

## SUMÁRIO

<b>6 - Resultados .....</b>	<b>1/24</b>
<b>6.1 - Garantia e controle de qualidade (QA/QC) .....</b>	<b>1/24</b>
6.1.1 - Garantia da qualidade (QA) .....	1/24
6.1.2 - Controle de qualidade (QC) .....	5/24
6.1.3 - Conformidade e consistência dos dados.....	13/24
6.1.4 - Outras considerações .....	19/24

## ANEXOS

Anexo 6.1-1	Planilha de dados do PMQQS de agosto/2017 a janeiro/2018
Anexo 6.1-2	Certificados de acreditação dos laboratórios contratados e subcontratados
Anexo 6.1-3	Equipe técnica do laboratório contratado para as análises
Anexo 6.1-4	Relatórios fotográficos das amostragens
Anexo 6.1-5	Material de referência e procedimentos
Anexo 6.1-6	Laudos analíticos
Anexo 6.1-7	Interlaboratoriais
Anexo 6.1-8	Cadeias de custódia e fichas de campo
Anexo 6.1-9	Consistência dos dados QAQC
Anexo 6.1-10	Manutenção e calibração das sondas e observações de inconsistências
Anexo 6.1.11	Relatórios de falhas das estações automáticas

## 6 - RESULTADOS

Os resultados obtidos para as amostragens de água, sedimentos, biota aquática e ensaios ecotoxicológicos do período compreendido entre agosto de 2017 e janeiro de 2018 em pontos amostrais localizados no rio Doce, tributários, lagoas, zona costeira e estuários estão disponíveis em planilha Excel no **Anexo 6.1-1**.

### 6.1 - Garantia e controle de qualidade (QA/QC)

O programa de Garantia e Controle da Qualidade (QA/QC) adotado para o período de agosto de 2017 a janeiro de 2018 está analisado a seguir e as respectivas referências, tais como os laudos de análise, cadeias de custódia e fichas de campo, relatórios fotográficos, certificados de acreditação, ensaios interlaboratoriais e outros são apresentados em anexo, conforme descrições em cada tópico.

#### 6.1.1 - Garantia da qualidade (QA)

##### 6.1.1.1 - Acreditação dos laboratórios contratados e subcontratados pela NBR-ISO-17025

Os certificados de acreditação na ABNT NBR ISO 17025/2015 junto ao INMETRO dos laboratórios contratados e subcontratados estão disponíveis para visualização no **Anexo 6.1-2**. As razões sociais de cada laboratório e sua referida acreditação estão resumidas no **Quadro 6.1-1** e todas estão ativas no INMETRO.

**Quadro 6.1-1 – Laboratórios contratados ou subcontratados para as análises das amostras coletadas, com os respectivos certificados de acreditação.**

Razão Social	Nome do Laboratório	Número Acreditação INMETRO	Data da acreditação	Última revisão do escopo	Parâmetros acreditados
Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial	Centro de Inovação e Tecnologia SENAI FIEMG – Campus CETEC	CRL-0195	20/06/2005	12/12/2017	Macroinvertebrados bentônicos, perifíton, fitoplâncton, zooplâncton, bactérias, Ecotoxicológicos (água e sedimento)
Corplab Serv. Anal. Ambientais	ALS Corplab	CRL-0241	18/01/2007	25/08/2016	Químicos e coliformes (água). Amostragens (água e sedimento)
Tecam Tecnologia Ambiental Ltda.	Tecam Tecnologia Ambiental Ltda.	CRL-0395	12/02/2010	19/12/2014	Ecotoxicológicos (água e sedimento), cor, ferro, nitrato, nitrito, turbidez, dureza, DBO, DQO (água e sedimento)
Corplab Serviços Analíticos e Ambientais Ltda.	Corplab Serviços Analíticos e Ambientais Ltda.	CRL-0222	01/09/2006	06/04/2018	Varredura de íons, metais, dureza, alcalinidade, fenóis, série de fósforo, série de sólidos, clorofila e feofitina, outros (água e sedimento)
Econsult Estudos Ambientais Ltda.	Econsult Estudos Ambientais Ltda.	CRL-0760	08/12/2014	26/06/2017	Invertebrados Bentônicos, Perifíton, fitoplâncton

As análises de granulometria, realizadas pela Labmar Meio Ambiente e Geologia Marinha Ltda. e as de argilominerais, realizadas por laboratório universitário de raio X da Universidade Federal de Minas Gerais, ambos subcontratados pela ALS Corplab, não possuem acreditação pelo INMETRO. Estas análises não são rotineiras e por isso existe dificuldade em serem encontradas com a respectiva acreditação pelo INMETRO. As análises de metilmercúrio e chumbo 210 foram realizadas em laboratórios do grupo pertencente a ALS Corplab, porém fora do Brasil, visto que não existem laboratórios acreditados pelo INMETRO no Brasil para esses parâmetros.

#### 6.1.1.2 - Capacitação técnica da equipe responsável

A identificação dos envolvidos nos trabalhos de campo e escritório das campanhas amostrais, realizadas no período de agosto de 2017 a janeiro de 2018 são apresentados no **Anexo 6.1-3**. Na planilha consta a função de cada contratado e a respectiva localidade de atuação, que pode também ser confirmada nas fichas de campo e cadeias de custódia.

