

Programa de monitoramento quali-quantitativo do rio Doce e seus tributários da Fundação Renova - PMQQS

Programa de Garantia e Controle de
Qualidade - QA/QC - Relatório trimestral
(novembro/2018 a janeiro/2019)

Julho 2019

Programa de monitoramento quali-quantitativo do rio Doce e seus tributários da Fundação Renova - PMQQS

Programa de Garantia e Controle de
Qualidade - QA/QC - Relatório trimestral
(novembro/2018 a janeiro/2019)

Julho 2019

Apoio:

SUMÁRIO

1 - APRESENTAÇÃO.....	1
2 - INTRODUÇÃO.....	2
3 - OBJETIVOS.....	3
4 - METODOLOGIA	4
4.1 - Garantia de qualidade (QA).....	4
4.2 - Controle de qualidade (QC) – campo e analítica.....	4
5 - RESULTADOS.....	9
5.1 - Conformidade e consistência dos dados	9
5.2 - Procedimentos de amostragem e análise	14
5.3 - Controle de qualidade laboratorial.....	16
5.4 - Equipamentos de medição automáticos	17
5.5 - Garantia da qualidade (QA).....	19
5.5.1 - Acreditação dos laboratórios contratados e subcontratados pela NBR-ISO-17025.....	19
5.5.2 - Capacitação técnica da equipe responsável.....	20
6 - INFORMAÇÕES ADICIONAIS E CONSIDERAÇÕES FINAIS	21
7 - EQUIPE TÉCNICA	23
8 - REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	24

ANEXOS

Anexo 5-1	Banco de dados
Anexo 5-2	Validadores e qualificadores
Anexo 5-3	Ofícios e Informações sobre dados ausentes
Anexo 5-4	Relatórios de campo
Anexo 5-5	Observações-operação e manutenção das estações automáticas
Anexo 5-6	Certificados de acreditação

1 - APRESENTAÇÃO

Este relatório foi elaborado em atendimento a Nota Técnica nº 12 do GTA-PMQQS, de 17 de agosto de 2018, que determina a apresentação trimestral, em planilhas abertas, dos dados resultantes do monitoramento do rio Doce, tributários, lagoas, zona costeira e estuarina, juntamente com o relatório do Programa de Garantia e Controle de Qualidade (QA/QC).

2 - INTRODUÇÃO

O Programa de Garantia e Controle da Qualidade (QA/QC) está descrito no Anexo A do Programa de Monitoramento Quali-Quantitativo Sistemático de Água e Sedimento (PMQQS) e posteriormente complementado pela Nota Técnica nº 16 GTA-PMQQS. A seguir, estão analisadas a consistência dos dados e as respectivas referências, tais como os laudos de análise, cadeias de custódia, fichas de campo, relatórios fotográficos, certificados de acreditação, ensaios interlaboratoriais e dentre outros. Todos estes documentos estão apresentados em anexo ou no *sharepoint* da Fundação Renova, conforme descrições em cada tópico. Este relatório considera somente o período de novembro de 2018 a janeiro de 2019, sendo complementar aos relatórios QA/QC dos períodos anteriores (anual: agosto de 2017 a julho de 2018 e trimestral: agosto/2018 a outubro/2018).

3 - OBJETIVOS

O Programa de Garantia e Controle de Qualidade (QA/QC) tem como objetivo fornecer informações que permitam assegurar e garantir a precisão e acurácia dos resultados obtidos no âmbito do PMQQS. Para isso esse relatório fornece os dados validados e qualificados a partir dos resultados do monitoramento do trimestre de novembro/2018 a janeiro/2019, além das observações dos procedimentos de amostragem, preparação de amostras, medições de campo e análises químicas.

4 - METODOLOGIA

4.1 - Garantia de qualidade (QA)

A garantia da qualidade (QA) no processo de amostragens e análises laboratoriais foi assegurada considerando-se: 1) contratação de laboratório acreditado pela NBR ISO 17025 para os parâmetros que serão analisados no PMQQS; 2) verificação ou ajuste de instrumento de medição para desempenho compatível ao seu uso; 3) descontaminação dos equipamentos, instrumentos e materiais de coleta (não descartáveis) e calibração de equipamentos; 4) verificação e manutenção das Estações Telemétricas: TIPO I com turbidímetro (semanal) e sem turbidímetro (bimestral) e TIPO II (semanal).

4.2 - Controle de qualidade (QC) – campo e analítica

Para garantir a qualidade da amostragem de água superficial e sedimento foram utilizados brancos de equipamentos por matriz a cada dia, sendo este limitado a 20 amostras (ABNT NBR 16435/2015), duplicatas de campo por matriz, com frequência mínima de 5% por dia, sendo este limitado a 20 amostras. As amostras QC foram tratadas da mesma forma que as demais amostras e enviadas ao laboratório para serem submetidas às mesmas análises. Além disso, para o controle analítico foram realizados brancos de métodos, duplicatas de laboratório, materiais de referência certificado (MRC) e análises interlaboratoriais.

Os procedimentos de amostragem foram registrados de maneira sistemática em formulários específicos (fichas de campo), que foram preenchidos no momento da amostragem. As fichas foram elaboradas por matriz e continham, no mínimo: registros das observações sobre as condições de amostragem, equipamentos utilizados, as não conformidades ou anomalias verificadas durante o processo de amostragem, frascos e preservantes utilizados e resultados dos parâmetros físicos e químicos. Posterior a esse procedimento, as fichas de campo foram digitalizadas, validadas pelos fiscais de campo e um relatório de campo foi gerado para cada equipe de coleta (total de 4 equipes).

