

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

FABRÍCIO PEDROTTI

INFLUÊNCIA DA AMOSTRAGEM EM ENSAIOS DE CÁLCIO E DUREZA
PROVENIENTES DE MATRIZES AMBIENTAIS DE ÁGUA

Porto Alegre, 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

FABRÍCIO PEDROTTI

INFLUÊNCIA DA AMOSTRAGEM EM ENSAIOS DE CÁLCIO E DUREZA
PROVENIENTES DE MATRIZES AMBIENTAIS DE ÁGUA

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para à obtenção do grau de Bacharel em Química.

Prof. Dr. Celso Camilo Moro
Orientador

Porto Alegre, 2013

Dedico este trabalho as pessoas que iluminam minha vida, sempre transmitindo fé, amor, alegria, determinação, paciência e coragem, o que torna meus dias mais felizes, leves e bonitos.

Aos meus pais Sidnei Luiz e Ivete, ao meu irmão, Sidnei Luiz Júnior, aos meus avós Hermes e Tercilia e a todos os amigos, colegas de trabalho e mestres, em especial aos professores Dimitrios e Celso que acompanharam todo esse percurso.

Sem vocês eu não seria nada!

Muito obrigado!

AGRADECIMENTOS

Grato a Deus pelo dom da vida e seu amor infinito.

Agradeço aos meus pais, Sidnei Luiz e Ivete, meus maiores exemplos. Obrigado por cada incentivo, orientação, pelas preocupações e todo apoio incondicional. Ao meu irmão, Sidnei Luiz Júnior, também colega de classe, pela companhia e apoio. Aos meus avós, Hermes e Tercilia, por acompanhar todas as etapas de minha vida, sempre apoiando e torcendo pela minha felicidade. Aos meus padrinhos, tios e primos que sempre estiveram presentes, ainda que à distância.

Aos colegas de trabalho e de laboratório de pesquisa (LINDIM), Rodrigo, Kátia, Ana, Viviane, Cláudia, Leonardo, Jonathan, Stella, Felipe, Monique, Aline, Quelen, Denise, Rafael, Kelly, Bibiana, Yasmine, Miriam, Diego, Bruna e Julia, por acompanharem todas as etapas dessa caminhada.

Aos meus amigos de faculdade ou da vida, Anneliese, Aline, Manuela, Gabriela, Laura, Letícia, Jaqueline, Magda, Nizângela, Moisés, Paulo, Diego, Tiago e Anderson, por todos os momentos bons e pelos momentos de conforto.

Agradeço ao Departamento de Ensaaios e Apoio Laboratorial da Companhia Rio-grandense de Saneamento (CORSAN), por permitir meus estudo e crescimento profissional.

Por fim, agradeço aos meus mestres, professores Dimitrios, Iracema, Lúcio, Regina, Carlos Alberto, pela sabedoria, ensinamentos, lições de vida e pela motivação de amar a ciência.

Agradeço, em especial, ao professor Celso, que com muita paciência e atenção, dedicou do seu valioso tempo para me orientar em cada passo deste trabalho.

Peço desculpas se esqueci de alguém, mas todas as pessoas importantes em toda essa trajetória marcaram e contribuíram muito para essa conquista.

“A incerteza é uma margarida cujas pétalas nunca acabam de desfolhar”.

(Mario Vargas Llosa)

RESUMO

As metodologias científicas garantem a padronização relativa às etapas e procedimentos analíticos. A química analítica utiliza das metodologias científicas para embasar a sua essencialidade, a fim de caracterizar a matéria no espaço-tempo. As normas internacionais padronizadas (ISO) surgiram como forma de garantir a confiabilidade dos processos, empregando o conceito de gestão e de metodologias científicas para a formação de suas diretrizes. Entretanto, a evolução das percepções dos fatores de impacto no desenvolvimento das metodologias científicas ocasionou no questionamento de como o processo de amostragem pode ou não ser significativo na aplicabilidade do sistema de gestão e controle de qualidade. Este trabalho visa abordar como formas diferentes de amostragem podem influenciar na confiabilidade analítica dos ensaios de cálcio e dureza total, determinados por reações de complexometria. O objetivo é verificar as diferentes formas de amostragem em relação ao espaço e ao tempo, bem como estimar a incerteza do processo de amostragem.

Palavras-chave: Incerteza, Amostragem, Cálcio, Dureza Total, Matriz Ambiental.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Figura ilustrativa da estrutura química do Ácido Etilenodiaminotetracético (EDTA).	23
Figura 2 – Foto ilustrativa Murexida e de sua estrutura química.	23
Figura 3 – Foto ilustrativa do Negro de Eriocromo e de sua estrutura química.....	25
Figura 4- Foto ilustrativa da Represa Mãe D'Água.	27
Figura 5 – Foto ilustrativa dos Pontos de Amostragem da Represa Mãe D'Água.	28
Figura 6 – Foto ilustrativa do balde de polietileno utilizado nas coletas de amostra de água..	32
Figura 7- Foto ilustrativa da Garrafa de Niskin utilizada nas coletas de amostra de água.....	33
Figura 8- Gráfico da variação da incerteza de amostragem para os ensaios de cálcio.....	49
Figura 9- Gráfico da variação da incerteza de amostragem para os ensaios de dureza.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição das amostras avaliadas no estudo.	36
Tabela 2 – Dados das determinações das condições climáticas observadas nos dias de amostragem.....	42
Tabela 3 - Comparativo das incertezas de amostragem para o ensaio de cálcio nas diferentes amostras avaliadas.	44
Tabela 4 - Comparativo das incertezas de amostragem para o ensaio de dureza nas diferentes amostras avaliadas.	47
Tabela 5- Controle de Brancos.	48
Tabela 6- Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Direta 1.	59
Tabela 7 - Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Direta 2.	60
Tabela 8 - Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Composta 1.	61
Tabela 9 - Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Composta 2.	62
Tabela 10 - Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Composta 3.	63
Tabela 11 - Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Composta 4.	64
Tabela 12 - Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Composta 5.	65
Tabela 13 - Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Composta 6.	66
Tabela 14 - Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Composta 7.	67
Tabela 15 - Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Composta 8.	68
Tabela 16 - Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Composta 9.	69
Tabela 17 - Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Composta 10.	70
Tabela 18 - Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Composta 11.	71
Tabela 19 - Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Composta 12.	72
Tabela 20 - Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Composta 13.	73
Tabela 21 - Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Composta 14.	74
Tabela 22 - Resultado dos Ensaios de Dureza para Amostra Direta 1.	75
Tabela 23 - Resultado dos Ensaios de Dureza para Amostra Direta 2.	76
Tabela 24 - Resultado dos Ensaios de Dureza para Amostra Composta 1.	77
Tabela 25 - Resultado dos Ensaios de Dureza para Amostra Composta 2.	78
Tabela 26 - Resultado dos Ensaios de Dureza para Amostra Composta 3.	79
Tabela 27 - Resultado dos Ensaios de Dureza para Amostra Composta 4.	80

Tabela 28 - Resultado dos Ensaio de Dureza para Amostra Composta 5.....	81
Tabela 29 - Resultado dos Ensaio de Dureza para Amostra Composta 6.....	82
Tabela 30 - Resultado dos Ensaio de Dureza para Amostra Composta 7.....	83
Tabela 31 - Resultado dos Ensaio de Dureza para Amostra Composta 8.....	84
Tabela 32 - Resultado dos Ensaio de Dureza para Amostra Composta 9.....	85
Tabela 33 - Resultado dos Ensaio de Dureza para Amostra Composta 10.....	86
Tabela 34 - Resultado dos Ensaio de Dureza para Amostra Composta 11.....	87
Tabela 35 - Resultado dos Ensaio de Dureza para Amostra Composta 12.....	88
Tabela 36 - Resultado dos Ensaio de Dureza para Amostra Composta 13.....	89
Tabela 37 - Resultado dos Ensaio de Dureza para Amostra Composta 14.....	90

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

% - Unidade de percentagem.

A – Massa atômica.

AC_n – Amostra composta n

AD_n – Amostra Direta n

C₁₀H₁₆N₂O₈ – Fórmula do Ácido Etilenodiaminotetracético.

CITAC – Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry.

cm – centímetro, unidade de medida de comprimento.

\bar{D} ou |Dif. Médias| – Diferença das médias dos resultados das amostras.

$\bar{D}_{\text{análise}}$ – Média das diferenças das amostras.

|Dif. 1| ou D_{i1} – Diferença em módulo entre as duplicatas da amostra 1.

|Dif. 2| ou D_{i2} – Diferença em módulo entre as duplicatas da amostra 2.

EDTA – Ácido etilenodiaminotetracético.

EURACHEM – Rede de organizações Europeias de rastreabilidade internacional das medições químicas e a promoção de boas práticas da qualidade.

g – grama, unidade de massa.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia.

IPH – Instituto de Pesquisas Hidráulicas.

ISO – Organização Internacional para a Padronização.

ISO 9000 – Norma internacional padronizada de sistemas de gestão e garantia da qualidade.

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry.

k – Fator de abrangência.

L – Litros, unidade de medida de volume.

LDM – Limite de Detecção do Método.

LQM – Limite de Quantificação do Método.

M – molaridade, unidade de concentração mol por litro.

mg L⁻¹ – unidade de concentração.

min – minutos, unidade de tempo.

mol – mol é a quantidade de matéria de um sistema que contém tantas entidades elementares quanto são os átomos contidos em 0,012 quilograma de carbono 12.

mol L⁻¹ – unidade de concentração.

N – normalidade, unidade de concentração equivalente grama por litro.

NORDTEST – Nordic Innovation Centre brand.

°C – Celcius, unidade de temperatura.

PB – Prova em branco.

pH – Potencial hidrogeniônico.

Rep. – Número de Replicagens.

S – Sul.

S_{amostragem} – Desvio padrão da amostragem.

S_{análise} – Desvio padrão da análise.

S_{medição} – Desvio padrão da medição.

SWEWW ou Standard Methods – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

t – Indicativo de tempo.

u.m.a – unidade de massa atômica.

u_{amostragem} – Incerteza padrão combinada da amostragem.

U_{amostragem} – Incerteza padrão expandida da amostragem.

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

UTM – Universal Transversa de Mercator.

VIM – Vocabulário Internacional de Metrologia.

W – Oeste.

Z – Número atômico.

SUMÁRIO

CAPA	1
FOLHA DE ROSTO	2
DEDICATÓRIA.....	3
AGRADECIMENTOS	4
EPÍGRAFE.....	5
RESUMO	6
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	8
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	10
SUMÁRIO.....	12
1 INTRODUÇÃO.....	15
2 AMOSTRAGEM.....	16
2.1 HISTÓRIA DA AMOSTRAGEM QUÍMICA	16
2.2 AMOSTRAGEM.....	17
2.2.1 Técnicas de Amostragem Probabilísticas.....	18
2.2.2 Técnicas de Amostragem Não Probabilísticas	19
2.2.3 Procedimentos de Medição de Amostragem.....	19
2.2.4 Incerteza de Amostragem.....	20
3 CÁLCIO E DUREZA	22
3.1 CÁLCIO.....	22
3.1.1 Características Físico-Químicas.....	22
3.1.2 Importância como indicador ambiental.....	22
3.1.3 Determinação de Cálcio em Águas – Titulometria de Complexação	22

3.2 DUREZA	24
3.2.1 Importância como Indicador Ambiental	24
3.2.2 Determinação de Dureza em Águas – Titulometria de Complexação	25
4 OBJETIVOS	26
4.1 Objetivo Geral.....	26
4.2 Objetivos Específicos	26
5 PLANO DE AMOSTRAGEM	27
5.1 LOCAL	27
5.2 PONTOS DE COLETA	27
5.4 METODOLOGIA	28
5.5 FREQUÊNCIA DAS ANÁLISES	28
5.6 PROCEDIMENTOS E FORMAS DE AMOSTRAGEM	29
5.7 PRESERVAÇÃO E TRANSPORTE.....	29
5.8 CONTROLE DE BRANCOS	29
5.9 CONTROLE DE METODOLOGIAS	29
6 MATERIAIS E METODOLOGIA.....	32
6.1 MATERIAIS.....	32
6.2 METODOLOGIA	32
6.2.1 Amostragem	32
6.2.2 Ensaio de Cálcio.....	36
6.2.3 Ensaio de Dureza.....	37
6.2.4 Incerteza de Amostragem.....	37
7 RESULTADOS.....	40
7.1 CONDIÇÕES CLIMÁTICAS	41
7.2 AMOSTRAGEM PARA O ENSAIO DE CÁLCIO.....	42
7.3 AMOSTRAGEM PARA O ENSAIO DE DUREZA	45

7.4 CONTROLE DE BRANCOS	48
7.5 LDM E LQM	48
7.6 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS DE INCERTEZA DE AMOSTRAGEM PARA O ENSAIO DE CÁLCIO E DUREZA	49
8 CONCLUSÃO.....	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
APÊNDICE A – FÓRMULÁRIO DE INSCRIÇÃO DE AMOSTRA	55
APÊNDICE B – PLANILHA DE RESULTADOS DOS ENSAIOS DE CÁLCIO E DUREZA	56
APÊNDICE C – PLANILHA DO CÁLCULO DE INCERTEZA DE AMOSTRAGEM.....	57
APÊNDICE D – PLANILHA DE CONTROLE DE BRANCOS.....	58
APÊNDICE E – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE CÁLCIO	59
APÊNDICE F – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE DUREZA	75
APÊNDICE F – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE DUREZA	76

1 INTRODUÇÃO

Entre as áreas da química, a química analítica é base para os programas de Garantia e Gestão da Qualidade, pois sua fomentação está na descrição qualitativa ou quantitativa da matéria.

Com o surgimento da Organização Internacional para a Padronização (ISO), as metodologias científicas padronizadas promoveram o aprimoramento do conhecimento dos fatores de maior impacto ou contribuição para o desenvolvimento destes procedimentos.

Existem diversas etapas envolvidas na execução de um protocolo experimental, que contemplam desde a amostragem até a emissão de um resultado. O conhecimento sobre as etapas envolvidas entre a execução, caracterização e emissão de um resultado é bem fundamentada e estruturada, entretanto, a análise da amostragem, por ser mais complexa, apresenta poucos estudos para sua discussão.

A amostragem é um fator decisivo e complexo para avaliação e interpretação, já que ela necessita considerar os efeitos de heterogeneidade, a estratégia de amostragem (aleatória, aleatória estratificada, proporcional), estado físico, temperatura, pressão, contaminantes, transporte, conservação e preparação amostral.

As análises de cálcio e dureza total em matrizes ambientais de água servem como parâmetros do controle de qualidade da potabilidade dos mananciais, pois são características naturais das matrizes ambientais ou indicadores de despejos de concentrações salinas, provenientes de efluentes industriais ou domésticos.

Quando ocorre o uso de águas em processos industriais ou para consumo, se a concentração de cálcio e dureza for elevada, acima de 100 mg/L e 150 mg/L, respectivamente, evidencia-se a formação de depósitos naturais em tubulações, a formação de ânions insolúveis com os sabões, ou a sensação de indigestão.

Estimar o impacto da amostragem na reprodução de ensaios de cálcio e dureza permite avaliar e caracterizar os modos mais adequados para garantir uma menor contribuição na reprodução da metodologia de análise, além de permitir mensurar o valor da incerteza deste processo, nas diferentes formas de coleta e matrizes de ensaio, visto que são parâmetros naturais, com concentrações normalmente reprodutíveis, não requerendo fortificação para sua determinação.

2 AMOSTRAGEM

2.1 HISTÓRIA DA AMOSTRAGEM QUÍMICA

A amostragem surge com base da estatística, nos primórdios das civilizações. Na China, Confúcio utilizou os princípios da amostragem para estimar a população do país. Como o grande filósofo chinês, os egípcios, os romanos, os maias, os astecas, entre outros povos utilizaram as ferramentas estatísticas para calcular tributos, impostos e população. No século XVIII, com o aprimoramento da química analítica, a amostragem química surge como sendo um dos conceitos para garantir a confiabilidade no resultado dos ensaios.

A evolução da amostragem química surge com a quimiometria, na década de 70, quando Svante Wold criou a palavra *Kemometri* das combinações suecas *Kemo* e *metri* (KIRALJ e FERREIRA, 2006). Em 1974, Svante Wold publicou o primeiro artigo com o termo *chemometrics*, definindo-a como: “A arte de extrair a informação química relevante de dados produzidos em experimentos químicos é denominada quimiometria em analogia a biometria e econometria”, frase ratificada em uma publicação que avaliava os avanços da quimiometria (WOLD, 1995).

O papel da amostragem nos ensaios analíticos evoluiu significativamente nas últimas décadas, com o aperfeiçoamento da analítica instrumental e o uso de softwares de gestão de resultados. O ápice da amostragem ocorre com a utilização das normas da Organização Internacional para a Padronização (ISO), que tratam de sistemas de gestão de qualidade e garantia da qualidade (ISO 9000).

A ISO 9000 elucidou a importância da gestão da qualidade e uma das formas de evidenciá-la seria através de processos de amostragem, como garantia da qualidade.

Através da ISO Guia 25 os sistemas de gestão de qualidade e garantia da qualidade foram implementados na área química, corroborando para a criação do Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM) e a criação da EURACHEM, uma rede de organizações Europeias que visam estabelecer um sistema com vista à rastreabilidade internacional das medições químicas e a promoção de boas práticas da qualidade. Em 2002, o organismo europeu publicou seu primeiro guia sobre o cálculo de incertezas em processos analíticos, o Guia EURACHEM/CITAC - Determinando a Incerteza na Medição Analítica.

A primeira versão do Guia EURACHEM/CITAC, cita a amostragem como uma das possíveis fontes associadas à incerteza de uma metodologia analítica. O guia evidenciou que a amostragem pode contribuir em aspectos como: a homogeneidade, através da estratégia e

processo de amostragem, estado físico da amostra, efeitos de temperatura e pressão e movimento do meio (seleção de massa específica).

O Guia EURACHEM/CITAC de 2002 contextualizou os cálculos de incertezas aplicados a ensaios ou calibrações de uma forma ampla, não revelando em detalhes uma forma de estimar a incerteza de amostragem ou de caracterização dos fatores relacionados a esta temática. Assim, em 2007, a EURACHEM publicou o *Guide EURACHEM/CITAC – Measurement uncertainty arising from sampling*, que explanou a contribuição do processo de amostragem de forma a estimá-lo e como poderia ser possível minimizá-lo. A *Nordic Innovation Centre brand* (NORDTEST), que colaborou na elaboração do guia da EURACHEM, publicou também em 2007, um guia próprio que contempla o processo de amostragem, o *Guide NORDTEST TR604 – Uncertainty from sampling*.

