografia de íons de coluna única com detecção direta da condutividade após destilação alcalina	SMEWW, 22 ^a Edição, Método 4500NH ₃ B e ISO ⁽³⁾ 14911:1998.
Nitrogênio total	Combustão e oxidação catalítica e quantificação por espectrometria de quimiluminescência	ISO 11905-2:2014
Sólidos dissolvidos totais	Determinação e sólidos totais dissolvidos por secagem a 180°C	SMEWW 22 ^a Edição, Método 2540C
Sólidos suspensos totais	Determinação de sólidos suspensos totais por secagem a 103-105°C	SMEWW 22 ^a Edição, Método 2540D
Sólidos totais	Determinação de sólidos totais por secagem a 103- 105°C	SMEWW 22 ^a Edição, Método 2540B
Sólidos voláteis totais	Determinação de sólidos fixos e voláteis por ignição a 550°C	SMEWW 22 ^a Edição, Método, 2540E

⁽¹⁾ Limite de Quantificação do Método; ⁽²⁾ *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*; ⁽³⁾ *International Organization for Standardization*

5.4 CÁLCULO DA INCERTEZA DA AMOSTRAGEM

Nesse trabalho a estimativa da incerteza da amostragem foi calculada por meio da ANOVA de fator único, cujos valores usados foram obtidos por meio do desenho amostral de nível duplo. Os resultados foram avaliados conforme equações descritas no item 4.3.

Os cálculos foram realizados por meio da utilização de planilha eletrônica e a tabela 9 e 10 mostram exemplos de uso desse instrumento para a determinação dos desvios padrão da amostragem e da análise

Tabela 9 – Exemplo demonstrando o uso da ANOVA para calcular o desvio padrão da análise por meio das duplicatas das amostras e das replicatas das análises

Ponto de coleta	AMOSTRA 1 (S1)		AMOSTRA 2 (S2)		S1	S2	S1	S2
	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2				
	x_{i11}	x_{i12}	x_{i21}	x_{i22}	\bar{x}_{i1}	\bar{x}_{i2}	$2 \times D_{i1}^2(\bar{x})$	$2 \times D_{i2}^2(\bar{x})$
Ponto 1	402	325	361	351	363,5	356	2964,5	50
Ponto 2	382	319	349	362	350,5	355,5	1984,5	84,5
Ponto 3	332	291	397	348	311,5	372,5	340,5	1200,5
Ponto 4	280	278	358	321	279	339,5	2	684,5
Ponto 5	370	409	378	60	389,5	419	760,5	3362
Ponto 6	344	318	381	392	331	386,5	338	60,5
Ponto 7	297	333	341	315	315	328	648	338
Ponto 8	336	320	292	306	328	299	128	98
Ponto 9	372	353	332	337	362,5	334,5	180,5	12,5
Ponto 10	407	361	322	382	384	352	1058	1800
Média dos Resultados (\bar{X})				SS _{E-análise}				
347,9				16595				
df _{Análise}	20			V _{Análise}	829,75			
S _{Análise}	28,8			RSD _{Análise}	8,28%			

Fonte: Adaptado de Ramsey e Ellisson (2007)

Tabela 10 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro Alumínio dissolvido

Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)		Amostra 2 (S2)		S1	S2	\bar{X}_i	$D_{i1(\bar{x})}^2 =$
	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2				
	x_{i11}	x_{i12}	x_{i21}	x_{i22}	\bar{x}_{i1}	\bar{x}_{i2}	$\frac{\bar{x}_{i1} + \bar{x}_{i2}}{2}$	$(\bar{X}_i - \bar{x}_{i1})^2 = (\bar{X}_i - \bar{x}_{i2})^2$
Ponto 1	402	325	361	351	363,5	356	359,8	14,1
Ponto 2	382	319	349	362	350,5	355,5	335,3	6,3
Ponto 3	332	291	397	348	311,5	372,5	342	930,3
Ponto 4	280	278	358	321	279	339,5	309,3	915,1
Ponto 5	370	409	378	60	389,5	419	404,3	217,6
Ponto 6	344	318	381	392	331	386,5	358,8	770,1
Ponto 7	297	333	341	315	315	328	321,5	42,3
Ponto 8	336	320	292	306	328	299	313,5	210,3
Ponto 9	372	353	332	337	362,5	334,5	348,5	196
Ponto 10	407	361	322	382	384	352	368	256
Média dos Resultados (\bar{X})				SS _{E-Amostragem}	SS _{E-análise}	16595		
347,9				14231	df _{análise}	20		
df _{amostragem}	10			V _{Amostragem}	296,675			
S _{Amostragem}	0,008			RSD _{Amostragem}	4,95%			

Fonte: Adaptado de Ransey e Ellison (2007)

A memória de cálculo, referente a cada um dos parâmetros avaliados, separados por ambiente e é apresentada nos anexos de 1 a 4 desse estudo.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados nesse capítulo estão estruturados conforme a ordem de realização das atividades realizadas para a obtenção dos dados brutos que foram usados nesse projeto. Esses foram organizados conforme o ambiente avaliado, sendo agrupados os dados referentes ao ambiente lêntico separadamente dos do ambiente lótico.

Primeiramente, são apresentados os resultados das duplicatas de campo. Em seguida, a população de dados obtidas é tratada por meio do cálculo de DPD, sendo os resultados considerados válidos usados para determinar a incerteza da amostragem e da análise.

6.1 DUPLICATAS DE CAMPO

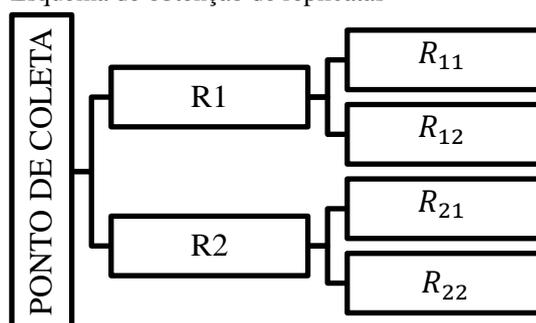
Em qualquer campo de atividade em que sejam utilizadas medições, a estimativa da incerteza de medição é de grande importância para uma tomada de decisão adequada (RAMSEY, 2007). Em monitoramentos ambientais, em particular, estas podem ser fundamentais para a tomada de decisões adequadas, principalmente quando os resultados ambientais obtidos são usados para definir o enquadramento ou condição de um ambiente avaliado.

Nesses ambientes, a heterogeneidade da distribuição do analito na matriz ambiental é um fator de grande relevância para o resultado da análise. No caso da matriz água, é sabido que determinados parâmetros são mais solúveis do que outros, sendo essa característica fundamental para determinar a heterogeneidade do ambiente. Quanto mais solúvel for o analito investigado, mais homogênea será a sua distribuição, enquanto que aqueles com baixa solubilidade se apresentarão distribuídas mais heterogeneamente no espaço (SIMPSON et al, 2005).

Nos pontos de coleta foram avaliados os parâmetros alumínio total, alumínio dissolvido, ferro total, ferro dissolvido, fósforo, magnésio total, magnésio dissolvido, manganês total, manganês dissolvido, nitrogênio amoniacal, nitrogênio total, sólidos dissolvidos, sólidos suspensos, sólidos totais e sólidos voláteis.

Foram realizadas uma coleta de duplicata, que gerou duas amostras, R1 e R2, sendo que cada uma delas foi replicada em laboratório, gerando quatro replicatas, R_{11} , R_{12} , R_{21} e R_{22} , conforme mostrado na Figura 8.

Figura 8 - Esquema de obtenção de replicatas



Fonte: Autor (2018)

Os resultados das replicatas de campo para o ambiente Lótico são apresentados nas Tabelas 19 e 20, enquanto que as dos resultados dos ambientes lênticos nas tabelas 21 e 22 (ANEXO 1), sendo os valores agrupados por ponto de coleta e por parâmetro avaliado. No item 6,2, são utilizados para a determinação dos valores *outliers*.

6.2 DETERMINAÇÃO DE VALORES “OUTLIERS”

Os resultados das replicatas foram avaliados para a determinação de valores suspeitos (*outliers*), por meio da determinação da DPD, conforme as definido anteriormente. Os valores de R1 e R2 para os pontos do ambiente lótico encontram-se nas tabelas 11 e 12.

Tabela 11 – Resultados de R1 e R2 para os pontos de 1 a 5, ambiente lótico

PARÂMETROS (mg L ⁻¹)	Ponto 1		Ponto 2		Ponto 3		Ponto 4		Ponto 5	
	R1	R2								
Alumínio Total	7,27	6,07	3,26	2,01	3,44	2,79	0,62	0,51	0,79	0,82
Alumínio Dissolvido	0,27	0,26	0,24	0,22	0,22	0,26	0,09	0,09	0,10	0,10
Ferro Total	7,26	5,47	3,41	2,27	3,94	2,91	1,13	1,08	1,57	1,24
Ferro Dissolvido	0,37	0,32	0,51	0,50	0,33	0,34	0,19	0,19	0,63	0,70
Fósforo	0,60	0,55	0,92	0,81	0,49	0,46	0,19	0,18	0,71	1,60
Magnésio Total	3,13	2,91	3,55	3,35	3,17	3,31	2,16	2,21	3,72	4,15
Magnésio Dissolvido	2,69	2,69	3,45	3,49	3,06	3,06	2,11	2,06	3,67	3,81
Manganês Total	0,28	0,24	0,20	0,19	0,26	0,24	0,11	0,11	0,16	0,17
Manganês dissolvido	0,18	0,18	0,16	0,16	0,20	0,20	0,05	0,05	0,15	0,16
Nitrogênio amoniacal	6,53	6,64	3,94	6,63	7,32	7,16	1,46	1,50	7,56	16,25
Nitrogênio Total	8,31	7,82	10,48	6,17	8,42	8,68	3,63	3,69	16,90	37,85
Sólidos Dissolvidos Totais	187	176	243	242	201	217	99	111	174	258
Sólidos Suspensos Totais	103	96	30	29	76	38	12	9	15	31
Sólidos Totais	290	266	273	271	277	255	111	120	189	289
Sólidos voláteis Totais	96,5	101,5	100,5	106,0	101,0	158,0	102,0	108,5	100,0	55

Fonte: Autor (2018)

Tabela 12 – Resultados de R1 e R2 para os pontos de 6 a 10, ambiente lótico

PARÂMETROS (mg L ⁻¹)	Ponto 6		Ponto 7		Ponto 8		Ponto 9		Ponto 10	
	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2
Alumínio Total	0,59	0,52	5,03	6,72	4,02	4,67	3,00	3,25	4,43	5,11
Alumínio Dissolvido	0,10	0,10	0,23	0,24	0,17	0,16	0,15	0,08	0,21	0,20
Ferro Total	1,32	0,68	4,23	5,68	3,68	4,49	2,64	3,07	3,95	5,11
Ferro Dissolvido	0,69	0,70	0,28	0,31	0,26	0,26	0,23	0,25	0,23	0,22
Fósforo	1,63	1,60	0,67	1,19	0,43	0,46	0,35	0,40	0,31	0,37
Magnésio Total	4,23	4,15	3,95	4,09	3,57	3,68	3,07	3,20	2,31	2,31
Magnésio Dissolvido	4,11	3,81	3,49	3,50	3,23	3,28	2,79	2,89	2,07	2,04
Manganês Total	0,17	0,17	0,21	0,22	0,17	0,17	0,12	0,13	0,10	0,10
Manganês Dissolvido	0,16	0,16	0,16	0,16	0,14	0,14	0,10	0,11	0,07	0,07
Nitrogênio Amoniacal	16,30	16,25	7,77	7,82	5,56	6,29	3,77	3,72	3,12	2,76
Nitrogênio Total	35,55	37,85	13,55	14,40	9,85	11,40	13,25	13,30	5,61	6,01
Sólidos Dissolvidos Totais	260	258	261	265	227	238	195	207	118	138
Sólidos Suspensos Totais	37	31	69	107	55	64	42	39	76	82
Sólidos Totais	297	289	330	372	282	302	237	246	194	220
Sólidos voláteis Totais	99,0	99,0	99,0	114,0	102,0	96,0	127,0	102,0	100,0	100,0

Fonte: Autor (2018)

Já os resultados de R1 e R2 para os pontos de coleta referentes ao ambiente lêntico estão descritos nas Tabelas 13 e 14.

Tabela 13 – Resultados de R1 e R2 para os pontos de 1 a 5, ambiente lêntico

PARÂMETROS (mg L ⁻¹)	Ponto 1		Ponto 2		Ponto 3		Ponto 4		Ponto 5	
	R1	R2								
Alumínio Total	0,36	0,31	0,42	0,34	0,37	0,41	0,34	0,27	0,17	0,16
Ferro total	0,25	0,28	0,28	0,22	0,21	0,21	0,14	0,14	0,22	0,23
Fósforo total	0,31	0,27	0,18	0,19	0,10	0,09	0,07	0,07	0,07	0,08
Magnésio total	2,31	2,33	2,24	2,27	2,19	2,14	1,95	1,95	2,15	2,17
Magnésio dissolvido	2,10	2,16	2,12	2,21	2,12	2,07	1,77	1,82	2,04	2,05
Manganês total	0,05	0,05	0,03	0,03	0,03	0,03	0,01	0,01	0,02	0,02
Sólidos totais	134	175	98	98	152	98	106	142	142	180

Tabela 14 – Resultados de R1 e R2 para os pontos de 6 a 9, ambiente lêntico

PARÂMETROS (mg L ⁻¹)	Ponto 1		Ponto 2		Ponto 3		Ponto 4	
	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2
Alumínio Total	0,26	0,27	0,42	0,33	0,59	0,54	0,57	0,52
Ferro total	0,14	0,12	0,49	0,60	3,00	2,85	2,48	2,41
Fósforo total	0,02	0,02	0,06	0,07	0,12	0,11	1,22	1,23
Magnésio total	1,34	1,40	1,24	1,29	1,08	1,05	2,06	1,98
Magnésio dissolvido	1,19	1,31	1,20	1,26	0,98	0,95	1,95	1,88
Manganês total	0,02	0,02	0,04	0,04	0,11	0,11	0,24	0,23
Sólidos totais	164	114	116	123	123	183	244	232

No estudo de duplicatas, variações entre os resultados das amostras são esperadas, uma vez que estas foram coletadas em ambientes que possuem variabilidade natural. Entretanto, como são usadas para tomadas de decisão que embasam eventuais intervenções no ambiente, é de extrema importância que limites máximos sejam definidos.