Os frascos devidamente identificados e os preservantes utilizados foram fornecidos pelos laboratórios responsáveis pelas análises químicas, conforme as recomendações analíticas do Anexo C do PMQQS. O material foi entregue aos laboratórios de análise com as respectivas fichas de campo, contendo a identificação do projeto, os responsáveis pela amostragem, a identificação do técnico responsável pela entrega e pelo recebimento das amostras no laboratório, a identificação da amostra, analitos de interesse, data e hora de coleta e de entrada no laboratório, além da temperatura de chegada ao laboratório.

Para a geração dos laudos analíticos foram obedecidos todos os requisitos estabelecidos pela norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, como por exemplo, identificação do projeto, nome, endereço, identificação da amostra, matriz e unidade de medida coerente com a matriz. Resultados de matriz sólida foram expressos em base seca, incluindo a porcentagem de sólidos e limite de quantificação compatível com o método. As informações sobre os controles de qualidade laboratoriais foram apresentadas nos respectivos laudos. Importante ressaltar que todas as amostras continham um código de barras específico, que o acompanhou em todas as etapas do processo, desde a coleta até a geração do resultado final.

O processo de gestão de dados implementado como parte dos procedimentos de QA/QC se deu através do sistema Monitor Pro 5 (MP5) contratado pela Fundação Renova. Os dados das coletas manuais reportados pelos laboratórios no arquivo PDF foram digitalizados sem interferência humana para arquivos no formato CSV. Um processo de conferência manual faz parte do fluxo de trabalho do banco de dados. Após todas as etapas, os resultados ficam disponibilizados aos órgãos ambientais e demais entidades cujo *login* e senha foram disponibilizados pela Fundação Renova.

Após importação com êxito dos dados para o MP5, mas antes da utilização dos dados neste relatório, da liberação da planilha para futuros gráficos e da discussão dos resultados, foram aplicados validadores e qualificadores aos dados, conforme determinado pela NT n° 16 do GTA-PMQQS, de 22 de outubro de 2018. Os dados que foram invalidados pelos critérios apresentados no **Quadro 4-1** permanecem no sistema MP5, mas são retirados do banco de dados e dos gráficos constantes nos relatórios.

Os validadores são utilizados para identificar eventuais dados inválidos, de forma a garantir a integridade do banco de dados. Assim, quando um validador é aplicado e o dado considerado inválido, os laudos devem ser confrontados a fim de verificar se a digitação foi correta. Em caso de confirmação da invalidade, é procedida sua remoção do banco de dados. Havendo tempo hábil, a repetição da análise deverá ser solicitada ao laboratório contratado e o processo de validação reiniciado. O **Quadro 4-1** apresenta os validadores aplicados aos dados resultantes do monitoramento no âmbito do PMQQS e a ação que foi tomada caso o dado não obedeça ao critério pré-estabelecido.

Quadro 4-1 – Validadores aplicados ao Banco de Dados, conforme NT n° 16 – GTA-PMQOS.

VALIDADOR/EQUAÇÃO	AMBIENTE E/OU COMPARTIMENTO APLICADO	AÇÃO EM CASO DE DADO INVÁLIDO
V1) Limite de quantificação $\leq 1,2 \times [\text{Parâmetro dissolvido}] \leq 1,2 \times [\text{Parâmetro total}]$	Todos os ambientes (águas interiores, estuários, zona costeira)	Descartar os dados inválidos de concentração do parâmetro dissolvido e do parâmetro total
V2) $ \text{pH}_{\text{campo}} - \text{pH}_{\text{lab}} \leq 1$	Todos os ambientes e compartimentos	Descartar o dado inválido de pH_{lab}
V3) $0,85 \leq (\text{CE}_{\text{campo}}/\text{CE}_{\text{lab}}) \leq 1,15$	Todos os ambientes e compartimentos	Descartar o dado inválido de CE_{lab}
V4) $0,92 \leq (\text{Sólidos totais}/\text{SST} + \text{SDT}) \leq 1,12$	Todos os ambientes e compartimentos	Descartar dados de Sólidos dissolvidos totais
V5) $0 \leq \text{pH} \leq 14$	Todos os ambientes e compartimentos	Descartar o dado inválido de pH
V6) $[\text{Oxigênio Dissolvido}] \leq 15 \text{ mg.L}^{-1}$	Ambientes aquáticos	Descartar o dado inválido de oxigênio dissolvido
V7) Temperatura da água $\leq 35^{\circ}\text{C}$	Ambientes aquáticos	Descartar os dados de campo de temperatura da água, OD, pH e condutividade elétrica
V8) Ensaios ecotoxicológicos (um validador específico para cada ensaio utilizado)	Ensaios de toxicidade aguda e crônica	Descartar o dado inválido

Após a aplicação dos validadores, seguida da conferência dos laudos e da exclusão de dados invalidados no banco de dados, qualificadores foram definidos pela mesma nota técnica, considerando a série histórica, as características do ambiente e o balanço iônico. Para esses qualificadores, os critérios não invalidam os dados, mas identificam valores anômalos e, para tanto, são identificados em negrito no banco de dados, para que se diferenciem dos demais. Adicionalmente, uma planilha foi disponibilizada para identificar a qual qualificador o resultado não teve aprovação (marcada com Q1, Q2, Q3 e Q4), embora os qualificadores apenas indiquem que o cruzamento de dados gerados não teve relação entre si, sendo necessária uma investigação mais criteriosa por parte do usuário de tais dados.