Os guias da EURACHEM e NORDTEST são atualmente as principais fontes base na estimativa da incerteza de amostragem.

A revisão do ISO Guide 25 originou a ISO/IEC 17025 – Sistema de Gestão para Laboratórios de Ensaio e de Calibração, que aborda no item 5.4 Métodos de ensaio e calibração e de validação de métodos e no item 5.7 Amostragem, que os laboratórios acreditados a tal norma apresentem detalhadamente o procedimento de amostragem e seu impacto ao resultado de um ensaio ou calibração.

O órgão acreditador brasileiro, o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) requisita que seja apresentado um estudo sobre a amostragem e seu impacto no resultado de um ensaio ou calibração para os laboratórios que almejam acreditação à ISO/IEC 17025:2005.

A amostragem química surge como uma garantia de confiabilidade e credibilidade de um sistema de gestão da qualidade.

2.2 AMOSTRAGEM

No processo de amostragem não existe lote homogêneo, pois torna desnecessária a discussão do contexto analítico, bem como das reações e interações químicas (LEITE, 2003). Dessa forma, a amostra pode ser considerada não homogênea e conseguir mensurar uma alíquota que represente o universo amostral torna inviável qualquer determinação analítica. Esse contexto viabiliza a concepção de que todo e qualquer processo amostral impacta na determinação de alguma espécie química, contribuindo com um determinado valor, a

incerteza de amostragem.

O conceito de amostragem é definido no item 5.7 da ISO/IEC 17025:2005 como:

Amostragem é um procedimento definido, pelo qual uma parte de uma substância, matéria ou produto é retirada para produzir uma amostra representativa do todo, para ensaio ou calibração. A amostragem também pode ser requerida pela especificação apropriada, para qual a substância, material ou produto é ensaiado ou calibrado. Em alguns casos (por exemplo: análise forense), a amostra pode ser não representativa, mas determinada pela disponibilidade.

Os procedimentos ou técnicas de amostragem são divididos em dois grandes grupos: os probabilísticos e os não probabilísticos. As técnicas probabilísticas consideram que existe a possibilidade de realizar afirmações sobre a população com base nas amostras. Este tipo de técnica garante o acaso na escolha (ROSS, 2010). As técnicas não probabilísticas consideram que há uma escolha deliberada dos elementos da população, que não permite generalizar os resultados das pesquisas para a população, pois amostras não garantem a representatividade desta (CULLEN e FREY, 1999).

A análise dos processos de amostragem possibilita evidenciar que o impacto da forma de amostragem é fator decisivo e determinante para garantia da qualidade de um processo analítico.

O ato de amostrar requer que seja feito uma análise e avaliação minuciosa dos fatores de maior contribuição para a minimização do impacto sobre a determinação do analito. Muitas vezes, a forma de amostragem inviabiliza a detecção ou a quantificação de um dado analito, pois a forma escolhida não era a mais adequada para aquele fim.

2.2.1 Técnicas de Amostragem Probabilísticas

Amostragem Aleatória Simples: É o processo mais difundido. Numera-se a população amostral de 1 a n e sorteia-se x números dessa sequência, que corresponde aos elementos da amostra.

Amostragem Estratificada: É a subdivisão da população em subconjuntos, que permite uma amostragem mais representativa. Exemplo para esse caso seria a determinação de pesticidas em leguminosas. Distribuem-se as leguminosas em subconjuntos, como cenoura, abobrinha, pepino, entre outros. Separadas as leguminosas é feito uma amostragem aleatória simples dentro de um subconjunto.

Amostragem Sistemática: Processo de amostragem em que a população possui elementos ordenados, não havendo a necessidade de construir sistemas de referência. Exemplos desse tipo de amostragem são os programas de monitoramento ambientais.

Amostragem em Conglomerados: Esse tipo de amostragem é utilizado quando a identificação dos elementos da população é difícil. Entretanto, é possível subdividir a população em conglomerados heterogêneos para representar a população global.

2.2.2 Técnicas de Amostragem Não Probabilísticas

Amostragem Acidental: É a formação de amostras por elementos que surgem de forma não sequencial. É um método utilizado normalmente em desastres ambientais.

Amostragem Intencional: Estabelecido um critério de análise, escolhe-se intencionalmente o grupo de elementos que compõem a amostra.

2.2.3 Procedimentos de Medição de Amostragem

O processo de medição completo possui duas etapas principais, a amostragem primária e a determinação analítica. Todavia, existem diversas etapas intermediárias, como preservação e transportes. Cada uma dessas etapas contribui para a incerteza de medição.

A forma de amostragem é definida de acordo com a matriz a ser analisada. Muitas vezes, a metodologia analítica prevê a melhor forma de adquirir uma amostra representativa para a qualificação ou quantificação analítica.

A parte fundamental de um processo de amostragem é o planejamento do processo de amostragem que deve abordar os seguintes tópicos:

- Tipo de matriz;
- Ensaio analítico;
- Características ambientais (temperatura, clima, condições de acesso, etc.);
- Forma de amostragem;
- Controle de interferentes;
- Avaliação de Espaço/Tempo.

Os procedimentos de amostragem servem para avaliar o grau de heterogeneidade de uma matriz no espaço e tempo. De acordo com estado físico da matriz existem técnicas específicas para a tomada de alíquota representativa.

As técnicas empregadas para a medição de amostragem devem abordar umas das condições probabilísticas ou não probabilísticas, seguido da forma com a qual se deseja compor a amostra. Uma amostra pode ser simples, proveniente de uma única coleta; composta, proveniente da composição de diversas coletas simples, a fim de formar uma amostra única; ou de origem integrada, em que instantaneamente são coletadas pequenas alíquotas que compõem a amostra representativa.

As matrizes líquidas apresentam grande dificuldade em garantir que a amostra represente significativamente as características do universo amostral, pois sofrem influências de estratificação térmica, zonas de misturas e de materiais insolúveis em tal meio físico.

2.2.4 Incerteza de Amostragem

A partir de um plano de amostragem e da execução de um procedimento de amostragem é possível determinar a incerteza de amostragem associada a um determinado procedimento amostral, respectivo a um determinado ensaio analítico. A incerteza de amostragem é específica para cada analito e matriz, por representar apenas uma determinada avaliação do universo amostral.

A incerteza de amostragem pode ser avaliada de diversas formas. Quando é desconhecida a repetitividade e a reprodutibilidade analítica de um determinado ensaio analítico, o processo de amostragem e de análise é realizado em duas vias, denominado estudo de dois níveis. O estudo de dois níveis consiste em coletar uma amostra em duplicata. Cada amostra coletada será analisada em duplicata posteriormente. Quando a repetitividade e a reprodutibilidade analítica são conhecidas, pode ser realizado o estudo de um nível, que consiste em apenas coletar uma amostra em duplicata, porém cada amostra coletada será analisada apenas uma vez (GRØN *et. al.*, 2007).

Para que seja estimada a incerteza de amostragem, o estudo de um ou dois níveis deve ser realizado em, no mínimo, sete amostragens válidas, que não devem ser realizadas no mesmo dia, a fim de contemplar a maior variabilidade de fatores (coletadores, analistas, condições climáticas). O conceito de amostragem válida se refere ao fato de que o resultado analítico deve mensurar uma resposta superior ao Limite de Quantificação do Método (LQM).

Durante o processo de estimativa da incerteza de amostragem, é necessário realizar brancos de controle, branco de campo, viagem e de frasco, a fim de avaliar a interferência do meio no processo em estudo.

O Branco de Campo avalia as contaminações ambientais que podem ser adicionadas às

amostras durante os procedimentos de coleta. É um frasco de controle, que contém água deionizada ou ultrapura, que é aberto e exposto ao meio ambiente em que será efetuada a amostragem até a conclusão do processo (BRANDÃO *et. al.*, 2011).

O Branco de Viagem verifica a ocorrência de contaminações durante o transporte. É um frasco de controle, que contém água deionizada ou ultrapura, que permanece no recipiente de acondicionamento das amostras da saída até o retorno das mesmas ao local de análise (USEPA, 2005).

O Branco de Frascos verifica a possibilidade de contaminação das amostras pelos frascos de coleta. Após a limpeza dos frascos de coleta, um frasco do lote de limpeza é envasado com água deionizada ou ultrapura e esta permanece em contato com as paredes do frasco por, no mínimo, 12h (AUSTRALIA, 2007).

A aceitabilidade do processo de amostragem está garantida quando a contribuição dos brancos de campo, viagem e frascos for inferior ao LQM.

Os cálculos para a estimativa da incerteza de amostragem abordam a análise de um estudo de Repetitividade e Reprodutibilidade.

3 CÁLCIO E DUREZA

3.1 CÁLCIO

3.1.1 Características Físico-Químicas

O elemento químico cálcio foi isolado em 1808 por Humphry Davy, de forma impura, mediante a eletrólise de uma amálgama de mercúrio (HgO) e cal (CaO). É um elemento pertencente da família dos metais alcalinos terrosos, sendo o quinto mais abundante na crosta terrestre, sendo maleável e dúctil, de coloração branca prateada (PEIXOTO, 2004).

O cálcio é um elemento de grande importância biológica, por atuar como mediador intracelular e no controle enzimático, além de auxiliar nas transmissões nervosas, coagulação sanguínea, respiração celular (SHRIVER e ATKINS, 2008).

O cálcio é comumente encontrado na natureza na forma de carbonatos e sulfatos, apresenta número atômico (Z) igual a 20 e massa atômica (A) igual a 40,078(4) u.m.a. (IUPAC, 2013).

3.1.2 Importância como indicador ambiental

O cálcio como indicador ambiental é de extrema importância, pois sua concentração está associada à presença de ânions sulfatos e carbonatos, além de servir como indicador de despejos industriais ou proveniente de defensivos agrícolas.

Existem estudos para estimar o impacto do cálcio como indicador ambiental de resíduos provenientes de cemitérios, a fim de caracterizar o meio ambiente afetado por esses depósitos.

Alguns pesquisadores afirmam que a partir do estudo da distribuição de cálcio nos ecossistemas é possível prever a perda de florestas (OVERREIN, 1972) ou desequilíbrio nos ecossistemas terrestres (FEDERER *et. al.*, 1989).

O excesso de cálcio em águas dificulta a ação dos sabões na remoção de sujeiras, dificultando a higienização e a limpeza, além de formar incrustações e depósitos de calcário em tubulações industriais e/ou domésticas e em utensílios domésticos.

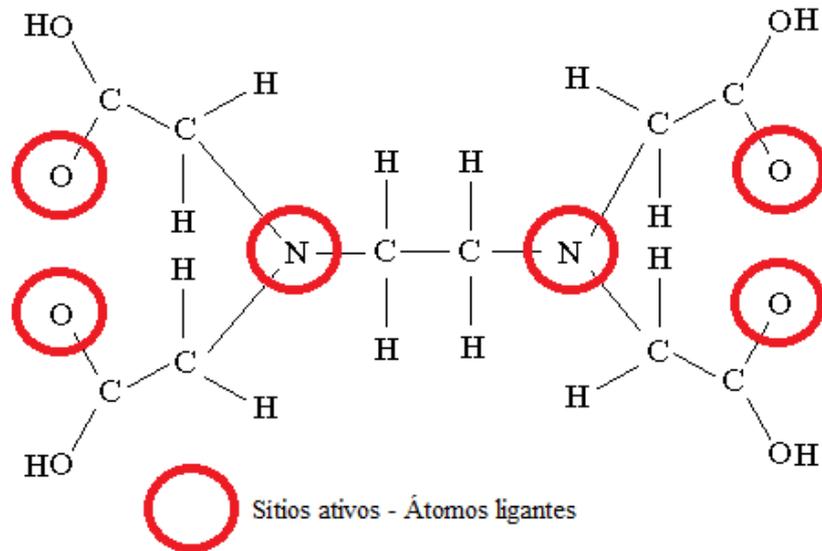
3.1.3 Determinação de Cálcio em Águas – Titulometria de Complexação

A determinação de cálcio em águas pode ser realizada baseada na reação do ácido

etilenodiaminotetracético (EDTA) ou seus sais de sódio ou potássio, que formam complexos solúveis (quelatos) com alguns cátions metálicos, em condições específicas de reação.

O EDTA é um ácido cristalino, de origem orgânica, apresentando a fórmula molecular $C_{10}H_{16}N_2O_8$ e fórmula estrutural conforme Figura 1.

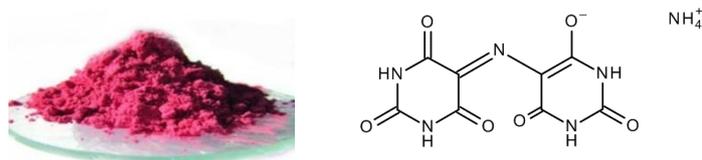
Figura 1- Figura ilustrativa da estrutura química do Ácido Etilenodiaminotetracético (EDTA).



A reação de complexação entre os íons cálcio e o EDTA ocorre na faixa de pH entre 8 a 13, todavia a determinação quantitativa de cálcio é realizada na faixa de pH entre 12 a 13, a fim de evitar qualquer interferência de íons magnésio que possam estar presentes na matriz (APHA, 2005).

O ensaio necessita de um indicador para evidenciar o ponto final da reação, por exemplo, a murexida, cuja fórmula estrutural é apresentada na Figura 2.

Figura 2 – Foto ilustrativa Murexida e de sua estrutura química.



Fonte: Ufsquimicos e Merck.

A determinação consiste na titulação da amostra de interesse com uma solução de EDTA de concentração $0,00500 \text{ mol L}^{-1}$. O volume consumido neste processo é diretamente proporcional à concentração de íons cálcio presentes na amostra, conforme pode ser

visualizado na equação (1).

$$\text{mgL}^{-1} \text{Ca}^{2+} = \frac{40,0784 \times \text{Volume de EDTA (mL)} \times \text{Concentração de EDTA} \times 1000}{\text{Volume de Amostra (mL)}} \quad (1)$$

É importante salientar que no pH da titulação, se houver presença dos íons de ortofosfato, este precipita os íons cálcio presentes na amostra. Os elementos estrôncio e bário promovem uma interferência positiva e alcalinidade acima de 300 mg L⁻¹ pode alterar o ponto final da determinação. Os seguintes íons acima das seguintes concentrações, também ocasionam interferência na determinação de cálcio: Cu²⁺ (2 mg L⁻¹), Fe²⁺ (20 mg L⁻¹), Fe³⁺ (20 mg L⁻¹), Mn²⁺ (10 mg L⁻¹), Zn²⁺ (5 mg L⁻¹), Pb²⁺ (5 mg L⁻¹), Al³⁺ (5 mg L⁻¹) e Sn⁴⁺ (5 mg L⁻¹).

3.2 DUREZA

3.2.1 Importância como Indicador Ambiental

A dureza consiste em um indicador ambiental avaliado simultaneamente com a determinação de cálcio e magnésio.

Originalmente, a dureza da água era compreendida como sendo uma medida da capacidade da água para precipitar sabão. A dureza total é definida como a soma das concentrações de cálcio e de magnésio, expressa em miligramas por litro de carbonato de cálcio. A dureza carbonatada é proveniente da concentração de carbonatos e bicarbonatos da amostra e a não carbonatada proveniente de outros ânions.

A dureza é utilizada como indicador, pois a facilidade de tratamento de um curso d'água está associada a este fator. O excesso de dureza na água dificulta a precipitação e coagulação dos agentes clarificantes utilizados nos processos de tratamentos de água.

A análise de dureza permite evidenciar despejos industriais provenientes de tratamentos de couros e peles, resíduos domésticos, tintas e produção de fertilizantes.

A dureza como indicador ambiental é importante na avaliação de depósitos de sedimentos nos cursos lênticos e lóticos.

3.2.2 Determinação de Dureza em Águas – Titulometria de Complexação

A reação de complexação entre os íons cálcio, magnésio e o EDTA ocorre na faixa de pH entre 8 a 13, todavia a determinação quantitativa da dureza é realizada no pH 10, através de tamponamento da amostra, a fim de garantir que o magnésio seja encontrado na forma livre (APHA).

O ensaio necessita de um indicador para evidenciar o ponto final da reação, por exemplo, o negro de eriocromo, cuja fórmula estrutural é apresentada na Figura 3.

Figura 3 – Foto ilustrativa do Negro de Eriocromo e de sua estrutura química.



Fonte: Unilab Distribuidora.

A determinação consiste na titulação da amostra de interesse com uma solução de EDTA de concentração 0,00500 mol L⁻¹. O volume consumido neste processo é diretamente proporcional a concentração de íons cálcio e magnésio presentes na amostra, conforme pode ser visualizado na equação (2).

$$mg. L^{-1}CaCO_3 = \frac{100,0869 \times Volume\ de\ EDTA\ (mL) \times Concentração\ de\ EDTA \times 1000}{Volume\ de\ Amostra\ (mL)} \quad (2)$$

Os seguintes íons acima das seguintes concentrações, também ocasionam interferência na determinação da dureza: Al³⁺ (20 mg L⁻¹), Fe²⁺ (5 mg L⁻¹), Cd²⁺ (20 mg L⁻¹), Mn²⁺ (1 mg L⁻¹), Zn²⁺ (200 mg L⁻¹), Pb²⁺ (20 mg L⁻¹), Ni²⁺ (0,3 mg L⁻¹), Cu²⁺ (20 mg L⁻¹), e Co²⁺ (0,3 mg L⁻¹).

4 OBJETIVOS

4.1 Objetivo Geral

Avaliar o impacto das diferentes formas de amostragem para ensaios de cálcio e dureza total em amostras de água provenientes de matriz ambiental.

4.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a contribuição das formas de amostragem em condições de espaço.
- Avaliar a contribuição das formas de amostragem em condições de tempo.
- Averiguar a influência da profundidade de meios aquáticos no processo de amostragem.
- Determinar a contribuição da incerteza de amostragem em um ensaio analítico de cálcio e dureza total em amostras de água.

5 PLANO DE AMOSTRAGEM

5.1 LOCAL

As coletas do plano de amostragem foram realizadas na Represa Mãe D'Água (Figura 4), localizada na vertente sul/sudeste do Morro Santana, entre o Campus do Vale da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, município de Porto Alegre, e os bairros Santa Isabel e Jardim Universitário do município de Viamão. A represa compreende uma área de 2,2 hectares e está localizada entre as seguintes coordenadas universais transversas de Mercator (UTM) 667700 a 667100 S e 490650 a 490470 W (FREITAS, 2005).