A escolha da metodologia de exclusão de valores suspeitos (*outliers*) é de grande importância para a discussão da representatividade da incerteza obtida. Esse trabalho analisou a existência de valores discrepantes por meio do cálculo de DPD, conforme procedimento descrito na seção 5.4.1. Essa técnica foi escolhida por considerar a variabilidade percentual existente entre as amostras coletadas.

Para a determinação da DPD, 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 do método. Os resultados inferiores foram descartados por apresentarem variações elevadas que associadas a própria metodologia analítica.

Na Tabela 15 são apresentados os valores calculados de DPD para cada analito, nos pontos de coleta do ambiente lótico. Os resultados considerados “sob suspeita” estão grifados com a coloração amarela, enquanto que os “rejeitados” estão grifados em vermelho. Os demais valores foram considerados “conforme”, sendo usados para o cálculo da incerteza.

Tabela 15 – Valores de DPD calculados para o ambiente lóticos

PARÂMETROS (mg L ⁻¹)	Resultados de DPD para os pontos de coleta (%)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Alumínio Total	18,07	47,67	20,90	19,64	3,1	13,57	28,86	14,96	8,17	14,27
Alumínio Dissolvido	3,77	6,59	17,02	0,00	5,13	0,00	6,45	3,08	14,3	2,47
Ferro Total	28,06	40,21	30,24	4,99	23,49	7,87	29,38	19,83	15,06	25,51
Ferro Dissolvido	13,14	1,00	1,50	2,67	10,61	0,72	8,55	1,94	8,33	4,55
Fósforo	9,61	13,33	6,32	8,22	76,79	1,86	56,60	5,65	12,08	19,26
Magnésio Total	7,28	5,66	4,33	2,06	11,06	1,79	3,61	2,90	4,15	0,00
Magnésio Dissolvido	0,19	1,15	0,00	2,64	3,74	7,45	0,29	1,38	3,35	1,46
Manganês Total	13,59	5,13	8,00	0,00	3,08	2,99	7,06	0,00	8,00	0,00
Manganês Dissolvido	0,00	0,00	2,53	0,00	6,45	0,00	0,00	3,64	9,52	0,00
Nitrogênio Amoniacal	1,60	50,83	2,14	2,70	72,99	0,31	0,58	12,33	1,34	12,27
Nitrogênio Total	6,02	3,5	3,04	1,50	76,53	6,27	6,08	14,64	0,38	6,88
Sólidos Dissolvidos Totais	6,06	0,41	7,66	11,43	38,89	0,77	1,52	4,73	5,97	15,63
Sólidos Totais	8,63	0,74	8,27	7,79	41,84	2,73	11,97	6,85	3,73	12,56

Fonte: Autor (2018)

É possível observar que a maioria dos DPD das coletas apresentaram variabilidade abaixo de 20%, o que indica que, mesmo sendo consideradas as diferenças inerentes ao ambiente, as amostras não apresentam variação significativa entre si e podem ser usadas no

cálculo de incerteza. Entretanto, observa-se a presença de cinco resultados classificados como “sob suspeita”, sendo dois para o parâmetro Alumínio total (DPD de 20,90 no ponto 3 e 28,86 no ponto 7), três para o ferro total (DPD de 28,06 no ponto 1, 29,38 no ponto 7 e 25,51 no ponto 10).

Verifica-se também a ocorrência de dez resultados considerados “rejeitados”, sendo um para o parâmetro Alumínio total (DPD de 47,67 no ponto 2), 2 para o parâmetro Ferro total (DPD 40,21 no ponto 2 e 30,24 no ponto 3), dois para o parâmetro fósforo total (DPD de 76,19 no ponto 5 e 56,60 no ponto 7), dois para nitrogênio amoniacal (DPD de 50,83 no ponto 2 e 72,99 no ponto 5), um para o nitrogênio total (DPD de 76,53 no ponto 5), um para sólidos dissolvidos totais (DPD de 38,89 no ponto 5) e um para Sólidos totais (DPD de 41,84 no ponto 5).

Os resultados considerados “rejeitados” apresentaram valores de DPD bastante elevados, indicando possíveis problemas de execução, ou na amostragem ou nos procedimentos laboratoriais. As amostras destinadas à análise dos parâmetros nitrogênio total, nitrogênio amoniacal e fósforo foram coletadas em um mesmo frasco, assim como as destinadas aos parâmetros de sólidos (dissolvidos, suspensos totais e voláteis). Esses analitos, ao serem analisados tem como uma das etapas do processo analítico a diluição. Por conta disso, é possível que a variação encontrada possa ter ocorrido por possíveis erros durante a realização do procedimento.

Na tabela 16 foram agrupados os resultados de DPD para o ambiente lântico. Observa-se que a maioria das amostras também apresentam resultados abaixo de 20% de diferença relativa entre as replicatas, sendo considerados aceitáveis. Contudo, verifica-se que a quantidade de resultados considerados “sob suspeita” e “rejeitado” é significativamente menor (15 no ambiente lântico contra 7 no ambiente lótico). Entretanto, essa variação não deve ser considerada significativa uma vez que a quantidade de parâmetros quantificados no ambiente lântico foi menor do que no ambiente lótico.

Tabela 16 – Resultados de DPD calculados para o ambiente lóticos

PARÂMETROS (mg L ⁻¹)	Resultados de DPD para os pontos de coleta do ambiente lótico								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Alumínio Total	16,54	19,87	10,26	23,33	6,06	3,85	10,00	8,85	9,26
Ferro total	13,33	24,00	0,00	3,64	6,74	15,38	11,45	5,14	2,86
Fósforo total	13,79	5,41	10,53	0,00	6,90	0,00	8,00	4,44	0,41
Magnésio total	0,86	1,11	2,54	0,26	1,16	4,02	3,95	3,29	3,96
Magnésio dissolvido	2,59	4,16	2,63	2,79	0,49	10,02	4,90	3,11	3,66
Sólidos totais	8,33	0,00	43,20	29,03	23,60	35,97	5,86	39,22	5,04

Fonte: Autor (2018)

Nos resultados de DPD agrupados para o ambiente lântico, é possível observar que a maioria das coletas também apresentam resultados abaixo de 20%, sendo considerados aceitáveis. Contudo, verifica-se que a quantidade de resultados considerados “sob suspeita” e “rejeitado” é ligeiramente maior (12 no ambiente lântico contra 10 no ambiente lótico).

Desse total, seis resultados foram classificados como “sob suspeita”, sendo um para o parâmetro Alumínio total (ponto 7), dois para Ferro total (pontos 2 e 7), um para manganês (ponto 5) e dois para Sólidos Totais (pontos 4 e 5)

Desse total, 4 resultados foram classificados como “sob suspeita”, sendo um para o parâmetro Alumínio total (DPD de 23,33 no ponto 4), um para Ferro total (DPD de 24,00 para o ponto 2), e dois para Sólidos Totais (DPD de 29,03 no ponto 4 e 23,60 no ponto 5). Foram classificados, também, três resultados considerados “rejeitados”, sendo todos eles encontrados para sólidos totais (DPD de 43,20 no ponto 3, 35,97 no ponto 6 e 39,22 no ponto 8).

Foram classificados também seis resultados considerados “rejeitados”, sendo três para o parâmetro Nitrogênio total (pontos 1, 2 e 5) e 3 para sólidos totais (pontos 3, 6 e 8). Assim, foram considerados nesse estudo apenas os parâmetros que, após a análise de DPD, apresentaram ao menos 8 resultados considerados validos. Na Tabela 17, esses parâmetros são apresentados por ambiente.

Tabela 17 – Parâmetros considerados no cálculo de incerteza

Ambiente	Parâmetro
Lótico	Alumínio dissolvido, Ferro dissolvido, fósforo total, Magnésio total, Magnésio dissolvido, Manganês total, Manganês dissolvido, Nitrogênio NH ₄ , Nitrogênio Total, Sólidos dissolvidos totais e sólidos totais.
Lântico	Alumínio total, Ferro Total, fósforo total, Magnésio total, Magnésio dissolvido e Manganês total.

Fonte: Autor (2018)

A análise dos resultados de DPD mostra que, para a maioria das amostras avaliadas não houve variação significativa entre as replicatas. Aquelas que apresentaram variação elevada foram observadas em amostras cujos analítos de interesse apresentam baixa solubilidade com o meio, indicando uma relação entre a solubilidade na matriz e o aumento da variabilidade inter-amostal. Por tenderem a formar misturas homogêneas, os compostos solúveis encontram-se distribuídos de maneira mais uniforme no corpo d'água enquanto os compostos insolúveis tendem a formar misturas heterogêneas, cujas partículas se distribuem

de maneira aleatória, tendo a sua distribuição na água influenciada geralmente por condições hidráulicas; processos de mistura de sedimentos contaminados e não contaminados; coagulação, deposição e estocagem nas planícies de inundação, substrato fluvial, lagos, represas, e estuários; distribuição de partículas de acordo com tamanho e densidade, entre outros (CARROL et al., 2000).

É possível observar também que as variações obtidas nos ambientes lênticos foram maiores no que nos lóticos. Isso se dá, provavelmente, pelas características hidrogeoquímicas desses locais. Os rios avaliados apresentam menores profundidades e vazões maiores e mais constantes do que o reservatório estudado (Billings), cuja profundidade e dinâmica de movimentação de suas águas variam significativamente dependendo do ponto onde a coleta foi realizada. Regiões mais próximas a sua margem, tendem a serem mais rasas, enquanto as regiões onde ocorrem o desague de seus contribuintes tendem a apresentarem vazões mais elevadas, se assimilando a ambientes lóticos (STRASKRABA e TUNDISI, 2013).

6.3 CÁLCULO DE INCERTEZA

A metodologia de estimativa da incerteza de amostragem adotada nesse estudo através da obtenção de amostras em duplicata que, conforme definido por Ramsey (2007), permitem avaliar as incertezas associadas ao processo de amostragem derivadas principalmente da heterogeneidade espacial. Essa avaliação foi determinada por meio da técnica de ANOVA de fator único, sendo que, segundo a metodologia adotada, são necessários resultados considerados válidos referentes à, pelo menos oito, episódios de amostragem em um mesmo ambiente.

Foram considerados nos cálculos os resultados cuja análise de DPD tiveram sua classificação definida como “conforme”. Com esses dados foram calculadas as incertezas da análise e as incertezas da amostragem. A tabulação dos resultados e os códigos usados na tabela foram construídos conforme sugerido no documento de referência, sendo os resultados obtidos em cada um dos pontos de coleta agrupados por parâmetro, uma vez que a incerteza de medição está associada ao analito de interesse avaliado.

Para cada um deles, foi calculada a incerteza da análise ($S_{\text{análise}}$), a incerteza percentual da análise ($RSD_{\text{análise}}$), a incerteza da amostragem ($S_{\text{amostragem}}$) e incerteza percentual da amostragem ($RSD_{\text{amostragem}}$), por meio da ANOVA, conforme descrito na seção 4.3.

A síntese dos valores determinados para os parâmetros avaliados é apresentada na Tabela 18. Nela são apresentados os resultados referentes aos cálculos de incerteza em valores de concentração, em mg L^{-1} e percentuais para os parâmetros avaliados. Cabe ressaltar que os resultados representam os cálculos de incerteza obtidos por meio da análise das replicatas consideradas validas após o teste de DPD, resultando em um único valor para cada parâmetro. A memória de cálculo dessa etapa pode ser observada nos anexos de 2 a 5, onde são apresentadas as planilhas com os dados brutos das replicatas e os resultados obtidos, separados por parâmetros.

Tabela 18 – incertezas calculadas para o ambiente lótico.

Parâmetro	$S_{\text{análise}} (\text{mg L}^{-1})$	$\text{RSD}_{\text{análise}} (\%)$	$S_{\text{amostragem}} (\text{mg L}^{-1})$	$\text{RSD}_{\text{amostragem}} (\%)$
Alumínio Total	0,33	10,8	0,41	12,7
Alumínio Dissolvido	0,01	5,5	0,01	4,4
Ferro Total	0,15	4,7	0,69	21,7
Ferro Dissolvido	0,01	4,7	0,01	2,3
Fósforo	0,0082	1,2	0,0368	5,3
Magnésio Total	0,0730	2,1	0,0730	2,2
Magnésio Dissolvido	0,0380	1,2	0,0700	2,2
Manganês Total	0,0039	2,0	0,0099	5,2
Manganês Dissolvido	0,0022	1,6	0,0022	1,5
Nitrogênio Amoniacal	0,11	1,5	0,22	2,8
Nitrogênio Total	0,47	2,4	0,58	4,3
Sólidos Dissolvidos Totais	8,94	4,5	5,25	2,5
Sólidos Totais	8,79	3,5	12,09	4,7

As variações apresentadas permitiram que fossem avaliadas as incertezas associadas a cada etapa do processo de amostragem. Por meio da análise estatística proposta, foram obtidos resultados que inferem um valor numérico a variação associada a amostragem e a análise. Essa separação permitiu observar a contribuição que as incertezas individuais referentes a cada uma delas contribuiu para a incerteza total do método.

Os resultados onde a incerteza para amostragem foi maior do que a de análise foram, respectivamente, $0,41 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,33 \text{ mg L}^{-1}$ para alumínio total; $0,69 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,15 \text{ mg L}^{-1}$ para ferro total; $0,41 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,33 \text{ mg L}^{-1}$ para fósforo total; $0,0700 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,0380 \text{ mg L}^{-1}$ para magnésio dissolvido; $0,0099 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,0039 \text{ mg L}^{-1}$ para ; manganês total; $0,22 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,11 \text{ mg L}^{-1}$ para Nitrogênio amoniacal; $0,58 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,47 \text{ mg L}^{-1}$ para Nitrogênio total e $0,41 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,33 \text{ mg L}^{-1}$ para sólidos totais.

Já os resultados cujas incerteza de análise foi maior ou igual as da amostragem foram, respectivamente $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ para alumínio dissolvido e ferro dissolvido; $0,0730 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,0730 \text{ mg L}^{-1}$ para magnésio total; $0,0022 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,0022 \text{ mg L}^{-1}$ para manganês dissolvido e $8,94 \text{ mg L}^{-1}$ e $5,25 \text{ mg L}^{-1}$ para sólidos totais.

Esses valores indicaram que, com exceção do manganês dissolvido, que apresentou incerteza de análise maior, os demais parâmetros tiveram os valores de incerteza de amostragem maior do que a da análise. Esse resultado já era esperado, pois os procedimentos de coleta, preservação e transporte de amostras possuem fontes de variação que compõem a incerteza mais difíceis de serem controlados do que aqueles presentes na análise, uma vez que a produção de amostras se dá sob condições naturais, em muitos casos bastante diversificadas. Variações climáticas, como a ocorrência de chuvas, por exemplo, podem aumentar a variabilidade entre as amostras coletadas. Além disso, a escolha adequada dos equipamentos é uma variável fundamental (USEPA 2002; USEPA, 2005).