#### 6.1.1.3 - Procedimentos de amostragem e análise

Os procedimentos de amostragem e análise adotados estão, em sua maioria, em conformidade com as normas técnicas de referência para coleta de amostras de água e sedimento, bem como os métodos de análise utilizados para cada parâmetro. Os frascos e preservantes utilizados para as amostragens foram condizentes com o método analítico proposto. As amostras de metais dissolvidos são filtradas em campo e preservadas com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), enquanto as amostras de clorofila-a e feofitina, são filtradas em laboratório e, por este motivo, são apenas preservadas em gelo, conforme determina a metodologia. Algumas exceções aos procedimentos de amostragem são consideradas a seguir:

- Na coleta de sedimento para análise de material particulado em suspensão foram utilizados frascos de vidro, quando deveriam ser de plástico, principalmente se na análise também foi avaliado concentrações de prata (Ag), cujo frasco deveria ser escuro. Na mesma matriz, foram coletadas amostras para Nitrogênio Total Kjeldahl, cuja preservação deve ser com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e refrigeração, no entanto só foi feita a refrigeração da amostra.
- A coleta de água para avaliação de cloreto, ocorrida na amostragem de novembro/2017, para o ponto RDO 04 Bom Jesus do Galho/ES foi preservada erroneamente, gerando um resultado acima do esperado para este parâmetro. Por causa disso, o resultado desta amostra para cloreto (laudo 493229-2017-1) foi descartado.
- As amostragens de água e sedimento nos pontos de estuário e zona costeira deveriam ocorrer, preferencialmente, em período de transição entre marés de quadratura e sizígia. No entanto, muitas vezes não foi possível devido ao mau tempo, o que tornaria a coleta insegura, ou por alguma impossibilidade da equipe.

#### 6.1.1.4 - Equipamentos de campo e de análise laboratorial

Uma vez que os laboratórios contratados para as amostragens de campo e procedimentos analíticos são acreditados, o controle dos materiais de referência e da calibração dos equipamentos de campo podem ser definidos internamente por cada laboratório, conforme NIT DICLA 057 (INMETRO, 2018), assim como os materiais de referência.

Essas referências e os controles de calibração dos equipamentos de campo não foram apresentados, visto que estas cartas ficam de posse das equipes de campo. Os fiscais da Fundação Renova verificam este procedimento e as cartas–controle, quando em acompanhamento dos trabalhos de campo. Os demais procedimentos serão apresentados no **item 6.1.2.2 - Registros de campo**.

#### 6.1.1.5 - Equipamentos de medição automáticos

As estações automáticas tiveram sua verificação ininterrupta, salvo quando por impossibilidade de acesso ou problemas reportados com a sonda (ver **item 6.1.3 - Conformidade e consistência dos dados** - Estações automáticas e **Anexo 6.1.11**).

#### 6.1.2 - Controle de qualidade (QC)

##### 6.1.2.1 - Controle de qualidade de campo

##### 6.1.2.1.1 - Brancos e duplicatas de campo

Os brancos de equipamento foram registrados nas fichas e enviados aos laboratórios de análise com a identificação do ponto amostral. Os resultados gerados ficaram abaixo dos limites de quantificação dos métodos, indicando assim uma boa higienização dos equipamentos e garantindo a qualidade dos resultados dos brancos, com poucas exceções.

Os brancos de viagem não foram realizados porque deve ser aplicado apenas para análise de voláteis e, de acordo com o laboratório contratado, não havia essa necessidade uma vez que não há análise de voláteis. O mesmo ocorreu para os brancos de temperatura, os quais deveriam ser medidos 3 vezes ao longo do dia, por termômetro calibrado e registrado em formulário específico. Embora as amostras tenham chegado aos laboratórios de análise com temperatura adequada ( $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ), ainda assim recomenda-se que os brancos de temperatura sejam levados a campo, avaliados e registrados nas fichas de campo.

As duplicatas de campo foram realizadas e registradas nas fichas de campo. As amostras foram enviadas aos laboratórios e submetidas à análise das mesmas substâncias de interesse, sem rotulação como duplicata. Os resultados foram registrados em um banco de dados separado e posteriormente foi possível se verificar a conformidade entre o dado original e sua respectiva duplicata.

#### 6.1.2.2 - Registros de campo

As amostragens foram registradas através de fotografias em fichas que podem ser analisadas no **Anexo 6.1-4**. Os registros fotográficos apresentam a localização de cada ponto amostral com as respectivas coordenadas, os dados mensurados *in situ*, as condições climáticas anteriores a data da coleta, além de observações relevantes que se fizeram necessárias no momento da coleta.

Observa-se pelos registros fotográficos que os prestadores de serviço faziam uso de luvas de látex descartáveis livres de talco. Quando necessário entrar no leito dos rios foram utilizados macacões impermeáveis, coletes salva-vidas de alta visibilidade, além de estarem trajando botas impermeáveis e capacetes, este último apenas em áreas obrigatórias. Alguns arquivos de registro fotográfico não contém a digitalização dos dados medidos *in situ*, informações que estão disponíveis na ficha de campo de cada ponto.

A logística de transporte dos equipamentos pareceu adequada, e a acessibilidade aos locais idem, apesar de algumas ressalvas por parte do laboratório responsável pelas sondagens por testemunho. De acordo com o relatório constante do arquivo denominado RTA\_02\_18\_coleta de testemunho de campanha, (**Anexo 6.1-4** - Relatório Campo Janeiro-2018), em alguns pontos amostrais o acesso foi dificultado seja por substrato escorregadio, tornando o local inseguro ou por ser em local onde não é possível a entrada da balsa de sondagem. Algumas dessas sondagens não ocorreram em função do fundo do rio ser rochoso ou com cascalho, ou de reduzida profundidade para a metodologia adotada. Para esse último, estão sendo avaliadas novas soluções técnicas de sondagem para uma amostragem mais eficaz, mas para o fundo rochoso ou cascalhoso, a coleta torna-se inviável. No mesmo relatório, foi sugerida a reavaliação de um possível remanejamento dos pontos críticos de coleta, ou melhoria das condições de infraestrutura para os pontos onde a balsa de sondagem não teve êxito no acesso. Paralelamente, a própria equipe técnica do laboratório contratado para a coleta de sondagem fará um novo layout para a balsa de sondagem e utilizará outros equipamentos para as amostragens em fundos contendo seixos, cascalhos e areia grossa.

