

1. Introdução

Este teste foi executado pelo laboratório Tommasi Ambiental, a partir de solicitação da Fundação Renova, com amostras de sedimento coletadas em 2 pontos amostrais do PMQQS, RDO 10 e RDO 06, nos dias 14 e 20 de outubro de 2021, respectivamente. Foram coletadas 2 amostras por ponto seguindo o protocolo definido no PMQQS para duplicatas de sedimentos. As amostras foram submetidas ao laboratório para determinação da granulometria do sedimento. O objetivo foi comparar as variações estatísticas entre as alíquotas de uma mesma amostra e a média de cada fração granulométrica em relação à duplicata.

2. Materiais e Métodos

A análise granulométrica baseia-se na velocidade de sedimentação das partículas que compõem a amostra. Para as porções de Argila e Silte, fixa-se o tempo para o deslocamento vertical na suspensão do solo com água, após a adição de um dispersante químico. E para a porção de Areia Total submete-se a amostra ao peneiramento por vibrações utilizando peneiras. Foram retiradas 15 alíquotas da amostra e duplicata, totalizando 30 ensaios. Todas as alíquotas foram submetidas à determinação de umidade e análise granulométrica seguindo Suguio (1973). Foi realizada a estatística descritiva das 15 réplicas de cada fração granulométrica. As variâncias entre os grupos Amostra e Duplicata foram comparadas através do teste F de Fisher, as médias foram comparadas através do teste T de Student não pareado e a normalidade dos dados foi verificada através do teste de Kolmogorov-Smirnov.

3. Resultados e Discussão

3.1. RDO 06

As frações granulométricas das replicatas, estatística descritiva e testes de variância e médias referente ao ponto RDO 06 estão apresentados na Tabela 1

e a comparação das médias entre as frações granulométricas está apresentada na Figura 1. A distribuição de todas as frações foi confirmada pelo teste de Kolmogorov-Smirnov.

Tabela 1: Resultados das frações granulométricas da Amostra e Duplicata do ponto RDO 06.

Fração Granulométrica	Amostra (% m.m ⁻¹)	Duplicata (% m.m ⁻¹)
	4,01	3,69
	4,84	3,17
	3,85	3,91
	3,79	3,25
	3,87	3,35
	4,19	3,44
	3,75	3,44
Areia Fina (0,25 a 0,125 mm)	3,58	3,67
	4,15	3,67
	3,65	2,99
	3,33	3,75
	3,88	3,19
	3,93	3,72
	3,57	3,82
	3,83	3,65
Média	3,88	3,51
Desvio Padrão	0,35	0,27
DPR	8,92%	7,80%
Teste F (p-valor)	0,3919	ns
Teste t não pareado (p-valor)	0,0032	s
	0,58	0,38
	0,47	0,36
	0,42	0,43
	0,52	0,36
	0,36	0,28
	0,50	0,35
Areia Grossa (1 a 0,5 mm)	0,49	0,33
	0,45	0,37
	0,33	0,38
	0,37	0,33
	0,42	0,33
	0,61	0,39
	0,49	0,48
	0,38	0,36

	0,39	0,43
Média	0,45	0,37
Desvio Padrão	0,08	0,05
DPR	18,00%	13,20%
Teste F (p-valor)	0,0669	ns
Teste t não pareado (p-valor)	0,0025	s
	0,48	0,91
	1,28	0,84
	1,03	1,01
	0,81	0,72
	0,90	0,80
	0,85	0,90
	0,89	0,85
Areia Média (0,5 a 0,25 mm)	0,90	0,88
	1,08	1,09
	0,82	0,62
	0,78	0,88
	0,98	0,79
	0,98	0,75
	0,63	0,90
	0,83	1,20
Média	0,88	0,84
Desvio Padrão	0,19	0,14
DPR	21,15%	16,49%
Teste F (p-valor)	0,3483	ns
Teste t não pareado (p-valor)	0,9137	ns
	20,34	17,71
	25,41	18,98
	19,94	18,17
	19,83	19,23
	22,61	17,31
	20,52	18,52
	21,56	19,34
Areia Muito Fina (0,125 a 0,062 mm)	19,96	19,33
	22,66	18,42
	19,07	19,17
	19,14	19,15
	21,15	17,85
	20,87	18,81
	21,8	19,00
	20,76	18,26