Considerando-se o ambiente como uma espécie de “amostra mãe”, os equipamentos de coleta usados para alíquota podem ter contaminantes na amostra gerada. Caso possuam algum tipo de contaminação, decorrente de limpeza inadequada e/ou contaminação cruzada, é possível que as amostras apresentem resultados que não correspondam a composição do ambiente avaliado (INMETRO, 2009; CETESB, 2011; EPS, 2014).

A escolha de equipamentos que não reajam ou que não adsorvam os analitos de interesse, a definição adequada do local de coleta, procedimentos de lavagem, preservação e transporte adequados diminuem a possibilidade de alteração das características das amostras, permitindo assim definir com mais certeza que as variações obtidas entre as duplicatas provem do ambiente.

Nesse caso, amostras únicas não permitem que sejam observadas tais situações, uma vez que não permitem comparar seus resultados com um padrão de referência. Entretanto, quando se trabalha com coletas em duplicata, é possível ter elementos de comparações que permitem avaliar eventuais erros.

O objetivo da realização de análises em duplicata foi detectar erros associados aos procedimentos analíticos. Transpondo-se o conceito para a amostragem, a coleta em duplicata permitiu que fossem construídos modelos de análise de variância que subsidiaram as tomadas de decisão de qualidade. Esta estratégia auxiliou a redução da variabilidade não relacionada com o procedimento em si (erro aleatório) e, assim, detectar variações com maior precisão, além de possibilitar que os dados fossem avaliados estatisticamente. Em tese, aumentando-se o número de duplicatas, diminuiu-se a influência desses tipos de erro. Entretanto, deve-se

levar em conta que no modelo estatístico proposto, cada nova amostra gerada em campo produz duas em laboratório, que devem ser analisadas pelos mesmos critérios das demais, aumentando significativamente os custos analíticos (EPA, 2014).

Justamente por isso, a quantidade de amostras e a frequência da amostragem são variáveis que devem ser consideradas no desenho amostral de estudos que visam avaliar a contribuição da amostragem na incerteza da metodologia.

O desenho amostral adotado nesse estudo propôs, inicialmente, a realização de duas campanhas de amostragem, uma no mês de janeiro (época de chuvas) e outra no mês de julho (época de seca). Esses períodos foram pensados para poder avaliar se a sazonalidade contribui para a incerteza.

Entretanto, devido a problemas operacionais ligados a capacidade analítica do laboratório aonde as amostras foram encaminhadas, a segunda campanha acabou não sendo realizada.

Outro fator que deve ser levado em conta é a metodologia proposta pelo documento de referência adotado para o cálculo de incerteza da amostragem. Esse documento propõe que sejam realizadas ao menos 8 coletas do ambiente estudado, coletados em pontos diferentes do ambiente avaliado. No caso das regiões escolhidas nesse estudo, apesar dos pontos pertencerem a uma mesma bacia hidrográfica eles possuem características limnológicas, hidrológicas e de ocupação de solo bastante distintas entre si, o que faz com que as concentrações dos analitos de interesse apresentem variações naturais muito significativas. Essa situação faz com que sejam usados para os cálculos uma população de dados cujos valores representam situações e concentrações distintas e, por consequência, com fontes de variabilidade diferentes, adicionando a incerteza de amostragem componentes que não são necessariamente provenientes dos processos de tomada de amostras.

Uma melhoria que pode ser feita nesse desenho amostral é além de considerar os pontos aqui avaliados, sejam realizadas pelo menos 8 coletas em cada um deles, em períodos distintos do ano. A adição dessa etapa possibilita que sejam avaliadas as variações naturais presentes em cada alvo amostral, permitindo a construção de um modelo matemático que consiga decompor a incerteza total de maneira mais detalhada.

7 CONCLUSÕES

Os resultados permitiram prever os erros associados a amostragem e análise tiveram sobre o resultado obtido nos ensaios analíticos. Observou-se que apesar da incerteza

da primeira ter sido maior do que a da segunda, os erros provenientes de ambos os procedimentos foram bastante semelhantes, indicando que os procedimentos de controle e garantia de qualidade da amostragem são eficazes o suficiente para reduzir a variabilidade associado aos seus processos a tal ponto que, quando comparadas com o laboratório, apresentem variações bem próximas a por eles obtidas. Assim, o cálculo de incerteza de medição se mostra uma ferramenta eficiente para mensurar a efetividade das ações de melhoria adotadas por quem faz a coleta, uma vez que propõe um método que permite mensurar os erros associados aos seus procedimentos.

A problemática principal observada está associada aos custos de operacionalização desse método e ao desenho amostral usado. O procedimento de duplicata, conforme proposto, aumenta em quatro vezes o custo analítico dos programas de monitoramento ambiental, uma vez que são geradas, ao final do processo, quatro amostras para serem analisada, contra apenas uma no procedimento tradicional.

Assim, conforme pode ser observado pela análise dos resultados desse trabalho, pode-se concluir que o cálculo da incerteza de amostragem é uma ferramenta da gestão da qualidade que permite avaliar e mensurar a influência dos erros amostrais nos resultados analíticos.

8 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseado no discutido até aqui, é possível propor novos desdobramentos e aprofundamentos do tema incerteza de amostragem:

- Esse trabalho utilizou a técnica de cálculo em dois níveis, que apesar de produzir resultados teoricamente mais significativos, é mais cara de se desenvolver. Portanto, seria interessante realizar estudos semelhantes utilizando a técnica de um único nível, para que os dois métodos sejam avaliados na mesma condição e permitam avaliar se as diferenças são significativas.
- Realizar um estudo aonde se tente separar as fontes de erro que compõem a amostragem, de modo a ser possível avaliar a influência que cada um deles apresenta na incerteza total da amostragem.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO/IEC 17025: Requisitos Gerais para a Competência de Laboratórios de Ensaio e Calibração**. ABNT, 2005.

_____. **NBR ISO/IEC 17034: Requisitos gerais para a competência de produtores de material de referência**. ABNT, 2017.

ABREU, J. L. N.; ESPINDOLO, H. S. **Território, sociedade e modernização. Abordagens interdisciplinares**. Editora Univale. P.396. 2010.

APHA – American Public Health Association; AWWA – American Water Works Association & WEF - Water Environment Federation. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Eaton, A. D.; L. S. Clesceri; A. E. Greenberg (Ed.), 20th ed. Washington, D.C.: [s.n.], 2005.

AUSTRALIA, Environmental Protection Authority. **EPA Guideline: Regulatory monitoring and testing Water and wastewater sampling**. South Australia, 2007. Disponível em: http://www.epa.sa.gov.au/xstd_files/Water/Guideline/guide_wws.pdf

BARRELLA, W. *et al.* As relações entre as matas ciliares, os rios e os peixes. **In:** RODRIGUES, R. R.; LEITÃO FILHO, H. (Org.). **Matas Ciliares: conservação e recuperação**. São Paulo: EDUSP/FAPESP, 2001

BASTOS, A. C. S.; FREITAS, A. C. Agentes e processos de interferência, degradação e dano ambiental. **In:** CUNHA, S. B.; GUERRA, A. J. T. **Avaliação e perícia ambiental**. 2. ed. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 2000. p. 17-75.

BATLEY, G. E. Quality assurance in environmental monitoring. **Marine Pollution Bulletin**. Vol. 39, n. 1-2, p. 23-31. 1999

BITAR, O.Y & ORTEGA, R.D. Gestão Ambiental. **In:** OLIVEIRA, A.M.S. & BRITO, S.N.A. (Eds.). **Geologia de Engenharia**. São Paulo: Associação Brasileira de Geologia de Engenharia (ABGE), 1998. cap. 32, p.499-508.

BOON, K. A.; TAYLOR, P. D.; RAMSEY, M. H. Estimation and optimizing Analytical and sampling uncertainty in environmental investigation: application and evaluation. **Geostandards and Geoanalytical Research**. V. 31, n. 3. P. 237-249. 2007

BOSTELAMNN, E **Avaliação da concentração de metais em amostras de sedimentos do reservatório Billings, braço Rio Grande**, São Paulo, Brasil. 2006. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Universidade de São Paulo, 2006.

BOTELHO, R. G. M. **Bacia Hidrográfica e Qualidade Ambiental. Reflexões sobre a Geografia Física no Brasil**. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil. 2 ed. p. 153-192. 2007.

BOTTA, F., et al. Estimation of sampling uncertainty in lake-water monitoring in a collaborative field trail. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 36, 2012

BRASIL. **Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981**. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. 1981

_____. **Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997**. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos e cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos e dá outras providências. 1997

_____. **Resolução CONAMA nº 20**, de 18 de junho de 1986. Dispõe sobre a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. 1986.

_____. **Resolução CONAMA nº 357**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Ministério da Agricultura. 2005.

_____. **Constituição (1988). Constituição da República Federativa do Brasil**. Brasília, DF: Senado Federal: Centro Gráfico, 1988. 292 p.

BUSSAB, W. O.; MORETTIN, P. A. **Estatística Básica**. 5ª edição. São Paulo: Saraiva, 2002. Página 256.

CETESB, 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.

_____. **Relatório de qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2014**. São Paulo: CETESB, 2015

_____. **Relatório de qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2015**. São Paulo: CETESB, 2016

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.

_____, M.J.R. Quality Assurance in Environmental Analysis. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Canada: John Wiley & Sons, Ltd. 2006

DICK, R.P.; THOMAS D.R.; HALVORSON, J.J. Standardized methods sampling and sample pretreatment. **In:** DORAN, J.W.; JONES, A.J. (Ed.). *Methods for assessing soil quality*. Madison: Soil Science Society of America, 1996. 410p. (SSSA Special Publication, 49).

EURACHEM. **Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement**, 2nd Edition (2000).

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.

FETTER, C. W. **Applied Hydrogeology**. 4 ed. Prentice-Hall: 2001. New Jersey, 2001.

FILIZOLA, H. F.; GOMES, M. A. F.; SOUZA, M. D. de. **Manual de procedimentos de coleta de amostras em áreas agrícolas para análise da qualidade ambiental: solo, água e sedimentos**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2006.

GINEBREDA, A. et al. Reconciling monitoring and modeling: An appraisal of river monitoring networks based on a spatial autocorrelation approach – emerging pollutants in the Danube River as a case study. **Science of the total Environment**. n. 618. p. 328-335. 2018

GROSSI, Caetano Henrique. **Diagnóstico e monitoramento ambiental da microbacia hidrográfica do rio Queima-Pé, MT**. 2006. xi, 122 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônomicas, 2006.

GUIMARÃES, R. F. **Avaliação Comparativa do Linings dos Aços AISI 444 e AISI 316L para Aplicação em Torres de Destilação de Petróleo**. 2005. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – UFC, 2005.

GUINE, M.F. **Espectrometria de emissão atômica: plasma acoplado indutivamente ICP EOS**. Piracicaba: CPG/CENA, 1999

HOEHNE, L. *et al.* Avaliação das técnicas de determinação de nitrogênio por cromatografia iônica (IC) e por teor de nitrogênio total (TN) por quimiluminescência. **TECNO-LÓGICA**, Santa Cruz do Sul, v. 20, n. 1, p. 09-13, jan./jun. 2016

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Síntese de indicadores sociais: uma análise das condições de vida da população brasileira**: Coordenação de População e Indicadores Sociais. - Rio de Janeiro: IBGE, 2015. 137p

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **NITDICLA-057**. Critérios para acreditação da amostragem de águas e matrizes ambientais. Revisão N° 01. 2009.

_____. **Vocabulário Internacional de Metrologia: Conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012)**. Duque de Caxias, RJ: INMETRO, 2012

JABBOUR, C. J. C. Tecnologias ambientais: em busca de um significado. **Revista de Administração Pública**. Rio de Janeiro. V,44 (3), p. 591-611, maio/jun 2010

JACOBI, P. R.; BARBI, F. Democracia e participação na gestão dos recursos hídricos no Brasil. **Rev. Katál. Florianópolis**, v. 10, n. 2, p. 237-244, jul./dez. 2007.

JUNIOR, R.J.C.; MATOS, J.E.V.D.B., Plano de Amostragem para controle da qualidade de água na rede de distribuição do município de São Paulo. **Revista DAE**. São Paulo-SP, v. 47, n°150, 1987.

KURFUST, U. et al, Estimation of measurement uncertainty by the budget approach for heavy metal content in soils under different land use. **Accred. Qual. Assur.** n. 9, p. 64-75, 2004.

LISTO, F. L. R. **Análise da suscetibilidade e do grau de risco a escorregamentos rasos na Bacia do Alto Aricanduva, RMSP (SP)**. Dissertação (Mestrado em Geografia física) - Faculdade de Filosofia, Letras, Ciências Humanas da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011

MADRID, Y.; ZAYAS, Z. P., Water sampling: Traditional methods and new approaches in water sampling strategy. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n° 4, 2007

NICOLODI, J. L.; ZAMBONI, A.; BARROSO, G. F. Gestão Integrada de Bacias Hidrográficas e Zonas Costeiras no Brasil: Implicações para a Região Hidrográfica Amazônica. **Revista da Gestão Costeira Integrada**. v. 9 (2) P. 9-32, 2009.

OLIVEIRA, V. M. B. **O papel da educação ambiental na gestão de recursos hídricos: caso da bacia do lago descoberto/DF**. Brasília, Brasil. 2008. Dissertação (Mestrado em Gestão ambiental e território) - Universidade de Brasília, 2008.

PARRON, L. M.; MUNIZ, D. H. F.; PEREIRA, C.M. **Manual de Procedimentos de amostragem e análise físico-química de água**. Colombo: EMBRAPA Florestas, 2011.

PEREIRA, J.C.R. **Bioestatística em outras palavras**. São Paulo: Editora da universidade de São Paulo, Fapesp, 2010.

PORTO, M. F.; PORTO, R. L. Gestão de bacias hidrográficas. **Estudos Avançados**, 63, 22, 43-60. 2008.

RAMSEY, M. H., sampling as a source of a measurement uncertainty: technifrom quantification and comparison with analytical sources. **J. Anal. Atom. Spectrom.** V. 13, p. 97-104, 1998

_____. Uncertainty factor: an alternative way to express measurement uncertainty in chemical measurement. **Accreditation and Quality Assurance**. V. 20, ed. 2, p. 153–155. 2015

_____. (eds) Eurachem/EUROLAB/ CITAC/Nordtest/AMC Guide: **Measurement uncertainty arising from sampling**: a guide to methods and approaches. Eurachem: 2007.