Os frascos utilizados para a coleta de água, as garrafas, os baldes e os equipamentos também estão registrados em fotografias, assim como bandejas, colher de aço inoxidável e draga para coleta de sedimentos. Da mesma forma, estão registrados o acondicionamento das amostras para posterior envio aos laboratórios de análises, alocadas em caixas térmicas (isopor), o que permite controle da temperatura. Apesar de não se ter fotos do acondicionamento em gelo para preservar as amostras, as equipes da Fundação Renova que acompanham as coletas conferem o correto resfriamento, haja vista que a temperatura de recebimento das mesmas pelos laboratórios foi sempre de  $4^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ .

Os barcos utilizados nas amostragens foram adequados, diferenciados por estação quando necessário e contendo âncora, cabo e motor, quando possível a utilização de um barco a motor. Também é possível, através dos registros, observar a utilização de equipamento de filtragem, baldes e garrafas de Van Dorn de aço inox, nos locais onde era necessário à sua utilização.

As fichas de informação de segurança dos produtos químicos utilizados (FISPQ) como preservantes estão disponibilizadas no **Anexo 6.1-5**, juntamente com o plano de segurança para produtos controlados, estes utilizados nos procedimentos laboratoriais. No mesmo anexo também está disponível para apreciação os procedimentos gerais praticados pelo laboratório responsável pelas amostragens, considerando o controle dos processos, os procedimentos de amostragem, o controle da conformidade dos resultados e dos materiais e padrões, além dos prazos de validades para cada amostra desde sua coleta.

Com respeito aos planos de amostragem, os mesmos possuem eficácia apenas para o momento da coleta e para cada uma delas gera um documento de cerca de 350 páginas, considerando todo seu detalhamento. Esse documento é fiel aos procedimentos sugeridos no PMQQS e ficam em poder das equipes de coleta para análise e controle. Além disso, nos relatórios de amostragem constantes do **Anexo 6.1-4** constam informações detalhadas das coletas. Por tudo isso, esse documento não será apresentado neste relatório, embora os fiscais da Fundação Renova verifiquem sua existência. As cartas-controle contendo as informações diárias sobre a verificação dos eletrodos anteriores ao início das atividades não foram disponibilizadas. Contudo todos os procedimentos de utilização de cartas-controle constam do arquivo POP86 Geração, controle e utilização de cartas-controle, presente no **Anexo 6.1-5**.

#### 6.1.2.3 - Controle de qualidade laboratorial

##### 6.1.2.3.1 - Limites de quantificação dos métodos

A maioria dos limites de quantificação (LQ) dos métodos trabalhados atenderam aos requisitos previstos no PMQQS (tabela 4-Anexo C do PMQQS). Ainda que os laboratórios contratados e subcontratados tenham iniciado as análises fora do padrão solicitado, as metodologias foram sendo revistas visando se adequarem a legislação ambiental mais restritiva para cada parâmetro, considerando as Resoluções CONAMA 357/2005 (águas doces classe 2 ou águas salobras/salinas classe 1), CONAMA 454/2012 (sedimentos - água doce nível 1 e água salina/salobra nível 1) e Deliberação Normativa COPAM/CERH-MG nº01/08 (águas doces classe 2). Assim, nas campanhas realizadas a partir de dezembro de 2017, os LQs para os metais e outros parâmetros foram reduzidos, em virtude da troca do equipamento de análise e consequente alteração de metodologia para adequação ao programa.

Algumas exceções ocorreram, quando era necessário diluir a amostra, especialmente nas matrizes salinas ou salobras. Neste caso, os LQs também foram multiplicados pelo fator de diluição da amostra, uma vez que o LQ do método é utilizado para uma determinada massa ou volume inicial de amostra.

#### 6.1.2.4 - Brancos, duplicatas, matriz fortificada e materiais de referência certificados

Duplicatas de campo: Em algumas coletas de fitoplâncton, as duplicatas de campo estão escritas nas fichas de campo, o que não deveria ocorrer, visto que esse tipo de amostra deveria ser coletada e ir para o laboratório de análise sem identificação como tal. Sugere-se que nas próximas amostragens o laboratório receba a amostra sem a identificação como duplicata. Para as demais análises, os laudos não constam dessa informação, mas é possível de serem identificadas através dos resultados gerados. Para análises de água, nos boletins analíticos, as duplicatas podem ser localizadas por possuírem o número 200 adicionado na identificação da amostra (nome do ponto e local).

Brancos: Os brancos dos métodos analíticos estão ao final de cada laudo (**Anexo 6.1-6**), sendo possível avaliar o controle de qualidade dos laboratórios através desses resultados e o de LCS, que tiveram recuperação dentro do aceitável, quando fortificados por “*spike*”, sendo, portanto, satisfatórios para os limites de quantificação de cada método. Apesar disso, embora apresente os resultados dos brancos fortificados, a recomendação do PMQQS era de que a amostra fosse fortificada, a fim de se avaliar a interferência da mesma sobre os analitos de interesse, o que não ocorreu. Os brancos “cegos” foram coletados e enviados aos laboratórios identificados como amostra usual, sendo possível de ser reconhecida apenas através do número 100 no registro da amostra.