Ao todo foram aplicados 4 qualificadores, que incluem a comparação do valor mensurado com as concentrações máxima e mínima da série histórica, a conferência do total mensurado de determinado parâmetro (se é maior ou igual a soma do valor mensurado em suas frações), o balanço iônico, além da observação se o valor de pH mensurado se encontra dentro da escala usualmente medida em referências bibliográficas. Após essa etapa, mais uma vez procede-se a conferência dos laudos e, quando possível, solicita-se a repetição das análises laboratoriais.

Para as estações automáticas, foi disponibilizado aos órgãos e autoridades um supervisório WEB onde é possível visualizar, em tempo real, as medições das estações, alarmes de violação dos níveis de alerta, gráficos, além de permitir exportar dados. Entretanto, como os dados são em tempo real, eles não são dados validados. Considerando o montante dos dados gerados e como ainda não existe uma rotina de validação definida para as estações automáticas, os dados são mantidos no MP5, sendo retirados apenas aqueles considerados irrealis, tais como valores negativos dos parâmetros e valores de pH fora da faixa de 0 a 14.

5 - RESULTADOS

Os resultados obtidos para as amostragens de água, sedimentos, biota aquática e ensaios ecotoxicológicos do período compreendido entre novembro de 2018 a janeiro de 2019 em pontos amostrais localizados no rio Doce, tributários, lagoas, zona costeira e estuários estão disponíveis em planilha Excel no **Anexo 5-1**. Neste anexo, além do banco de dados com os resultados validados e qualificados, encontra-se também uma planilha com os qualificadores que foram aplicados conforme modelo constante da NT n° 16 GTA-PMQQS.

5.1 - Conformidade e consistência dos dados

De acordo com a NT n° 16 do GTA-PMQQS, validadores pré-definidos devem ser aplicados aos dados analisados e quando detectada a inconsistência, o dado deverá ser retirado da planilha. Assim, dos 8 (oito) validadores aplicados, foram retirados 635 dados em um total de 37.335 análises realizadas no período, cujos resultados são aplicados os validadores. Isso significa que 1,70% dos dados estavam inconsistentes (**Quadro 5-1**). As planilhas contendo a memória de cálculo de todos os validadores estão no **Anexo 5-2**.

Quadro 5-1 – Avaliação resumida das inconformidades encontradas no banco de dados para amostras de água (rios, lagoas, estuários e zona costeira), para o período de novembro/2018 a janeiro/2019.

VALIDADOR	QUANTIDADE DE AMOSTRAS	DADOS NÃO VALIDADOS	% DADOS NÃO VALIDADOS
V1) Limite de quantificação \leq [Parâmetro dissolvido] \leq 1,2 x [Parâmetro total]	436 de cada parâmetro	0	0
V2) $ \text{pH}_{\text{campo}} - \text{pH}_{\text{lab}} \leq 1$	872 (água)	195	22,36
	296 (sedimento)	28	9,46
	1.150 (TTS)	108	9,40
V3) $0,85 \leq (\text{CE}_{\text{campo}}/\text{CE}_{\text{lab}}) \leq 1,15$	841	301	35,79
V4) $0,92 \leq (\text{Sólidos totais}/\text{SST} + \text{SDT}) \leq 1,12$	997	2	0,20
V5) $0 \leq \text{pH} \leq 14$	883	0	0
V6) $[\text{OD}] \leq 15 \text{ mg.L}^{-1}$	448	0	0
V7) Temperatura da água $\leq 35^{\circ}\text{C}$	444	0	0
V8) Ensaio ecotoxicológicos:			
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	171	1	0,58
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	144	0	0
<i>Daphnia similis</i>	69	0	0
<i>Danio rerio</i>	67	0	0

Para todos os resultados não validados foi realizada uma busca em cada laudo analítico, de modo a confirmar se os valores indicados nos laudos conferem com os do banco de dados (BD). Nessa busca, poucos laudos estavam ausentes ou apresentaram problemas, conforme será demonstrado no **item 5.3 - Controle de qualidade laboratorial**.

Os resultados dos brancos e duplicatas analíticos podem ser encontrados no **Anexo 5-3**, na planilha “brancos e duplicatas”. A maior parte dos resultados dos brancos ficou abaixo dos limites de quantificação dos métodos, indicando assim uma boa higienização dos equipamentos e garantindo a qualidade dos resultados dos brancos. Algumas exceções ocorreram para a análise de fluoreto com 31,1% das amostras de branco apresentando concentrações quantificadas. Adicionalmente, ainda que em poucas ocorrências, outros parâmetros também apresentaram valores anômalos, são eles: nitrito (16,6%), alcalinidade (12,6%), cloreto e sulfato (4,8%) e nitrato (2,9%). Embora o procedimento de coleta de material para as análises de brancos seja adequado, é

importante que as equipes trabalhem visando a melhoria da qualidade dos resultados. Entretanto, é importante destacar que alguns parâmetros variam em função de diferenças de pH, temperatura e oxigênio, principalmente os íons relatados. No caso do fluoreto, quando em baixas concentrações, sua medição pode ser influenciada pela variação do pH (MORITZ E MÜLLER, 1991 *apud* DOVIDAUSKAS *et al.*, 2015) ou, ainda, por interferentes iônicos do ferro e alumínio, dependendo do método aplicado (DOVIDAUSKAS *et al.*, 2015).