Figura 4- Foto ilustrativa da Represa Mãe D'Água.



Fonte: Google Maps.

5.2 PONTOS DE COLETA

Os pontos de coleta apresentam as seguintes coordenadas UTM (Figura 5):

- Ponto 1 – Próximo ao vertedouro da represa, com gramíneas e arbustos predominando o ponto de amostragem. As coordenadas do ponto são: 30°04'44" S e 51°07'50" W.
- Ponto 2 – Próximo à via de entrada do Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH), com densa vegetação. As coordenadas do ponto são: 30°04'47" S e 51°07'20" W.

Os pontos foram escolhidos de acordo com a possibilidade de acesso para os processos de amostragem. Sempre é de grande interesse a possibilidade de avaliar uma maior área de abrangência, porém o acesso às outras áreas da represa estava muito prejudicado com a elevada densidade de vegetação ao redor da mesma. Alguns pontos que poderia facilitar o acesso apresentam um desnível no relevo considerável, que pode propiciar situações de risco.

O ponto 1 apresenta profundidade próxima a 1,2 m e o ponto 2 de 3,1m. As distâncias entre os pontos de coleta são de aproximadamente 95m.

Figura 5 – Foto ilustrativa dos Pontos de Amostragem da Represa Mãe D'Água.



Fonte: Google Maps.

5.4 METODOLOGIA

A metodologia empregada no ensaio de Cálcio é *Standard Methods 3500 Ca B*, no ensaio de Dureza Total é *Standard Methods 2340 C*, para o estudo de amostragem é a *NORDTEST TR 604 – Design with two split levels*.

5.5 FREQUÊNCIA DAS ANÁLISES

As amostragens apresentam frequência mensal, porém as condições climáticas podem alterar esta frequência sem afetar o processo. As coletas se estendem de março de 2012 até novembro de 2012, a fim de contemplar três estações climáticas.

5.6 PROCEDIMENTOS E FORMAS DE AMOSTRAGEM

Os procedimentos de amostragem utilizados consistem na amostragem probabilística aleatória simples e estratificada.

A amostragem simples e estratificada é realizada de forma a avaliar o espaço e o tempo.

A análise de espaço avalia os pontos de referência de amostragem, bem como um metro a jusante e a montante. A análise de espaço também considera o efeito da profundidade do manancial. A represa é caracterizada por um meio lântico, dessa forma, a avaliação superficial, até 30 cm é comparada com a avaliação de profundidade de 100 cm.

A análise de tempo avalia a variação das características dos pontos de referência de amostragem a jusante e a montante, em diferentes intervalos de frequência.

5.7 PRESERVAÇÃO E TRANSPORTE

As amostras para os ensaios de cálcio e dureza foram coletadas e armazenadas em frascos plásticos de polietileno, de 250 mL, preservados com 0,4 mL de ácido nítrico concentrado. Os ensaios de cálcio e dureza não necessitam de preservação com temperatura controlada, dessa forma, o transporte foi feito em caixa de acondicionamento simples.

5.8 CONTROLE DE BRANCOS

A cada ensaio amostral foi realizado controle de branco de campo, viagem e frascos. O ensaio de branco de campo foi realizado no ato da amostragem e o ensaio de branco de viagem durante todo o processo de transporte dos frascos, da saída até o retorno do processo de amostragem. O branco de frascos foi realizado antes de estruturar o material de coleta.

5.9 CONTROLE DE METODOLOGIAS

O controle de metodologias consiste na garantia de que a concentração da amostra apresente valor mensurável superior ao Limite de Detecção do Método (LDM) e Limite de Quantificação do Método (LQM), referente a cada metodologia.

O LDM consiste na concentração de analito que, quando ao ser submetido ao processo analítico completo, origina um sinal, com uma probabilidade de 99%, que seja diferente do branco. O LDM representa a mais baixa concentração da substância em exame que pode ser detectada com certo limite de confiança utilizando um determinado procedimento experimental.

O LQM representa a concentração de analito que produz um sinal suficientemente maior do que o branco, podendo ser detectado dentro de níveis específicos por bons laboratórios durante condições de operação de rotina.

A determinação do LDM e LQM é realizada baseada nas limitações instrumentais, devido à sensibilidade do operador ou sensibilidade da curva analítica.

As metodologias titulométricas utilizam o princípio da sensibilidade do operador e do instrumento. A partir de um padrão de dureza total de concentração $0,05 \text{ mg L}^{-1}$, menor sensibilidade do aparelho, para um consumo de $0,10 \text{ mL}$ de EDTA $0,00500 \text{ mol L}^{-1}$ foi determinado o LDM e LQM para o cálcio e a dureza. Foram realizadas sete medições para cada parâmetro, por um período mínimo de três dias, do padrão de dureza total citado, a fim de permitir uma maior variabilidade analítica. Em seguida, foi calculada a média dos resultados, o desvio padrão dos resultados e os limites de recuperação superior e inferior. O limite de recuperação compreende a faixa de variação permitida para a recuperação do padrão utilizado na determinação do LDM e do LQM dos parâmetros. Valores que não estiverem dentro da variação permitida requerem que seja utilizada uma concentração maior para melhor reprodução dos limites de detecção e quantificação da metodologia. O limite de recuperação inferior consiste em 80% do valor nominal do padrão utilizado e o limite de recuperação superior consiste em 120% do valor nominal do padrão utilizado.

A partir do resultado do desvio padrão (s) e da média (\bar{X}), é calculado o coeficiente de variação das determinações (CV), que consiste no quociente entre o desvio padrão e a média, expressos na forma percentual. Se o coeficiente de variação for superior a 15%, é obrigatório repetir a determinação do LDM e LQM com um padrão que apresente concentração superior ao utilizado, pois não há estabilidade na reprodutibilidade desta concentração.

O LDM foi determinado pela fórmula 3. O fator 3,14 foi obtido a partir de uma tabela t-student unilateral, para seis graus de liberdade, com confiabilidade de 99%.

$$\text{LDM} = \bar{X} + 3,14 \cdot s \quad (3)$$

O LQM for determinado pela fórmula 4. O fator utilizado foi 10, maior valor recomendável permitido, de forma a garantir que há reprodutibilidade da concentração determinada.

$$\text{LQM} = \bar{X} + 10.s \quad (4)$$

6 MATERIAIS E METODOLOGIA

6.1 MATERIAIS

Para a padronização da solução de EDTA $0,00500 \text{ mol L}^{-1}$ utilizou-se o padrão de cálcio, marca MERCK, lote HC120023, de concentração 1000 mg L^{-1} , com incerteza de 2 mg L^{-1} . O EDTA utilizado foi da marca Merck e os indicadores murexida e negro de eriocromo da marca Vetec Química. O cloreto de sódio utilizado no preparo dos indicadores foi da marca J.T. Baker. O hidróxido e cloreto de amônio utilizados no preparo da solução tampão do ensaio de dureza foram, respectivamente, das marcas Quimex e Nuclear Química. O hidróxido de sódio utilizado no preparo da solução para elevar o pH no ensaio de cálcio foi da marca Nuclear Química.

6.2 METODOLOGIA

6.2.1 Amostragem

Os processos de amostragem foram realizados em conjunto de material contendo trinta e dois frascos, em cada coleta. A coleta superficial foi realizada com auxílio de balde de polietileno (Figura 6), e as coletas de profundidade foram realizadas com auxílio de garrafa de Niskin (Figura 7).

Figura 6 – Foto ilustrativa do balde de polietileno utilizado nas coletas de amostra de água.



Fonte: Prolab.

Figura 7- Foto ilustrativa da Garrafa de Niskin utilizada nas coletas de amostra de água.



Fonte: Deluq.

Primeiramente, no ponto 1 de amostragem foi mensurado a temperatura do ar com auxílio de termômetro de imersão total. Após, foi mensurado a temperatura d'água com termômetro de imersão parcial, diretamente no curso fluvial. Após foram anotados as condições climáticas. Quando o tempo estava estável foi considerado ensolarado, se o tempo estava encoberto foi atribuído nublado e quando ocorreu precipitação pluviométrica foi classificado como chuvoso (Apêndice A). Logo após, foi anotado o instante de início da amostragem e disparado um cronômetro para repetir o procedimento de amostragem em 5 e 10 minutos.

Para a composição das amostras, foi coletado 5 L de amostra, em seguida, a amostra foi homogeneizada e foram retiradas alíquotas de acordo com o volume necessário, utilizando copo de béquer de polietileno.

Logo após, a garrafa de Niskin foi imersa até a profundidade requerida, 100 cm, e iniciou-se a coleta de amostra do meio bentônico.

Foram feitas duas amostragens, pois o volume da garrafa é de 2,5 L. Entre as duas amostragens o tempo transcorrido não foi superior a 1 minuto.

Realizadas as amostragens o conjunto de frascos foi envasado da seguinte forma:

- Amostra Direta 1 – AD1 – envasado com 100% de amostra superficial do ponto de referência.
- Amostra Direta 2 – AD2 – envasado com ponto de coleta de referência proveniente do meio bentônico (fundo da represa), até 100 cm profundidade.
- Amostra Composta 1 – AC1 – envasado com 50% do ponto de coleta de referência e 50% por amostra distante 1 m a montante do ponto de coleta de referência.
- Amostra Composta 2 – AC2 – envasado com 50% do ponto de coleta de referência e 50% por amostra distante 1 m a jusante do ponto de coleta de referência.
- Amostra Composta 3 – AC3 – envasado com $\frac{1}{3}$ do ponto de coleta de referência, $\frac{1}{3}$ por amostra distante 1 m a jusante do ponto de coleta de referência e $\frac{1}{3}$ por amostra distante 1 m a montante do ponto de coleta de referência.
- Amostra Composta 4 – AC4 – envasado com 50% do ponto de coleta de referência coletados no $t= 0$ min e 50% do ponto de coleta de referência coletados no $t= 5$ min.
- Amostra Composta 5 – AC5 – envasado com $\frac{1}{3}$ do ponto de coleta de referência coletados no $t= 0$ min, $\frac{1}{3}$ do ponto de coleta de referência no $t= 5$ min e $\frac{1}{3}$ do ponto de coleta de referência no $t= 10$ min.
- Amostra Composta 6 – AC6 – envasado com $\frac{1}{4}$ do ponto de coleta de referência no $t= 0$ min, $\frac{1}{4}$ do ponto de coleta de referência no $t= 10$ min, $\frac{1}{4}$ por amostra distante 1 m a jusante do ponto de coleta de referência no $t= 0$ min e $\frac{1}{4}$ por amostra distante 1 m a jusante do ponto de coleta de referência no $t= 10$ min.
- Amostra Composta 7 – AC7 – envasado com $\frac{1}{4}$ do ponto de coleta de referência no $t= 0$ min, $\frac{1}{4}$ do ponto de coleta de referência no $t= 10$ min, $\frac{1}{4}$ por amostra distante 1 m a montante do ponto de coleta de referência no $t= 0$ min e $\frac{1}{4}$ por amostra distante 1 m a montante do ponto de coleta de referência no $t= 10$ min.
- Amostra Composta 8 – AC8 – envasado com $\frac{1}{6}$ do ponto de coleta de referência no $t= 0$ min, $\frac{1}{6}$ do ponto de coleta de referência no $t= 10$ min, $\frac{1}{6}$ por amostra distante 1 m a montante do ponto de coleta de referência no $t= 0$

min, 1/6 por amostra distante 1 m a montante do ponto de coleta de referência no $t= 10$ min, 1/6 por amostra distante 1 m a jusante do ponto de coleta de referência no $t= 0$ min, 1/6 por amostra distante 1 m a jusante do ponto de coleta de referência no $t= 10$ min.

- Amostra Composta 9 – AC9 – envasado com 50% do ponto de coleta de referência proveniente da lâmina superficial de água, até 20 cm de profundidade, e 50% do meio bentônico, com profundidade de 100 cm.
- Amostra Composta 10 – AC10 – envasado com 25% do ponto de coleta de referência proveniente da lâmina superficial de água, 25% por amostra distante 1 m a jusante do ponto de coleta de referência proveniente da lâmina superficial de água, 25% do ponto de coleta de referência proveniente do meio bentônico e 25% por amostra distante 1 m a jusante do ponto de coleta de referência proveniente do meio bentônico.
- Amostra Composta 11 – AC11 – envasado com 25% do ponto de coleta de referência proveniente da lâmina superficial de água, 25% por amostra distante 1 m a montante do ponto de coleta de referência proveniente da lâmina superficial de água, 25% do ponto de coleta de referência proveniente do meio bentônico e 25% por amostra distante 1 m a montante do ponto de coleta de referência proveniente do meio bentônico.
- Amostra Composta 12 – AC12 – envasado com 50% do ponto de coleta de referência proveniente do meio bentônico, 50% por amostra distante 1 m a montante do ponto de coleta de referência proveniente do meio bentônico.
- Amostra Composta 13 – AC13 – envasado com 50% do ponto de coleta de referência proveniente do meio bentônico, 50% por amostra distante 1 m a jusante do ponto de coleta de referência proveniente do meio bentônico.
- Amostra Composta 14 – AC14 – envasado com 1/3 do ponto de coleta de referência, proveniente do meio bentônico, 1/3 por amostra distante 1 m a montante do ponto de coleta de referência, proveniente do meio bentônico e 1/3 por amostra distante 1 m a jusante do ponto de coleta de referência, proveniente do meio bentônico.

Em cada procedimento amostral foi realizado um branco de frasco, viagem e campo. Todos os brancos foram realizados com água deionizada e os resultados foram registrados e preenchidos em formulário específico (Apêndice D).

Na semana seguinte a coleta foi realizada no ponto 2, repetindo todo o procedimento realizado no ponto 1.

Tabela 1 - Composição das amostras avaliadas no estudo.

Amostra	Código	Composição
Amostra Direta 1	AD1	100% PR – superficial
Amostra Direta 2	AD2	100% PR – 1 m
Amostra Composta 1	AC1	50% PR, M – superficial
Amostra Composta 2	AC2	50% PR, J – superficial
Amostra Composta 3	AC3	1/3 PR, J, M – superficial
Amostra Composta 4	AC4	50% PR – t = 0 e 5 min – superficial
Amostra Composta 5	AC5	1/3 PR – t = 0, 5 e 10 min – superficial
Amostra Composta 6	AC6	1/4 PR, J – t = 0 e 10 min – superficial
Amostra Composta 7	AC7	1/4 PR, M – t = 0 e 10 min – superficial
Amostra Composta 8	AC8	1/6 PR, J, M – t = 0 e 10 min – superficial
Amostra Composta 9	AC9	50% PR – superficial e 1 m
Amostra Composta 10	AC10	1/4 PR, J – superficial e 1 m
Amostra Composta 11	AC11	1/4 PR, M – superficial e 1 m
Amostra Composta 12	AC12	50% PR, M – 1 m
Amostra Composta 13	AC13	50% PR, J – 1 m
Amostra Composta 14	AC14	1/3 – PR, J, M – 1 m

6.2.2 Ensaio de Cálcio

Inicialmente, foi verificado se a medida da temperatura do frasco de controle estava na faixa de (20 ± 6) °C. O frasco de controle possuía água deionizada e acompanhava a batelada dos ensaios de cálcio, para medida da temperatura da amostra.

Com auxílio de pipeta volumétrica, foram mensurados 50 mL de água deionizada, transferindo-a para um erlenmeyer. Esta alíquota foi utilizada como comparador para determinação do ponto final (PB). Adicionou-se 2 mL de hidróxido de sódio 1 N ou volume o suficiente para elevar o pH a faixa de 12 ou 13. Realizada esta etapa, adicionou-se 0,1 ou 0,2 g de indicador de murexida, e a amostra foi homogeneizada. Adicionou-se na PB 0,25 mL da solução padrão de EDTA 0,00500 M.

Em seguida, foram mensurados 50 mL de amostra, previamente homogeneizada, transferindo-a para um erlenmeyer. A amostra adicionou-se 2 mL de hidróxido de sódio 1 N ou volume o suficiente para elevar o pH a faixa de 12 ou 13. Realizada esta etapa, adicionou-

se 0,1 ou 0,2 g de indicador de murexida, e a amostra foi homogeneizada. Titulou-se com solução padrão de EDTA 0,00500 M, lentamente, com agitação constante, até a mudança de cor de toda solução para o roxo (coloração próxima à PB). Os dados são anotados em formulário específico (Apêndice B) e são calculadas as concentrações de cálcio presentes nas amostras, de acordo com a Equação 1.

6.2.3 Ensaio de Dureza

Inicialmente, foi verificado se a medida da temperatura do frasco de controle estava na faixa de (20 ± 6) °C. O frasco de controle possuía água deionizada e acompanha a batelada dos ensaios de dureza, para medida da temperatura da amostra.

Com auxílio de pipeta volumétrica, foram mensurados 50 mL de amostra, previamente homogeneizada, transferindo-a para um erlenmeyer. A amostra adicionou-se 1 mL de solução tampão de cloreto de amônio e hidróxido de amônio, a fim de tamponar o pH em 10. Realizada esta etapa, adicionou-se 0,1 g de indicador de negro de eriocromo, e a amostra foi homogeneizada. Titulou-se com solução padrão de EDTA 0,00500 M, lentamente, com agitação constante, até a mudança de cor de toda solução para o primeiro azul. Os dados foram anotados em formulário específico (Apêndice B) e foram calculadas as concentrações de dureza presentes na amostra, de acordo com a Equação 2.

6.2.4 Incerteza de Amostragem

A incerteza de amostragem foi calculada segundo a NORDTEST TR 604, supondo estudo de dois níveis, que avalia amostragem e ensaios em duplicatas.

É importante salientar que o estudo de amostragem não avalia o efeito da sazonalidade do processo analítico, pois está estruturado na medição das diferenças entre as análises realizadas em duplicata e os ensaios amostrais realizados em duplicata.

A determinação da incerteza de amostragem foi realizada preenchendo as linhas e colunas do Apêndice C e seguindo os seguintes passos.

