MONITORIZAÇÃO QUÍMICA DE SISTEMAS MARINHOS -AVALIAÇÃO DO IMPACTO DA AMOSTRAGEM NA INCERTEZA DE RESULTADOS POR SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO DE DADOS GEORREFERENCIADOS

Carlos Borges¹, Carla Palma¹, Ricardo Bettencourt da Silva² carlos.borges@hidrografico.pt

¹ Instituto Hidrográfico, Portugal

² CQE@FCUL - Universidade de Lisboa, Portugal











ENQUADRAMENTO

- Estratégias clássicas de avaliação da incerteza de amostragem inadequadas ao meio marinho:
 - Implicam a colheita repetida de amostras para análise em replicado
 - Assumem uma função de distribuição de resultados "bem comportada"
 - Não consideram a heterogeneidade natural destes sistemas
 - Não consideram a relevância do posicionamento
- Estratégias de modelação clássicas não consideram a incerteza



Subestimam a complexidade associada a este tipo de meio











MODELAÇÃO DA INCERTEZA DE AMOSTRAGEM

- Modelação por aplicação do Método de Monte Carlo:
 - Definição prévia das condições espaciais e sazonais (condições de colheita);
 - Especificação das restrições a impor ao modelo
 - Área de estudo:
 - Plataforma continental portuguesa, entre Figueira da Foz e Aveiro.
 - Parâmetro estudado:
 - nutriente fosfato (PO₄), com aplicação a duas áreas de dimensões distintas.
- A modelação da heterogeneidade do sistema depende de:
 - Número de amostras colhidas e suas posições no espaço;
 - Valores de concentração que expressem perfis de concentração;
 - Incerteza associada às medições;









MODELAÇÃO DA INCERTEZA DE AMOSTRAGEM

- Parametrização do modelo:
 - Número de amostras colhidas;
 - Posicionamento das colheitas no espaço;
 - Definição da origem do referencial;
 - · Concentração do analito nas amostras colhidas;
 - Incerteza das coordenadas;
 - Incerteza analítica (incluindo tipo de avaliação);









w w w.hidrografico.p

ESTRATÉGIAS DE MODELAÇÃO

 Colheita de amostras a uma profundidade pré-definida e em coordenadas GPS conhecidas





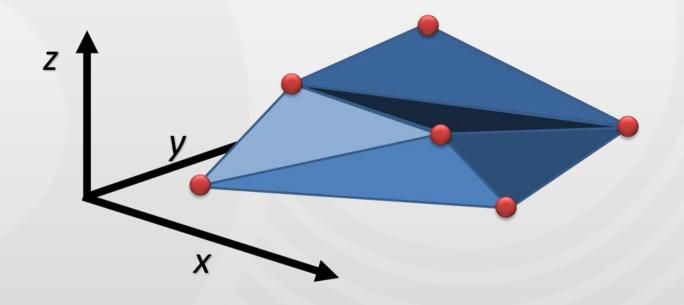








- 1) Colheita de amostras a uma profundidade pré-definida e em coordenadas GPS conhecidas
- 2) Descrição da informação numa superfície 3D (x, y, z), onde x e y são as coordenadas GPS e z a concentração das amostras





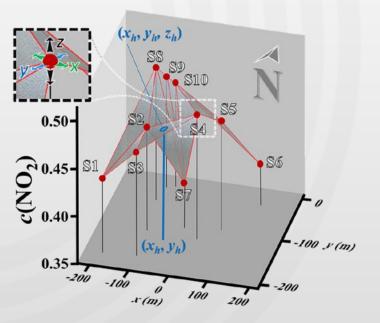








- Colheita de amostras a uma profundidade pré-definida e em coordenadas GPS conhecidas
- 2) Descrição da informação numa superfície 3D (x, y, z), onde x e y são as coordenadas GPS e z a concentração das amostras
- 3) Aleatorização da superfície 3D em função da precisão das coordenadas e concentração