Média	21,04	18,62
Desvio Padrão	1,63	0,64
DPR	7,75%	3,46%
Teste F (p-valor)	0,0013	s
Teste t não pareado (p-valor)	<0,0001	s
	0,25	0,25
	0,36	0,18
	0,19	0,24
	0,41	0,29
	0,26	0,16
	0,23	0,15
	0,27	< 0,10
Areia Muito Grossa (2 a 1 mm)	0,32	0,25
	0,22	0,23
	0,16	0,21
	0,29	0,20
	0,38	0,17
	0,34	0,23
	0,26	0,23
	0,18	0,21
Média	0,27	0,21
Desvio Padrão	0,07	0,04
DPR	27,28%	18,37%
Teste F (p-valor)	0,0261	s
Teste t não pareado (p-valor)	0,0122	s
	8,58	9,34
	9,64	9,24
	7,76	9,38
	7,34	8,48
	7,17	9,17
	7,49	10,17
	7,20	9,97
Argila (0,00394 a 0,0002 mm)	8,47	9,86
	9,28	9,09
	6,6	9,07
	8,78	9,44
	7,47	9,31
	7,55	9,31
	6,96	9,83
	7,41	9,52

Média	7,85	9,41
Desvio Padrão	0,89	0,42
DPR	11,35%	4,47%
Teste F (p-valor)	0,0082	s
Teste t não pareado (p-valor)	<0,0001	s
	< 0,10	< 0,10
	< 0,10	< 0,10
	< 0,10	< 0,10
	< 0,10	< 0,10
	< 0,10	< 0,10
	< 0,10	< 0,10
	< 0,10	< 0,10
Grânulo (Areia Muito Grossa >2mm)	< 0,10	< 0,10
	< 0,10	< 0,10
	< 0,10	< 0,10
	< 0,10	< 0,10
	< 0,10	< 0,10
	< 0,10	< 0,10
	< 0,10	< 0,10
	< 0,10	< 0,10
Média	na	na
Desvio Padrão	na	na
DPR	na	na
Teste F (p-valor)	na	na
Teste t não pareado (p-valor)	na	na
	65,76	67,69
	57,95	67,20
	66,78	66,87
	67,30	67,65
	64,83	68,90
	66,23	66,48
	65,83	65,96
Silte (0,062 a 0,00394 mm)	66,28	65,61
	62,24	67,09
	69,33	67,61
	67,26	66,24
	65,53	68,29
	65,80	66,67
	66,38	65,85
	66,60	66,72

Média	65,61	66,99
Desvio Padrão	2,59	0,92
DPR	3,95%	1,38%
Teste F (p-valor)	0,0004	s
Teste t não pareado (p-valor)	0,0618	ns

p-valor para o nível de significância de 0,05. na = não aplicável, ns = não significativo, DPR = Desvio Padrão Relativo.

Foi observado que a variância entre as réplicas da amostra e duplicata foram diferentes ($p < 0,05$) em parte das frações granulométricas, nomeadamente nas partículas menores, porém não sendo evidenciado uma tendência para todas as frações, indicando que a variância das replicatas pode estar relacionada ao tamanho das partículas. Já as médias entre Amostra e Duplicata foram diferentes em todas as frações, exceto Silte, que apresentou maior concentração, sugerindo que pode haver uma relação entre a massa de cada fração granulométrica e sua exatidão. Esta é uma relação já bem estabelecida na literatura para métodos analíticos em geral, e que pode ser explicada através dos estudos desenvolvidos por Wood (1999) que estabeleceram uma relação matemática para expressar a dependência dos valores de desvio padrão relativa com a concentração dos analitos, os quais derivaram a Trombeta de *Horwitz*. Entretanto, é importante reforçar que os testes estatísticos são aplicados em médias simples, não sendo levada em consideração a incerteza dos ensaios, a qual poderia normalizar as contribuições de erros em cada medição, permitindo um intervalo de confiança maior.