- Primeiramente, foram preenchidos os dados referentes à amostra (tipo de matriz, ponto de coleta, parâmetro). Logo após os dados referentes a coleta e análise (data da coleta, data do ensaio e resultado dos ensaios em duplicatas para a amostra 1 e amostra 2).
- Em seguida, calculou-se a diferença em módulo entre as duplicatas e a média das duplicatas, ou seja, calculou-se a diferença entre as colunas Via 1 e Via 2 para a Amostra 1 e Amostra 2. Os resultados para a Amostra 1 foram anotados na coluna Dif 1 e para a Amostra 2 na coluna Dif 2.
- Calculou-se a diferença em módulo entre as médias, ou seja, calculou-se a diferença entre as colunas Média 1 e Média 2 e os resultados foram anotados na coluna Dif. Médias.
- Calculou-se a média das diferenças das amostras, ou seja, foi realizada a média aritmética dos dados da coluna Dif 1 e Dif 2.
- Calculou-se a média das diferenças entre as médias, ou seja, foi realizada a média aritmética dos dados da coluna Dif. Médias.
- O desvio padrão da análise ($s_{\text{análise}}$), ou seja, a repetitividade do processo foi dada pela diferença das médias das duplicatas, colunas Dif 1 e Dif 2. O valor do divisor 1,128 é válido para medições realizadas em duplicatas, representando a variabilidade estatística obtida em uma distribuição para médias.

$$\bar{D}_{\text{análise}} = \frac{\bar{D}_{i1} + \bar{D}_{i2}}{2} \quad (5)$$

$$s_{\text{análise}} = \frac{\bar{D}_{\text{análise}}}{1,128} \quad (6)$$

- O desvio padrão total da medição ($s_{\text{medição}}$) foi dado pela diferença das médias dos resultados das amostras, coluna Dif. Médias.

$$s_{\text{medição}} = \frac{\bar{D}}{1,128} \quad (7)$$

- O desvio padrão da amostragem ($s_{\text{amostragem}}$) ou a incerteza de amostragem ($u_{\text{amostragem}}$) foi dada pela fórmula 8, onde $s_{\text{medição}}$ corresponde ao desvio padrão

total da medição, o $s_{análise}$ corresponde ao desvio padrão da análise e n representa o número de vias que foi repetido o ensaio, no caso de duplicatas, n é igual a 2.

$$s_{amostragem} = u_{amostragem} = \sqrt{s_{medição}^2 - \left(\frac{s_{análise}}{\sqrt{n}}\right)^2} \quad (8)$$

- A incerteza de amostragem ($u_{amostragem}$) deve ser expandida para um intervalo de confiança de 95%, multiplicando pelo fator de abrangência (k) igual a 2,00, como representado na fórmula 9.

$$U_{amostragem} = 2 \times u_{amostragem} \quad (9)$$

7 RESULTADOS

Existem alguns aspectos que são importantes ser discutidos antes de evidenciar os resultados do processo de amostragem e cálculo da incerteza de amostragem. Apesar dos processos amostrais avaliarem condições temporais distintas, a sazonalidade não é avaliada por esse estudo.

A sazonalidade consiste em avaliar as influências temporais nas características em estudo. No caso de amostras ambientais, a sazonalidade é avaliada através da influência de períodos de cheias, estiagem, entre outros fatores. O estudo da influência dos processos de amostragem, por avaliar a diferença entre os resultados passa a não considerar esse efeito, permitindo que sejam avaliados os desvios padrão e as variâncias.

Uma forma de avaliar sazonalidade é através de Controles Estatísticos de Processo, num período de tempo de 60 meses, para poder evidenciar a melhor distribuição dos eventos. Períodos inferiores à 60 meses não apresentam uma significativa distribuição das características climáticas ou intempéries na qual o sistema em estudo está submetido.

Os pontos de amostragem escolhidos na Represa Mãe d'Água apresentam significativa variação de profundidade. O ponto 1 apresenta profundidade próxima da referência para amostragem (1 m), o que implica em maior influência do fundo da represa nas características da amostra coletada. Todavia, o ponto 2, por apresentar uma profundidade próxima a 3,1 apresenta uma menor influência do fundo da represa nas características da amostra coletada. O ponto 2 apresenta influência das paredes laterais da eclusa, devido aos desníveis de relevo que a mesma possui. A influência do fundo da barragem na composição da amostra pode contribuir para o aumento da heterogeneidade das amostras, que pode ser evidenciado através da média das diferenças entre as amostras e no desvio da repetitividade.

Quando o desvio da repetitividade apresenta valor próximo da ordem de grandeza da incerteza de amostragem considera-se que a maior influência ao processo ocorre relativamente à execução do ensaio e não a forma de amostrar. Se a média das diferenças entre as amostras possui ordem de grandeza similar à incerteza de amostragem, fica perceptível que a forma de amostragem está impactando significativamente ao processo, porém não o descaracteriza. O fator de maior interesse ao estudo de amostragem é a escolha ou análise de uma forma de minimizar a média das diferenças entre as médias, compreendida como a variância da reprodutibilidade do processo amostral.

Avaliando as considerações para montante e jusante, os processos estáticos e dinâmicos que avaliam suas contribuições demonstram que ambientalmente as distâncias

utilizadas para averiguar seu impacto normalmente são grandes, na ordem de dezenas de metros, a fim de poder observar a influência da sazonalidade e do perfil das contribuições das características do meio, de forma a garantir uma distribuição normal.

Como os processos de amostragem consideram o meio de amostragem estático dentro de uma faixa de distância avaliada, distâncias iguais ou superiores a 1 m permitem considerar que o ambiente em estudo apresenta variação nas suas características. Nesse estudo, a distância estática considerada foi de 0,5 m, largura do bocal dos instrumentos de coleta. Quando o meio de amostragem é avaliado de forma dinâmica, distâncias superiores a da distância estática, já avaliam variações nas características do meio amostral. Dessa forma, a avaliação de montante e jusante em distâncias superiores a 1 m garante que seja possível averiguar alterações nas características estático-dinâmicas do meio amostral avaliado.

7.1 CONDIÇÕES CLIMÁTICAS

As coletas do processo de amostragem foram feitas nas seguintes datas:

- 15 de março de 2012 – Ponto 1.
- 29 de março de 2012 – Ponto 2.
- 26 de abril de 2012 – Ponto 1.
- 10 de maio de 2012 – Ponto 2.
- 24 de maio de 2012 – Ponto 1.
- 22 de agosto de 2012 – Ponto 2.
- 05 de setembro de 2012 – Ponto 1.
- 26 de setembro de 2012 – Ponto 2.
- 03 de outubro de 2012 – Ponto 1.

A temperatura é um fator importante em processos amostrais por permitir evidenciar a solubilidade de determinados analitos, além de avaliar outros equilíbrios existentes nos meio aquático, por exemplo, pH, condutividade e oxigênio dissolvido.

Respeitando as condições do plano de amostragem, foram contempladas, no período de realização das coletas amostrais, as alterações climáticas do verão, outono, inverno e da primavera. Majoritariamente as coletas foram realizadas no outono e no inverno.

As variações térmicas observadas apresentaram um mínimo de 9 e máximo de 25 °C. Durante o período analisado, as precipitações pluviométricas ocorreram em apenas 1/3 das observações realizadas, assim como as condições de tempo estável e encoberto.

A temperatura da água apresentou pequena oscilação térmica, a mínima foi de 14 e a máxima de 20 °C. A temperatura da água apresenta uma pequena variação, pois a represa Mãe D'Água, infelizmente, é receptora de grande carga orgânica, proveniente de despejos domésticos, que elevam a temperatura do meio lântico. A cobertura vegetal existente sobre a represa auxilia na minimização das trocas térmicas, que, também, podem ajudar a minimizar a variação térmica.

Comparando as áreas de zoneamento amostral avaliadas, a área do Ponto 1 apresenta maior variação térmica que a área do Ponto 2, por não apresentar densa área de cobertura vegetal, e estar localizada mais próxima do vertedouro da represa, que favorece as trocas térmicas entre o meio aquático e ar.

Tabela 2 – Dados das determinações das condições climáticas observadas nos dias de amostragem.

Condições Climáticas dos Pontos de Amostragem						
Ponto	Data	Temperatura Mínima (°C)*	Temperatura Máxima (°C)*	Valor da Temperatura do Ar Mensurada (°C)	Valor da Temperatura d'Água Mensurada (°C)	Clima
1	15/03/12	19	27	22	18	Chuvoso
2	29/03/12	8	27	17	18	Ensolarado
1	26/04/12	12	19	16	17	Chuvoso
2	10/05/12	12	26	14	19	Nublado
1	24/05/12	13	18	15	14	Nublado
2	22/08/12	16	33	25	19	Nublado
1	05/09/12	11	29	23	20	Ensolarado
2	26/09/12	6	17	9	14	Ensolarado
1	03/10/12	18	22	19	18	Chuvoso

*Fonte: Jornal Correio do Povo.

7.2 AMOSTRAGEM PARA O ENSAIO DE CÁLCIO

Os resultados para os processos de amostragem do ensaio de cálcio são apresentados na Tabela 3 e da Tabela 6 até a Tabela 21.

As análises das amostragens realizadas para o ensaio de cálcio permitem evidenciar que se compararmos formas de amostragem para profundidade ocorre o aumento da incerteza associada ao processo de amostragem, visto que o cálcio é um elemento encontrado em abundância no solo, desta forma, quanto mais próximo dos bentos, maior é a possibilidade de detectar esse analito e os desvios associados à amostragem podem ser maximizados. Entretanto, o desvio da repetitividade das análises e a diferença entre as médias das amostras não são significativas, ao ponto de o processo analítico interferir significativamente no processo de amostragem. Isso fica perceptível na diferença entre a incerteza de amostragem da amostra direta 1 e 2, que apresentam resultados, respectivamente, 0,30 e 0,62 mg L⁻¹ Ca²⁺.

Quando se compara amostras compostas por diferentes distâncias de coleta, questão dos pontos a montante e a jusante, a incerteza das amostras compostas pela montante são maiores que as relacionadas à jusante. A diferença entre as incertezas de amostragem não são tão significativas quanto aos desvios da repetitividade e da diferença entre as médias das amostras, o que caracteriza que a heterogeneidade das amostras foi impactante na execução dos ensaios. Se for efetuada a mesma análise com as amostras de montante e jusante, coletadas em maior profundidade, os desvios de repetitividade e a diferença entre as médias não são significativos, porém a diferença entre as incertezas de amostragem se torna significativa.

As amostras a montante apresentam uma maior variância entre os seus resultados, associada principalmente a localização dos pontos, em áreas mais próximas das margens, que seguem a mesma lógica das regiões de bentos, o cálcio por ser abundante nos solos, é previsível que haja maior concentração do íon nestas áreas.

A amostra composta pela jusante, montante e ponto de referência apresenta, praticamente, a mesma incerteza de amostragem, tanto para amostra superficial, quanto para amostra de profundidade, indicando que o comportamento amostral, quando abranger uma maior área de interação, tende a tornar a contribuição da amostragem constante ao processo. Os desvios de repetitividade e a diferença entre as médias para as amostras a jusante e montante aumentam com a influência da profundidade.

A amostra composta pelo ponto de referência em diferentes profundidades apresenta uma incerteza de amostragem relevante quando comparada as amostras diretas 1 e 2. Os desvios de repetitividade e diferença entre as médias, também, apresentam desvios consideráveis. A influência da profundidade na composição de uma amostra é muito

representativa e aumenta o impacto do resultado analítico. Os fatores associados aos valores encontrados estão condicionados as questões de avaliação do processo amostral, a influência da percentagem de composição, heterogeneidade da amostra, técnicas de amostragem, que podem contribuir para os desvios apresentados.

Os processos de amostragem a montante, a jusante e da amostra de referência, quando apresentam composição de diferentes profundidades, evidenciam valores maiores de incerteza de amostragem, chegando a duplicar o impacto desta contribuição. No caso dessas amostras, os desvios podem ter sido maximizados, pois o percentual de amostra, referente a cada condição amostral foi pequeno, o que pode propiciar essas constatações.

O tempo foi outro fator considerado nos processos de amostragem, amostras compostas por diferentes amostragens em tempos distintos indicaram que pode ocorrer aumento no impacto da incerteza de amostragem. Os desvios de repetitividade e a diferença entre as médias apresentam ordens de grandezas similares, não sendo significativas as contribuições analíticas provenientes da execução do ensaio. Porém, a lâmina superficial de água sofre alterações dinâmicas na sua composição, apesar de considerar o processo de forma estática, ocorrem pequenas oscilações na concentração do analito com a relação temporal, que impulsionam a averiguação da variância mais expressiva.

Tabela 3 - Comparativo das incertezas de amostragem para o ensaio de cálcio nas diferentes amostras avaliadas.

Amostra	Incerteza de Amostragem ($\text{mg L}^{-1} \text{Ca}^{2+}$)
AD1 – 100% PR – superficial	0,30
AD2 – 100% PR – 1 m	0,62
AC1 – 50% PR, M – superficial	0,31
AC2 – 50% PR, J – superficial	0,26
AC3 – 1/3 PR, J, M – superficial	0,40
AC4 – 50% PR – t = 0 e 5 min – superficial	0,38
AC5 – 1/3 PR – t = 0, 5 e 10 min – superficial	0,48
AC6 – 1/4 PR, J – t = 0 e 10 min – superficial	0,42
AC7 – 1/4 PR, M – t = 0 e 10 min – superficial	0,43
AC8 – 1/6 PR, J, M – t = 0 e 10 min – superficial	0,56
AC9 – 50% PR – superficial e 1 m	0,65
AC10 – 1/4 PR, J – superficial e 1 m	0,77
AC11 – 1/4 PR, M – superficial e 1 m	0,62
AC12 – 50% PR, M – 1 m	0,51
AC13 – 50% PR, J – 1 m	0,41
AC14 – 1/3 – PR, J, M – 1 m	0,43

7.3 AMOSTRAGEM PARA O ENSAIO DE DUREZA

Os resultados para os processos de amostragem do ensaio de dureza são apresentados na Tabela 4 e da Tabela 22 até a Tabela 35.

As análises das amostragens realizadas para o ensaio de dureza permitem evidenciar que se compararmos formas de amostragem para profundidade ocorre o aumento da incerteza associada ao processo de amostragem, visto que a dureza está associada à concentração de cálcio e magnésio e ambos são elementos encontrados em abundância no solo, desta forma, quanto mais próximo dos bentos, maior é a possibilidade de detecção desses analitos e os desvios associados à amostragem podem ser maximizados. O desvio da repetitividade das análises e a diferença entre as médias das amostras são significativas, ao ponto de o processo analítico pode interferir significativamente no processo de amostragem. Isso fica perceptível na diferença entre a incerteza de amostragem da amostra direta 1 e 2, que apresentam resultados, respectivamente, 1,04 e 3,11 mg L⁻¹ CaCO₃.

Na comparação entre as amostras compostas por diferentes distâncias de coleta, questão dos pontos a montante e a jusante, quando comparamos amostras da lâmina superficial, a amostra a jusante apresenta maior impacto que a da montante. Se a mesma comparação for realizada para amostras de água de profundidade, o impacto da amostra a montante é maior que da amostra a jusante. Os desvios de repetitividade e da diferença entre as amostras demonstra que a variância entre os mesmos é significativa em tanto nas amostras superficiais como de profundidade. O dado de maior expressão é vislumbrado na amostra composta 12, onde a diferença entre as médias das amostras e o desvio da repetitividade é pequeno, em relação aos resultados, massa incerteza de amostragem associada a este processo foi a maior evidenciada, de 4,31 mg L⁻¹ CaCO₃. O valor encontrado revela que a contribuição analítica e a forma de amostragem são baixas, mas a heterogeneidade da amostra torna significativa esta contribuição.

As amostras compostas 3 e 14 revelam que a composição espacial minimiza os desvios de repetitividade e da diferença entre as médias, porém a profundidade passa a ser fator decisivo na contribuição da incerteza de amostragem. A amostra de água profunda apresenta uma incerteza de amostragem, em ordem de grandeza, superior ao dobro da incerteza associada à amostra da lâmina superficial, perceptível pelos resultados, 1,31 e 3,42 mg L⁻¹ CaCO₃.

Nas amostras compostas por maior área espacial permite constatar que o efeito de diluição é decisivo e de grande importância para minimizar a contribuição de uma ou outra forma de amostragem. Avaliando os resultados das amostras direta 2, composta 12, 13 e 14, constata-se que a amostra direta 2 apresenta maiores desvios de repetitividade e diferença entre as médias que as demais amostras. A amostra composta 14 tem um desvio de repetitividade e diferença entre as médias levemente superior as demais amostras. Todavia, as incertezas de amostragens são bem evidenciadas, a amostra direta 2 apresenta uma incerteza de amostragem de $3,11 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$, e as amostras compostas 12, 13 e 14 possuem, respectivamente, 4,31, 2,23 e $3,42 \text{ mg L}^{-1}$. A amostra da jusante atua como fator de diluição, pois a amostra composta 13, apresenta uma menor contribuição no processo de amostragem que a amostra direta 2. Não obstante, a amostra 14 e 12, sofre um aumento na contribuição da incerteza de amostragem associada à contribuição da amostra da montante. A montante contribui de maneira mais impactante ao processo devido à proximidade com as margens e com os bentos, que podem apresentar maiores concentrações de cálcio e magnésio, íons presentes de forma significativa nos solos.

As amostras compostas 9, 10 e 11, que apresentam misturas de amostras da lâmina superficial e de profundidade, demonstram que a incerteza de amostragem apresentou uma distribuição normal, por estarem próximas do valor médio entre a incerteza de amostragem das amostras da lâmina superficial e de profundidade. Novamente, a contribuição da amostra a jusante serviu como fator de diluição, minimizando a incerteza de amostragem e a montante atuou como fator de maximização, elevando a incerteza de amostragem.

A amostra composta 9 apresenta um desvio de repetitividade e diferença entre as médias próximos em ordem de grandeza, dos resultados encontrados para a amostra direta 2. No entanto, a amostra composta 11 revela que o desvio de repetitividade e a diferença entre as amostras torna a avaliação do ensaio analítico mais significativa, em relação às amostras compostas 1 e 12. A amostra composta 2, 10 e 13 comprova que os desvios relacionados à repetitividade e a amostra apresentam quase uma distribuição normal tendenciada para à esquerda, pois o efeito de diluição ocasionado pela amostra à jusante minimiza as variâncias no comportamento amostral.