Os certificados dos materiais de referência (MRC) estão apresentados no **Anexo 6.1-5** no arquivo MRC's MG. A própria acreditação do laboratório analítico pelo INMETRO garante que os controles realizados são suficientes para assegurar a confiabilidade das análises e, sendo assim, não seria necessário a apresentação de tais certificados. Destaca-se aqui que o próprio laboratório contratado possui procedimentos de controle de qualidade, conforme material apresentado no mesmo anexo (vide arquivo PG029 Controle de produto não conforme e PG007 Controle dos processos)

#### 6.1.2.5 - Análise interlaboratorial

A fim de avaliar o desempenho dos laboratórios analíticos, as análises interlaboratoriais foram realizadas e os certificados estão no **Anexo 6.1-7**. Todos os certificados de participação são referentes ao laboratório acreditado pela CRL 0222 e estão compreendidas entre o período de 2011 até 2018.

A participação dos laboratórios contratados e subcontratados em ensaios de proficiência deve ser mantida por ser considerada uma ferramenta importante para a gestão do desempenho dos laboratórios frente a seus processos analíticos. Recomenda-se que os laboratórios participem de nova rodada de programas interlaboratoriais, principalmente para aqueles parâmetros cuja última participação tenha sido datada mais distante, tais como bactérias (coliformes, *Escherichia coli*), DBO, DQO e pesticidas.

#### 6.1.2.6 - Cadeias de custódia e fichas de coleta

As fichas de coleta e as cadeias de custódia podem ser visualizadas no **Anexo 6.1-8**. No PMQQS havia a recomendação de que o laudo analítico deveria ser apresentado junto com a respectiva cadeia de custódia, porém isso não foi realizado.

Para a maioria dos pontos amostrais, apresentou-se apenas a ficha de campo, visto que a cadeia de custódia se faz necessário quando o laboratório contratado para a análise é diferente da equipe que faz as coletas. Porém, a empresa ALS Corplab, que faz a maioria das análises é a mesma que faz as coletas e, portanto, as informações da ficha de campo bastam para orientar e rastrear o material de interesse para análise. Quando o laboratório analítico subcontrata outro parceiro para a análise, a ficha de custódia faz-se necessária. Para isso, o **Anexo 6.1-8** contém as fichas de campo e as cadeias de custódia para apreciação e nelas é possível observar detalhes do momento da coleta e do ponto amostral.

Algumas cadeias de custódia apresentavam erros de grafia dos pontos amostrais. Todos os pontos RVD 03 – Mariana/MG e RVD04 – Mariana/MG estavam escritos como RDV 03 e RDV 04. No ponto amostral ERD 01 – Linhares/ES, em agosto/2017, a grafia foi ERD 02 e tal conclusão se justifica por esse ponto não existir e pela data e hora de coleta serem as mesmas da realizada em ERD 01, confirmadas através do laudo analítico.

Vale destacar que as amostras foram transportadas em tempo hábil de ser realizada as respectivas análises. O tempo em trânsito foi adequado, da mesma forma que a temperatura de transporte foi adequada, chegando ao laboratório com registros de  $4\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ .

#### 6.1.2.7 - Laudos analíticos

Todos os laudos analíticos referentes às análises bióticas e abióticas encontram-se no **Anexo 6.1-6** Algumas inconformidades foram observadas nos laudos, tais como:

- Alguns dos laudos de granulometria providos pelo laboratório subcontratado não estão assinados pelo responsável técnico (gerente do laboratório/projetos), fato que não invalida os resultados e, portanto, os mesmos foram mantidos no banco de dados;
- No laudo 500259/2017-1 A, referente a lagoa do Areão (LAO 01 – Linhares/ES), em novembro/2017, a transparência da água registrada foi de 30 m, porém a lagoa não possui mais que 16 m. Segundo o laboratório contratado, a medida correta foi 0,3 m e eles estão providenciando a correção e posterior substituição do laudo. A correção já foi feita no MP5.
- Ainda com relação a transparência da água, os laudos indicaram valores de transparência para profundidades diferentes. As profundidades II ou III das lagoas não podem ter medidas de transparência, uma vez que essa variável é avaliada a partir da superfície para toda a coluna d'água. A medida não deveria constar nos laudos, como também uma delas foi feita de forma errada, na lagoa Monsarás (LMN 02 – Linhares/ES), onde na profundidade II a transparência da água foi 2,2 m (laudo 335676/2017-1.2 A) e na profundidade I a transparência foi de 0,90 m (laudo 327305/2017-1.2 A). Segundo o laboratório contratado, a medida correta é 0,90 m e eles estão providenciando a correção e posterior substituição dos laudos. A correção já foi feita no MP5.
- Os laudos das análises de chumbo 210 (janeiro/2018) foram registrados com a unidade Bq.L<sup>-1</sup>. Como essas análises são feitas no testemunho dos sedimentos os resultados devem ser expressos em Bq.g<sup>-1</sup>, fato que o laboratório contratado para a análise está providenciando a correção e substituição dos laudos e a unidade já foi corrigida no MP5. Destaca-se que apenas a unidade está com a escrita errada, não sendo necessário descartar todos os dados, uma vez que o valor numérico está correto.