SÃO PAULO. **Decreto nº 10.755 de 22 de novembro de 1977**. Dispõe sobre o enquadramento dos corpos de água receptores na classificação prevista no Decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976 e dá providências correlatas. *Diário oficial do Estado de São Paulo*, Poder Executivo, São Paulo, n.221, 1977.

_____. **LEI Nº 7.663, DE 30 DE DEZEMBRO DE 1991**. Estabelece normas de orientação à Política Estadual de Recursos Hídricos bem como ao Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos *Diário oficial do Estado de São Paulo*, Poder Executivo, São Paulo, n.221, 1991.

_____. **Plano da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê – ano base 2016**. São Paulo: FUSP. junho de 2017

_____. **Relatório de situação dos Recursos hídricos**: Bacia Hidrográfica do Alto Tietê – UGRHI 6. São Paulo: FABHAT. 2015

SCWARTZ, M. E.; KRULL, I. S. Validação de métodos cromatográficos. **Pharmaceutical Technology**. v. 2, n.3, p. 12-20, 1998

SHARMA, M; BILGIE, M. Evidence-based uncertainty sampling for active learning. **Data Mining and Knowledge Discovery**. v. 31, ed. 1, p. 164-202. 2016

- SILVA, M. S. L et al. **Água e saneamento: contribuições da Embrapa**. Brasília, DF: Embrapa, 2018
- SIMPSON, L. C. et al **Handbook for sediment quality assessment**. Centre for environmental contaminants research. Bangor, NSW: CSIRO Energy Technology, 2005.
- SMA. Secretaria de Estado do Meio Ambiente de São Paulo. **Resolução SMA Nº 100**. D.O.E, Executivo, 2014.
- THOMPSON, M., RAMSEY, M. H., Quality concepts and practices applied to sampling – an exploratory study. **Analyst**, n. 120, p. 261-270, 1995
- USEPA. United States Environmental Protection Agency, **Field Sampling Procedure Manual**. Department of Environmental Protection. New Jersey, August , 2005.
- ZHANG, J. et al. Sampling and sampling strategies for environmental analysis. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**. v. 92, n. 4, p. 466–478. 2012.
- ZHOU, et al. Estimation of de uncertainty in the sampling and analysis of polychlorinated biphenils and polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil in Brighton, UK. **Science of total Environment**. V. 497-498. P. 163-171. 2014
- ZORZI, P. et al. Estimation of uncertainty arising from diferent soil sampling devices: The use of variogram parameters. **Chemosphere**. n. 70, 2008

ANEXO 1 – MEMORIAS DE CALCULO PARA INCERTEZA DA ANALISE (AMBIENTES LÊNTICOS E LÓTICOS)

Tabela 19 – Resultados das duplicatas – ambientes Lênticos (pontos 1 a 5)

PARÂMETROS ANALISADOS (mg L ⁻¹)	Ponto 1				Ponto 2				Ponto 3				Ponto 4				Ponto 5			
	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 1		Amostra 2		Amostra 1		Amostra 2		Amostra 1		Amostra 2		Amostra 1		Amostra 2	
	R1	R2	R3	R4	R1	R2	R3	R4	R1	R2	R3	R4	R1	R2	R3	R4	R1	R2	R3	R4
Alumínio Total	7,00	7,54	5,61	6,52	3,32	3,20	2,24	1,77	3,08	3,79	2,65	2,92	0,60	0,63	0,57	0,44	0,71	0,87	0,74	0,89
Alumínio Dissolvido	0,26	0,28	0,26	0,26	0,23	0,24	0,20	0,24	0,21	0,22	0,26	0,25	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,10	0,10	0,10
Ferro Total	7,37	7,14	5,43	5,51	3,40	3,41	2,37	2,16	3,72	4,16	2,84	2,97	1,14	1,12	1,07	1,08	1,54	1,60	1,24	1,24
Ferro Dissolvido	0,36	0,37	0,32	0,32	0,51	0,50	0,50	0,50	0,32	0,34	0,34	0,33	0,18	0,20	0,18	0,19	0,63	0,62	0,70	0,69
Fósforo	0,61	0,59	0,55	0,54	0,92	0,92	0,81	0,80	0,49	0,49	0,46	0,46	0,18	0,20	0,17	0,18	0,70	0,72	1,60	1,59
Magnésio Total	3,24	3,02	2,91	2,91	3,52	3,57	3,33	3,37	3,16	3,17	3,40	3,21	2,14	2,18	2,19	2,22	3,65	3,78	4,24	4,06
Magnésio Dissolvido	2,68	2,69	2,66	2,72	3,46	3,44	3,47	3,51	3,07	3,05	3,01	3,11	2,11	2,11	2,09	2,02	3,65	3,69	3,82	3,80
Manganês Total	0,28	0,27	0,24	0,24	0,20	0,20	0,19	0,19	0,26	0,26	0,24	0,24	0,11	0,10	0,10	0,11	0,16	0,16	0,17	0,16
Manganês dissolvido	0,08	0,18	0,18	0,18	0,16	0,16	0,16	0,16	0,20	0,20	0,20	0,19	0,05	0,05	0,05	0,05	0,15	0,15	0,16	0,16
Nitrogênio amoniacal	6,53	6,53	6,65	6,62	3,93	3,95	6,64	6,61	7,40	7,23	7,06	7,26	1,47	1,45	1,50	1,50	7,54	7,58	16,10	16,40
Nitrogênio Total	8,55	8,06	7,62	8,02	10,06	10,90	1,04	11,30	8,42	8,42	8,61	8,75	3,59	3,67	3,66	3,71	17,00	16,80	38,40	37,30
Sólidos Dissolvidos Totais	186	188	170	182	254	232	240	244	194	208	220	214	94	104	96	126	174	174	254	262
Sólidos Suspensos Totais	98	108	100	92	16	44	26	32	78	74	36	40	18	6	12	6	10	20	38	24
Sólidos Totais	284	296	258	274	270	276	266	276	272	282	256	254	112	110	108	132	184	194	292	286
Sólidos voláteis Totais	99	94	104	99	99	102	100	112	100	102	222	94	100	104	101	116	100	100	10	100

Fonte: Autor (2018)

Tabela 20 – Resultados das duplicatas – ambientes Lênticos (pontos 6 a 10)

PARÂMETROS ANALISADOS (mg L ⁻¹)	Ponto 6				Ponto 7				Ponto 8				Ponto 9				Ponto 10			
	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 1		Amostra 2		Amostra 1		Amostra 2		Amostra 1		Amostra 2		Amostra 1		Amostra 2	
	R1	R2	R3	R4																
Alumínio Total	0,56	0,62	0,54	0,49	5,41	4,64	6,22	7,22	4,04	4,00	4,67	4,67	2,99	3,00	3,30	3,20	4,00	4,85	4,98	5,23
Alumínio Dissolvido	0,10	0,10	0,10	0,10	0,23	0,22	0,24	0,24	0,16	0,17	0,16	0,16	0,14	0,16	0,14	0,02	0,21	0,20	0,19	0,21
Ferro Total	1,31	1,33	1,24	0,12	4,34	4,11	5,37	5,99	3,64	3,72	4,41	4,57	2,68	2,60	3,10	3,04	3,80	4,10	5,04	5,17
Ferro Dissolvido	0,69	0,69	0,70	0,69	0,29	0,27	0,32	0,29	0,26	0,25	0,26	0,26	0,23	0,23	0,24	0,26	0,22	0,23	0,21	0,22
Fósforo	1,64	1,61	1,60	1,59	0,67	0,66	1,15	1,23	0,43	0,43	0,45	0,46	0,35	0,35	0,40	0,39	0,30	0,31	0,37	0,37
Magnésio Total	4,24	4,21	4,24	4,06	4,04	3,85	4,10	4,08	3,52	3,62	3,65	3,70	3,07	3,06	3,22	3,17	2,26	2,35	2,25	2,36
Magnésio Dissolvido	4,09	4,12	3,82	3,80	3,48	3,50	3,48	3,52	3,24	3,22	3,32	3,23	2,84	2,74	2,87	2,90	2,02	2,11	2,07	2,00
Manganês Total	0,17	0,17	0,17	0,16	0,21	0,20	0,22	0,22	0,17	0,17	0,17	0,17	0,12	0,12	0,13	0,13	0,10	0,10	0,10	0,10
Manganês Dissolvido	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,13	0,14	0,14	0,14	0,10	0,10	0,11	0,11	0,07	0,07	0,07	0,07
Nitrogênio Amoniacal	16,3	16,3	16,1	16,4	7,72	7,82	7,73	7,90	5,60	5,51	6,07	6,50	3,85	3,68	3,71	3,72	3,07	3,16	2,86	2,65
Nitrogênio Total	35,6	35,5	38,4	37,3	13,8	13,3	15,5	13,3	9,82	9,87	11,7	11,1	12,9	13,6	13,2	13,4	5,63	5,59	5,94	6,08
Sólidos Dissolvidos Totais	262	258	254	262	262	260	266	264	232	222	234	242	196	194	208	206	108	128	148	128
Sólidos Suspensos Totais	38	36	38	24	70	68	106	108	58	52	68	60	34	50	36	42	76	76	74	90
Sólidos Totais	300	294	292	286	332	328	372	372	290	274	302	302	230	244	244	248	184	204	222	218
Sólidos voláteis Totais	104	94	100	98	98	100	126	102	104	100	98	94	100	154	100	104	100	100	100	100

Fonte: Autor (2018)

Tabela 21 – Resultados das duplicatas – ambientes Lóticos (pontos 1 a 5)

PARAMETROS ANALISADOS (mg L ⁻¹)	Ponto 1				Ponto 2				Ponto 3				Ponto 4				Ponto 5			
	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 1		Amostra 2		Amostra 1		Amostra 2		Amostra 1		Amostra 2		Amostra 1		Amostra 2	
	R1	R2	R3	R4																
Aluminio Total	0,32	0,40	0,32	0,29	0,44	0,39	0,37	0,31	0,30	0,44	0,42	0,40	0,39	0,28	0,28	0,25	0,10	0,24	0,14	0,18
Ferro total	0,25	0,24	0,25	0,31	0,26	0,30	0,25	0,19	0,20	0,21	0,20	0,21	0,14	0,14	0,12	0,15	0,23	0,20	0,21	0,25
Fósforo total	0,31	0,31	0,26	0,28	0,19	0,17	0,20	0,18	0,10	0,10	0,09	0,09	0,06	0,07	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08
magnésio total	2,32	2,30	2,30	2,36	2,27	2,21	2,27	2,26	2,14	2,24	2,14	2,13	1,96	1,94	1,94	1,95	2,07	2,22	2,16	2,18
magnésio dissolvido	2,10	2,10	2,19	2,12	2,12	2,12	2,23	2,19	2,15	2,09	2,04	2,09	1,80	1,74	1,81	1,83	2,07	2,00	2,09	2,00
manganês total	0,04	0,05	0,05	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02
sólidos totais	106	162	166	184	98	98	96	100	150	154	100	96	104	108	146	138	142	142	182	178

Fonte: Autor (2018)

Tabela 22 – Resultados das duplicatas – ambientes Lóticos (pontos 6 a 10)

PARAMETROS ANALISADOS (mg L ⁻¹)	Ponto 6				Ponto 7				Ponto 8				Ponto 9			
	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 1		Amostra 2		Amostra 1		Amostra 2		Amostra 1		Amostra 2	
	R1	R2	R3	R4												
Aluminio Total	0,23	0,28	0,28	0,25	0,42	0,42	0,28	0,38	0,59	0,59	0,53	0,55	0,53	0,60	0,58	0,45
Ferro total	0,14	0,14	0,13	0,11	0,52	0,45	0,60	0,60	2,98	3,01	2,82	2,87	2,49	2,47	2,43	2,39
Fósforo total	0,02	0,02	0,02	0,02	0,06	0,06	0,07	0,06	0,12	0,11	0,11	0,11	1,22	1,22	1,22	1,23
magnésio total	1,45	1,23	1,47	1,32	1,16	1,32	1,31	1,27	1,06	1,10	1,04	1,05	2,08	2,04	1,99	1,97
magnésio dissolvido	1,19	1,18	1,35	1,27	1,15	1,24	1,26	1,25	0,99	0,97	0,96	0,94	1,92	1,97	1,86	1,89
manganês total	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,04	0,04	0,04	0,11	0,11	0,11	0,11	0,24	0,23	0,23	0,23
sólidos totais	156	172	116	112	114	118	120	126	130	116	180	186	250	238	238	226

Fonte: Autor (2018)

**ANEXO 2 – MEMORIAS DE CALCULO PARA INCERTEZA DA ANALISE
(AMBIENTES LÓTICOS)**

Tabela 23 – Memória de cálculo da incerteza associada a análise para o parâmetro Alumínio dissolvido

Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)	Amostra 2 (S2)	S1	S2	D _{ii}	(D _{ii}) ²	Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)
	xi11	xi12	xi21	xi22	Xi1	Xi2	xi11-xi1 = xi11-xi11	xi11
Ponto 1	0,26	0,28	0,26	0,26	0,27	0,26	0,0100	0,0002
Ponto 2	0,23	0,24	0,2	0,24	0,235	0,22	0,0050	0,0000
Ponto 3	0,21	0,22	0,26	0,25	0,215	0,255	0,0050	0,0001
Ponto 4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0000	0,0000
Ponto 5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0000	0,0000
Ponto 6	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0000	0,0000
Ponto 7	0,23	0,22	0,24	0,24	0,225	0,24	0,0050	0,0001
Ponto 8	0,16	0,17	0,16	0,16	0,165	0,16	0,0050	0,0001
Ponto 9	0,14	0,16	0,14	0,16	0,15	0,15	0,0100	0,0002
Ponto 10	0,21	0,2	0,19	0,21	0,205	0,2	0,0050	0,0000
Média dos Resultados (\bar{X})					SS _{Análise}			
0,178					0,0019			
df _{Análise}	20			V _{Análise}	9,50E-05			
S _{Análise}	0,0097			RSD _{Análise}	5,48%			

Tabela 24 – Memória de cálculo da incerteza associada a análise para o parâmetro ferro total

Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)	Amostra 2 (S2)	S1	S2	D _{ii}	(D _{ii}) ²	Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)
	xi11	xi12	xi21	xi22	Xi1	Xi2	xi11-xi12 = xi11-xi12	xi11
Ponto 1	7,37	7,14	5,43	5,51	7,255	5,47	0,115	0,02645
Ponto 2	3,4	3,41	2,37	2,16	3,405	2,265	0,005	5 x 10 ⁻⁰⁵
Ponto 3	3,72	4,16	2,84	2,97	3,94	2,905	0,22	0,0968
Ponto 4	1,14	1,12	1,07	1,08	1,13	1,075	0,01	0,0002
Ponto 5	1,54	1,6	1,59	1,57	1,57	1,58	0,03	0,0018
Ponto 6	1,32	1,33	1,24	1,24	1,325	1,24	0,005	5 x 10 ⁻⁰⁵
Ponto 7	4,34	4,11	5,37	5,99	4,225	5,68	0,115	0,02645
Ponto 8	3,64	3,72	4,41	4,57	3,68	4,49	0,04	0,0032
Ponto 9	2,68	2,6	3,1	3,04	2,64	3,07	0,04	0,0032
Ponto 10	3,8	4,1	5,04	5,17	3,95	5,105	0,15	0,045
Média dos Resultados (\bar{X})					SS _{Análise}			
3,300					0,4524			
df _{Análise}	20			V _{Análise}	0,0226			
S _{Análise}	0,15			RSD _{Análise}	4,56%			

Tabela 25 – Memória de cálculo da incerteza associada a análise para o parâmetro ferro dissolvido

Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)	Amostra 2 (S2)	S1	S2	D _{il}	(D _{il}) ²	Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)
	xi11	xi12	xi21	xi22	Xi1	Xi2	x _{i11} -x _{i1} = x _{i11} -x _{i11}	xi11
Ponto 1	0,36	0,37	0,32	0,32	0,37	0,32	0,0050	0,0001
Ponto 2	0,51	0,50	0,50	0,50	0,51	0,50	0,0050	0,0001
Ponto 3	0,32	0,34	0,34	0,33	0,33	0,34	0,0100	0,0002
Ponto 4	0,18	0,20	0,18	0,19	0,19	0,19	0,0100	0,0002
Ponto 5	0,63	0,62	0,61	0,64	0,63	0,63	0,0050	0,0001
Ponto 6	0,69	0,69	0,70	0,69	0,69	0,70	0,0000	0,0000
Ponto 7	0,29	0,27	0,32	0,29	0,28	0,31	0,0100	0,0002
Ponto 8	0,26	0,25	0,26	0,26	0,26	0,26	0,0050	0,0001
Ponto 9	0,23	0,22	0,24	0,26	0,23	0,25	0,0050	0,0001
Ponto 10	0,22	0,23	0,21	0,22	0,22	0,22	0,0050	0,0001
Média dos Resultados (\bar{X})					SS _{Análise}			
0,369					0,0022			
df _{Análise}	20			V _{Análise}	0,000110			
S _{Análise}	0,0105			RSD _{Análise}	2,84%			

Tabela 26 – Memória de cálculo da incerteza associada a análise para o parâmetro fósforo total

Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)	Amostra 2 (S2)	S1	S2	D _{ii}	(D _{ii}) ²	Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)
	xi11	xi12	xi21	xi22	Xi1	Xi2	x _{i11} -x _{i1} = x _{i11} -x _{i11}	xi11
Ponto 1	0,61	0,59	0,55	0,54	0,6	0,545	0,01	0,0002
Ponto 2	0,92	0,92	0,81	0,8	0,92	0,805	0	0
Ponto 3	0,49	0,49	0,46	0,46	0,49	0,46	0	0
Ponto 4	0,18	0,18	0,17	0,18	0,18	0,175	0	0
Ponto 5	0,7	0,72	0,72	0,72	0,71	0,72	0,01	0,0002
Ponto 6	1,64	1,61	1,6	1,59	1,625	1,595	0,015	0,00045
Ponto 7								
Ponto 8	0,43	0,43	0,45	0,46	0,43	0,455	0	0
Ponto 9	0,35	0,35	0,4	0,39	0,35	0,395	0	0
Ponto 10	0,3	0,31	0,37	0,37	0,305	0,37	0,005	0,00005
Média dos Resultados (\bar{X})					SS _{Análise}			
0,618333333					0,0012			
df _{Análise}	18			V _{Análise}	0,000067			
S _{Análise}	0,008165			RSD _{Análise}	1,3%			

Tabela 27 – Memória de cálculo da incerteza associada a análise para o parâmetro magnésio total

Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)	Amostra 2 (S2)	S1	S2	D _{il}	(D _{il}) ²	Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)
	xi11	xi12	xi21	xi22	Xi1	Xi2	x _{i11} -x _{i1} = x _{i11} -x _{i11}	xi1
Ponto 1	3,24	3,02	2,91	2,91	3,13	2,91	0,11	0,0242
Ponto 2	3,52	3,57	3,33	3,37	3,545	3,35	0,025	0,00125
Ponto 3	3,16	3,17	3,4	3,21	3,165	3,305	0,005	5 x 10 ⁻⁰⁵
Ponto 4	2,14	2,18	2,19	2,22	2,16	2,205	0,02	0,0008
Ponto 5	3,65	3,78	3,72	3,67	3,715	3,695	0,065	0,00845
Ponto 6	4,24	4,21	4,24	4,06	4,225	4,15	0,015	0,00045
Ponto 7	4,04	3,85	4,1	4,08	3,945	4,09	0,095	0,01805
Ponto 8	3,52	3,62	3,65	3,7	3,57	3,675	0,05	0,005
Ponto 9	3,07	3,06	3,22	3,17	3,065	3,195	0,005	5 x 10 ⁻⁰⁵
Ponto 10	2,26	2,35	2,25	2,36	2,305	2,305	0,045	0,00405
Média dos Resultados (\bar{X})					SS _{Análise}			
3,28525					0,10785			
df _{Análise}	20			V _{Análise}	0,005393			
S _{Análise}	0,073434			RSD _{Análise}	2,2%			

Tabela 28 – Memória de cálculo da incerteza associada a análise para o parâmetro magnésio dissolvido

Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)	Amostra 2 (S2)	S1	S2	D _{ii}	(D _{ii}) ²	Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)
	xi11	xi12	xi21	xi22	Xi1	Xi2	x _{i11} -x _{i1} = x _{i11} -x _{i11}	xi11
Ponto 1	2,68	2,69	2,66	2,72	2,685	2,69	0,005	5 x 10 ⁻⁰⁵
Ponto 2	3,46	3,44	3,47	3,51	3,45	3,49	0,01	0,0002
Ponto 3	3,07	3,05	3,01	3,11	3,06	3,06	0,01	0,0002
Ponto 4	2,11	2,11	2,09	2,02	2,11	2,055	0	0
Ponto 5	3,65	3,69	3,78	3,8	3,67	3,79	0,02	0,0008
Ponto 6	4,09	4,12	3,82	3,8	4,105	3,81	0,015	0,00045
Ponto 7	3,48	3,5	3,48	3,52	3,49	3,5	0,01	0,0002
Ponto 8	3,24	3,22	3,32	3,23	3,23	3,275	0,01	0,0002
Ponto 9	2,84	2,74	2,87	2,9	2,79	2,885	0,05	0,005
Ponto 10	2,02	2,11	2,07	2	2,065	2,035	0,045	0,00405
Média dos Resultados (\bar{X})					SS Análise			
3,06225					0,02935			
df Análise	20			V Análise	0,001468			
S Análise	0,038308			RSD Análise	1,3%			

Tabela 29 – Memória de cálculo da incerteza associada a análise para o parâmetro manganês total

Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)	Amostra 2 (S2)	S1	S2	D_{ii}	$(D_{ii})^2$	Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)
	xi11	xi12	xi21	xi22	Xi1	Xi2	$ x_{i11}-x_{i1} = x_{i11}-x_{i11} $	xi11
Ponto 1	0,28	0,27	0,24	0,24	0,275	0,24	0,005	5×10^{-05}
Ponto 2	0,2	0,2	0,19	0,19	0,2	0,19	0	0
Ponto 3	0,26	0,26	0,24	0,24	0,26	0,24	0	0
Ponto 4	0,11	0,1	0,1	0,11	0,105	0,105	0,005	5×10^{-05}
Ponto 5	0,16	0,16	0,16	0,15	0,16	0,155	0	0
Ponto 6	0,17	0,17	0,17	0,16	0,17	0,165	0	0
Ponto 7	0,21	0,2	0,22	0,22	0,205	0,22	0,005	5×10^{-05}
Ponto 8	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0	0
Ponto 9	0,12	0,12	0,13	0,13	0,12	0,13	0	0
Ponto 10	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0
Média dos Resultados (\bar{X})					SS Análise			
0,174					0,0003			
df Análise	20		V _{Análise}		0,000015			
S Análise	0,0039		RSD Análise		2,2%			

Tabela 30 – Memória de cálculo da incerteza associada a análise para o parâmetro manganês dissolvido

Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)	Amostra 2 (S2)	S1	S2	D _{il}	(D _{il}) ²	Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)
	xi11	xi12	xi21	xi22	Xi1	Xi2	x _{i11} -x _{i1} = x _{i11} -x _{i11}	xi11
Ponto 1	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,0000	0,00000
Ponto 2	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,0000	0,00000
Ponto 3	0,2	0,2	0,2	0,19	0,2	0,195	0,0000	0,00000
Ponto 4	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,0000	0,00000
Ponto 5	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,0000	0,00000
Ponto 6	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,0000	0,00000
Ponto 7	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,0000	0,00000
Ponto 8	0,13	0,14	0,14	0,14	0,135	0,14	0,0050	5 x 10 ⁻⁰⁵
Ponto 9	0,1	0,1	0,11	0,11	0,1	0,11	0,0000	0,00000
Ponto 10	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,0000	0,00000
Média dos Resultados (\bar{X})					SS _{Análise}			
0,137					0,0001			
df _{Análise}	20		V _{Análise}		0,000005			
S _{Análise}	0,0022		RSD _{Análise}		1,6%			

Tabela 31 – Memória de cálculo da incerteza associada a análise para o parâmetro nitrogênio amoniacal

Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)	Amostra 2 (S2)	S1	S2	D _{il}	(D _{il}) ²	Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)
	xi11	xi12	xi21	xi22	Xi1	Xi2	x _{i11} -x _{i1} = x _{i11} -x _{i11}	xi11
Ponto 1	6,53	6,57	6,65	6,62	6,55	6,635	0,02	0,0008
Ponto 2								
Ponto 3	7,4	7,23	7,06	7,26	7,315	7,16	0,085	0,01445
Ponto 4	1,47	1,45	1,5	1,5	1,46	1,5	0,01	0,0002
Ponto 5	7,54	7,58	8,05	8,07	7,56	8,06	0,02	0,0008
Ponto 6	16,3	16,3	16,1	16,4	16,3	16,25	0	0
Ponto 7	7,72	7,82	7,73	7,9	7,77	7,815	0,05	0,005
Ponto 8	5,6	5,51	6,07	6,5	5,555	6,285	0,045	0,00405
Ponto 9	3,85	3,68	3,71	3,72	3,765	3,715	0,085	0,01445
Ponto 10	3,07	3,16	2,86	2,65	3,115	2,755	0,045	0,00405
Média dos Resultados (\bar{X})					SS Análise			
6,6425					0,23845			
df Análise	18			V Análise	0,013247			
S Análise	0,115097			RSD Análise	1,7%			

Tabela 32 – Memória de cálculo da incerteza associada a análise para o parâmetro nitrogênio total

Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)	Amostra 2 (S2)	S1	S2	D_{i1}	$(D_{i1})^2$	Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)
	xi11	xi12	xi21	xi22	Xi1	Xi2	$ x_{i11}-x_{i1} = x_{i11}-x_{i11} $	xi11
Ponto 1	8,55	8,06	7,62	8,02	8,305	7,82	0,245	#####
Ponto 2	10,6	10,9	10,4	11,3	10,75	10,85	0,15	0,045
Ponto 3	8,42	8,42	8,61	8,75	8,42	8,68	0	0
Ponto 4	3,59	3,67	3,66	3,71	3,63	3,685	0,04	0,0032
Ponto 5	17	16,8	16,9	16,4	16,9	16,65	0,1	0,02
Ponto 6	35,6	35,5	38,4	37,3	35,55	37,85	0,05	0,005
Ponto 7	13,8	13,3	15,5	13,3	13,55	14,4	0,25	0,125
Ponto 8	9,82	9,87	11,7	11,1	9,845	11,4	0,025	0,00125
Ponto 9	12,9	13,6	13,2	13,4	13,25	13,3	0,35	0,245
Ponto 10	5,63	5,59	5,94	6,08	5,61	6,01	0,02	0,0008
Média dos Resultados (\bar{X})					SS _{Análise}			
12,82275					4,42115			
df _{Análise}	20		V _{Análise}		0,221058			
S _{Análise}	0,470168		RSD _{Análise}		3,7%			

Tabela 33 – Memória de cálculo da incerteza associada a análise para o parâmetro Sólidos dissolvidos totais

Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)	Amostra 2 (S2)	S1	S2	D _{il}	(D _{il}) ²	Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)
	xi11	xi12	xi21	xi22	Xi1	Xi2	x _{i11} -x _{i1} = x _{i11} -x _{i11}	xi11
Ponto 1	186	188	170	182	187	176	1	2
Ponto 2	254	232	240	244	243	242	11	242
Ponto 3	194	208	220	214	201	217	7	98
Ponto 4	94	104	96	126	99	111	5	50
Ponto 5	174	174	154	170	174	162	0	0
Ponto 6	262	258	254	262	260	258	2	8
Ponto 7	262	260	266	264	261	265	1	2
Ponto 8	232	222	234	242	227	238	5	50
Ponto 9	196	194	208	206	195	207	1	2
Ponto 10	108	128	148	128	118	138	10	200
Média dos Resultados (\bar{X})					SS _{Análise}			
198,95					1598			
df _{Análise}	20			V _{Análise}	79,90			
S _{Análise}	8,94			RSD _{Análise}	4,5%			

Tabela 34 – Memória de cálculo da incerteza associada a análise para o parâmetro Sólidos Totais

Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)	Amostra 2 (S2)	S1	S2	D _{ii}	(D _{ii}) ²	Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)
	xi11	xi12	xi21	xi22	Xi1	Xi2	xi11-xi12 = xi21-xi22	xi11
Ponto 1	284	296	258	274	290	266	6	72
Ponto 2	270	276	266	276	273	271	3	18
Ponto 3	272	282	256	284	277	270	5	50
Ponto 4	112	110	108	132	111	120	1	2
Ponto 5	184	194	188	192	189	190	5	50
Ponto 6	300	294	292	286	297	289	3	18
Ponto 7	332	328	372	372	330	372	2	8
Ponto 8	290	274	302	302	282	302	8	128
Ponto 9	230	244	244	248	237	246	7	98
Ponto 10	184	204	222	218	194	220	10	200
Média dos Resultados (\bar{X})					SS _{Análise}			
251,3					1544			
df _{Análise}		20		V _{Análise}		77,20		
S _{Análise}		8,79		RSD _{Análise}		3,5%		