A avaliação temporal possibilita ratificar que o efeito de diluição da amostra a jusante, torna a avaliação temporal desta amostra mais representativo que nas demais situações. O efeito de diluição propicia alterações na concentração dos analitos, promovendo o aumento da

incerteza de amostragem. Todavia, o desvio de repetitividade e a diferença entre as médias das amostras não possui alterações drásticas, praticamente apresentam valores, pouco superiores aos desvios apresentados pelas amostras compostas 2, 10 e 13. A contribuição temporal da amostra a jusante, também, é vislumbrada na amostra composta 8, cujo valor de incerteza de amostragem é $1,56 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$, que constata a contribuição da amostra referência, da montante e da jusante simultaneamente, pois a incerteza de amostragem é superior a da amostra composta 7 e inferior a da amostra composta 6, que apresentam, respectivamente, os valores de 1,47 e $2,74 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$.

As amostras compostas 4 e 5 corroboram na contextualização de que a frequência temporal é o fator principal na avaliação de águas provenientes de matrizes ambientais. É difícil considerar um curso d'água um meio estático. A dinâmica dos meios aquáticos é grande, o que possibilita no aumento expressivo da variação da incerteza de amostragem. Os desvios de repetitividade e da diferença entre as médias das amostras conceitua que não há diferença lúdica entre os valores, porém a amostragem composta por diferentes intervalos de tempo contribui de forma mais visível ao processo do que os fatores espaciais e de profundidade.

Tabela 4 - Comparativo das incertezas de amostragem para o ensaio de dureza nas diferentes amostras avaliadas.

Amostra	Incerteza de Amostragem ($\text{mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$)
AD1 – 100% PR – superficial	1,04
AD2 – 100% PR – 1 m	3,11
AC1 – 50% PR, M – superficial	1,18
AC2 – 50% PR, J – superficial	1,38
AC3 – 1/3 PR, J, M – superficial	1,31
AC4 – 50% PR – t = 0 e 5 min – superficial	2,98
AC5 – 1/3 PR – t = 0, 5 e 10 min – superficial	3,13
AC6 – 1/4 PR, J – t = 0 e 10 min – superficial	2,74
AC7 – 1/4 PR, M – t = 0 e 10 min – superficial	1,47
AC8 – 1/6 PR, J, M – t = 0 e 10 min – superficial	1,56
AC9 – 50% PR – superficial e 1 m	2,43
AC10 – 1/4 PR, J – superficial e 1 m	2,37
AC11 – 1/4 PR, M – superficial e 1 m	2,51
AC12 – 50% PR, M – 1 m	4,31
AC13 – 50% PR, J – 1 m	2,23
AC14 – 1/3 – PR, J, M – 1 m	3,42

7.4 CONTROLE DE BRANCOS

Os controles de branco de campo, frascos e viagem foram realizados em todos os procedimentos de coleta, não sendo evidenciada nenhuma contribuição que tenha superado o LDM do método de cálcio e de dureza total.

Os brancos serviram para garantir a qualidade dos processos de amostragem e revelaram que a contribuição do meio externo e das condições de transporte, bem como os frascos não é significativa para os ensaios.

A Tabela 5 evidencia os a data das análises e se cumpriu o critério de aprovação.

Tabela 5- Controle de Brancos.

Data da Análise			Resultado dos Ensaios de Branco		
Branco de Campo	Branco de Frascos	Branco de Viagem	Branco de Campo	Branco de Frascos	Branco de Viagem
16/03/12	15/03/12	16/03/12	Aprovado	Aprovado	Aprovado
30/03/12	29/03/12	30/03/12	Aprovado	Aprovado	Aprovado
27/03/12	26/04/12	27/03/12	Aprovado	Aprovado	Aprovado
11/05/12	10/05/12	11/05/12	Aprovado	Aprovado	Aprovado
25/05/12	24/05/12	25/05/12	Aprovado	Aprovado	Aprovado
23/08/12	22/08/12	23/08/12	Aprovado	Aprovado	Aprovado
06/09/12	05/09/12	06/09/12	Aprovado	Aprovado	Aprovado
27/09/12	26/09/12	27/09/12	Aprovado	Aprovado	Aprovado
04/10/12	03/10/12	04/10/12	Aprovado	Aprovado	Aprovado

7.5 LDM E LQM

O Limite de Detecção do Método (LDM) e Limite de Quantificação do Método (LQM), respectivamente para o cálcio é $0,14 \text{ mg L}^{-1}$ e para dureza é $0,46 \text{ mg L}^{-1}$. O LQM para o cálcio é $0,21 \text{ mg L}^{-1}$ e para dureza é $0,65 \text{ mg L}^{-1}$. O coeficiente de variação encontrado foi de 10% para o cálcio e 8% para a dureza. Nenhum valor excedeu o limite inferior ou superior referente ao valor do padrão utilizado na determinação.

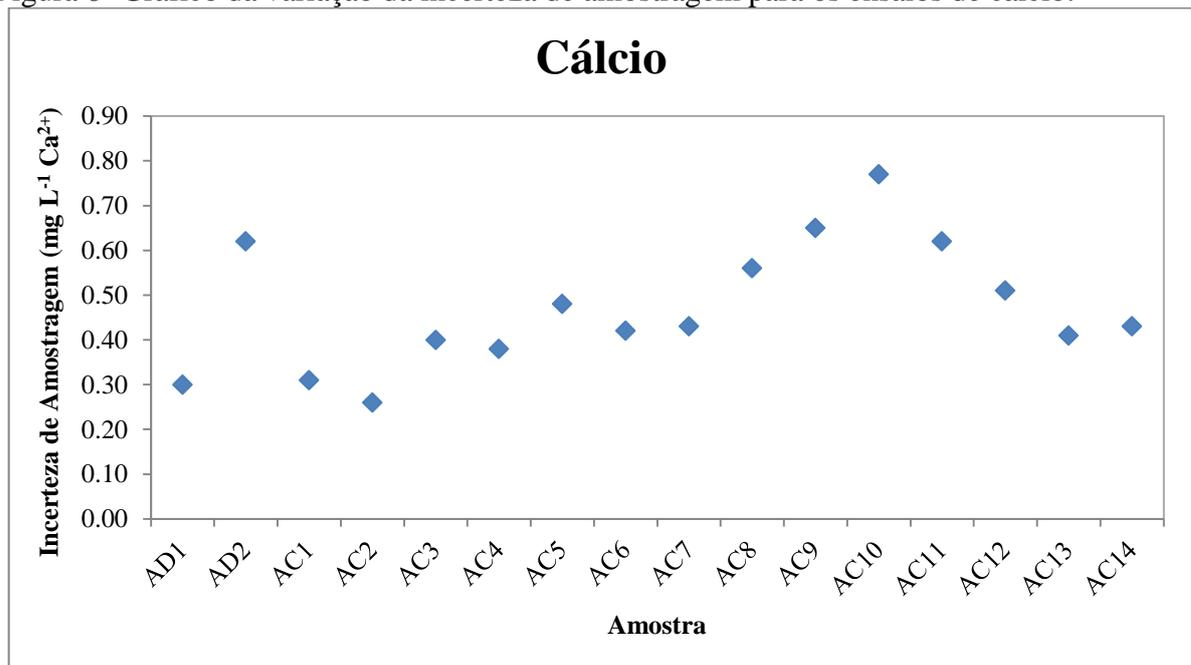
7.6 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS DE INCERTEZA DE AMOSTRAGEM PARA O ENSAIO DE CÁLCIO E DUREZA

Os valores de incerteza de amostragem encontrados para os ensaios de cálcio e dureza demonstram que o impacto do processo de amostragem avaliado foi pequeno, de forma que a contribuição da forma de amostragem, das condições dos pontos de coleta não implicam em grande influência ao processo.

Os valores encontrados representam que a análise temporal e a relacionada à profundidade apresentam valores de incerteza relativamente pequenos, porém em alguns casos a média da diferença entre as amostras e o desvio da repetitividade apresentam variações em ordem de grandeza próximas da incerteza de amostragem, de forma que é possível analisar quais foram os fatores decisivos para essas considerações, a forma de amostragem ou as características do ponto de coleta.

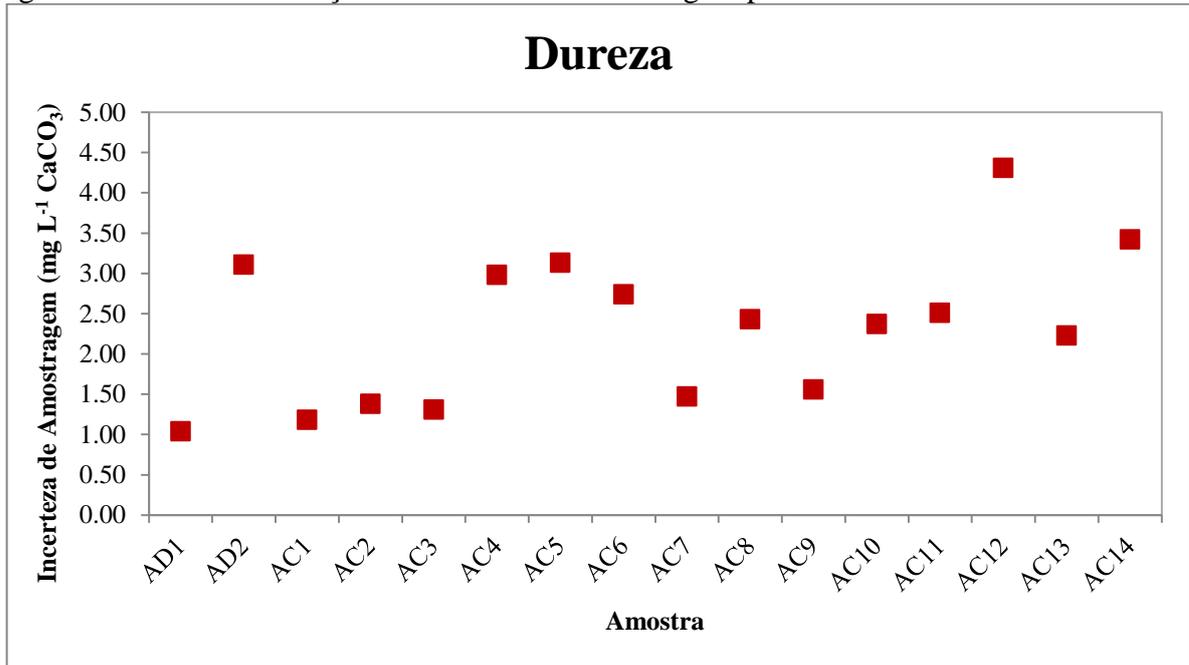
A Figura 8 demonstra a variação da incerteza de amostragem para os ensaios de cálcio, de forma que a amostra AD2 pode ser considerada um ponto de grande variação no comportamento amostral, requerendo, talvez, uma nova avaliação, a fim de minimizar ainda mais seu impacto. A amostra AC10 não pode ser considerada um ponto crítico do processo por apresentar representar a maior homogeneidade do processo.

Figura 8- Gráfico da variação da incerteza de amostragem para os ensaios de cálcio.



A Figura 9 apresenta a variação da incerteza de amostragem para os ensaios de dureza, de forma que é possível constatar que a amostra AD2 e AC12 são pontos críticos do processo, requerendo uma melhor avaliação do mesmo, a fim de minimizar ainda mais esse impacto. As amostras temporais AC5, AC6, AC7 e AC8 demonstram variações consideráveis no processo, revelando que a dureza sofre uma maior influência nos processos dinâmicos.

Figura 9- Gráfico da variação da incerteza de amostragem para os ensaios de dureza.



8 CONCLUSÃO

Os ensaios de cálcio e dureza podem ser utilizados na avaliação temporal e espacial da amostragem visto que são indicadores ambientais que apresentam concentrações facilmente mensuráveis, não inviabilizando o processo de amostragem, caracterização e quantificação.

São inúmeros os fatores que contribuem para a amostragem, tentar minimizá-los é o objetivo e dever de toda e qualquer metodologia que visa à gestão e melhoria contínua da qualidade.

A avaliação espacial revelou que aumentando as áreas de zoneamento, surge uma distribuição normal ao processo de amostragem, por se evidenciar com maior homogeneidade a heterogeneidade de um curso ambiental d'água. Não obstante, é possível realizar a avaliação espacial em um único ponto de amostragem, sem comprometer a qualidade analítica, infelizmente, maximizando um pouco a contribuição da incerteza, sem sub ou superestimá-la.

A avaliação da profundidade ratificou que as áreas próximas dos bentos ou das margens aumentam no impacto da incerteza da amostragem, já que os íons cálcio e magnésio são encontrados significativamente nos solos, o processo de lixiviação os solubiliza e a maior concentração desses analitos está nas áreas próximas a interação solo/água.

A avaliação temporal foi a de maior relevância na observação do impacto da dinâmica do meio ambiente. Tentar considerar o ponto de coleta de forma estática é agir de forma leviana, a heterogeneidade da amostra na relação temporal torna questionável toda e qualquer determinação que não avalie parcialmente esse efeito. As áreas que apresentaram menor concentração espacial foram as que mais contribuíram para a concentração temporal. Dessa forma, a melhor estratégia de amostragem é tentar, pois nem sempre é possível, avaliar o espaço/tempo de maneira simultânea, para minimizar o impacto da amostragem em um resultado analítico.

Quando se avalia os resultados de incerteza de amostragem frente a resultados analíticos de ensaios de cálcio e dureza, evidencia-se que o processo de amostragem é extremamente significativo quanto menor for a concentração do analito. Um resultado analítico próximo ou abaixo do LDM ou LQM não garante que não seja evidenciado ou

determinado um analito devido à metodologia, mas pode estar associado à forma da amostragem.

É importante salientar que os resultados de incerteza de amostragem encontrados são válidos apenas para ensaios de cálcio e dureza total, proveniente de matrizes de água bruta e que sejam coletadas seguindo o mesmo processo, pois a incerteza de amostragem é única para cada matriz, analito e procedimento de amostragem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Method 2340 C. In.: **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21st ed. Washington, 2005.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Method 3500 Ca B. In.: **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21st ed. Washington, 2005.

APHA – American Public Health Association; AWWA – American Water Works Association & WEF - **Water Environment Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington, 20th ed., 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR ISSO/IEC 17025: Requisitos Gerais para Competência de Laboratórios de Ensaio e Calibração**. Rio de Janeiro: ABNT, INMETRO, 2005.

AUSTRALIA, Environmental Protection Authority. **EPA Guideline: Regulatory monitoring and testing water and wastewater sampling**. South Australia, 2007.

BRANDÃO, C. J.; et. al. Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. **Agência Nacional de Águas e Companhia Ambiental do Estado de São Paulo**; São Paulo e Brasília, 326 p, 2011.

CULLEN, A. C.; FREY, H. C. **Probabilistic techniques in exposure assessment a handbook for dealing with variability and uncertainty in models and inputs**. New York, Plenum, 1999.

FEDERER, C.; HORNBECK, J. W.; TRITTON, L. M.; MARTIN, C. W.; PIERCE, R. S.; SMITH, C. T. Long-term depletion of calcium and other nutrients in eastern U.S. forests. **Environmental Management**, V 13, p 593-601, 1989.

FREITAS, Camila. **Caracterização Ecológica da Represa Mãe D'Água, Campus do Vale da UFRGS, morro Santana, Porto Alegre – RS (Brasil)**. 2005, 45 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

GRØN, C.; HANSEN, J. B.; MAGNUSSON, B.; NORDBOTTEN, A.; KRYSELL, M.; ANDERSEN, K. J.; LUND, U. **TR 604 - Uncertainty from sampling - A Nordtest Handbook for Sampling Planners on Sampling Quality Assurance and Uncertainty Estimation**. Oslo, Nordic Innovation Centre (NORDTEST), 40 p, 2006.

KIRALJ, R.; FERREIRA, M. M. C. The past, present, and future of chemometrics worldwide: some etymological, linguistic, and bibliometric investigations. **Journal of Chemometrics**, V 20, p 247-272, 2006.

LEITE, F. Amostragem analítica em laboratório. **Revista Analytica**. São Paulo, nº 6, p 52-59, 2003.

OVERREIN, L. N. Sulphur pollution patterns observed; leaching of calcium in forest soil determined. **Ambio**1, p 145-147, 1989.

PEIXOTO, E. M. A., **Cálcio**. Química Nova na Escola, nº 20, Novembro, 2004.

ROSS, S. M. **Introduction to probability models**. Burlington, Academic Press, 10th ed., 2010.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 4ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. 847 p.

U. S. Environmental Protection Agency (USEPA). **Field Sampling Manual**. New Jersey, Department of Environmental Protection, 574 p, 2005.

WOLD, S. Chemometrics; what do we mean with it, and what do we want from it? **Chemometrics and intelligent laboratory systems**. V 30, p 109-115, 1995.