A medição de CTD em estuários e zonas costeiras não ocorreu nos meses de agosto/2017, setembro/2017 e outubro/2017, sendo executadas por uma sonda multiparâmetros para análise de salinidade, condutividade elétrica, temperatura da água, turbidez e oxigênio dissolvido. Por não ter avaliação de pressão e profundidade, não foi possível a geração de gráficos nos citados meses, conforme ofício enviado pela ALS Corplab em 20 de dezembro de 2017. A partir de novembro/2017 foi iniciada a utilização do equipamento CTD e os laudos de análise estão apresentados no mesmo anexo, bem como o ofício justificando a ausência de medição nos 3 primeiros meses. Os ofícios justificando a ausência dos dados podem ser visualizados no **Anexo 6.1-10**.

#### 6.1.3 - Conformidade e consistência dos dados

Os resultados de duplicatas das amostras, no geral, conferem com os resultados correspondentes. Algumas inconsistências foram observadas para os dados mensurados em campo, seguido da avaliação em laboratório, como é o caso de condutividade, carbono orgânico e sólidos dissolvidos totais.

Com os demais resultados, os mais questionáveis foram de *Escherichia coli*, cuja análise deve ser revista, face a grande diferença entre os valores mensurados na amostra e em sua duplicata. Possivelmente, ocorreram contaminações durante o processo de coleta ou de análise, de modo que os resultados foram muito variáveis. Pontualmente, alguns dados de carbono orgânico dissolvido não apresentaram resultados das duplicatas com concentrações próximas a suas amostras, assim como os dados de sólidos dissolvidos totais. Este último, as inconsistências ocorreram especificamente nas amostras de zonas costeiras (**Anexo 6.1-9**).

Na zona costeira e estuarina foram constatadas inconsistências nos resultados *in situ* dos parâmetros condutividade, oxigênio dissolvido e salinidade medidos nos meses de setembro/2017 até janeiro/2018. Nos trechos I e II do monitoramento dos rios foram constatadas inconsistências nos resultados *in situ* do oxigênio dissolvido nos meses de agosto/2017, setembro/2017 e outubro/2017. Tais inconsistências ocorreram por falhas nos sensores específicos da sonda utilizada e foram excluídos do banco de dados. O ofício explicando a falha e as medidas adotadas para manutenção e correção estão disponíveis no **Anexo 6.1-10**.

Os dados carregados no MP5 passam por uma verificação manual ou automática de integridade e qualificação de resultados. Para isso, alguns qualificadores pré-determinados deveriam avaliar os dados conforme sua entrada no sistema. Para averiguação da qualidade dos dados gerados, utilizamos esses qualificadores manualmente e geramos as planilhas que poderão ser analisadas no **Anexo 6.1-9**. Um resumo dos resultados de avaliação da qualidade dos dados relacionados aos qualificadores aplicados encontra-se no **Quadro 6.1-2**.

Ainda que o programa MP5 tenha avaliação manual ou automática dos dados, algumas inconsistências podem permanecer no banco de dados, porque a função dos qualificadores é apenas alertar para os dados. Ressalta-se que os dados inconsistentes relativos as frações dissolvidas e totais foram retirados dos gráficos gerados neste relatório.

**Quadro 6.1-2 - Avaliação resumida das inconformidades encontradas  
no banco de dados para amostras de água (rios, estuários e zona costeira)**

<b>Qualificador</b>	<b>Quantidade de amostras</b>	<b>Dados inconsistentes</b>
pH com diferença superior a 1 entre o mensurado em campo e o de laboratório, sendo que o de campo deve estar entre 5 e 10 (*)	1638	188
Oxigênio dissolvido medido em campo não deve ser maior que 15 mg.L <sup>-1</sup>	409	0
Temperatura da água doce em campo não deve ser maior do que 35°C e da água salina em campo não deve ultrapassar 31°C (**)	838	3
Razão entre condutividade e sólidos totais dissolvidos deve estar entre 1,63 e 1,84	Total: 814 amostras 380 amostras de rios 434 amostras de estuários e zona costeira	Total: 637 244 – rios 393 – estuários/zona costeira
Razão entre dureza e alcalinidade deve estar entre 0,5 e 2	Total: 797 amostras 384 amostras de rios 413 amostras de estuários e zona costeira	Total: 432 31 – rios 401 – estuários/zona costeira
Carbono Orgânico Total e Fósforo Total devem ter concentrações sempre maiores que suas respectivas frações dissolvidas (**)	824 – Carbono Orgânico Total 710 – Carbono Orgânico dissolvido 824 – Fósforo total 824 – Fósforo dissolvido	6 inconsistências para Carbono  1 inconsistência para fósforo
Concentração de metais dissolvidos não deve exceder a de metais totais (**)	824 amostras para cada metal (exceto Berílio, com 491 amostras)	1 – Alumínio 1 – Manganês 1 – Mercúrio 3 – Zinco 0 para os demais metais

(\*) Os dados utilizados graficamente foram os de campo.

(\*\*) Dados inconsistentes foram retirados dos resultados.

A maior parte dos resultados de metais dissolvidos foram inferiores a de metais totais. Para Zinco e Alumínio algumas inconsistências nesse quesito foram encontradas: no ponto LJP 03 – Linhares/ES, na amostragem de janeiro/2018, quando o alumínio dissolvido excedeu em mais de 65% a concentração do alumínio total. O dado se confirma na duplicata de campo, através do laudo n° 29476/2018-1.0A.

Para Zinco, 3 amostras tiveram a mesma inconsistência, sendo a RCA 01 (Acaiaca-Carmo/MG), cuja concentração da fração dissolvida foi 25% além da total, também confirmado pela duplicata (laudo 528272/2017-1.0A), RPC02 (Mariana/MG), cuja fração dissolvida foi 40% superior a total e também confirmada pela sua duplicata (laudo 523733/2017-1.0A) e na amostra de estuário do ponto ERI 02 Linhares/ES, onde a fração dissolvida excedeu 87% da concentração total. Esta última amostra não foi confirmada pela sua duplicata, que teve concentrações dentro da faixa esperada para cada fração, conforme o laudo analítico 536459/2017-1.0A. Todas essas inconsistências nas análises de Zinco total e dissolvido ocorreram no mês de dezembro/2017.