ANEXO 3 – MEMÓRIAS DE CÁLCULO PARA INCERTEZA DA AMOSTRAGEM (AMBIENTES LÓTICOS)

Tabela 35 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro Alumínio dissolvido

Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)	Amostra 2 (S2)	S1	S2	X _i	(D _{iX}) ²	X _i	(D _{iX}) ²
	X _{i11}	X _{i12}	X _{i21}	X _{i22}	X _{i1}	X _{i2}	X _{i1} e X _{i2}	(X _i -x _{i1}) ²
Ponto 1	0,26	0,28	0,26	0,26	0,27	0,26	0,265	0,000025
Ponto 2	0,23	0,24	0,20	0,24	0,24	0,22	0,228	0,000056
Ponto 3	0,21	0,22	0,26	0,25	0,22	0,26	0,235	0,000400
Ponto 4	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,100	0,000000
Ponto 5	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,100	0,000000
Ponto 6	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,100	0,000000
Ponto 7	0,23	0,22	0,24	0,24	0,23	0,24	0,233	0,000056
Ponto 8	0,16	0,17	0,16	0,16	0,17	0,16	0,163	0,000006
Ponto 9	0,14	0,16	0,14	0,16	0,15	0,15	0,150	0,000000
Ponto 10	0,21	0,20	0,19	0,21	0,21	0,20	0,203	0,000006
Média dos Resultados (X)				SS _{Amostragem}		SS _{analise}	0,0019	
0,178				0,0022		df _{analise}	20	
df _{amostragem}	10			V _{Amostragem}		6,25E-05		
S _{Amostragem}	0,008			RSD _{Amostragem}		4,45%		

Tabela 36 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro ferro total

Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)	Amostra 2 (S2)	S1	S2	X _i	(D _{ix}) ²	X _i	(D _{ix}) ²
	x _{i11}	x _{i12}	x _{i21}	x _{i22}	X _{i1}	X _{i2}	X _{i1} e X _{i2}	(X _{i1} -x _{i1}) ²
Ponto 1	7,37	7,14	5,43	5,51	7,255	5,47	6,4	0,8
Ponto 2	3,4	3,41	2,37	2,16	3,405	2,265	2,8	0,3
Ponto 3	3,72	4,16	2,84	2,97	3,94	2,905	3,4	0,3
Ponto 4	1,14	1,12	1,07	1,08	1,13	1,075	1,1	0,0
Ponto 5	1,54	1,6	1,59	1,57	1,57	1,58	1,6	0,0
Ponto 6	1,32	1,33	1,24	1,24	1,325	1,24	1,3	0,0
Ponto 7	4,34	4,11	5,37	5,99	4,225	5,68	5,0	0,5
Ponto 8	3,64	3,72	4,41	4,57	3,68	4,49	4,1	0,2
Ponto 9	2,68	2,6	3,1	3,04	2,64	3,07	2,9	0,0
Ponto 10	3,8	4,1	5,04	5,17	3,95	5,105	4,5	0,3
Média dos Resultados (X)					SS Amostragem		SS analise	0,5
3,300					9,85945		df analise	20,0
df amostragem				10	V Amostragem		0,4817	
S Amostragem				0,69	RSD Amostragem		21,03%	

Tabela 37 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro ferro dissolvido

Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)	Amostra 2 (S2)	S1	S2	X _i	(D _{ix}) ²	X _i	(D _{ix}) ²
	X _{i11}	X _{i12}	X _{i21}	X _{i22}	X _{i1}	X _{i2}	X _{i1} e X _{i2}	(X _{i1} -X _{i1}) ²
Ponto 1	0,36	0,37	0,32	0,32	0,37	0,32	0,34	0,001
Ponto 2	0,51	0,50	0,50	0,50	0,51	0,50	0,50	0,000
Ponto 3	0,32	0,34	0,34	0,33	0,33	0,34	0,33	0,000
Ponto 4	0,18	0,20	0,18	0,19	0,19	0,19	0,19	0,000
Ponto 5	0,63	0,62	0,61	0,64	0,63	0,63	0,63	0,000
Ponto 6	0,69	0,69	0,70	0,69	0,69	0,70	0,69	0,000
Ponto 7	0,29	0,27	0,32	0,29	0,28	0,31	0,29	0,000
Ponto 8	0,26	0,25	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,000
Ponto 9	0,23	0,22	0,24	0,26	0,23	0,25	0,24	0,000
Ponto 10	0,22	0,23	0,21	0,22	0,23	0,22	0,22	0,000
Média dos Resultados (X)					SS Amostragem		SS analise	0,0
0,4					0,0035		df analise	20,0
df amostragem				10	V Amostragem		0,00012	
S Amostragem				0,0110	RSD Amostragem		2,97%	

Tabela 38 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro fosforo total

Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)	Amostra 2 (S2)	S1	S2	X _i	(D _{iX}) ²	X _i	(D _{iX}) ²
	X _{i11}	X _{i12}	X _{i21}	X _{i22}	X _{i1}	X _{i2}	X _{i1} e X _{i2}	(X _{i1} -X _{i2}) ²
Ponto 1	0,61	0,59	0,55	0,54	0,6	0,545	0,6	0,0
Ponto 2	0,92	0,92	0,81	0,8	0,92	0,805	0,9	0,0
Ponto 3	0,49	0,49	0,46	0,46	0,49	0,46	0,5	0,0
Ponto 4	0,18	0,18	0,17	0,18	0,18	0,175	0,2	0,0
Ponto 5	0,7	0,72	0,72	0,72	0,71	0,72	0,7	0,0
Ponto 6	1,64	1,61	1,6	1,59	1,625	1,595	1,6	0,0
Ponto 7								
Ponto 8	0,43	0,43	0,45	0,46	0,43	0,455	0,4	0,0
Ponto 9	0,35	0,35	0,4	0,39	0,35	0,395	0,4	0,0
Ponto 10	0,3	0,31	0,37	0,37	0,305	0,37	0,3	0,0
Média dos Resultados (X)					SS Amostragem		SS analise	0,0
0,6					0,02505		df analise	18,0
df amostragem				9	V Amostragem		0,001358333	
S Amostragem				0,036856	RSD Amostragem		5,96%	

Tabela 39 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro magnésio total

Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)	Amostra 2 (S2)	S1	S2	X _i	(D _{ix}) ²	X _i	(D _{ix}) ²
	X _{i11}	X _{i12}	X _{i21}	X _{i22}	X _{i1}	X _{i2}	X _{i1} e X _{i2}	(X _i -X _{i1}) ²
Ponto 1	3,24	3,02	2,91	2,91	3,13	2,91	3,0	0,0
Ponto 2	3,52	3,57	3,33	3,37	3,545	3,35	3,4	0,0
Ponto 3	3,16	3,17	3,4	3,21	3,165	3,305	3,2	0,0
Ponto 4	2,14	2,18	2,19	2,22	2,16	2,205	2,2	0,0
Ponto 5	3,65	3,78	3,72	3,67	3,715	3,695	3,7	0,0
Ponto 6	4,24	4,21	4,24	4,06	4,225	4,15	4,2	0,0
Ponto 7	4,04	3,85	4,1	4,08	3,945	4,09	4,0	0,0
Ponto 8	3,52	3,62	3,65	3,7	3,57	3,675	3,6	0,0
Ponto 9	3,07	3,06	3,22	3,17	3,065	3,195	3,1	0,0
Ponto 10	2,26	2,35	2,25	2,36	2,305	2,305	2,3	0,0
Média dos Resultados (X)					SS Amostragem		SS analise	0,1
3,3					0,163025		df analise	20,0
df amostragem				10	V Amostragem		0,005455	
S Amostragem				0,073858	RSD Amostragem		2,25%	

Tabela 40 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro magnésio dissolvido

Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)	Amostra 2 (S2)	S1	S2	X _i	(D _{ix}) ²	X _i	(D _{ix}) ²
	x _{i11}	x _{i12}	x _{i21}	x _{i22}	X _{i1}	X _{i2}	X _{i1} e X _{i2}	(X _{i1} -x _{i1}) ²
Ponto 1	2,68	2,69	2,66	2,72	2,685	2,69	2,7	0,0
Ponto 2	3,46	3,44	3,47	3,51	3,45	3,49	3,5	0,0
Ponto 3	3,07	3,05	3,01	3,11	3,06	3,06	3,1	0,0
Ponto 4	2,11	2,11	2,09	2,02	2,11	2,055	2,1	0,0
Ponto 5	3,65	3,69	3,78	3,8	3,67	3,79	3,7	0,0
Ponto 6	4,09	4,12	3,82	3,8	4,105	3,81	4,0	0,0
Ponto 7	3,48	3,5	3,48	3,52	3,49	3,5	3,5	0,0
Ponto 8	3,24	3,22	3,32	3,23	3,23	3,275	3,3	0,0
Ponto 9	2,84	2,74	2,87	2,9	2,79	2,885	2,8	0,0
Ponto 10	2,02	2,11	2,07	2	2,065	2,035	2,1	0,0
Média dos Resultados (X)					SS Amostragem		SS analise	0,0
3,1					0,118125		df analise	20,0
df amostragem				10	V Amostragem		0,0051725	
S Amostragem				0,071920	RSD Amostragem		2,35%	

Tabela 41 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro manganês total

Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)	Amostra 2 (S2)	S1	S2	X _i	(D _{ix}) ²	X _i	(D _{ix}) ²
	x _{i11}	x _{i12}	x _{i21}	x _{i22}	X _{i1}	X _{i2}	X _{i1} e X _{i2}	(X _{i1} -x _{i1}) ²
Ponto 1	0,28	0,27	0,24	0,24	0,275	0,24	0,3	0,0
Ponto 2	0,2	0,2	0,19	0,19	0,2	0,19	0,2	0,0
Ponto 3	0,26	0,26	0,24	0,24	0,26	0,24	0,3	0,0
Ponto 4	0,11	0,1	0,1	0,11	0,105	0,105	0,1	0,0
Ponto 5	0,16	0,16	0,16	0,15	0,16	0,155	0,2	0,0
Ponto 6	0,17	0,17	0,17	0,16	0,17	0,165	0,2	0,0
Ponto 7	0,21	0,2	0,22	0,22	0,205	0,22	0,2	0,0
Ponto 8	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,2	0,0
Ponto 9	0,12	0,12	0,13	0,13	0,12	0,13	0,1	0,0
Ponto 10	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0
Média dos Resultados (X)					SS Amostragem		SS analise	0,0
0,2					0,0021		df analise	20,0
df amostragem				10	V Amostragem		9,75E-05	
S Amostragem				0,009874	RSD Amostragem		5,67%	

Tabela 42 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro manganês dissolvido

Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)	Amostra 2 (S2)	S1	S2	X _i	(D _{iX}) ²	X _i	(D _{iX}) ²
	x _{i11}	x _{i12}	x _{i21}	x _{i22}	X _{i1}	X _{i2}	X _{i1} e X _{i2}	(X _{i1} -x _{i1}) ²
Ponto 1	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,2	0,0
Ponto 2	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,2	0,0
Ponto 3	0,2	0,2	0,2	0,19	0,2	0,195	0,2	0,0
Ponto 4	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,1	0,0
Ponto 5	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,2	0,0
Ponto 6	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,2	0,0
Ponto 7	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,2	0,0
Ponto 8	0,13	0,14	0,14	0,14	0,135	0,14	0,1	0,0
Ponto 9	0,1	0,1	0,11	0,11	0,1	0,11	0,1	0,0
Ponto 10	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,1	0,0
Média dos Resultados (X)					SS _{Amostragem}		SS _{analise}	0,0
0,1					0,00015		df _{analise}	20,0
df _{amostragem}				10	V _{Amostragem}		5E-06	
S _{Amostragem}				0,002236	RSD _{Amostragem}		1,63%	

Tabela 43 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro nitrogênio amoniacal

Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)	Amostra 2 (S2)	S1	S2	X _i	(D _{ix}) ²	X _i	(D _{ix}) ²
	X _{i11}	X _{i12}	X _{i21}	X _{i22}	X _{i1}	X _{i2}	X _{i1} e X _{i2}	(X _{i1} -X _{i1}) ²
Ponto 1	6,53	6,57	6,65	6,62	6,55	6,635	6,6	0,0
Ponto 2								
Ponto 3	7,4	7,23	7,06	7,26	7,315	7,16	7,2	0,0
Ponto 4	1,47	1,45	1,5	1,5	1,46	1,5	1,5	0,0
Ponto 5	7,54	7,58	8,05	8,07	7,56	8,06	7,8	0,1
Ponto 6	16,3	16,3	16,1	16,4	16,3	16,25	16,3	0,0
Ponto 7	7,72	7,82	7,73	7,9	7,77	7,815	7,8	0,0
Ponto 8	5,6	5,51	6,07	6,5	5,555	6,285	5,9	0,1
Ponto 9	3,85	3,68	3,71	3,72	3,765	3,715	3,7	0,0
Ponto 10	3,07	3,16	2,86	2,65	3,115	2,755	2,9	0,0
Média dos Resultados (X)					SS Amostragem		SS analise	0,2
6,6					0,952375		df analise	18,0
df amostragem				9	V Amostragem		0,046286111	
S Amostragem				0,22	RSD Amostragem		3,24%	

Tabela 44 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro nitrogênio total

Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)	Amostra 2 (S2)	S1	S2	X _i	(D _{iX}) ²	X _i	(D _{iX}) ²
	x _{i11}	x _{i12}	x _{i21}	x _{i22}	X _{i1}	X _{i2}	X _{i1} e X _{i2}	(X _{i1} -x _{i1}) ²
Ponto 1	8,55	8,06	7,62	8,02	8,305	7,82	8,1	0,1
Ponto 2	10,6	10,9	10,4	11,3	10,75	10,85	10,8	0,0
Ponto 3	8,42	8,42	8,61	8,75	8,42	8,68	8,6	0,0
Ponto 4	3,59	3,67	3,66	3,71	3,63	3,685	3,7	0,0
Ponto 5	17	16,8	16,9	16,4	16,9	16,65	16,8	0,0
Ponto 6	35,6	35,5	38,4	37,3	35,55	37,85	36,7	1,3
Ponto 7	13,8	13,3	15,5	13,3	13,55	14,4	14,0	0,2
Ponto 8	9,82	9,87	11,7	11,1	9,845	11,4	10,6	0,6
Ponto 9	12,9	13,6	13,2	13,4	13,25	13,3	13,3	0,0
Ponto 10	5,63	5,59	5,94	6,08	5,61	6,01	5,8	0,0
Média dos Resultados (X)					SS Amostragem		SS analise	4,4
12,8					8,971375		df analise	20,0
df amostragem			10		V Amostragem		0,33804	
S Amostragem			0,581412		RSD Amostragem		4,53%	

Tabela 45 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro sólidos dissolvidos totais.

Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)	Amostra 2 (S2)	S1	S2	X _i	(D _{ix}) ²	X _i	(D _{ix}) ²
	x _{i11}	x _{i12}	x _{i21}	x _{i22}	X _{i1}	X _{i2}	X _{i1} e X _{i2}	(X _{i1} -X _{i1}) ²
Ponto 1	186	188	170	182	187	176	181,5	30,3
Ponto 2	254	232	240	244	243	242	242,5	0,3
Ponto 3	194	208	220	214	201	217	209,0	64,0
Ponto 4	94	104	96	126	99	111	105,0	36,0
Ponto 5	174	174	154	170	174	162	168,0	36,0
Ponto 6	262	258	254	262	260	258	259,0	1,0
Ponto 7	262	260	266	264	261	265	263,0	4,0
Ponto 8	232	222	234	242	227	238	232,5	30,3
Ponto 9	196	194	208	206	195	207	201,0	36,0
Ponto 10	108	128	148	128	118	138	128,0	100,0
Média dos Resultados (X)					SS Amostragem		SS analise	1598,0
199,0					1351		df analise	20,0
df amostragem			10		V Amostragem		27,6	
S Amostragem			5,253570		RSD Amostragem		2,64%	

Tabela 46 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro sólidos totais.

Ponto de coleta	Amostra 1 (S1)	Amostra 2 (S2)	S1	S2	X _i	(D _{ix}) ²	X _i	(D _{ix}) ²
	x _{i11}	x _{i12}	x _{i21}	x _{i22}	X _{i1}	X _{i2}	X _{i1} e X _{i2}	(X _{i1} -x _{i1}) ²
Ponto 1	284	296	258	274	290	266	278,0	144,0
Ponto 2	270	276	266	276	273	271	272,0	1,0
Ponto 3	272	282	256	284	277	270	273,5	12,3
Ponto 4	112	110	108	132	111	120	115,5	20,3
Ponto 5	184	194	188	192	189	190	189,5	0,3
Ponto 6	300	294	292	286	297	289	293,0	16,0
Ponto 7	332	328	372	372	330	372	351,0	441,0
Ponto 8	290	274	302	302	282	302	292,0	100,0
Ponto 9	230	244	244	248	237	246	241,5	20,3
Ponto 10	184	204	222	218	194	220	207,0	169,0
Média dos Resultados (X)					SS Amostragem		SS analise	1544,0
251,3					3696		df analise	20,0
df amostragem			10		V Amostragem		146,2	
S Amostragem			12,091319		RSD Amostragem		4,81%	

ANEXO 4 – MEMÓRIAS DE CÁLCULO PARA INCERTEZA DA ANÁLISE (AMBIENTES LÊNTICOS)

Tabela 47 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro Alumínio total

Amostra 1 (S1)		Amostra 2 (S2)		S1	S2	D_{i1}	$(D_{i1})^2$
zi11	xi12	xi21	xi22	Xi1	Xi2	$ x_{i11}-x_{i1} = x_{i11}-x_{i11} $	$2 \times D_{i1}^2(x)$
0,32	0,4	0,32	0,29	0,36	0,305	0,04	0,0032
0,44	0,39	0,37	0,31	0,415	0,34	0,025	0,00125
0,3	0,44	0,42	0,4	0,37	0,41	0,07	0,0098
0,39	0,28	0,42	0,4	0,335	0,41	0,055	0,00605
0,1	0,24	0,14	0,28	0,17	0,21	0,07	0,0098
0,23	0,38	0,28	0,25	0,305	0,265	0,075	0,01125
0,42	0,42	0,28	0,38	0,42	0,33	0	0
0,59	0,59	0,53	0,55	0,59	0,54	0	0
0,53	0,6	0,58	0,45	0,565	0,515	0,035	0,002450
Média dos Resultados ()				$SS_{\text{Análise}}$			
0,361				0,07035			
$df_{\text{Análise}}$	18		$V_{\text{Análise}}$		0,003908		
$S_{\text{Análise}}$	0,063		$RSD_{\text{Análise}}$		17,3%		

Tabela 48 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro ferro total

Amostra 1 (S1)		Amostra 2 (S2)		S1	S2	D _{ii}	(D _{ii}) ²
zi11	xi12	xi21	xi22	Xi1	Xi2	x _{i11} -x _{i1} = x _{i11} -x _{i11}	2 x D _{ii} ² (x)
0,25	0,24	0,25	0,31	0,245	0,28	0,005	5E-05
0,26	0,3	0,25	0,19	0,28	0,22	0,02	0,0008
0,2	0,21	0,2	0,21	0,205	0,205	0,005	5E-05
0,14	0,14	0,12	0,15	0,14	0,135	0	0
0,23	0,2	0,21	0,25	0,215	0,23	0,015	0,00045
0,14	0,14	0,13	0,11	0,14	0,12	0	0
0,52	0,45	0,6	0,6	0,485	0,6	0,035	0,00245
2,98	3,01	2,88	2,87	2,995	2,875	0,015	0,00045
2,49	2,47	2,43	2,39	2,48	2,41	0,01	0,0002
Média dos Resultados ()				SS _{Análise}			
0,586				0,0104			
df _{Análise}	18		V _{Análise}	0,000578			
S _{Análise}	0,024		RSD _{Análise}	4,1%			

Tabela 49 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro ferro dissolvido

Amostra 1 (S1)		Amostra 2 (S2)		S1	S2	D _{ii}	(D _{ii}) ²
zi11	xi12	xi21	xi22	Xi1	Xi2	x _{i11} -x _{i1} = x _{i11} -x _{i11}	2 x D _{ii} ² (x)
0,36	0,37	0,32	0,32	0,365	0,32	0,005	0,000050
0,51	0,5	0,5	0,5	0,505	0,5	0,005	0,000050
0,32	0,34	0,34	0,33	0,33	0,335	0,01	0,0002
0,18	0,2	0,18	0,19	0,19	0,185	0,01	0,0002
0,63	0,62	0,61	0,64	0,625	0,625	0,005	0,000050
0,69	0,69	0,7	0,69	0,69	0,695	0	0
0,29	0,27	0,32	0,29	0,28	0,305	0,01	0,0002
0,26	0,25	0,26	0,26	0,255	0,26	0,005	0,000050
0,23	0,22	0,24	0,26	0,225	0,25	0,005	0,000050
0,22	0,23	0,21	0,22	0,225	0,215	0,005	0,000050
Média dos Resultados ()				SS _{Análise}			
0,4040625				0,0022			
df _{Análise}	20		V _{Análise}	0,000110			
S _{Análise}	0,010488		RSD _{Análise}	2,6%			

Tabela 50 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro fosforo total

Amostra 1 (S1)		Amostra 2 (S2)		S1	S2	D _{ii}	(D _{ii}) ²
x _{i11}	x _{i12}	xi21	xi22	Xi1	Xi2	x _{i11} -x _{i1} = x _{i11} -x _{i11}	2 x D ² _{ii(x)}
0,31	0,31	0,26	0,28	0,31	0,27	0,00	0,00
0,19	0,17	0,2	0,18	0,18	0,19	0,01	0,0002
0,1	0,1	0,09	0,09	0,1	0,09	0	0
0,06	0,07	0,06	0,07	0,065	0,065	0,005	5E-05
0,07	0,07	0,07	0,08	0,07	0,075	0	0
0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0	0
0,06	0,06	0,07	0,06	0,06	0,065	0	0,00000
0,12	0,11	0,11	0,11	0,115	0,11	0,005	5E-05
1,22	1,22	1,22	1,23	1,22	1,225	0	0
Média dos Resultados ()				SS _{Análise}			
0,1128125				0,0009			
df _{Análise}	18		V _{Análise}	0,000050			
S _{Análise}	0,007071		RSD _{Análise}	6,3%			

Tabela 51 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro magnésio total

Amostra 1 (S1)		Amostra 2 (S2)		S1	S2	D _{ii}	(D _{ii}) ²
zi11	xi12	xi21	xi22	Xi1	Xi2	x _{i11} -x _{i1} = x _{i11} -x _{i11}	2 x D _{ii(X)} ²
2,32	2,3	2,3	2,36	2,31	2,33	0,01	0,0002
0,19	0,17	0,2	0,18	0,18	0,19	0,01	0,0002
2,14	2,24	2,14	2,13	2,19	2,135	0,05	0,005
1,96	1,94	1,94	1,95	1,95	1,945	0,01	0,0002
2,07	2,22	2,16	2,18	2,145	2,17	0,075	0,01125
1,45	1,23	1,47	1,32	1,34	1,395	0,11	0,0242
1,16	1,32	1,31	1,27	1,24	1,29	0,08	0,0128
1,06	1,1	1,04	1,05	1,08	1,045	0,02	0,0008
2,08	2,04	1,99	1,97	2,06	1,98	0,02	0,0008
Média dos Resultados (X)				SS _{Análise}			
1,5584375				0,07005			
df _{Análise}	18		V _{Análise}	0,003892			
S _{Análise}	0,062383		RSD _{Análise}	4,0%			

Tabela 52 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro magnésio dissolvido

Amostra 1 (S1)		Amostra 2 (S2)		S1	S2	D _{ii}	(D _{ii}) ²
zi11	xi12	xi21	xi22	Xi1	Xi2	x _{i11} -x _{i1} = x _{i11} -x _{i11}	2 x D ² _{ii(X)}
2,1	2,1	2,19	2,12	2,1	2,155	0	0
2,12	2,12	2,23	2,19	2,12	2,21	0	0
2,15	2,09	2,04	2,09	2,12	2,065	0,03	0,0018
1,8	1,74	1,81	1,83	1,77	1,82	0,03	0,0018
2,07	2	2,09	2	2,035	2,045	0,035	0,00245
1,19	1,18	1,35	1,27	1,185	1,31	0,005	5E-05
1,15	1,24	1,26	1,25	1,195	1,255	0,045	0,00405
0,99	0,97	0,96	0,94	0,98	0,95	0,01	0,0002
1,92	1,97	1,86	1,89	1,945	1,875	0,025	0,00125
Média dos Resultados ()				SS _{Análise}			
1,7071875				0,02425			
df _{Análise}	18		V _{Análise}	0,001347			
S _{Análise}	0,036705		RSD _{Análise}	2,1%			

Tabela 53 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro manganês total

Amostra 1 (S1)		Amostra 2 (S2)		S1	S2	D _{ii}	(D _{ii}) ²
zi11	xi12	xi21	xi22	Xi1	Xi2	x _{i11} -x _{i1} = x _{i11} -x _{i11}	2 x D ² _{ii(x)}
0,04	0,05	0,05	0,04	0,045	0,045	0,005	5E-05
0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0	0
0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0	0
0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0	0
0,02	0,01	0,02	0,02	0,015	0,02	0,005	0,00005
0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0	0
0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0	0
0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0	0
0,24	0,23	0,23	0,23	0,235	0,23	0,005	5E-05
Média dos Resultados ()				SS _{Análise}			
0,0378125				0,0002			
df _{Análise}	18		V _{Análise}	0,000011			
S _{Análise}	0,003333		RSD _{Análise}	8,8%			

Tabela 54 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro manganês dissolvido

Amostra 1 (S1)		Amostra 2 (S2)		S1	S2	D _{ii}	(D _{ii}) ²
zi11	xi12	xi21	xi22	Xi1	Xi2	x _{i11} -x _{i1} = x _{i11} -x _{i11}	2 x D _{ii(X)}
0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0	0
0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0	0
0,2	0,2	0,2	0,19	0,2	0,195	0	0
0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0	0,000000
0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0	0
0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0	0
0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0	0
0,13	0,14	0,14	0,14	0,135	0,14	0,00500	0,00005
0,1	0,1	0,11	0,11	0,1	0,11	0	0
0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0	0
Média dos Resultados ()				SS _{Análise}			
0,149375				0,0001			
df _{Análise}	20		V _{Análise}	0,000005			
S _{Análise}	0,002236		RSD _{Análise}	1,5%			

Tabela 55 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro nitrogênio amoniacal

Amostra 1 (S1)		Amostra 2 (S2)		S1	S2	D _{ii}	(D _{ii}) ²
zi11	xi12	xi21	xi22	Xi1	Xi2	x _{i11} -x _{i1} = x _{i11} -x _{i11}	2 x D _{ii} ² (X)
6,53	6,57	6,65	6,62	6,55	6,635	0,02	0,0008
3,93	3,95	6,64	6,61	3,94	6,625	0,01	0,0002
7,4	7,23	7,06	7,26	7,315	7,16	0,085	0,01445
1,47	1,45	1,5	1,5	1,46	1,5	0,01	0,0002
7,54	7,58	8,05	8,07	7,56	8,06	0,02	0,0008
16,3	16,3	16,1	16,4	16,3	16,25	0	0
7,72	7,82	7,73	7,9	7,77	7,815	0,05	0,005
5,6	5,51	6,07	6,5	5,555	6,285	0,045	0,00405
3,85	3,68	3,71	3,72	3,765	3,715	0,085	0,01445
3,07	3,16	2,86	2,65	3,115	2,755	0,045	0,00405
Média dos Resultados ()				SS _{Análise}			
7,29875				0,2391			
df _{Análise}	20		V _{Análise}	0,011955			
S _{Análise}	0,109339		RSD _{Análise}	1,5%			

Tabela 56 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro nitrogênio total

Amostra 1 (S1)		Amostra 2 (S2)		S1	S2	D _{ii}	(D _{ii}) ²
x _{i11}	x _{i12}	xi21	xi22	Xi1	Xi2	x _{i11} -x _{i12} = x _{i11} -x _{i11}	2 x D _{ii} ² (x)
1,36	1,31	1,94	1,93	1,335	1,935	0,025	1,25 x 10 ⁻⁵
2,28	2,42	1,18	1,2	2,35	1,19	0,07	0,0098
0,95	0,85	1,03	1,08	0,9	1,055	0,05	0,005
0,86	0,85	0,8	0,81	0,855	0,805	0,005	5E-05
0,84	0,88	1,5	1,49	0,86	1,495	0,02	0,0008
0,59	0,63	0,61	0,63	0,61	0,62	0,02	0,0008
0,66	0,64	0,67	0,72	0,65	0,695	0,01	0,0002
1,75	1,75	1,77	1,67	1,75	1,72	0	0
20,6	21,1	20,1	20,5	20,85	20,3	0,25	0,125
Média dos Resultados ()				SS _{Análise}			
1,1765625				0,23095			
df _{Análise}		18		V _{Análise}		0,012831	
S _{Análise}		0,113272		RSD _{Análise}		9,6%	

Tabela 57 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro sólidos totais.