Os resultados de duplicatas das amostras, no geral, conferem com os resultados correspondentes, variando abaixo dos 20% aceitáveis como comparação (**Anexo 5-3**). Dos poucos dados incongruentes entre amostras de duplicatas, merece destaque apenas *E. coli*, que de 83 amostras quantificadas, 21 delas apresentaram diferenças superiores a 20%. Para a matriz sedimentos, 97,95% dos dados apresentaram bons resultados entre o medido e sua respectiva duplicata.

Alguns resultados não foram apresentados por problemas ocorridos nas coletas. Os pontos e as causas da ausência de material estão indicados no **Quadro 5-2** ou também na planilha “Indicadores de aderência do trimestre”, constante do **Anexo 5-3**. Nesse mesmo anexo encontram-se os ofícios do laboratório justificando as ausências de dados por problemas na coleta, em equipamentos ou sistemas.

Com relação à análise de Chumbo 210 a ser realizada nos testemunhos de sedimentos, as coletas foram realizadas, porém existe uma grande dificuldade em encontrar um laboratório, certificado ou não, que faça esta análise. Enquanto a busca por laboratório continua, as amostras permanecem armazenadas.

Os ofícios constantes do **Anexo 5-3** apresentam informações e justificativas acerca de dados não apresentados. Dentre estas, o equipamento de CTD apresentou problemas nas amostragens de novembro/2018 e, portanto, não foram registrados resultados nos pontos: ZCN 06, ZCN 07, ZCN 08, ZCN 09 e ZCN 10, EIT 01, EIT 02, ERC 01 ERC 02, ERD 01 e ERU 01. Além disso, informa

que os dados de descarga líquida e, conseqüentemente, descarga sólida, do ponto RDO 09, em janeiro/2019, foram corrompidos e para que isso não ocorra novamente, propõe como solução a realização de backup diário dos dados. Destaca-se ainda em outro ofício que não foi possível realizar a campanha amostral em RCA 02 para zoobentos nos meses de novembro e dezembro/2018, porque o acesso para o barco entrar no corpo hídrico não estava viável. Além destes, existe também um ofício com a justificativa de não realização de ensaios ecotoxicológicos crônicos no mês de janeiro/2019 para alguns pontos amostrais, porque alguns resultados de controle foram inconclusivos, sendo necessário a reanálise, porém não havia alíquota suficiente para novos ensaios.

Quadro 5-2 – Informativo dos resultados ausentes por problemas ocorridos nas coletas e as respectivas ações realizadas para prevenir eventos futuros, quando possível