Os resultados referentes a fração dissolvida e total foram todos consistentes para as análises de fósforo. Os demais dados relacionados as razões condutividade e sólidos totais, dureza e alcalinidade, medidas de pH e de condutividade em campo e em laboratório estão discutidas no **item 6.1.4 - Outras considerações**. Optou-se por fazer essa divisão em virtude desses itens conterem embasamento bibliográfico para sugestões de possíveis alterações.

De maneira geral foram detectados alguns problemas relacionados a erros de digitação no banco de dados. Houve erros de pontos substituídos por vírgulas, além de valores digitados errado. Essas falhas foram comunicadas à Fundação Renova e devidamente corrigidas no banco de dados.

### Ensaio ecotoxicológicos:

As análises foram feitas em conformidade com as recomendações do PMQQS.

### Estações automáticas:

- Tipo I – As inconsistências nos dados gerados pelas estações automáticas Tipo I foram percebidos em maior quantidade para aquelas que possuem medição de turbidez. Alguns fatores como acúmulo de material (vegetação, lama) na caixa de proteção do turbidímetro foi um dos principais fatores. Esse acúmulo de material, por algumas vezes, causou também avarias nas régua de nível.

Na estação instalada no ponto RGN-08 Barra Longa/MG foi relatado na ficha de campo existir criação de gado no entorno e que os animais entram no leito do rio, provocando revolvimento de seu fundo e gerando picos de turbidez. Neste ponto e também no RGN 06 (Mariana/MG) está em fase de construção e instalação, barreiras flutuantes para os turbidímetros, em virtude dos fundos móveis estarem prejudicando a geração de resultados para turbidez.

Nos pontos das estações automáticas tipo I sem turbidímetro, poucos foram os relatos de problemas com a geração e o envio dos dados. As ocorrências foram de transmissão de dados interrompida, mas quando se realizava a manutenção corretiva, o envio de dados era regularizado.

A estação RCA 01 (Acaiaca/MG) teve problemas com a medição de nível no período de 4 a 6 de dezembro/2017. Os valores ficaram acima de 1.000 cm, o que era improvável de ocorrer, já que as medidas de nível ficam em torno 150 cm. Os dados deste período foram descartados e, portanto, não foram representados graficamente nem discutidos neste relatório.

- Tipo II – A maioria dos problemas relatados nas estações automáticas tipo II foram em decorrência do aumento de precipitação e alterações nos níveis dos rios, o que ocasionou picos de alguns parâmetros, principalmente turbidez, e redução oxigênio dissolvido. Isto porque a sonda ficava presa ou em contato com a lama do fundo do rio. Quando esse fato era detectado nas manutenções, os ajustes eram prontamente resolvidos.

Outro problema relatado em todos os pontos onde os sensores estão instalados foram registros de valores inconsistentes ou zero, ocorridos no momento da manutenção. Os catamarãs que comportam as sondas ficam em movimento durante a intervenção, o que pode gerar alteração nos resultados. Para isso, foi adotado procedimento de desligar a transmissão de dados no momento da intervenção, a fim de se evitar valores espúrios, gerando erro na interpretação de dados.

Em períodos de chuvas ocorreram algumas avarias nas estruturas que suportam as estações. Um exemplo ocorreu no ponto RDO 02 (Rio Doce/MG), onde as fortes chuvas de dezembro/2017 danificaram a estrutura de proteção da sonda, ficando submersa, com acúmulo de materiais e retorcida. O acesso ao local estava obstruído e não foi possível fazer a manutenção corretiva enquanto o nível do rio não estivesse seguro para isso, o que somente foi possível no início de maio de 2018.

Além disso, da mesma forma que as estações automáticas tipo I, por vezes os sensores ficam com acúmulo de material, especialmente em períodos de chuva mais forte e constante. Se for possível fazer uma proteção maior no entorno onde as sondas ficam submersas, evitando o acúmulo de vegetação e de lama, reduzirá a quantidade de dados inconsistentes gerados.

Relata-se também que a estação instalada no ponto RDO 01 (Rio Doce/MG), entre os dias 8/12/2017 a 19/12/2017, apresentou medidas de oxigênio dissolvido erradas. Foi detectado problema na sonda e os resultados foram descartados.

Todas as fichas descritivas de cada ponto amostral que possui estação automática estão reportadas **no item 6.4.7 – Anexo 6.4.7-1**. Os relatórios pontuais de falhas ocorridas nas estações automáticas podem ser encontrados no **Anexo 6.1.11**, assim como os relatórios de avaria nas sondas.