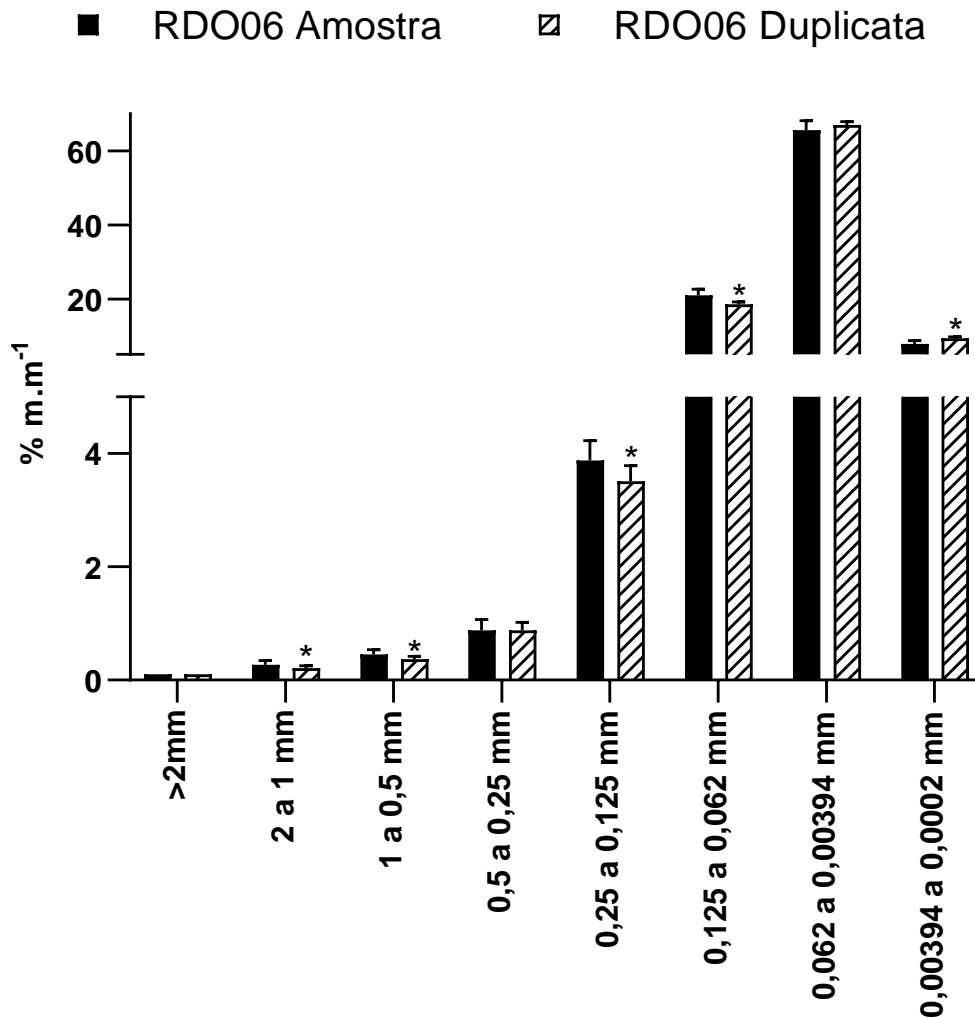


Figura 1: Os valores estão expressos como a média \pm DP, comparados por Teste t de *Student* não pareado. * $p < 0.05$ com comparação a RDO06 Duplicata para cada fração granulométrica.

3.2. RDO 10

As frações granulométricas das replicatas, estatística descritiva e testes de variância e médias referente ao ponto RDO 10 estão apresentados na Tabela 2 e a comparação das médias entre as frações granulométricas está apresentada na Figura 2. Todas as frações passaram o teste de normalidade Kolmogorov-Smirnov, podendo-se admitir uma distribuição normal.

Tabela 2: Resultados das frações granulométricas da Amostra e Duplicata do ponto RDO 10.

Fração Granulométrica	Amostra (% m.m ⁻¹)	Duplicata (% m.m ⁻¹)
	4,52	5,91
	4,39	5,85
	4,36	6,02
	4,08	5,93
	4,48	5,83
	4,31	5,78
	4,31	5,85
Areia Fina (0,25 a 0,125 mm)	4,38	5,81
	4,29	5,89
	4,33	5,73
	4,34	5,76
	4,15	5,86
	4,47	5,98
	4,66	6,17
	4,38	5,87
Média	4,36	5,88
Desvio Padrão	0,14	0,11
DPR	3,23%	1,89%
Teste F (p-valor)	0,3919	ns
Teste t não pareado (p-valor)	<0,0001	s
	4,49	7,32
	4,87	7,54
	5,33	7,36
	4,88	7,44
	4,50	7,29
	4,87	6,92
	5,04	7,16
Areia Grossa (1 a 0,5 mm)	5,03	6,84
	4,86	7,26
	4,43	7,38
	4,42	7,07
	5,20	7,41
	5,09	7,79
	4,48	6,76
	5,30	7,46
Média	4,85	7,26
Desvio Padrão	0,32	0,28
DPR	6,59%	3,81%