MATRIZ	MÊS PONTO AMOSTRAL	VARIÁVEL NÃO ANALISADA	AÇÕES REALIZADAS
NOVEMBRO / 2018			
Água Marinho – Variáveis de laboratório	ECR 01, ECR 02, ZCN 07 e ZCN 06 todas as profundidades	<i>E. coli</i>	1 - Amostra chegou ao laboratório em prazo superior a sua validade. Em janeiro/19 houve a ampliação das equipes de coleta para otimização da logística, reduzindo esse prazo
Água Marinho – Variáveis <i>in situ</i>	EIT 01 (P15) ERC 01 (P50)	Temperatura Profundidade	2 – Problemas com a sonda, que foi substituída por outro modelo
Sedimento Marinho – Variáveis de laboratório	ERC 02, ZCN 07, ERC 01, ZCN 06.	Potencial redox	Idem 1
Sedimento Marinho – Variáveis <i>in situ</i>	ZCS 03, ZCS 04, ZCS 02, ERC 02, ZCN 10, ECR 01, ECR 02, EIT 01, EIT 02, ERD 01, ERI 01, ERI 02, ZCN 03, ZCN 01, ZCS 05, ZCS 06, ZCN 02, ZCN 07, ERU 01, ZCN 08, ERC 01, ZCN 09, EBN 01, EBN 02, ZCN 05, ZCN 06, ZCN 04	pH e potencial redox	Idem 2
Testemunho – Variáveis de laboratório	LMN 02 (todas as profundidades)	Potencial redox	Idem 1
Testemunho	LAL 01 e RDO 08 (todas as profundidades) / LNV 03, RPC 01 e RPG 01 (90 e 100 cm) / RDO 09 (80, 90 e 100 cm) / RPC 02 (70, 80, 90 e 100 cm)	Não foi possível coletar amostras para testemunho de sedimentos	Não havia deposição nessas profundidades
Zoobentos – Água Doce	RCA 02	Não foi possível coletar amostras para zoobentos	3 - Falta de acesso ao ponto de coleta – estão sendo realizadas obras de melhorias nos acessos
DEZEMBRO / 2018			
Água doce - Variáveis <i>in situ</i>	LMN 02 - profundidade I	Salinidade	
Água doce – Variáveis de laboratório	RDO 15	<i>E. coli</i>	Idem 1
Água Marinho – Variáveis de laboratório	Profundidade P15: ECR 01, ECR 02, ERI 01, ERI 02, ZCN 03, ZCN 02, EBN 02, ZCN 05, ZCN 04 Profundidade P50: ECR 01, ECR 02, EIT 01, EIT 02, ERI 01, ERI 02, ZCN 03, ZCN 02, EBN 01, EBN 02, ZCN 05, ZCN 04	<i>E. coli</i>	Idem 1
Água Marinho – Variáveis de laboratório	ZCN 02 (P15 e P50)	Nitrato, Nitrito, Clorofila, Feotina e Turbidez	Idem 1
Água Marinho – Variáveis <i>in situ</i>	ECR 02 (P50) e EIT 01 (P50)	Temperatura da água	
Zoobentos – Água doce	RCA 02	Não foi possível coletar amostras para zoobentos	Idem 3
Sedimento marinho – Variáveis de laboratório	ZCN 03	Potencial redox	
Sedimento marinho – Variáveis <i>in situ</i>	ZCN 03	Espessura de rejeito	Não houve identificação visual de rejeito
JANEIRO / 2019			
Água – Variáveis <i>in situ</i>	LJP 01 - profundidade II LJP 03 - profundidade III.	pH Potencial redox	Idem 2
Água Marinho – Variáveis <i>in situ</i>	EIT 02 (P50)	Temperatura da amostra	Idem 2
Água Marinho – Variáveis <i>in situ</i>	Profundidade P15: ZCS 03, ZCS 04, ZCS 02, ZCS 01, ECR 01, ECR 02, ZCN 03, ZCN 01, ZCS 05, ZCS 06, ZCN 02, ZCN 05, ZCN 04, ZCS 07, ZCS 08. Profundidade P50: ZCS 03, ZCS 04, ZCS 02, ZCS 01, ECR 01, ZCN 03, ZCN 01, ZCS 05, ZCS 06, ZCN 02, ZCN 05, ZCN 04, ZCS 07, ZCS 08.	Condutividade e salinidade	Idem 2
Água Marinho – Variáveis <i>in situ</i>	Profundidade P15 e P50: EPA 01, EPA 02, ERR 01, ERR 02, ERM 01, ERM 02, ERD 01, ERI 01, ERI 02, ERU 01, ERC 01, EBN 01, EBN 02 / Profundidade P15: ZCN 10, ZCN 06	Potencial redox	Idem 2
Água Superficial – Variáveis <i>in situ</i>	RDO 11, RGU 01, RDO 12, RDO 14 RDO 13 RPG 01	Potencial redox Temperatura, potencial redox e turbidez Turbidez	Idem 2
Sedimento – Variáveis <i>in situ</i>	RGN 06.	pH e potencial redox	Idem 2
Descarga líquida	RDO 09	Os dados deste ponto foram perdidos	Iniciou-se procedimento de backup diário
Descarga sólida	RDO 09	Os dados deste ponto foram perdidos	Iniciou-se procedimento de backup diário
Ecotoxicológicos - água (<i>C. dubia</i>)	RGN 02, RGN 03, RGN 04, RGN 05	Não houve análise	Medidas preventivas para evitar a letalidade de organismos
Ecotoxicológicos - sedimento (<i>C. dubia</i>)	LNV 03, LAO 02, LMN 01, LJP 02	Não houve análise	Medidas preventivas para evitar a letalidade de organismos

5.2 - Procedimentos de amostragem e análise

Os procedimentos de amostragem e análise adotados ocorreram em conformidade com as normas técnicas de referência para coleta de amostras de água, sedimento e biota aquática, bem como os métodos de análise utilizados para cada parâmetro. Os frascos e preservantes utilizados para as amostragens foram apropriados para as matrizes amostradas bem como os respectivos métodos analíticos propostos.

As fichas de campo e as cadeias de custódia estão disponibilizadas no *sharepoint* da Fundação Renova. Através desses registros, observou-se que a temperatura de transporte das amostras foi adequada, chegando ao laboratório com registros de $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ em todas as campanhas.

Complementar às fichas de coleta, os relatórios de amostragem estão registrados no **Anexo 5-4**. Os relatórios apresentam todas as informações contidas nas fichas de coleta digitalizadas, incluindo registros fotográficos, pelos quais é possível verificar as etapas de coletas, a utilização dos equipamentos de proteção individual pelos responsáveis pela coleta, bem como o acondicionamento das amostras e os equipamentos, conforme padrão solicitado no PMQQS. Além disso, contém os registros de calibração e verificação de equipamentos de campo, cuidado fundamental para obtenção de bons resultados de análise.

O tempo em trânsito foi adequado para a maioria das amostras, porém algumas ultrapassaram o período de 24h entre o momento de coleta e o recebimento pelo laboratório. Esses registros estão apresentados no **Quadro 5-3**, os quais descrevem as situações em que outras inconformidades foram relatadas, com os respectivos pontos amostrais.