#### 6.1.4 - Outras considerações

Algumas considerações devem ser pontuadas, visando detectar as falhas que tenham ocorrido ao longo dos seis meses de monitoramento a que este relatório se refere e posterior melhoria na coleta e análise dos dados:

- Não foi realizada a coleta no ponto RPC 01 (Mariana/2017), em agosto/2017, devido a falta de acesso ao local.
- Para os rios e tributários, nos trechos I e II, os valores registrados de oxigênio dissolvido de agosto/2017, setembro/2017 e outubro/2017 foram invalidados pela ALS Corplab devido à inconsistência analítica nos dados registrados causada por falhas nos sensores das sondas de acordo com o ofício em anexo (**Anexo 6.1-10** – arquivo Ofício Dados de Campo).
- Para a zona costeira e estuarina, os valores registrados de salinidade, condutividade e oxigênio dissolvido de setembro/2017 a janeiro/2018 foram invalidados pela ALS Corplab devido à inconsistência analítica nos dados registrados causada por falhas nos sensores das sondas, de acordo com o ofício em anexo (**Anexo 6.1-10** – arquivo Ofício Dados de Campo).
- Na lagoa Nova, nos pontos LNV 02 e LNV 03 (Linhares/ES) e nos pontos de rio RPG 01 (Ponte Nova/MG), RPC 03 (Timóteo/MG) e RDO 08 (Governador Valadares/MG) não houve amostragem para testemunho de sedimentos, porque alguns pontos ficaram sem acesso ou tem acesso difícil ou, ainda, possuem fundo de sedimento arenoso (ver relatório de campo do Labmar Análises e Soluções Ambientais, no **Anexo 6.1-4**, Relatório Campo Janeiro). Essa ausência de amostragem já está sendo solucionada, conforme indicado no relatório de campo, **item 6.1.2.2 - Registros de campo**.

A seguir, serão apresentadas algumas sugestões visando a melhoria das amostragens e da geração dos resultados, com o objetivo de melhorar a qualidade dos dados de coletas futuras:

As medidas de profundidade adotadas para as coletas nas lagoas obedeceram o que preconiza o PMQQS, porém para uma melhor análise dos resultados integrados, recomenda-se que as profundidades sejam reavaliadas. Um exemplo é a profundidade III, que seriam as profundidades anóxicas, mas de acordo com as medidas avaliadas, parece que as lagoas não possuem fundo anóxico ou estavam em período de mistura. Esse fato não invalidou os dados, visto que é uma avaliação para se entender a dinâmica das lagoas, de modo que para algumas delas não existem relatos bibliográficos anteriores. Para isso, sugere-se que as profundidades sigam as seguintes orientações: Profundidade I – coletas na subsuperfície, em 0,50 cm de profundidade. Dessa forma, será possível detectar caso ocorra florações de cianobactérias. Profundidade II – limite da zona eufótica e profundidade III – 0,50 cm acima do sedimento de fundo, sendo que a profundidade III deverá ser coletada sempre que houver a profundidade II e esta não deverá coincidir com um valor próximo a 0,5 m do fundo. Esta alteração é necessária para a melhor caracterização da coluna d'água e identificação dos estratos químicos e térmicos.

Os dados de perfil das lagoas, da zona costeira e das regiões estuarinas, mostraram padrão bastante incomum de se encontrar nesses ambientes, pois não houve grandes alterações nas colunas d'água, nem quando em profundidades iniciais, onde o vento atua como um fator que deve ser levado em consideração. Para lagoas, em especial, nos meses iniciais de avaliação (agosto/2017, setembro/2017 e outubro/2017), os resultados de alguns pontos foram exatamente iguais, ou tiveram pequenas alterações, o que dificulta a confiança do dado. Portanto, tais dados devem ser usados com cautela, face a singularidade dos resultados e para melhor caracterização do ambiente, será necessário mais dados de monitoramento.

As sondas multiparamétricas não costumam demorar para a estabilização dos resultados nas profundidades. Os dados são anotados manualmente e pode ter ocorrido falha humana na anotação destes parâmetros do perfil, justificando tais dados serem parecidos. Algumas vezes, a ausência de casas decimais nas anotações pode causar esses resultados iguais, o que para alguns parâmetros, como pH, por exemplo, que por ser uma medida logarítmica, as casas decimais são fator importante de serem mantidas. Para evitar estes possíveis erros, sugere-se que este perfil seja medido de forma automática, com registro da profundidade e também data e hora da amostragem.

A profundidade máxima de perfil teve bastante variação de um mês ao outro. Esse fato é comum de ocorrer, posto que nem sempre é possível ancorar o barco exatamente no mesmo ponto, o que não significa que seja longe do ponto fixado. Com a própria movimentação das correntes e os ventos, a movimentação do barco acontece, independente da ancoragem e, algumas vezes, a perfilagem pode atingir uma área mais profunda ou uma área com alguma elevação no fundo.

As razões numéricas e os percentuais constantes no Anexo A do PMQQS para análise das conformidades dos resultados não condizem, exatamente, com o citado na literatura. Logicamente, relações entre concentrações dissolvidas devem sempre ser menor que sua fração total, conforme discutido no **item 6.1.3 - Conformidade e consistência dos dados** Porém, outras análises devem ser diferenciadas entre águas doce, salobra e salina, uma vez que os resultados para alguns parâmetros são bastante diferenciados entre esses sistemas.

Considerando isso, a razão dureza e alcalinidade pareceram diferir bastante entre água doce, salobra e salina. No rio e nas lagoas, as inconsistências ocorreram, principalmente, em ambientes salobres, enquanto que o maior número de inconsistências totais ocorreu para a zona costeira e estuários. A dureza da água está associada a dinâmica dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  (Esteves, 2011) e esses ambientes salobres/salgados contém elevadas concentrações desses íons, associados ao carbonato. A alcalinidade corresponde a quantidade de íons  $\text{H}^+$  necessária para neutralizar as bases na água, sendo uma propriedade conferida pela presença de bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos (Wetzel, 1993). A relação entre alcalinidade e dureza tem importância para avaliar a precipitação de carbonatos e, conforme a temperatura da água, tem a finalidade de evitar a formação de incrustações. Portanto, tal relação não tem tamanha relevância para o objetivo proposto por este estudo, a ponto de tornarmos os dados inconsistentes para o uso.