APÊNDICE A – FÓRMULÁRIO DE INSCRIÇÃO DE AMOSTRA

Ficha de Identificação de Amostra	
Cidade:	
Ponto de Coleta:	
Identificação da Amostra:	
Coleta referente a semana:	
Data:	Hora:
Coletador:	
Condições Climáticas:	
<input type="checkbox"/> Chuvoso	<input type="checkbox"/> Nublado
<input type="checkbox"/> Ensolarado	
Temperatura do ar:	
Temperatura da água:	
Profundidade (cm):	
Ensaio: <input type="checkbox"/> Cálcio	<input type="checkbox"/> Dureza
Observações:	

APÊNDICE C – PLANILHA DO CÁLCULO DE INCERTEZA DE AMOSTRAGEM

Planilha para Registro dos Dados da Incerteza de Amostragem											
Tipo de Matriz											
Ponto de Coleta											
Parâmetro											
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif. 1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif. 2	Média 2	
1											
2											
3											
4											
5											
6											
7											
8											
9											
Média das Diferenças da Amostra 1											
Média das Diferenças da Amostra 2											
Média das Diferenças entre as Médias											
Média das Médias das Diferenças das Amostras											
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)											
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)											
Desvio Padrão da Amostragem											
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem											
Valor da Incerteza da Amostragem											mg/L
Observações:											

APÊNDICE D – PLANILHA DE CONTROLE DE BRANCOS

Controle de Brancos
Tipo de Branco:
Ensaio: () Cálcio () Dureza
Data:
Resultado: () Aprovado () Reprovado
Critério de aceitação: Resultado inferior ao LQM do método.
Analista:

APÊNDICE E – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE CÁLCIO

Tabela 6- Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Direta 1.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostragem Direta 1 – 100% PR – Superficial										
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS										
Parâmetro		Cálcio – mg L ⁻¹ Ca - SMEWW 3500 Ca B										
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias	
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif. 1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif. 2	Média 2		
1	15/03/12	16/03/12	4,5	4,6	0,1	4,6	4,9	5,0	0,1	5,0	0,4	
2	29/03/12	30/03/12	5,2	5,1	0,1	5,2	5,0	5,2	0,2	5,1	0,1	
3	26/04/12	27/03/12	5,3	5,4	0,1	5,4	5,1	5,3	0,2	5,2	0,2	
4	10/05/12	11/05/12	5,7	5,5	0,2	5,6	5,4	5,3	0,1	5,4	0,3	
5	24/05/12	25/05/12	4,7	4,9	0,2	4,8	4,5	4,2	0,3	4,4	0,5	
6	22/08/12	23/08/12	5,9	5,7	0,2	5,8	5,7	5,6	0,1	5,7	0,2	
7	05/09/12	06/09/12	4,8	4,9	0,1	4,9	4,9	4,9	0,0	4,9	0,1	
8	26/09/12	27/09/12	4,9	5,0	0,1	5,0	5,0	5,2	0,2	5,1	0,1	
9	03/10/12	04/10/12	6,5	6,3	0,2	6,4	6,3	6,2	0,1	6,3	0,2	
Média das Diferenças da Amostra 1		0,1444										
Média das Diferenças da Amostra 2		0,1444										
Média das Diferenças entre as Médias		0,2000										
Média das Médias das Diferenças das Amostras		0,1444										
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		0,1281										
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		0,1773										
Desvio Padrão da Amostragem		0,1524										
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		0,1524										
Valor da Incerteza da Amostragem		0,30		mg L ⁻¹ Ca								

APÊNDICE E – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE CÁLCIO

Tabela 7 - Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Direta 2.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostra Direta 2 – 100% PR – 1 m									
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS									
Parâmetro		Cálcio - mg L ⁻¹ Ca - SMEWW 3500 Ca B									
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif. 1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif. 2	Média 2	
1	15/03/12	16/03/12	7,5	7,7	0,2	7,6	7,8	8,0	0,2	7,9	0,3
2	29/03/12	30/03/12	8,0	8,2	0,2	8,1	7,8	8,0	0,2	7,9	0,2
3	26/04/12	27/03/12	8,3	8,1	0,2	8,2	8,8	8,9	0,1	8,9	0,7
4	10/05/12	11/05/12	8,2	8,4	0,2	8,3	8,7	8,9	0,2	8,8	0,5
5	24/05/12	25/05/12	8,0	8,1	0,1	8,1	8,2	8,5	0,3	8,4	0,3
6	22/08/12	23/08/12	7,8	7,9	0,1	7,9	7,3	7,5	0,2	7,4	0,4
7	05/09/12	06/09/12	9,0	8,8	0,2	8,9	8,6	8,4	0,2	8,5	0,4
8	26/09/12	27/09/12	9,1	9,0	0,1	9,1	8,8	8,5	0,3	8,7	0,4
9	03/10/12	04/10/12	8,5	8,3	0,2	8,4	8,4	8,0	0,4	8,2	0,2
Média das Diferenças da Amostra 1		0,1667									
Média das Diferenças da Amostra 2		0,2333									
Média das Diferenças entre as Médias		0,3778									
Média das Médias das Diferenças das Amostras		0,2000									
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		0,1773									
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		0,3349									
Desvio Padrão da Amostragem		0,3106									
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		0,3106									
Valor da Incerteza da Amostragem		0,62		mg L ⁻¹ Ca							

APÊNDICE E – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE CÁLCIO

Tabela 8 - Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Composta 1.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostragem Composta 1 – 50% PR, M – Superficial									
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS									
Parâmetro		Cálcio - mg L ⁻¹ Ca - SMEWW 3500 Ca B									
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif. 1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif.2	Média 2	
1	15/03/12	16/03/12	4,4	4,6	0,2	4,5	4,7	5,0	0,3	4,9	0,4
2	29/03/12	30/03/12	5,5	5,1	0,4	5,3	5,1	5,2	0,1	5,2	0,1
3	26/04/12	27/03/12	5,1	5,3	0,2	5,2	5,4	5,3	0,1	5,4	0,2
4	10/05/12	11/05/12	5,4	5,5	0,1	5,5	5,4	5,2	0,2	5,3	0,1
5	24/05/12	25/05/12	4,9	4,9	0,0	4,9	4,4	4,2	0,2	4,3	0,6
6	22/08/12	23/08/12	5,9	5,7	0,2	5,8	5,4	5,6	0,2	5,5	0,3
7	05/09/12	06/09/12	4,8	4,6	0,2	4,7	4,9	4,6	0,3	4,8	0,1
8	26/09/12	27/09/12	5,0	5,0	0,0	5,0	5,0	4,8	0,2	4,9	0,1
9	03/10/12	04/10/12	6,2	6,3	0,1	6,3	6,5	6,2	0,3	6,4	0,1
Média das Diferenças da Amostra 1		0,1556									
Média das Diferenças da Amostra 2		0,2111									
Média das Diferenças entre as Médias		0,2167									
Média das Médias das Diferenças das Amostras		0,1833									
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		0,1625									
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		0,1921									
Desvio Padrão da Amostragem		0,1539									
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		0,1539									
Valor da Incerteza da Amostragem		0,31		mg L ⁻¹ Ca							

APÊNDICE E – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE CÁLCIO

Tabela 9 - Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Composta 2.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostragem Composta 2 – 50% PR, J – Superficial									
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS									
Parâmetro		Cálcio - mg L ⁻¹ Ca - SMEWW 3500 Ca B									
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif. 1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif.2	Média 2	
1	15/03/12	16/03/12	5,3	4,9	0,4	5,1	5,5	4,9	0,6	5,2	0,1
2	29/03/12	30/03/12	5,2	5,5	0,3	5,4	5,3	5,0	0,3	5,2	0,2
3	26/04/12	27/03/12	4,8	5,4	0,6	5,1	5,7	5,4	0,3	5,6	0,5
4	10/05/12	11/05/12	5,7	5,6	0,1	5,7	6,1	5,8	0,3	6,0	0,3
5	24/05/12	25/05/12	4,8	5,0	0,2	4,9	4,9	4,6	0,3	4,8	0,2
6	22/08/12	23/08/12	5,5	5,9	0,4	5,7	5,7	5,3	0,4	5,5	0,2
7	05/09/12	06/09/12	4,9	5,2	0,3	5,1	5,0	4,7	0,3	4,9	0,2
8	26/09/12	27/09/12	5,2	5,0	0,2	5,1	5,2	5,5	0,3	5,4	0,3
9	03/10/12	04/10/12	5,7	6,2	0,5	6,0	6,7	6,5	0,2	6,6	0,6
Média das Diferenças da Amostra 1		0,3333									
Média das Diferenças da Amostra 2		0,3333									
Média das Diferenças entre as Médias		0,2778									
Média das Médias das Diferenças das Amostras		0,3333									
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		0,2955									
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		0,2463									
Desvio Padrão da Amostragem		0,1303									
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		0,1303									
Valor da Incerteza da Amostragem		0,26		mg L ⁻¹ Ca							

APÊNDICE E – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE CÁLCIO

Tabela 10 - Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Composta 3.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostragem Composta 3 – 1/3 PR, J, M – Superficial									
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS									
Parâmetro		Cálcio - mg L ⁻¹ Ca - SMEWW 3500 Ca B									
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif. 1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif. 2	Média 2	
1	15/03/12	16/03/12	5,5	5,7	0,2	5,6	5,8	6,0	0,2	5,9	0,3
2	29/03/12	30/03/12	5,7	5,8	0,1	5,8	5,5	5,3	0,2	5,4	0,4
3	26/04/12	27/03/12	5,9	5,7	0,2	5,8	5,6	5,5	0,1	5,6	0,3
4	10/05/12	11/05/12	5,5	5,3	0,2	5,4	5,7	5,4	0,3	5,6	0,2
5	24/05/12	25/05/12	5,2	5,7	0,5	5,5	5,3	5,9	0,6	5,6	0,1
6	22/08/12	23/08/12	5,3	5,5	0,2	5,4	5,4	6,0	0,6	5,7	0,3
7	05/09/12	06/09/12	5,4	5,6	0,2	5,5	5,8	6,1	0,3	6,0	0,4
8	26/09/12	27/09/12	6,0	5,5	0,5	5,8	6,2	6,0	0,2	6,1	0,4
9	03/10/12	04/10/12	6,2	5,7	0,5	6,0	6,5	6,3	0,2	6,4	0,5
Média das Diferenças da Amostra 1		0,2889									
Média das Diferenças da Amostra 2		0,3000									
Média das Diferenças entre as Médias		0,3056									
Média das Médias das Diferenças das Amostras		0,2944									
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		0,2610									
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		0,2709									
Desvio Padrão da Amostragem		0,1983									
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		0,1983									
Valor da Incerteza da Amostragem		0,40		mg L ⁻¹ Ca							

APÊNDICE E – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE CÁLCIO

Tabela 11 - Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Composta 4.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostragem Composta 4 – 50% PR t = 0 e 5 min – Superficial										
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS										
Parâmetro		Cálcio - mg L ⁻¹ Ca - SMEWW 3500 Ca B										
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias	
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif. 1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif.2	Média 2		
1	15/03/12	16/03/12	5,7	5,4	0,3	5,6	6,0	5,5	0,5	5,8	0,2	
2	29/03/12	30/03/12	5,0	5,3	0,3	5,2	5,5	6,0	0,5	5,8	0,6	
3	26/04/12	27/03/12	5,2	4,8	0,4	5,0	5,4	5,7	0,3	5,6	0,6	
4	10/05/12	11/05/12	5,3	5,0	0,3	5,2	5,1	5,3	0,2	5,2	0,0	
5	24/05/12	25/05/12	5,4	5,0	0,4	5,2	5,7	5,4	0,3	5,6	0,4	
6	22/08/12	23/08/12	6,0	5,8	0,2	5,9	6,2	6,5	0,3	6,4	0,4	
7	05/09/12	06/09/12	6,1	6,0	0,1	6,1	6,4	6,0	0,4	6,2	0,2	
8	26/09/12	27/09/12	6,2	5,7	0,5	6,0	6,0	6,2	0,2	6,1	0,1	
9	03/10/12	04/10/12	5,9	6,3	0,4	6,1	6,3	6,6	0,3	6,5	0,4	
Média das Diferenças da Amostra 1		0,3222										
Média das Diferenças da Amostra 2		0,3333										
Média das Diferenças entre as Médias		0,3167										
Média das Médias das Diferenças das Amostras		0,3278										
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		0,2906										
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		0,2807										
Desvio Padrão da Amostragem		0,1913										
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		0,1913										
Valor da Incerteza da Amostragem		0,38		mg L ⁻¹ Ca								

APÊNDICE E – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE CÁLCIO

Tabela 12 - Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Composta 5.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostragem Composta 5 – 1/3 PR – t = 0, 5, 10 min - Superficial									
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS									
Parâmetro		Cálcio - mg L ⁻¹ Ca - SMEWW 3500 Ca B									
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif. 1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif. 2	Média 2	
1	15/03/12	16/03/12	5,9	6,2	0,3	6,1	6,2	6,4	0,2	6,3	0,3
2	29/03/12	30/03/12	6,1	6,5	0,4	6,3	5,6	6,0	0,4	5,8	0,5
3	26/04/12	27/03/12	6,0	5,6	0,4	5,8	5,8	6,1	0,3	6,0	0,1
4	10/05/12	11/05/12	5,8	6,0	0,2	5,9	5,9	6,4	0,5	6,2	0,3
5	24/05/12	25/05/12	5,6	6,2	0,6	5,9	6,1	6,5	0,4	6,3	0,4
6	22/08/12	23/08/12	5,5	5,8	0,3	5,7	6,2	6,0	0,2	6,1	0,4
7	05/09/12	06/09/12	5,4	5,0	0,4	5,2	5,5	5,8	0,3	5,7	0,5
8	26/09/12	27/09/12	5,3	5,8	0,5	5,6	5,6	5,2	0,4	5,4	0,1
9	03/10/12	04/10/12	5,8	6,1	0,3	6,0	5,3	5,3	0,0	5,3	0,6
Média das Diferenças da Amostra 1		0,3778									
Média das Diferenças da Amostra 2		0,3000									
Média das Diferenças entre as Médias		0,3611									
Média das Médias das Diferenças das Amostras		0,3389									
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		0,3004									
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		0,3201									
Desvio Padrão da Amostragem		0,2395									
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		0,2395									
Valor da Incerteza da Amostragem		0,48		mg L ⁻¹ Ca							

APÊNDICE E – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE CÁLCIO

Tabela 13 - Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Composta 6.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostra Composta 6 – ¼ PR , J – t = 0 e 10 min – Superficial									
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS									
Parâmetro		Cálcio - mg L ⁻¹ Ca - SMEWW 3500 Ca B									
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif. 1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif.2	Média 2	
1	15/03/12	16/03/12	6,3	6,0	0,3	6,2	6,1	6,5	0,4	6,3	0,1
2	29/03/12	30/03/12	6,0	5,6	0,4	5,8	6,0	6,3	0,3	6,2	0,4
3	26/04/12	27/03/12	5,6	5,9	0,3	5,8	5,8	5,3	0,5	5,6	0,2
4	10/05/12	11/05/12	5,8	5,6	0,2	5,7	5,9	6,3	0,4	6,1	0,4
5	24/05/12	25/05/12	5,9	5,7	0,2	5,8	5,8	5,4	0,4	5,6	0,2
6	22/08/12	23/08/12	6,1	6,3	0,2	6,2	6,4	5,9	0,5	6,2	0,0
7	05/09/12	06/09/12	5,5	5,7	0,2	5,6	5,8	6,1	0,3	6,0	0,4
8	26/09/12	27/09/12	6,6	6,3	0,3	6,5	6,1	5,8	0,3	6,0	0,5
9	03/10/12	04/10/12	6,8	7,2	0,4	7,0	6,4	6,0	0,4	6,2	0,8
Média das Diferenças da Amostra 1		0,2778									
Média das Diferenças da Amostra 2		0,3889									
Média das Diferenças entre as Médias		0,3333									
Média das Médias das Diferenças das Amostras		0,3333									
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		0,2955									
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		0,2955									
Desvio Padrão da Amostragem		0,2090									
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		0,2090									
Valor da Incerteza da Amostragem		0,42		mg L ⁻¹ Ca							

APÊNDICE E – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE CÁLCIO

Tabela 14 - Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Composta 7.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostra Composta 7 – ¼ PR, M – t = 0 e 10 min – Superficial									
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS									
Parâmetro		Cálcio - mg L ⁻¹ Ca - SMEWW 3500 Ca B									
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif. 1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif. 2	Média 2	
1	15/03/12	16/03/12	5,8	6,0	0,2	5,9	6,2	6,0	0,2	6,1	0,2
2	29/03/12	30/03/12	5,9	6,2	0,3	6,1	5,5	5,7	0,2	5,6	0,5
3	26/04/12	27/03/12	6,1	6,5	0,4	6,3	5,6	6,2	0,6	5,9	0,4
4	10/05/12	11/05/12	6,3	6,6	0,3	6,5	6,0	6,0	0,0	6,0	0,4
5	24/05/12	25/05/12	5,4	5,0	0,4	5,2	5,6	5,4	0,2	5,5	0,3
6	22/08/12	23/08/12	5,7	5,9	0,2	5,8	5,9	6,1	0,2	6,0	0,2
7	05/09/12	06/09/12	6,3	6,0	0,3	6,2	6,2	5,8	0,4	6,0	0,2
8	26/09/12	27/09/12	5,4	5,6	0,2	5,5	5,7	6,0	0,3	5,9	0,4
9	03/10/12	04/10/12	5,3	5,5	0,2	5,4	5,6	5,7	0,1	5,7	0,3
Média das Diferenças da Amostra 1		0,2778									
Média das Diferenças da Amostra 2		0,2444									
Média das Diferenças entre as Médias		0,3056									
Média das Médias das Diferenças das Amostras		0,2611									
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		0,2315									
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		0,2709									
Desvio Padrão da Amostragem		0,2158									
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		0,2158									
Valor da Incerteza da Amostragem		0,43		mg L ⁻¹ Ca							

APÊNDICE E – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE CÁLCIO

Tabela 15 - Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Composta 8.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostra Composta 8 – 1/6 PR, J, M – t = 0 e 10 min – Superficial									
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS									
Parâmetro		Cálcio - mg L ⁻¹ Ca - SMEWW 3500 Ca B									
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif. 1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif.2	Média 2	
1	15/03/12	16/03/12	6,2	6,0	0,2	6,1	5,6	5,4	0,2	5,5	0,6
2	29/03/12	30/03/12	5,7	5,9	0,2	5,8	5,9	6,1	0,2	6,0	0,2
3	26/04/12	27/03/12	5,8	6,0	0,2	5,9	5,9	6,2	0,3	6,1	0,2
4	10/05/12	11/05/12	5,5	5,3	0,2	5,4	5,8	6,0	0,2	5,9	0,5
5	24/05/12	25/05/12	5,8	5,5	0,3	5,7	5,3	5,5	0,2	5,4	0,3
6	22/08/12	23/08/12	5,9	6,0	0,1	6,0	5,6	5,8	0,2	5,7	0,3
7	05/09/12	06/09/12	5,4	5,4	0,0	5,4	5,8	6,0	0,2	5,9	0,5
8	26/09/12	27/09/12	6,5	6,2	0,3	6,4	6,0	5,7	0,3	5,9	0,5
9	03/10/12	04/10/12	6,2	6,0	0,2	6,1	6,0	5,8	0,2	5,9	0,2
Média das Diferenças da Amostra 1			0,1889								
Média das Diferenças da Amostra 2			0,2222								
Média das Diferenças entre as Médias			0,3500								
Média das Médias das Diferenças das Amostras			0,2056								
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)			0,1822								
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)			0,3103								
Desvio Padrão da Amostragem			0,2823								
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem			0,2823								
Valor da Incerteza da Amostragem			0,56							mg L ⁻¹ Ca	