Quadro 5-3 – Resumo das ocorrências, situações ou constatações descritas nas fichas de campo

MÊS DA CAMPANHA	PONTO	SITUAÇÃO
Novembro/2018	ECR 01, ERC 01, ZCN 06 e ZCN 07	Data de recebimento da amostra pelo laboratório superior a 24h da coleta – por questões de segurança, a equipe de coleta não desembarcou com as amostras no mesmo dia
	ECR 02, EIT 01, EIT 02, ERC 01, ERC 02, ERI 01, ERI 02, ZCN 01 a ZCN 09	<u>Sedimento</u> : Não foi possível realizar a medição de pH e potencial redox, porque o equipamento estava medindo temperatura elevada, interferindo nesses resultados
	ERD 01	<u>Sedimento</u> : sonda indisponível para análise <i>in situ</i>
Dezembro/2018	EBN 01, EBN 02, ECR 01, ECR 02, ERI 01, ERI 02, LMN 02, ZCN 02 a ZCN 05	Data de recebimento da amostra pelo laboratório superior a 24h da coleta – por questões de segurança, a equipe de coleta não desembarcou com as amostras no mesmo dia
Janeiro/2019	ECR 01, ECR 02, ZCN 01 a ZCN 05, ZCS 01 a ZCS 08	Não foi possível medir a condutividade elétrica e salinidade da água devido a problemas ocorridos com a sonda

Em alguns pontos, as campanhas de água e sedimento ocorreram em dias diferentes das coletas de testemunho, fato que se justifica por serem equipes diferentes. O tempo de coleta diferenciado entre esses compartimentos inviabilizaria a realização de campanhas ao longo do mês, pela quantidade de pontos amostrais do programa. Cabe informar que em alguns pontos não era possível a realização da coleta exatamente no mesmo local, em especial para sedimentos e bentos, face a dificuldade de acesso ao barco ou ao elevado nível do rio no momento da amostragem. Isso ocorreu para os pontos RCA 02 (novembro/2018) e em RCA 05 e RPC 03 (janeiro/2019). Providencias estão sendo tomadas para melhorar o acesso ao barco. Além disso, tanto para bentos como para fitoplâncton, as amostras foram preservadas em álcool, ao invés de formaldeído, nos pontos RSG 01 e RDO 09, em novembro/2018.

Ressalta-se também que muitas fichas de campo estavam rasuradas, em especial aquelas das coletas nos estuários, sendo necessário um trabalho com as equipes de coleta no sentido de se manter a informação legível, visto que essa é uma importante ferramenta para avaliação momentânea do local e da utilização dos resultados *in situ*. Apesar disso, esse problema reduz sua relevância, uma vez que os relatórios de campo contemplam todas essas informações, porém o trabalho em se analisar e traduzir essas fichas torna-se moroso e mais suscetível a erros.

As fichas de informação de segurança dos produtos químicos (FISPQ) utilizados como preservantes foram disponibilizadas em relatórios anteriores juntamente com o plano de segurança para produtos controlados. À época, também foram disponibilizados 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 validade para cada amostra desde sua coleta.

5.3 - Controle de qualidade laboratorial

Os limites de quantificação (LQ) dos métodos trabalhados atenderam aos requisitos previstos no PMQQS (tabela 4-Anexo C do PMQQS), sendo todos eles iguais ou menores que os limites preconizados pela legislação vigente. Para os metais pesados, os LQs foram mais elevados nos ambientes de zona costeira e estuarina, sendo o dobro dos LQs de águas superficiais neste trimestre. Essa diferença se faz necessária em muitos parâmetros, porque águas salinas ou salobras possuem maiores concentrações de certos íons que atuam como interferentes analíticos na determinação de alguns analitos e, portanto, algumas vezes é necessário diluir as amostras. Ainda assim, em todos os parâmetros, o LQ atendeu aos limites da legislação.

Os brancos dos métodos estão ao final de cada laudo analítico, que estão disponibilizados no *sharepoint* da Fundação Renova. Por esses resultados é possível avaliar o controle de qualidade dos laboratórios e o de LCS (amostras de controle), que tiveram recuperação dentro do aceitável quando fortificados por “*spike*”, sendo, portanto, satisfatórios para os limites de quantificação de cada método.

Os certificados dos materiais de referência (MRC) foram apresentados em relatórios anteriores, da mesma forma que os resultados das análises de proficiência (ensaios interlaboratoriais). Destaca-se que o próprio laboratório contratado possui procedimentos de controle de qualidade e que os interlaboratoriais fazem parte desse procedimento, sendo necessárias participações constantes para controle e gestão do próprio desempenho frente a seus processos analíticos.

Todos os laudos analíticos referentes às análises bióticas e abióticas estão disponibilizados no *sharepoint* da Fundação Renova.

Com referência a área amostral das análises de organismos bentônicos, de acordo com o laboratório ALS, desde outubro/2018 os laudos de zoobentos marinhos possuem essa informação. Para os zoobentos de rios a área amostral passou a ser descrita nos laudos a partir de janeiro/2019, mas no BD a mesma já vinha sendo incluída desde agosto/2018 (em alguns pontos o início foi a partir de julho/2018), pela forma de entrada do dado ser por arquivo CSV, anterior ao PDF.

5.4 - Equipamentos de medição automáticos

As estações automáticas tiveram sua verificação ininterrupta, salvo quando por impossibilidade de acesso. Em novembro/2018, houve troca do modem das estações com respectiva revisão e atualização do *Datalogger*, o que gerou algumas interrupções na transmissão dos dados.

Alguns problemas relativos ao período compreendido neste relatório estão indicados na planilha de operação e manutenção das estações (**Anexo 5-5**), onde estão reportados também problemas ocorridos com as sondas. Parte deles inclui elevação dos valores de turbidez, geralmente associados a folhas ou material em suspensão aderidos ao sensor das sondas, acarretando em alguns picos registrados, correspondentes ao período chuvoso e elevação do nível do rio. As oscilações de turbidez ocorreram, principalmente, na estação RGN 01, em novembro/2018.