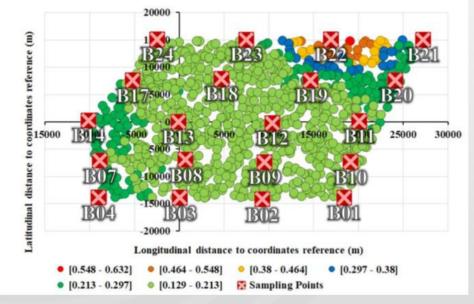








- Colheita de amostras a uma profundidade pré-definida e em coordenadas GPS conhecidas
- 2) Descrição da informação numa superfície 3D (x, y, z), onde x e y são as coordenadas GPS e z a concentração das amostras
- 3) Aleatorização da superfície 3D em função da precisão das coordenadas e concentração
- 4) "Scan" aleatório das superfícies randomizadas para modelar a variação da concentração (*Single Sampling*)



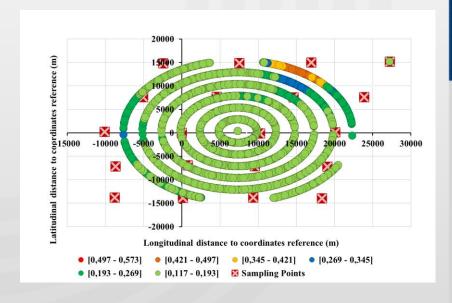








- Colheita de amostras a uma profundidade pré-definida e em coordenadas GPS conhecidas
- 2) Descrição da informação numa superfície 3D (x, y, z), onde x e y são as coordenadas GPS e z a concentração das amostras
- 3) Aleatorização da superfície 3D em função da precisão das coordenadas e concentração
- 4) "Scan" aleatório das superfícies randomizadas para modelar a variação da concentração (*Single Sampling*)
- 5) Simulação de outros tipos de estratégias de amostragem (*RS* e *LS*)





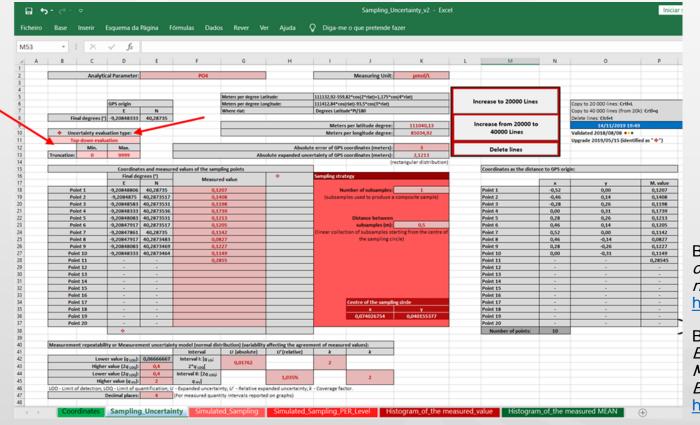






ESTIMATIVA DA INCERTEZA

• Modelação da amostragem baseada em Simulações de Monte Carlo implementadas em folha de cálculo Excel:



MCM tool

Borges, C., Palma, C., Bettencourt da Silva, R.J.N., Optimization of river sampling: application to nutrients distribution in Tagus river estuary, Anal. Chem. 91 (2019) https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b05781

Borges, C., Palma, C., Dadamos, T., Bettencourt da Silva, R.J.N., Evaluation of seawater composition in a vast area from the Monte Carlo Simulation of georeferenced information in a Bayesian framework, Chemosphere, 263 (2021) 128036. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128036









AMOSTRAGEM

- Águas oceânicas:
 - Plataforma continental
 - Entre Figueira da Foz e Aveiro
 - n_1 = 9; n_2 = 11
 - d_1 = 5 x 5 milhas náuticas; d_2 = 1 m, radial
 - Grelha de 10 x 10 milhas náuticas
 - Nível de colheita: 25 m
 - Colheita: 24 e 25 outubro 2018