APÊNDICE E – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE CÁLCIO

Tabela 16 - Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Composta 9.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostra Composta 9 – 50% PR – Superficial e 1 m									
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS									
Parâmetro		Cálcio - mg L ⁻¹ Ca - SMEWW 3500 Ca B									
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif.1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif.2	Média 2	
1	15/03/12	16/03/12	8,1	8,3	0,2	8,2	8,5	8,6	0,1	8,6	0,4
2	29/03/12	30/03/12	7,9	8,2	0,3	8,1	8,3	8,5	0,2	8,4	0,4
3	26/04/12	27/03/12	7,8	8,5	0,7	8,2	8,5	8,8	0,3	8,7	0,5
4	10/05/12	11/05/12	7,8	8,0	0,2	7,9	8,2	8,6	0,4	8,4	0,5
5	24/05/12	25/05/12	8,0	7,8	0,2	7,9	8,1	8,3	0,2	8,2	0,3
6	22/08/12	23/08/12	7,5	7,9	0,4	7,7	8,0	8,5	0,5	8,3	0,6
7	05/09/12	06/09/12	8,5	8,2	0,3	8,4	8,0	8,4	0,4	8,2	0,2
8	26/09/12	27/09/12	8,8	8,4	0,4	8,6	8,0	8,3	0,3	8,2	0,5
9	03/10/12	04/10/12	9,0	8,8	0,2	8,9	9,4	9,9	0,5	9,7	0,8
Média das Diferenças da Amostra 1		0,3222									
Média das Diferenças da Amostra 2		0,3222									
Média das Diferenças entre as Médias		0,4333									
Média das Médias das Diferenças das Amostras		0,3222									
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		0,2857									
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		0,3842									
Desvio Padrão da Amostragem		0,3268									
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		0,3268									
Valor da Incerteza da Amostragem		0,65		mg L ⁻¹ Ca							

APÊNDICE E – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE CÁLCIO

Tabela 17 - Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Composta 10.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostra Composta 10 – ¼ PR, J – Superficial e 1 m									
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS									
Parâmetro		Cálcio - mg L ⁻¹ Ca - SMEWW 3500 Ca B									
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif. 1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif.2	Média 2	
1	15/03/12	16/03/12	8,3	8,0	0,3	8,2	8,4	8,9	0,5	8,7	0,5
2	29/03/12	30/03/12	8,1	8,4	0,3	8,3	8,2	8,6	0,4	8,4	0,1
3	26/04/12	27/03/12	8,4	8,6	0,2	8,5	8,9	9,3	0,4	9,1	0,6
4	10/05/12	11/05/12	8,6	8,8	0,2	8,7	9,0	9,1	0,1	9,1	0,4
5	24/05/12	25/05/12	8,8	9,0	0,2	8,9	9,2	9,4	0,2	9,3	0,4
6	22/08/12	23/08/12	8,9	9,1	0,2	9,0	9,3	9,3	0,0	9,3	0,3
7	05/09/12	06/09/12	9,2	9,5	0,3	9,4	9,0	8,7	0,3	8,9	0,5
8	26/09/12	27/09/12	9,1	8,8	0,3	9,0	8,5	8,0	0,5	8,3	0,7
9	03/10/12	04/10/12	9,3	8,7	0,6	9,0	8,2	8,2	0,0	8,2	0,8
Média das Diferenças da Amostra 1		0,2889									
Média das Diferenças da Amostra 2		0,2667									
Média das Diferenças entre as Médias		0,4778									
Média das Médias das Diferenças das Amostras		0,2778									
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		0,2463									
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		0,4236									
Desvio Padrão da Amostragem		0,3861									
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		0,3861									
Valor da Incerteza da Amostragem		0,77		mg L ⁻¹ Ca							

APÊNDICE E – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE CÁLCIO

Tabela 18 - Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Composta 11.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostra Composta 11 – ¼ PR, M – Superficial e 1 m									
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS									
Parâmetro		Cálcio - mg L ⁻¹ Ca - SMEWW 3500 Ca B									
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif.1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif.2	Média 2	
1	15/03/12	16/03/12	10,1	10,5	0,4	10,3	11,0	10,7	0,3	10,9	0,5
2	29/03/12	30/03/12	9,8	9,6	0,2	9,7	9,3	9,4	0,1	9,4	0,3
3	26/04/12	27/03/12	9,6	9,7	0,1	9,7	10,0	10,3	0,3	10,2	0,5
4	10/05/12	11/05/12	9,8	9,8	0,0	9,8	9,9	9,3	0,6	9,6	0,2
5	24/05/12	25/05/12	9,5	9,5	0,0	9,5	9,5	9,0	0,5	9,3	0,3
6	22/08/12	23/08/12	9,0	9,6	0,6	9,3	9,4	10,0	0,6	9,7	0,4
7	05/09/12	06/09/12	9,4	9,8	0,4	9,6	9,9	10,2	0,3	10,1	0,4
8	26/09/12	27/09/12	9,9	10,0	0,1	10,0	10,2	10,3	0,1	10,3	0,3
9	03/10/12	04/10/12	11,2	10,5	0,7	10,9	10,3	10,0	0,3	10,2	0,7
Média das Diferenças da Amostra 1		0,2778									
Média das Diferenças da Amostra 2		0,3444									
Média das Diferenças entre as Médias		0,4111									
Média das Médias das Diferenças das Amostras		0,3111									
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		0,2758									
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		0,3645									
Desvio Padrão da Amostragem		0,3079									
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		0,3079									
Valor da Incerteza da Amostragem		0,62		mg L ⁻¹ Ca							

APÊNDICE E – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE CÁLCIO

Tabela 19 - Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Composta 12.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostra Composta 12 – 50% PR, M – 1 m										
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS										
Parâmetro		Cálcio - mg L ⁻¹ Ca - SMEWW 3500 Ca B										
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias	
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif. 1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif. 2	Média 2		
1	15/03/12	16/03/12	10,2	10,0	0,2	10,1	10,5	10,6	0,1	10,6	0,5	
2	29/03/12	30/03/12	9,8	9,6	0,2	9,7	9,3	9,0	0,3	9,2	0,5	
3	26/04/12	27/03/12	9,7	9,9	0,2	9,8	9,5	9,1	0,4	9,3	0,5	
4	10/05/12	11/05/12	9,5	9,8	0,3	9,7	9,2	9,9	0,7	9,6	0,1	
5	24/05/12	25/05/12	9,4	9,7	0,3	9,6	9,0	9,6	0,6	9,3	0,3	
6	22/08/12	23/08/12	10,5	10,0	0,5	10,3	10,0	10,2	0,2	10,1	0,2	
7	05/09/12	06/09/12	10,7	10,2	0,5	10,5	10,3	9,8	0,5	10,1	0,4	
8	26/09/12	27/09/12	10,8	10,6	0,2	10,7	10,2	10,4	0,2	10,3	0,4	
9	03/10/12	04/10/12	11,0	10,7	0,3	10,9	10,5	10,0	0,5	10,3	0,6	
Média das Diferenças da Amostra 1		0,3000										
Média das Diferenças da Amostra 2		0,3889										
Média das Diferenças entre as Médias		0,3778										
Média das Médias das Diferenças das Amostras		0,3444										
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		0,3054										
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		0,3349										
Desvio Padrão da Amostragem		0,2560										
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		0,2560										
Valor da Incerteza da Amostragem		0,51		mg L ⁻¹ Ca								

APÊNDICE E – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE CÁLCIO

Tabela 20 - Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Composta 13.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostra Composta 13 – 50% PR, J – 1 m									
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS									
Parâmetro		Cálcio - mg L ⁻¹ Ca - SMEWW 3500 Ca B									
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif.1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif.2	Média 2	
1	15/03/12	16/03/12	8,9	9,3	0,4	9,1	9,4	9,7	0,3	9,6	0,4
2	29/03/12	30/03/12	9,2	9,5	0,3	9,4	9,4	9,6	0,2	9,5	0,2
3	26/04/12	27/03/12	9,0	9,2	0,2	9,1	9,3	9,5	0,2	9,4	0,3
4	10/05/12	11/05/12	8,9	9,0	0,1	9,0	9,1	9,5	0,4	9,3	0,4
5	24/05/12	25/05/12	9,4	9,6	0,2	9,5	9,5	9,9	0,4	9,7	0,2
6	22/08/12	23/08/12	9,5	9,8	0,3	9,7	9,6	10,2	0,6	9,9	0,2
7	05/09/12	06/09/12	9,7	9,9	0,2	9,8	10,0	10,4	0,4	10,2	0,4
8	26/09/12	27/09/12	10,5	10,0	0,5	10,3	10,8	10,5	0,3	10,7	0,4
9	03/10/12	04/10/12	11,2	10,7	0,5	11,0	10,8	10,0	0,8	10,4	0,5
Média das Diferenças da Amostra 1		0,3000									
Média das Diferenças da Amostra 2		0,4000									
Média das Diferenças entre as Médias		0,3389									
Média das Médias das Diferenças das Amostras		0,3500									
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		0,3103									
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		0,3004									
Desvio Padrão da Amostragem		0,2052									
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		0,2052									
Valor da Incerteza da Amostragem		0,41		mg L ⁻¹ Ca							

APÊNDICE E – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE CÁLCIO

Tabela 21 - Resultado dos Ensaios de Cálcio para Amostra Composta 14.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostra Composta 14 – 1/3 – PR, J, M – 1 m									
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS									
Parâmetro		Cálcio - mg L ⁻¹ Ca - SMEWW 3500 Ca B									
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif. 1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif. 2	Média 2	
1	15/03/12	16/03/12	11,0	10,5	0,5	10,8	10,3	10,7	0,4	10,5	0,3
2	29/03/12	30/03/12	10,3	10,6	0,3	10,5	10,4	10,9	0,5	10,7	0,2
3	26/04/12	27/03/12	10,4	10,7	0,3	10,6	10,5	11,0	0,5	10,8	0,2
4	10/05/12	11/05/12	10,2	10,5	0,3	10,4	10,0	9,6	0,4	9,8	0,5
5	24/05/12	25/05/12	9,8	10,0	0,2	9,9	10,1	10,4	0,3	10,3	0,4
6	22/08/12	23/08/12	10,5	10,2	0,3	10,4	10,3	9,7	0,6	10,0	0,4
7	05/09/12	06/09/12	11,2	11,0	0,2	11,1	11,0	10,4	0,6	10,7	0,4
8	26/09/12	27/09/12	12,5	12,0	0,5	12,3	12,0	11,5	0,5	11,8	0,5
9	03/10/12	04/10/12	10,4	10,2	0,2	10,3	10,6	11,0	0,4	10,8	0,5
Média das Diferenças da Amostra 1		0,3111									
Média das Diferenças da Amostra 2		0,4667									
Média das Diferenças entre as Médias		0,3667									
Média das Médias das Diferenças das Amostras		0,3889									
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		0,3448									
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		0,3251									
Desvio Padrão da Amostragem		0,2150									
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		0,2150									
Valor da Incerteza da Amostragem		0,43		mg L ⁻¹ Ca							

APÊNDICE F – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE DUREZA

Tabela 22 - Resultado dos Ensaios de Dureza para Amostra Direta 1.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostragem Direta 1 – 100% PR – Superficial									
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS									
Parâmetro		Dureza - mg L ⁻¹ CaCO ₃ - SMEWW 2340 C									
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif.1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif.2	Média 2	
1	15/03/12	16/03/12	30	30	0	30,0	30	31	1	30,5	0,5
2	29/03/12	30/03/12	29	30	1	29,5	30	32	2	31,0	1,5
3	26/04/12	27/03/12	31	32	1	31,5	31	30	1	30,5	1,0
4	10/05/12	11/05/12	30	31	1	30,5	30	29	1	29,5	1,0
5	24/05/12	25/05/12	32	30	2	31,0	31	32	1	31,5	0,5
6	22/08/12	23/08/12	31	31	0	31,0	30	30	0	30,0	1,0
7	05/09/12	06/09/12	31	30	1	30,5	30	30	0	30,0	0,5
8	26/09/12	27/09/12	30	29	1	29,5	31	31	0	31,0	1,5
9	03/10/12	04/10/12	29	30	1	29,5	30	29	1	29,5	0,0
Média das Diferenças da Amostra 1		0,8889									
Média das Diferenças da Amostra 2		0,7778									
Média das Diferenças entre as Médias		0,8333									
Média das Médias das Diferenças das Amostras		0,8333									
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		0,7388									
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		0,7388									
Desvio Padrão da Amostragem		0,5224									
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		0,5224									
Valor da Incerteza da Amostragem		1,04				mg L ⁻¹ CaCO ₃					

APÊNDICE F – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE DUREZA

Tabela 23 - Resultado dos Ensaios de Dureza para Amostra Direta 2.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostra Direta 2 – 100% PR – 1 m									
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS									
Parâmetro		Dureza - mg L ⁻¹ CaCO ₃ - SMEWW 2340 C									
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif. 1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif. 2	Média 2	
1	15/03/12	16/03/12	45	46	1	45,5	47	49	2	48,0	2,5
2	29/03/12	30/03/12	46	47	1	46,5	44	47	3	45,5	1,0
3	26/04/12	27/03/12	45	47	2	46,0	44	42	2	43,0	3,0
4	10/05/12	11/05/12	46	44	2	45,0	43	41	2	42,0	3,0
5	24/05/12	25/05/12	47	49	2	48,0	48	51	3	49,5	1,5
6	22/08/12	23/08/12	48	46	2	47,0	47	49	2	48,0	1,0
7	05/09/12	06/09/12	44	43	1	43,5	46	48	2	47,0	3,5
8	26/09/12	27/09/12	45	46	1	45,5	47	48	1	47,5	2,0
9	03/10/12	04/10/12	44	42	2	43,0	43	49	6	46,0	3,0
Média das Diferenças da Amostra 1		1,5556									
Média das Diferenças da Amostra 2		2,5556									
Média das Diferenças entre as Médias		2,2778									
Média das Médias das Diferenças das Amostras		2,0556									
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		1,8223									
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		2,0193									
Desvio Padrão da Amostragem		1,5547									
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		1,5547									
Valor da Incerteza da Amostragem		3,11		mg L ⁻¹ CaCO ₃							

APÊNDICE F – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE DUREZA

Tabela 24 - Resultado dos Ensaios de Dureza para Amostra Composta 1.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostra Composta 1 – 50% PR, M – Superficial									
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS									
Parâmetro		Dureza - mg L ⁻¹ CaCO ₃ - SMEWW 2340 C									
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif.1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif.2	Média 2	
1	15/03/12	16/03/12	29	30	1	29,5	30	31	1	30,5	1,0
2	29/03/12	30/03/12	30	29	1	29,5	31	30	1	30,5	1,0
3	26/04/12	27/03/12	28	30	2	29,0	29	32	3	30,5	1,5
4	10/05/12	11/05/12	30	31	1	30,5	29	30	1	29,5	1,0
5	24/05/12	25/05/12	29	31	2	30,0	30	32	2	31,0	1,0
6	22/08/12	23/08/12	28	30	2	29,0	31	30	1	30,5	1,5
7	05/09/12	06/09/12	33	31	2	32,0	30	28	2	29,0	3,0
8	26/09/12	27/09/12	32	31	1	31,5	29	32	3	30,5	1,0
9	03/10/12	04/10/12	31	30	1	30,5	30	34	4	32,0	1,5
Média das Diferenças da Amostra 1		1,4444									
Média das Diferenças da Amostra 2		2,0000									
Média das Diferenças entre as Médias		1,3889									
Média das Médias das Diferenças das Amostras		1,7222									
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		1,5268									
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		1,2313									
Desvio Padrão da Amostragem		0,5920									
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		0,5920									
Valor da Incerteza da Amostragem		1,18				mg L ⁻¹ CaCO ₃					

APÊNDICE F – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE DUREZA

Tabela 25 - Resultado dos Ensaios de Dureza para Amostra Composta 2.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostra Composta 2 – 50% PR, J – Superficial									
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS									
Parâmetro		Dureza - mg L ⁻¹ CaCO ₃ - SMEWW 2340 C									
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif.1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif.2	Média 2	
1	15/03/12	16/03/12	29	27	2	28,0	30	29	1	29,5	1,5
2	29/03/12	30/03/12	30	28	2	29,0	31	30	1	30,5	1,5
3	26/04/12	27/03/12	27	29	2	28,0	27	26	1	26,5	1,5
4	10/05/12	11/05/12	28	28	0	28,0	29	30	1	29,5	1,5
5	24/05/12	25/05/12	30	31	1	30,5	29	30	1	29,5	1,0
6	22/08/12	23/08/12	31	30	1	30,5	32	31	1	31,5	1,0
7	05/09/12	06/09/12	27	29	2	28,0	29	28	1	28,5	0,5
8	26/09/12	27/09/12	31	30	1	30,5	33	31	2	32,0	1,5
9	03/10/12	04/10/12	32	30	2	31,0	31	29	2	30,0	1,0
Média das Diferenças da Amostra 1		1,4444									
Média das Diferenças da Amostra 2		1,2222									
Média das Diferenças entre as Médias		1,2222									
Média das Médias das Diferenças das Amostras		1,3333									
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		1,1820									
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		1,0835									
Desvio Padrão da Amostragem		0,6895									
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		0,6895									
Valor da Incerteza da Amostragem		1,38				mg L ⁻¹ CaCO ₃					

APÊNDICE F – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE DUREZA

Tabela 26 - Resultado dos Ensaios de Dureza para Amostra Composta 3.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostra Composta 3 – 1/3 PR, J, M – Superficial									
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS									
Parâmetro		Dureza - mg L ⁻¹ CaCO ₃ - SMEWW 2340 C									
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif. 1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif.2	Média 2	
1	15/03/12	16/03/12	29	29	0	29,0	30	30	0	30,0	1,0
2	29/03/12	30/03/12	28	30	2	29,0	29	29	0	29,0	0,0
3	26/04/12	27/03/12	30	31	1	30,5	32	32	0	32,0	1,5
4	10/05/12	11/05/12	31	32	1	31,5	31	33	2	32,0	0,5
5	24/05/12	25/05/12	32	33	1	32,5	30	30	0	30,0	2,5
6	22/08/12	23/08/12	33	31	2	32,0	32	31	1	31,5	0,5
7	05/09/12	06/09/12	30	33	3	31,5	30	29	1	29,5	2,0
8	26/09/12	27/09/12	29	32	3	30,5	31	29	2	30,0	0,5
9	03/10/12	04/10/12	28	30	2	29,0	32	30	2	31,0	2,0
Média das Diferenças da Amostra 1		1,6667									
Média das Diferenças da Amostra 2		0,8889									
Média das Diferenças entre as Médias		1,1667									
Média das Médias das Diferenças das Amostras		1,2778									
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		1,1328									
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		1,0343									
Desvio Padrão da Amostragem		0,6543									
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		0,6543									
Valor da Incerteza da Amostragem		1,31		mg L ⁻¹ CaCO ₃							