Os demais eventos relatados na planilha, especialmente referentes ao nível de água, foram corrigidos no momento da manutenção. Também houve falha na transmissão dos dados entre os dias 13 e 15 de novembro/2018, na estação RDO 03, possivelmente em decorrência de problemas no equipamento, ocorrendo perda das informações gravadas no *datalogger*. Para sanar esse problema, foi realizada a manutenção e reprogramação do equipamento, retornando a geração e armazenamento de dados com êxito e, também, foi feito um acompanhamento dos valores gerados nos dias subsequentes, para garantir a confiabilidade dos resultados. Posteriormente, no dia 23/11/2018, constatou-se a necessidade de substituição do *datalogger* e da bateria. No entanto, até o dia 26/11/2018 houve falhas na transmissão dos dados, o que demandou ajuste da programação. O rigoroso acompanhamento dessa estação em decorrência de tais falhas ocorreu até o dia 29 do mesmo mês, não sendo detectada mais falha nas transmissões de dados.

Outro relato importante que cabe mencionar é a respeito de dados zerados de condutividade elétrica e temperatura da água na estação RCA 02, a partir de 1/11/2018 até 7/11/2018, quando ocorreu a manutenção do equipamento. Nesta data foi verificado que uma das portas de comunicação do eletrodo da sonda não reconhecia os sensores nela inseridos e, então, a equipe de manutenção optou pela troca de porta desse sensor com o de clorofila, medida tomada para garantir que parâmetros com níveis de alerta mantivessem a medição. Dessa forma, a estação voltou a registrar os dados de condutividade e temperatura, mas ficou sem os dados de clorofila, até que a sonda fosse reparada.

Não foi possível o acesso a estação RDO 01 em janeiro/2019, em virtude do fechamento o mesmo pelo proprietário da terra. Em função disso, a Fundação Renova está em processo de realocação desta estação, que eventualmente poderá ser acessada pelo rio, em outra propriedade. Contudo, não é possível manter a frequência de manutenção neste ponto e a medida realizada é a comparação dos resultados da sonda automática com os da sonda manual. O banco de dados referente às estações automáticas está no **Anexo 5-1**, alguns picos ou valores zerados foram

observados. Essas possíveis inadequações foram marcadas no respectivo BD para que a Fundação Renova faça uma averiguação. São eles:

- O nível de água aumentou além do habitual no ponto RDO 04, em 1/11/2018, registrado às 9h, retornando aos níveis normais nos registros seguintes. Houve erro de leitura de nível no período do dia 1/11/2018 a 4/11/2018 e o modem foi atualizado para corrigir o problema;
- Nos pontos RDO 12, em 18/12/2018, RCA 02, em 5/12/2018 e RDO 02, em 26/11/2018, os resultados de todos os parâmetros foram iguais a zero, registros ocorridos no momento da manutenção da preventiva da sonda. Os pontos RDO 16, em 26/11/2018, RDO 03, em 31/12/2018 e 07/1/2019, RCA 02, em 24/1/2019 e RDO 05, em 22/1/2019, também apresentaram valores zerados, cujas causas estão descritas no arquivo constante no **Anexo 5-5**.
- Temperatura ambiente e umidade do ar também foram detectadas com valor zerado em RDO 03 – 02/01/2019, ocorridos no momento de manutenção preventiva da sonda.

A planilha contendo informações sobre a operação e manutenção das estações automáticas está no **Anexo 5-3**. Todos os relatos sobre as ocorrências de falhas nas estações automáticas estão detalhados na planilha.

5.5 - Garantia da qualidade (QA)

5.5.1 - 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 5-6**. O laboratório ALS/Corplab, responsável pela maioria das análises, possui número de acreditação CRL-0222 e CRL-0241 e os laboratórios subcontratados Econsult Estudos Ambientais e Tecam Tecnologia Ambiental, possuem número CRL-0760 e CRL-0395, respectivamente. Todos os certificados estão vigentes e a última revisão de escopo foi realizada recentemente.

As análises de granulometria e de vazão (descarga líquida) realizadas pela Labmar Meio Ambiente e Geologia Marinha Ltda. não possuem acreditação pelo INMETRO. Estas análises não são rotineiras e por isso existe dificuldade em serem contratadas com a respectiva acreditação pelo INMETRO. Este laboratório é certificado pela Fundação Vanzonili, sob o registro SQ-17015 e foi subcontratado pela ALS para estas análises. As análises de chumbo 210 estão suspensas até que seja encontrado algum laboratório em nível nacional que realize esse tipo de análise e que tenham algum tipo de acreditação. Enquanto isso, as amostras estão armazenadas adequadamente e alguns testes estão sendo realizados no Instituto de radioproteção e dosimetria-IRD.

5.5.2 - Capacitação técnica da equipe responsável

O quadro de funcionários envolvidos nos trabalhos de escritório e de campo nas campanhas amostrais se manteve o mesmo desde o período anterior. Na planilha enviada naquela ocasião consta a função de cada contratado e a respectiva localidade de atuação, que pode ser confirmada nas fichas de campo e cadeias de custódia.