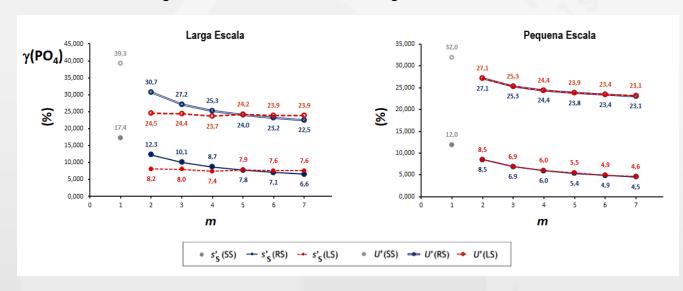






RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliação e otimização da incerteza da amostragem



- RS e LS: menor incerteza que
- Larga Escala: incerteza de RS diminui com o aumento de m, mas para LS apresenta um valor aprox. constante
- Pequena Escala: incerteza de LS e RS diminui com o aumento de m
- redução de s's menos relevante com o aumento de m

SS - Single Sampling

RS – Random composite Sampling LS – Linear composite Sampling









w w . hidrografico.pt

RESULTADOS E DISCUSSÃO

• Avaliação e otimização da incerteza da amostragem

| Larga Escala | | | | | | P e quena E scala | | | | | |
|--------------|---------|-------------------------------|------------------------------------|---|------------------|-------------------|---------|-------------------------|------------------------------------|-------------------------|----------------------|
| Amostragem | Média § | $u_{S}^{'}(=s_{S}^{'})(\%)$ § | $u_{\scriptscriptstyle A}^{'}(\%)$ | $u_{\rm S}^{\prime}/u_{\rm A}^{\prime}$ | $u'_{S}//u'(\%)$ | Amostragem | Média § | $u_{S}'(=s_{S}')(\%)$ § | $u_{\scriptscriptstyle A}^{'}(\%)$ | $u'_{\rm S}/u'_{\rm A}$ | $u'_{\rm S}//u'(\%)$ |
| SS | 0,186 | 17,41 | 9,15 | 1,9 | 70 | SS | 0,123 | 11,97 | 10,61 | 1,1 | 55 |
| RS(2) | - | 12,31 | 9,15 | 1,3 | 60 | RS(2) | - | 8,46 | 10,61 | 0,8 | 40 |
| RS(5) | - | 7,79 | 9,15 | 0,9 | 45 | RS(5) | - | 5,35 | 10,61 | 0,5 | 25 |
| LS(2; 8000) | 0,184 | 8,15 | 9,16 | 0,9 | 45 | LS(2; 0,50) | 0,123 | 8,50 | 10,60 | 0,8 | 40 |
| LS(5; 2000) | 0,181 | 7,88 | 9,21 | 0,9 | 45 | LS(5; 0,20) | 0,123 | 5,49 | 10,60 | 0,5 | 25 |

- Existem diferenças significativas entre as simulações de pequena e larga escala:
 - A amostragem LS não é recomendada se existem gradientes de concentração

Larga Escala: s'_{S} : 6,6% a 17,4%; U'(k=2): 24% a 39%

Pequena Escala: s'_{S} : 4,5% a 12,0%; U'(k=2): 23% a 32%











CONCLUSÕES

- Para concentrações muito baixas, a incerteza de amostragem :
 - pode ser a principal componente da incerteza global.
- A metodologia desenvolvida permite:
 - definir estratégias de otimização da incerteza de amostragem;
 - · obter estimativas realistas da incerteza da amostragem;
 - a deteção metrológica de pequenas diferenças de composição.









AGRADECIMENTOS

• Equipa científica e guarnição do NRP "Alm. Gago Coutinho"



• Financiamento:









Projeto MAR-02.01.01-FEAMP-0107



Projetos UIDB/00100/2020 e UIDP/00100/2020





