APÊNDICE F – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE DUREZA

Tabela 27 - Resultado dos Ensaios de Dureza para Amostra Composta 4.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostra Composta 4 – 50% PR – t = 0 e 5 min – Superficial									
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS									
Parâmetro		Dureza - mg L ⁻¹ CaCO ₃ - SMEWW 2340 C									
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif. 1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif.2	Média 2	
1	15/03/12	16/03/12	33	34	1	33,5	34	30	4	32,0	1,5
2	29/03/12	30/03/12	30	31	1	30,5	31	32	1	31,5	1,0
3	26/04/12	27/03/12	29	30	1	29,5	30	33	3	31,5	2,0
4	10/05/12	11/05/12	28	28	0	28,0	29	30	1	29,5	1,5
5	24/05/12	25/05/12	35	36	1	35,5	33	30	3	31,5	4,0
6	22/08/12	23/08/12	36	34	2	35,0	32	31	1	31,5	3,5
7	05/09/12	06/09/12	34	33	1	33,5	31	31	0	31,0	2,5
8	26/09/12	27/09/12	35	32	3	33,5	33	33	0	33,0	0,5
9	03/10/12	04/10/12	37	36	1	36,5	35	36	1	35,5	1,0
Média das Diferenças da Amostra 1		1,2222									
Média das Diferenças da Amostra 2		1,5556									
Média das Diferenças entre as Médias		1,9444									
Média das Médias das Diferenças das Amostras		1,3889									
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		1,2313									
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		1,7238									
Desvio Padrão da Amostragem		1,4878									
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		1,4878									
Valor da Incerteza da Amostragem		2,98		mg L ⁻¹ CaCO ₃							

APÊNDICE F – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE DUREZA

Tabela 28 - Resultado dos Ensaios de Dureza para Amostra Composta 5.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostra Composta 5 – 1/3 PR – t = 0, 5, 10 min – Superficial										
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale - UFRGS										
Parâmetro		Dureza - mg L ⁻¹ CaCO ₃ - SMEWW 2340 C										
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias	
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif.1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif.2	Média 2		
1	15/03/12	16/03/12	33	32	1	32,5	31	30	1	30,5	2,0	
2	29/03/12	30/03/12	34	33	1	33,5	32	30	2	31,0	2,5	
3	26/04/12	27/03/12	35	35	0	35,0	37	37	0	37,0	2,0	
4	10/05/12	11/05/12	33	33	0	33,0	35	32	3	33,5	0,5	
5	24/05/12	25/05/12	32	32	0	32,0	33	36	3	34,5	2,5	
6	22/08/12	23/08/12	31	30	1	30,5	32	34	2	33,0	2,5	
7	05/09/12	06/09/12	34	35	1	34,5	36	31	5	33,5	1,0	
8	26/09/12	27/09/12	35	34	1	34,5	37	37	0	37,0	2,5	
9	03/10/12	04/10/12	34	35	1	34,5	36	38	2	37,0	2,5	
Média das Diferenças da Amostra 1		0,6667										
Média das Diferenças da Amostra 2		2,0000										
Média das Diferenças entre as Médias		2,0000										
Média das Médias das Diferenças das Amostras		1,3333										
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		1,1820										
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		1,7730										
Desvio Padrão da Amostragem		1,5637										
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		1,5637										
Valor da Incerteza da Amostragem		3,13				mg L ⁻¹ CaCO ₃						

APÊNDICE F – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE DUREZA

Tabela 29 - Resultado dos Ensaios de Dureza para Amostra Composta 6.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostra Composta 6 – ¼ PR, J – t = 0 e 10 min – Superficial										
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS										
Parâmetro		Dureza - mg L ⁻¹ CaCO ₃ - SMEWW 2340 C										
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias	
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif.1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif.2	Média 2		
1	15/03/12	16/03/12	34	33	1	33,5	35	35	0	35,0	1,5	
2	29/03/12	30/03/12	32	32	0	32,0	36	36	0	36,0	4,0	
3	26/04/12	27/03/12	33	32	1	32,5	34	32	2	33,0	0,5	
4	10/05/12	11/05/12	32	33	1	32,5	35	33	2	34,0	1,5	
5	24/05/12	25/05/12	35	34	1	34,5	33	31	2	32,0	2,5	
6	22/08/12	23/08/12	36	35	1	35,5	33	30	3	31,5	4,0	
7	05/09/12	06/09/12	33	36	3	34,5	35	34	1	34,5	0,0	
8	26/09/12	27/09/12	32	33	1	32,5	36	33	3	34,5	2,0	
9	03/10/12	04/10/12	36	34	2	35,0	34	35	1	34,5	0,5	
Média das Diferenças da Amostra 1		1,2222										
Média das Diferenças da Amostra 2		1,5556										
Média das Diferenças entre as Médias		1,8333										
Média das Médias das Diferenças das Amostras		1,3889										
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		1,2313										
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		1,6253										
Desvio Padrão da Amostragem		1,3724										
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		1,3724										
Valor da Incerteza da Amostragem		2,74		mg L ⁻¹ CaCO ₃								

APÊNDICE F – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE DUREZA

Tabela 30 - Resultado dos Ensaios de Dureza para Amostra Composta 7.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostra Composta 7 – ¼ PR, M – t = 0 e 10 min - Superficial										
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS										
Parâmetro		Dureza - mg L ⁻¹ CaCO ₃ - SMEWW 2340 C										
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias	
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif.1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif.2	Média 2		
1	15/03/12	16/03/12	31	30	1	30,5	32	35	3	33,5	3,0	
2	29/03/12	30/03/12	33	34	1	33,5	30	32	2	31,0	2,5	
3	26/04/12	27/03/12	34	36	2	35,0	35	37	2	36,0	1,0	
4	10/05/12	11/05/12	32	30	2	31,0	31	33	2	32,0	1,0	
5	24/05/12	25/05/12	31	33	2	32,0	32	35	3	33,5	1,5	
6	22/08/12	23/08/12	33	31	2	32,0	33	35	2	34,0	2,0	
7	05/09/12	06/09/12	34	36	2	35,0	35	30	5	32,5	2,5	
8	26/09/12	27/09/12	35	33	2	34,0	34	30	4	32,0	2,0	
9	03/10/12	04/10/12	32	33	1	32,5	34	32	2	33,0	0,5	
Média das Diferenças da Amostra 1		1,6667										
Média das Diferenças da Amostra 2		2,7778										
Média das Diferenças entre as Médias		1,7778										
Média das Médias das Diferenças das Amostras		2,2222										
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		1,9701										
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		1,5760										
Desvio Padrão da Amostragem		0,7371										
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		0,7371										
Valor da Incerteza da Amostragem		1,47				mg L ⁻¹ CaCO ₃						

APÊNDICE F – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE DUREZA

Tabela 31 - Resultado dos Ensaios de Dureza para Amostra Composta 8.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostra Composta 8 - 1/6 PR, J, M – t = 0 e 10 min – Superficial									
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS									
Parâmetro		Dureza - mg L ⁻¹ CaCO ₃ - SMEWW 2340 C									
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif.1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif.2	Média 2	
1	15/03/12	16/03/12	30	31	1	30,5	29	33	4	31,0	0,5
2	29/03/12	30/03/12	31	32	1	31,5	30	33	3	31,5	0,0
3	26/04/12	27/03/12	32	30	2	31,0	32	35	3	33,5	2,5
4	10/05/12	11/05/12	29	30	1	29,5	31	34	3	32,5	3,0
5	24/05/12	25/05/12	30	31	1	30,5	30	33	3	31,5	1,0
6	22/08/12	23/08/12	32	31	1	31,5	30	28	2	29,0	2,5
7	05/09/12	06/09/12	31	30	1	30,5	29	28	1	28,5	2,0
8	26/09/12	27/09/12	30	29	1	29,5	28	29	1	28,5	1,0
9	03/10/12	04/10/12	28	30	2	29,0	29	34	5	31,5	2,5
Média das Diferenças da Amostra 1		1,2222									
Média das Diferenças da Amostra 2		2,7778									
Média das Diferenças entre as Médias		1,6667									
Média das Médias das Diferenças das Amostras		2,0000									
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		1,7730									
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		1,4775									
Desvio Padrão da Amostragem		0,7818									
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		0,7818									
Valor da Incerteza da Amostragem		1,56				mg L ⁻¹ CaCO ₃					

APÊNDICE F – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE DUREZA

Tabela 32 - Resultado dos Ensaios de Dureza para Amostra Composta 9.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostra Composta 9 – 50% PR – Superficial e 1 m									
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS									
Parâmetro		Dureza - mg L ⁻¹ CaCO ₃ - SMEWW 2340 C									
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif.1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif.2	Média 2	
1	15/03/12	16/03/12	48	47	1	47,5	46	45	1	45,5	2,0
2	29/03/12	30/03/12	45	44	1	44,5	45	41	4	43,0	1,5
3	26/04/12	27/03/12	44	45	1	44,5	43	41	2	42,0	2,5
4	10/05/12	11/05/12	43	44	1	43,5	44	46	2	45,0	1,5
5	24/05/12	25/05/12	45	46	1	45,5	46	48	2	47,0	1,5
6	22/08/12	23/08/12	46	47	1	46,5	45	42	3	43,5	3,0
7	05/09/12	06/09/12	42	43	1	42,5	42	46	4	44,0	1,5
8	26/09/12	27/09/12	45	44	1	44,5	45	47	2	46,0	1,5
9	03/10/12	04/10/12	43	42	1	42,5	43	45	2	44,0	1,5
Média das Diferenças da Amostra 1		1,0000									
Média das Diferenças da Amostra 2		2,4444									
Média das Diferenças entre as Médias		1,8333									
Média das Médias das Diferenças das Amostras		1,7222									
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		1,5268									
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		1,6253									
Desvio Padrão da Amostragem		1,2149									
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		1,2149									
Valor da Incerteza da Amostragem		2,43		mg L ⁻¹ CaCO ₃							

APÊNDICE F – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE DUREZA

Tabela 33 - Resultado dos Ensaios de Dureza para Amostra Composta 10.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostra Composta 10 – ¼ PR, J – Superficial e 1 m									
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS									
Parâmetro		Dureza - mg L ⁻¹ CaCO ₃ - SMEWW 2340 C									
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif.1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif.2	Média 2	
1	15/03/12	16/03/12	45	44	1	44,5	47	45	2	46,0	1,5
2	29/03/12	30/03/12	46	43	3	44,5	43	44	1	43,5	1,0
3	26/04/12	27/03/12	43	42	1	42,5	40	42	2	41,0	1,5
4	10/05/12	11/05/12	44	44	0	44,0	42	42	0	42,0	2,0
5	24/05/12	25/05/12	48	49	1	48,5	46	46	0	46,0	2,5
6	22/08/12	23/08/12	47	45	2	46,0	48	49	1	48,5	2,5
7	05/09/12	06/09/12	45	46	1	45,5	46	47	1	46,5	1,0
8	26/09/12	27/09/12	46	47	1	46,5	48	50	2	49,0	2,5
9	03/10/12	04/10/12	48	49	1	48,5	47	50	3	48,5	0,0
Média das Diferenças da Amostra 1		1,2222									
Média das Diferenças da Amostra 2		1,3333									
Média das Diferenças entre as Médias		1,6111									
Média das Médias das Diferenças das Amostras		1,2778									
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		1,1328									
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		1,4283									
Desvio Padrão da Amostragem		1,1825									
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		1,1825									
Valor da Incerteza da Amostragem		2,37				mg L ⁻¹ CaCO ₃					

APÊNDICE F – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE DUREZA

Tabela 34 - Resultado dos Ensaios de Dureza para Amostra Composta 11.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostra Composta 11 – ¼ PR, M – Superficial e 1 m										
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS										
Parâmetro		Dureza - mg L ⁻¹ CaCO ₃ - SMEWW 2340 C										
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias	
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif. 1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif.2	Média 2		
1	15/03/12	16/03/12	47	45	2	46,0	47	48	1	47,5	1,5	
2	29/03/12	30/03/12	44	42	2	43,0	43	44	1	43,5	0,5	
3	26/04/12	27/03/12	45	41	4	43,0	42	41	1	41,5	1,5	
4	10/05/12	11/05/12	43	42	1	42,5	44	46	2	45,0	2,5	
5	24/05/12	25/05/12	42	40	2	41,0	43	45	2	44,0	3,0	
6	22/08/12	23/08/12	45	43	2	44,0	44	46	2	45,0	1,0	
7	05/09/12	06/09/12	46	48	2	47,0	45	43	2	44,0	3,0	
8	26/09/12	27/09/12	47	45	2	46,0	48	45	3	46,5	0,5	
9	03/10/12	04/10/12	44	42	2	43,0	49	46	3	47,5	4,5	
Média das Diferenças da Amostra 1		2,1111										
Média das Diferenças da Amostra 2		1,8889										
Média das Diferenças entre as Médias		2,0000										
Média das Médias das Diferenças das Amostras		2,0000										
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		1,7730										
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		1,7730										
Desvio Padrão da Amostragem		1,2537										
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		1,2537										
Valor da Incerteza da Amostragem		2,51				mg L ⁻¹ CaCO ₃						

APÊNDICE F – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE DUREZA

Tabela 35 - Resultado dos Ensaios de Dureza para Amostra Composta 12.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostra Composta 12 – 50% PR, M – 1 m										
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS										
Parâmetro		Dureza - mg L ⁻¹ CaCO ₃ - SMEWW 2340 C										
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias	
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif. 1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif.2	Média 2		
1	15/03/12	16/03/12	45	48	3	46,5	50	50	0	50,0	3,5	
2	29/03/12	30/03/12	46	49	3	47,5	47	45	2	46,0	1,5	
3	26/04/12	27/03/12	47	48	1	47,5	44	44	0	44,0	3,5	
4	10/05/12	11/05/12	48	50	2	49,0	48	47	1	47,5	1,5	
5	24/05/12	25/05/12	45	47	2	46,0	49	49	0	49,0	3,0	
6	22/08/12	23/08/12	48	49	1	48,5	50	50	0	50,0	1,5	
7	05/09/12	06/09/12	47	48	1	47,5	45	45	0	45,0	2,5	
8	26/09/12	27/09/12	50	49	1	49,5	47	46	1	46,5	3,0	
9	03/10/12	04/10/12	51	50	1	50,5	48	47	1	47,5	3,0	
Média das Diferenças da Amostra 1		1,6667										
Média das Diferenças da Amostra 2		0,5556										
Média das Diferenças entre as Médias		2,5556										
Média das Médias das Diferenças das Amostras		1,1111										
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		0,9850										
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		2,2656										
Desvio Padrão da Amostragem		2,1558										
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		2,1558										
Valor da Incerteza da Amostragem		4,31				mg L ⁻¹ CaCO ₃						

APÊNDICE F – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE DUREZA

Tabela 36 - Resultado dos Ensaios de Dureza para Amostra Composta 13.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostra Composta 13 – 50% PR, J – 1 m										
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS										
Parâmetro		Dureza - mg L ⁻¹ CaCO ₃ - SMEWW 2340 C										
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias	
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif. 1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif.2	Média 2		
1	15/03/12	16/03/12	48	49	1	48,5	49	50	1	49,5	1,0	
2	29/03/12	30/03/12	47	48	1	47,5	46	45	1	45,5	2,0	
3	26/04/12	27/03/12	48	48	0	48,0	47	50	3	48,5	0,5	
4	10/05/12	11/05/12	49	50	1	49,5	48	47	1	47,5	2,0	
5	24/05/12	25/05/12	48	49	1	48,5	49	51	2	50,0	1,5	
6	22/08/12	23/08/12	47	47	0	47,0	48	49	1	48,5	1,5	
7	05/09/12	06/09/12	50	50	0	50,0	51	52	1	51,5	1,5	
8	26/09/12	27/09/12	51	50	1	50,5	52	52	0	52,0	1,5	
9	03/10/12	04/10/12	49	47	2	48,0	49	50	1	49,5	1,5	
Média das Diferenças da Amostra 1		0,7778										
Média das Diferenças da Amostra 2		1,2222										
Média das Diferenças entre as Médias		1,4444										
Média das Médias das Diferenças das Amostras		1,0000										
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		0,8865										
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		1,2805										
Desvio Padrão da Amostragem		1,1166										
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		1,1166										
Valor da Incerteza da Amostragem		2,23		mg L ⁻¹ CaCO ₃								

APÊNDICE F – PLANILHA DOS RESULTADOS PARA OS ENSAIOS DE DUREZA

Tabela 37 - Resultado dos Ensaios de Dureza para Amostra Composta 14.

Tipo de Matriz		Água Bruta – Amostra Composta 14 – 1/3 – PR, J, M – 1 m										
Ponto de Coleta		Represa Mãe D'Água - Campus do Vale – UFRGS										
Parâmetro		Dureza - mg L ⁻¹ CaCO ₃ - SMEWW 2340 C										
Rep.	Datas		Amostra 1				Amostra 2				Dif. Médias	
	Coleta	Análise	Via 1	Via 2	Dif. 1	Média 1	Via 1	Via 2	Dif.2	Média 2		
1	15/03/12	16/03/12	51	50	1	50,5	48	50	2	49,0	1,5	
2	29/03/12	30/03/12	50	51	1	50,5	49	50	1	49,5	1,0	
3	26/04/12	27/03/12	48	47	1	47,5	50	51	1	50,5	3,0	
4	10/05/12	11/05/12	49	51	2	50,0	49	47	2	48,0	2,0	
5	24/05/12	25/05/12	52	52	0	52,0	51	49	2	50,0	2,0	
6	22/08/12	23/08/12	53	53	0	53,0	51	50	1	50,5	2,5	
7	05/09/12	06/09/12	47	48	1	47,5	49	52	3	50,5	3,0	
8	26/09/12	27/09/12	46	47	1	46,5	48	49	1	48,5	2,0	
9	03/10/12	04/10/12	45	47	2	46,0	47	50	3	48,5	2,5	
Média das Diferenças da Amostra 1		1,0000										
Média das Diferenças da Amostra 2		1,7778										
Média das Diferenças entre as Médias		2,1667										
Média das Médias das Diferenças das Amostras		1,3889										
Desvio Padrão das Análises (Repetitividade)		1,2313										
Desvio Padrão Total da Medição (Baseado na Amostragem em Duplicata)		1,9208										
Desvio Padrão da Amostragem		1,7121										
Valor Calculado da Incerteza da Amostragem		1,7121										
Valor da Incerteza da Amostragem		3,42				mg L ⁻¹ CaCO ₃						