Teste F (p-valor)	0,5922	ns
Teste t não pareado (p-valor)	<0,0001	s
	23,99	34,9
	23,98	34,7
	24,04	34,38
	22,96	34,16
	23,68	34,26
	23,85	34,43
	23,98	34,38
Areia Média (0,5 a 0,25 mm)	23,37	34,63
	22,98	35,13
	23,75	34,69
	24,00	34,55
	24,97	35,29
	23,5	35,08
	23,95	34,76
	23,72	35,55
Média	23,78	34,73
Desvio Padrão	0,48	0,40
DPR	2,03%	1,15%
Teste F (p-valor)	0,4822	ns
Teste t não pareado (p-valor)	<0,0001	s
	2,70	2,56
	3,04	2,25
	2,49	2,15
	2,71	2,23
	2,89	2,02
	2,51	2,49
	2,99	2,33
Areia Muito Fina (0,125 a 0,062 mm)	3,03	2,44
	2,80	2,38
	2,49	2,31
	3,03	2,11
	2,82	2,26
	2,69	2,64
	2,79	2,45
	2,63	2,39
Média	2,77	2,33
Desvio Padrão	0,20	0,17
DPR	7,04%	7,29%
Teste F (p-valor)	0,6152	ns
Teste t não pareado (p-valor)	<0,0001	s

	0,19	0,16
	0,22	< 0,10
	0,28	0,12
	0,31	0,14
	0,13	0,51
	0,38	0,18
	< 0,10	< 0,10
Areia Muito Grossa (2 a 1 mm)	0,24	0,16
	0,23	0,13
	0,38	0,42
	< 0,10	0,40
	0,24	0,12
	0,25	0,17
	0,32	0,38
	0,22	< 0,10
Média	0,26	0,24
Desvio Padrão	0,07	0,14
DPR	27,58%	59,08%
Teste F (p-valor)	0,0270	s
Teste t não pareado (p-valor)	0,6587	s
	13,19	11,18
	14,37	10,03
	14,45	8,12
	13,56	8,39
	12,52	9,67
	12,70	10,56
	13,53	10,30
Argila (0,00394 a 0,0002 mm)	11,69	10,35
	14,26	10,13
	13,65	10,12
	10,69	9,83
	13,69	10,84
	11,94	10,05
	12,58	11,13
	11,68	10,61
Média	12,97	10,11
Desvio Padrão	1,12	0,87
DPR	8,62%	8,57%
Teste F (p-valor)	0,3502	ns
Teste t não pareado (p-valor)	<0,0001	s
Grânulo (Areia Muito Grossa >2mm)	0,26	0,28
	< 0,10	0,32

	0,35	0,34
	0,20	< 0,10
	< 0,10	0,40
	0,14	0,26
	< 0,10	0,36
	< 0,10	< 0,10
	< 0,10	< 0,10
	< 0,10	0,10
	< 0,10	< 0,10
	< 0,10	< 0,10
	0,20	0,21
	0,28	0,34
	< 0,10	< 0,10
Média	0,24	0,29
Desvio Padrão	0,07	0,09
DPR	30,99%	31,42%
Teste F (p-valor)	0,6688	ns
Teste t não pareado (p-valor)	0,2690	ns
	50,66	37,70
	49,11	38,94
	48,69	41,52
	51,31	41,69
	51,78	40,01
	51,23	39,40
	50,06	39,54
Silte (0,062 a 0,00394 mm)	52,27	39,72
	50,58	39,08
	50,94	39,24
	53,43	40,28
	48,89	38,16
	51,86	38,09
	50,94	38,00
	52,04	37,96
Média	50,91	39,29
Desvio Padrão	1,32	1,23
DPR	2,60%	3,14%
Teste F (p-valor)	0,7972	ns
Teste t não pareado (p-valor)	<0,0001	s

Semelhante ao observado no RDO 06, as médias entre Amostra e Duplicata foram diferentes em todas as frações, exceto Grânulo que apresentou

concentrações próximas do limite de quantificação (LQ). Entretanto, diferentemente do RDO 06, foi possível observar que as variâncias entre as réplicas não foram significativas em todas as frações, sugerindo que os desvios padrão estão adequados às variações oriundas da execução da análise. Novamente, observa-se que há diferença entre as médias quando comparadas Amostra e Duplicata, porém não há aparente relação com a concentração, ou seja, pode estar relacionada ao processo de homogeneização e quarteamento das amostras, embora este processo esteja sendo executado conforme o protocolo do PMQQS. Contudo, também pode estar relacionada à característica granulométrica intrínseca da amostra, uma vez que a diferença entre todas as médias ocorreu no RDO 10, mas não no RDO 06. Entretanto, é importante reforçar que os testes estatísticos são aplicados em médias simples, não sendo levada em consideração a incerteza dos ensaios, a qual poderia normalizar as contribuições de erros em cada medição, permitindo um intervalo de confiança maior.