Amostra 1 (S1)		Amostra 2 (S2)		S1		S2		D_{ii}	$(D_{ii})^2$
zi11	xi12	xi21	xi22	Xi1	Xi2	$ x_{i11}-x_{i1} = x_{i11}-x_{i11} $		$2 \times D_{ii(X)}$	
194	214	166	184	204	175	10		200	
98	98	96	96	98	96	0		0	
150	154	96	96	152	96	2		8	
104	108	146	138	106	142	2		8	
142	148	182	178	145	180	3		18	
156	172	116	112	164	114	8		128	
114	118	120	126	116	123	2		8	
130	116	180	186	123	183	7		98	
250	238	238	226	244	232	6		72	
Média dos Resultados ()					SS _{Análise}				
138,5625					858				
df _{Análise}		18			V _{Análise}		47,666667		
S _{Análise}		6,904105			RSD _{Análise}		5,0%		

ANEXO 5 – MEMÓRIAS DE CÁLCULO PARA INCERTEZA DA AMOSTRAGEM (AMBIENTES LÊNTICOS)

Tabela 58 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro Alumínio total

Amostra 1 (S1)		Amostra 2 (S2)		S1	S2	X _i	(D _{ix}) ²
X _{i11}	X _{i12}	X _{i21}	X _{i22}	X _{i1}	X _{i2}	X _{i1} e X _{i2}	(X _{i1} -X _{i1}) ²
0,32	0,4	0,32	0,29	0,36	0,305	0,3	0,0
0,44	0,39	0,37	0,31	0,415	0,34	0,4	0,0
0,3	0,44	0,42	0,4	0,37	0,41	0,4	0,0
0,39	0,28	0,42	0,4	0,335	0,41	0,4	0,0
0,1	0,24	0,14	0,28	0,17	0,21	0,2	0,0
0,23	0,38	0,28	0,25	0,305	0,265	0,3	0,0
0,42	0,42	0,28	0,38	0,42	0,33	0,4	0,0
0,59	0,59	0,53	0,55	0,59	0,54	0,6	0,0
0,53	0,6	0,58	0,45	0,565	0,515	0,5	0,0
Média dos Resultados (X)				SS _{Amostragem}		SS _{analise}	0,1
0,4				0,0		df _{analise}	18,0
df _{amostragem}		8		V _{Amostragem}		0,00	
S _{Sampling}		0,01		RSD _{Sampling}		1,98%	

Tabela 59 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro ferro total

Amostra 1 (S1)		Amostra 2 (S2)		S1	S2	X _i	(D _{ix}) ²
xi11	xi12	xi21	xi22	Xi1	Xi2	Xi1 e Xi2	(Xi-xi1)2
0,25	0,24	0,25	0,31	0,245	0,28	0,2625	0,000306
0,26	0,3	0,25	0,19	0,28	0,22	0,25	0,0009
0,2	0,21	0,2	0,21	0,205	0,205	0,205	0
0,14	0,14	0,12	0,15	0,14	0,135	0,1375	6,25E-06
0,23	0,2	0,21	0,25	0,215	0,23	0,2225	5,62E-05
0,14	0,14	0,13	0,11	0,14	0,12	0,13	0,0001
0,52	0,45	0,6	0,6	0,485	0,6	0,5425	0,003306
2,98	3,01	2,88	2,87	2,995	2,875	2,935	0,0036
2,49	2,47	2,43	2,39	2,48	2,41	2,445	0,001225
Média dos Resultados (X)					SS Amostragem	SS analise	0,0
0,586					0,038	df analise	18,0
df amostragem	8			V Amostragem	0,000132116		
S Sampling	0,01			RSD Sampling	1,96%		

Tabela 60 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro ferro dissolvido

Amostra 1 (S1)		Amostra 2 (S2)		S1	S2	X _i	(D _{ix}) ²	
xi11	xi12	xi21	xi22	Xi1	Xi2	Xi1 e Xi2	(Xi-xi1)2	
0,36	0,37	0,32	0,32	0,365	0,32	0,3425	0,000506	
0,51	0,5	0,5	0,5	0,505	0,5	0,5025	6,25E-06	
0,32	0,34	0,34	0,33	0,33	0,335	0,3325	6,25E-06	
0,18	0,2	0,18	0,19	0,19	0,185	0,1875	6,25E-06	
0,63	0,62	0,61	0,64	0,625	0,625	0,625	0	
0,69	0,69	0,7	0,69	0,69	0,695	0,6925	6,25E-06	
0,29	0,27	0,32	0,29	0,28	0,305	0,2925	0,000156	
0,26	0,25	0,26	0,26	0,255	0,26	0,2575	6,25E-06	
0,23	0,22	0,24	0,26	0,225	0,25	0,2375	0,000156	
0,22	0,23	0,21	0,22	0,225	0,215	0,22	0,000025	
Média dos Resultados (X)					SS Amostragem		SS analise	0,0
0,4					0,0035		df analise	20,0
df amostragem		10			V Amostragem		0,00012	
S Sampling		0,01095			RSD Sampling		2,71%	

Tabela 61 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro fosforo total

Amostra 1 (S1)		Amostra 2 (S2)		S1	S2	X _i	(D _{ix}) ²
xi11	xi12	xi21	xi22	Xi1	Xi2	Xi1 e Xi2	(Xi-xi1)2
0,31	0,31	0,26	0,28	0,31	0,27	0,29	0,0004
0,19	0,17	0,2	0,18	0,18	0,19	0,185	0,000025
0,1	0,1	0,09	0,09	0,1	0,09	0,095	0,000025
0,06	0,07	0,06	0,07	0,065	0,065	0,065	0
0,07	0,07	0,07	0,08	0,07	0,075	0,0725	6,25E-06
0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0
0,06	0,06	0,07	0,06	0,06	0,065	0,0625	6,25E-06
0,12	0,11	0,11	0,11	0,115	0,11	0,1125	6,25E-06
1,22	1,22	1,22	1,23	1,22	1,225	1,2225	6,25E-06

Média dos Resultados (X)		SS Amostragem	SS analise	0,0
0,1		0,0019	df analise	18,0

df amostragem	9	V Amostragem	0,000005865
---------------	----------	--------------	--------------------

S Sampling	0,002422	RSD Sampling	2,15%
------------	-----------------	--------------	--------------

Tabela 62 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro magnésio total

Amostra 1 (S1)		Amostra 2 (S2)		S1	S2	X _i	(D _{ix}) ²
xi11	xi12	xi21	xi22	Xi1	Xi2	Xi1 e Xi2	(Xi-xi1)2
2,32	2,3	2,3	2,36	2,31	2,33	2,32	0,0001
0,19	0,17	0,2	0,18	0,18	0,19	0,185	0,000025
2,14	2,24	2,14	2,13	2,19	2,135	2,1625	0,000756
1,96	1,94	1,94	1,95	1,95	1,945	1,9475	6,25E-06
2,07	2,22	2,16	2,18	2,145	2,17	2,1575	0,000156
1,45	1,23	1,47	1,32	1,34	1,395	1,3675	0,000756
1,16	1,32	1,31	1,27	1,24	1,29	1,265	0,000625
1,06	1,1	1,04	1,05	1,08	1,045	1,0625	0,000306
2,08	2,04	1,99	1,97	2,06	1,98	2,02	0,0016
Média dos Resultados (X)					SS Amostragem	SS analise	0,1
1,6					0,017325	df analise	18,0
df amostragem	9			V Amostragem	0,000053892		
S Sampling	0,007341			RSD Sampling	0,47%		

Tabela 63 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro magnésio dissolvido

Amostra 1 (S1)		Amostra 2 (S2)		S1	S2	X _i	(D _{ix}) ²
xi11	xi12	xi21	xi22	Xi1	Xi2	Xi1 e Xi2	(Xi-xi1)2
2,1	2,1	2,19	2,12	2,1	2,155	2,1275	0,000756
2,12	2,12	2,23	2,19	2,12	2,21	2,165	0,002025
2,15	2,09	2,04	2,09	2,12	2,065	2,0925	0,000756
1,8	1,74	1,81	1,83	1,77	1,82	1,795	0,000625
2,07	2	2,09	2	2,035	2,045	2,04	2,5E-05
1,19	1,18	1,35	1,27	1,185	1,31	1,2475	0,003906
1,15	1,24	1,26	1,25	1,195	1,255	1,225	0,0009
0,99	0,97	0,96	0,94	0,98	0,95	0,965	0,000225
1,92	1,97	1,86	1,89	1,945	1,875	1,91	0,001225
Média dos Resultados (X)					SS Amostragem	SS analise	0,0
1,7					0,041775	df analise	18,0
df amostragem	9			V Amostragem	0,000129284		
S Sampling	0,011370			RSD Sampling	0,67%		

Tabela 64 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro manganês total

Amostra 1 (S1)		Amostra 2 (S2)		S1	S2	Xi	(DiX)2
xi11	xi12	xi21	xi22	Xi1	Xi2	Xi1 e Xi2	(Xi-xi1)2
0,04	0,05	0,05	0,04	0,045	0,045	0,045	0
0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0
0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0
0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0
0,02	0,01	0,02	0,02	0,015	0,02	0,0175	6,25E-06
0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0
0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0
0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0
0,24	0,23	0,23	0,23	0,235	0,23	0,2325	6,25E-06
Média dos Resultados (X)					SS Amostragem	SS analise	0,0
0,0					5E-05	df analise	18,0
df amostragem	9			V Amostragem	0,000000154		
S Sampling	0,000393			RSD Sampling	1,04%		

Tabela 65 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro manganês dissolvido

Amostra 1 (S1)		Amostra 2 (S2)		S1	S2	Xi	(DiX)2
xi11	xi12	xi21	xi22	Xi1	Xi2	Xi1 e Xi2	(Xi-xi1)2
0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0
0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0
0,2	0,2	0,2	0,19	0,2	0,195	0,1975	6,25E-06
0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0
0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0
0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0
0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0
0,13	0,14	0,14	0,14	0,135	0,14	0,1375	6,25E-06
0,1	0,1	0,11	0,11	0,1	0,11	0,105	0,000025
0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0
Média dos Resultados (X)					SS Amostragem	SS analise	0,0
0,1					0,00015	df analise	20,0
df amostragem	10			V Amostragem	5E-06		
S Sampling	0,002236			RSD Sampling	1,50%		

Tabela 66 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro nitrogênio amoniacal

Amostra 1 (S1)		Amostra 2 (S2)		S1	S2	Xi	(DiX)2
xi11	xi12	xi21	xi22	Xi1	Xi2	Xi1 e Xi2	(Xi-xi1)2
6,53	6,57	6,65	6,62	6,55	6,635	6,5925	0,00181
3,93	3,95	6,64	6,61	3,94	6,625	5,2825	1,80231
7,4	7,23	7,06	7,26	7,315	7,16	7,2375	0,00601
1,47	1,45	1,5	1,5	1,46	1,5	1,48	0,0004
7,54	7,58	8,05	8,07	7,56	8,06	7,81	0,0625
16,3	16,3	16,1	16,4	16,3	16,25	16,275	0,00063
7,72	7,82	7,73	7,9	7,77	7,815	7,7925	0,00051
5,6	5,51	6,07	6,5	5,555	6,285	5,92	0,13323
3,85	3,68	3,71	3,72	3,765	3,715	3,74	0,00062
3,07	3,16	2,86	2,65	3,115	2,755	2,935	0,0324
Média dos Resultados (X)				SS Amostragem		SS analise	0,2
7,29875				8,1616		df analise	20
df amostragem		10		V Amostragem		0,402	
S Sampling		0,63		RSD Sampling		8,69%	

Tabela 67 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro nitrogênio total

Amostra 1 (S1)		Amostra 2 (S2)		S1	S2	X _i	(D _{iX}) ²
X _{i11}	X _{i12}	X _{i21}	X _{i22}	X _{i1}	X _{i2}	X _{i1} e X _{i2}	(X _i -X _{i1}) ²
1,36	1,31	1,94	1,93	1,335	1,935	1,6	0,1
2,28	2,42	1,18	1,2	2,35	1,19	1,8	0,3
0,95	0,85	1,03	1,08	0,9	1,055	1,0	0,0
0,86	0,85	0,8	0,81	0,855	0,805	0,8	0,0
0,84	0,88	1,5	1,49	0,86	1,495	1,2	0,1
0,59	0,63	0,61	0,63	0,61	0,62	0,6	0,0
0,66	0,64	0,67	0,72	0,65	0,695	0,7	0,0
1,75	1,75	1,77	1,67	1,75	1,72	1,7	0,0
20,6	21,1	20,1	20,5	20,85	20,3	20,6	0,1
Média dos Resultados (X)					SS _{Amostragem}	SS _{analise}	0,0
2,4					0	df _{analise}	0,1
df _{amostragem}	18			V _{Amostragem}	0		
S _{Sampling}	0,000000			RSD _{Sampling}	0,00%		

Tabela 68 – Memória de cálculo da incerteza associada a amostragem para o parâmetro sólidos totais.

Amostra 1 (S1)		Amostra 2 (S2)		S1	S2	D _{ii}	(D _{ii}) ²
zi11	xi12	xi21	xi22	Xi1	Xi2	x _{i11} -x _{i1} = x _{i11} -x _{i11}	2 x D _{ii(x)} ²
194	214	166	184	204	175	10	200
98	98	96	96	98	96	0	0
150	154	96	96	152	96	2	8
104	108	146	138	106	142	2	8
142	148	182	178	145	180	3	18
156	172	116	112	164	114	8	128
114	118	120	126	116	123	2	8
130	116	180	186	123	183	7	98
250	238	238	226	244	232	6	72
Média dos Resultados ()				SS _{Análise}			
138,5625				858			
df _{Análise}	18		V _{Análise}	47,666667			
S _{Análise}	6,904105		RSD _{Análise}	5,0%			