Nesse sentido, sugere-se que a razão dureza e alcalinidade seja revista no Anexo A do PMQQS, uma vez que a maior parte das amostras de estuários e zona costeira estão fora deste padrão, porque os dados para esses sistemas são, nitidamente, diferentes dos de água doce.

Uma outra razão solicitada no Anexo A do PMQQS, entre a condutividade e os sólidos totais dissolvidos, também esteve com grande parte dos resultados comprometidos, neste caso também para rios e lagoas. A condutividade é a capacidade da água em conduzir corrente elétrica e diz respeito a quantidade sais dissolvidos e ionizados na água. É uma medida numérica dependente da temperatura da água. Os sólidos dissolvidos são constituídos por partículas de diâmetro menor que  $10^{-3}\mu\text{m}$  e que permanecem em solução mesmo após a filtração (FUNASA, 2014). A condutividade da água aumenta à medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados (CETESB, 2005), mas as relações diretas entre condutividade e concentração de sólidos dissolvidos totais somente é possível para águas de regiões onde exista a predominância bem definida de um determinado íon em solução (FUNASA, 2014). Portanto, uma avaliação mais detalhada da relação entre esses dois parâmetros somente se faz relevante se for utilizado os dados históricos do local, ou

se for utilizada uma faixa percentual, conforme indicado no parecer da SRK Consulting com orientações para QA/QC (SRK, 2018).

Com relação ao pH, o Anexo A do PMQQS sugere que o medido em campo não deve ter diferença superior a 1, porém nos resultados cerca de 11% das medidas foram superiores a este valor. Inúmeros fatores podem influenciar a medida do pH sendo, portanto, uma variável difícil de ser interpretada, apesar de sua enorme importância nos ecossistemas aquáticos. Um dos fatores que influencia o pH é a alteração da temperatura (Esteves, 2011) e quando se resfria a amostra para preservá-la até a análise em laboratório, pode ocorrer a alteração do pH, dependendo da combinação de íons presentes na amostra. Existe, ainda, a questão dos corpos d'água serem sistemas abertos e dinâmicos, contendo soluções que promovem o tamponamento do mesmo. Quando a água é rica em carbonatos, esse efeito tampão é maior.

Por serem sistemas abertos e contendo organismos fitoplanctônicos, realizando fotossíntese, o pH da água aumenta por remover  $\text{CO}_2$  aquoso, convertendo íons  $\text{HCO}_3^-$  em  $\text{CO}_3^{2-}$ , conseqüentemente liberando íons  $\text{H}^+$  (Manaham, 2013). Sendo assim, a coleta da água contendo alguns organismos planctônicos, com possível deterioração desses organismos, já é suficiente para alterar o pH da água analisada posteriormente em laboratório.

Outra estreita relação do pH é com o potencial de oxirredução (ORP) que indica a natureza do ambiente ser redutor ou oxidante. As alterações no ORP, por sua vez, dependem de vários fatores, como temperatura, quantidade de matéria orgânica, entre outros e em ecossistemas aquáticos o agente oxidante mais importante é o oxigênio dissolvido (Esteves, 2011). Pelo exposto, a própria coleta da água confinada em um frasco para posterior análise em laboratório provoca a alteração no oxigênio dissolvido na água, gerando alterações tanto no ORP como no pH da água.

Para o qualificador de condutividade previsto no Anexo A do PMQQS, cuja medida de campo e em laboratório não devem ultrapassar a diferença relativa de 15%, o fato do resultado ser um percentual não torna possível saber se a diferença deve ser sobre a variável medida em campo ou em laboratório. Nesse caso, a ordem de avaliação altera o resultado final, não sendo possível de ser avaliado enquanto não for estabelecido um padrão.

O parecer da SRK Consulting (SRK, 2018) relativo a orientações para QA/QC para verificação interna dos resultados, sugere que seja feita uma correlação entre sólidos suspensos totais (SST) e turbidez. Essa relação não foi providenciada para este relatório porque a indicação principal do mesmo parecer é que sejam utilizados dados de mesma fonte. Porém, os resultados de turbidez foram medidos *in situ* e de SST foram feitos em laboratório. Somente a partir de maio/2018 é que as coletas de água para análise de turbidez foram feitas para análise em laboratório. Outro ponto relevante é que os resultados de SST ficaram, em grande parte deles, abaixo do LQ dos métodos, não sendo possível de se utilizar tais dados em uma correlação. Para futuros relatórios, com resultados de mesma fonte, as correlações entre turbidez e SST serão avaliadas.

Da mesma forma, futuros relatórios irão discutir resultados referentes ao balanço iônico, posto que este é uma importante ferramenta para avaliar a qualidade da água, assim como sua relação com as comunidades biológicas. Considera-se este uma ferramenta mais completa para identificar quais parâmetros, entre cátions e ânions, podem conter valores anômalos (SRK, 2018). Ainda não foi possível realizar o balanço iônico com os dados do PMQQS, pois alguns parâmetros fundamentais para estes cálculos não foram previamente estabelecidos para o PMQQS. A Fundação Renova iniciou a análise laboratorial destes parâmetros a partir de maio de 2018.

É importante apontar que essas razões não foram encontradas em referências na literatura habitual e que tais valores devem ser discutidos, a fim de que todo esforço amostral e analítico não seja invalidado por resultados inconsistentes. Portanto, devido aos fatos aqui apresentados com relação a alguns dos qualificadores constantes no Anexo A do PMQQS, sugere-se que seja feita uma reavaliação nesses dados por parte da equipe técnica, indicando a literatura utilizada para solicitar tais valores. Com isso, evita-se descon siderações de dados medidos que, aparentemente, estão consistentes.