Por último, as variações encontradas entre as réplicas estão de acordo com o esperado para a execução do método. Entre as frações granulométricas, a maior incerteza de medição calculada no laboratório Tommasi Ambiental, é de 21,40% para Areia Grossa. Nos dados reportados neste estudo, foram encontradas variações superiores à incerteza de medição apenas na Areia Muito Grossa no RDO 06, e Grânulo e Areia Muito Grossa no RDO 10. Todos estes pontos apresentaram concentrações menores ou próximos ao LQ, o que se considera adequado conforme os guias de controle de qualidade de métodos.

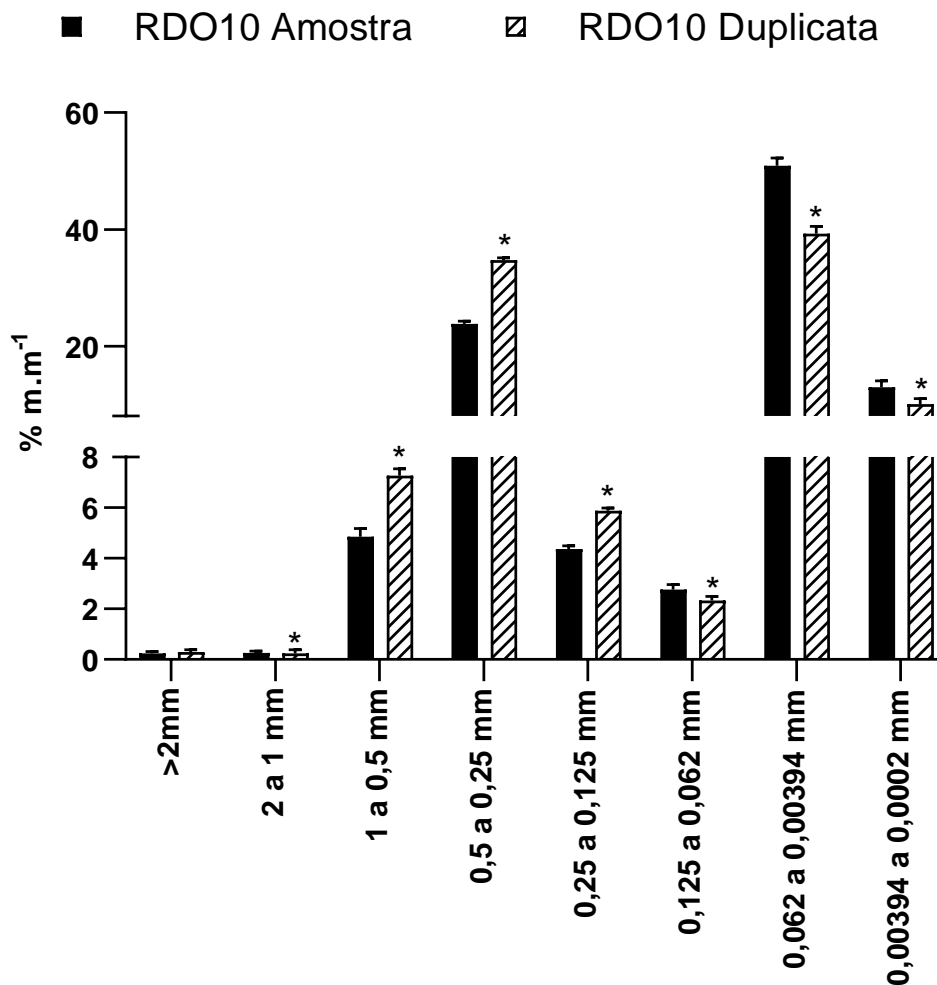


Figura 2: Os valores estão expressos como a média \pm DP, comparados por Teste t de *Student* não pareado. * $p < 0.05$ com comparação a RDO06 Duplicata para cada fração granulométrica.

4. Conclusão

Após a determinação das frações granulométricas em Amostra e Duplicata, foi possível observar que há variação entre as réplicas compatível com a incerteza de medição calculada no laboratório Tommasi Ambiental, entretanto foi observada diferenças entre as médias da Amostra e Duplicata ($p < 0,05$).

5. Referências

Suguio, K. Introdução à Sedimentologia. São Paulo, Ed. USP, 1973.

Teixeira, P.C., Donagemma, G.K., Fontana, A., Teixeira, W.G., 2017. Manual de Métodos de Análise de Solo - Revista e Ampliada, 3rd ed. Embrapa Solos, Brasília, DF.

Wood, R. How to validate analytical methods. Trends in Analytical Chemistry, v. 18, p. 624-632, 1999.