6 - INFORMAÇÕES ADICIONAIS E CONSIDERAÇÕES FINAIS

As amostragens de campo e as análises laboratoriais foram cumpridas exatamente conforme consta na metodologia, o que garantiu a qualidade dos dados apresentados. Considerando os validadores aplicados para os dados do período de novembro/2018 a janeiro/2019, 1,7% dos dados foram excluídos do BD por inconsistência. Poucos problemas ocorreram nas coletas, provocando exclusão de dados por causa de falhas nas sondas, conforme relatado.

Na qualificação dos dados, muitos resultados ficaram acima ou abaixo dos limites máximos e mínimos da série histórica, não obedecendo ao qualificador 1 (Q1). Porém, é importante mencionar que a maior parte desses valores ficou abaixo dos limites de quantificação dos métodos, gerando maior quantidade de dados considerados inadequados, quando na verdade os valores não foram quantificados.

Além desse resultado, será necessário o envio das informações sobre a maré no momento da coleta. Ainda que os dados de zona costeira e estuarina não façam parte dos relatórios trimestrais, esta informação é importante para a organização dos dados para uma eventual necessidade.

Por fim, cabe ressaltar que a análise dos resultados das amostras de fitoplâncton estão em atraso, por causa de problemas de identificação e quantificação registrados em relatórios anteriores. A partir de dezembro/2018 esse trabalho foi subcontratado e o fitoplâncton passou a ser analisado pelo laboratório Econsult. No entanto, os dados ainda estão sendo analisados e, por isso, estão ausentes no banco de dados. Dessa forma, no mês de novembro/2018 a divisão por laboratório foi distribuída da maneira apresentada no **Quadro 6-1** e estarão apresentados no próximo BD de relatório trimestral considerando o pacote de variáveis característico de cada laboratório, como indicado a seguir.

**Quadro 6-1 – Pontos de monitoramento de fitoplâncton
avaliados pelos laboratórios ALS e Econsult, em novembro/2018.**

ALS – PACOTE DE VARIÁVEIS: CIANOBACTÉRIAS QUANT. (CEL.ML⁻¹), DENSIDADE NUMÉRICA (ORG ML⁻¹), DIVERSIDADE DE SHANNON (H' - LOGE), DOMINÂNCIA DE SIMPSON (LAMBDA'), EQUITABILIDADE (J'), NÚMERO DE TÁXONS, NÚMERO TOTAL DE INDIVÍDUOS	EONSULT – PACOTE DE VARIÁVEIS: CIANOBACTÉRIAS QUANT. (CEL.ML⁻¹), DENSIDADE NUMÉRICA (ORG ML⁻¹), NÚMERO DE TÁXONS
<p>RCA 01 (Acaiaca/MG) RCA 02, RCA 03, RCA 04, RCA 05, RCA 06 (Barra Longa/MG) RGN 08 (Barra Longa/MG) RMH 01 (Aimores - Manhuacu 01) RDO 11 (Baixo Guandu - Doce 11) RGU 01 (Baixo Guandu - Guandu 01) RDO 05 (Belo Oriente/MG) RDO 04 (Bom Jesus do Galho/MG) RDO 12, RDO 13, RDO 14 (Colatina/ES) RCR 01 (Conselheiro Pena/MG) RDO 07, RDO 08 (Governador Valadares/MG) RSG 01 (Governador Valadares/MG) RDO 15, RDO 16 (Linhares/ES) LAL 01, LAO 01, LAO 02, LMN 02 – Em todas as profundidades (Linhares/ES) LMN 01 – Profundidade I (Linhares/ES) RVD 03, RVD 04 (Mariana/MG) RGN 01, RGN 02, RGN 03, RGN 04, RGN 05, RGN 06, RGN 07 (Mariana/MG) RDO 06 (Periquito/MG) RPG 01 (Ponte Nova/MG) RMA 01 (Raul Soares/MG) RDO 03 (São Domingos do Prata/MG) RPC 03 (Timóteo/MG) RDO 09 (Tumiritinga/MG)</p>	<p>LLM 01, LLM 02, LLM 03 – Em todas as profundidades (Colatina/ES) LMN 01 – Prof. III (Linhares/ES) LNV 01, LNV 02, LNV 03 – Em todas as profundidades (Linhares/ES) RPC 01, RPC 02 (Mariana/MG) RSA 01 (Naque/MG) RDO 10 (Resplendor/MG) RDO 01 (Rio Doce/MG)</p>

7 - EQUIPE TÉCNICA

PROFISSIONAL DA ECOLOGY BRASIL E E&E	FORMAÇÃO	FUNÇÃO	REGISTRO GERAL/ CTF IBAMA
Gina Luísa Carvalho Boemer	Bióloga (UFSCar), mestre e doutora em Engenharia Ambiental (USP)	Coordenação Geral	CRBio 35253/04 CTF 590812
Maria Isabel de Almeida Rocha	Bióloga (UNIRIO), mestre e doutora em Biofísica (UFRJ)	Análise dos dados e elaboração do Relatório	CRBio 29943/02 CTF 7176839
Carolina Davila Domingues	Bióloga (UNISINOS/RS), mestre em Botânica (UFRGS) e doutora em Botânica (UFRJ)	Análise dos dados	CRBio 53691/03 CTF 3312907
Déborah Regina de Oliveira e Silva	Bióloga, mestre e doutora em Ecologia, Conservação e Manejo de Vida Silvestre (UFMG)	Análise dos dados	CRBio 87804/04 CTF 5810376
Petrus Magnus Amaral Galvão	Biólogo, mestre em Ecologia e doutor em Biofísica (UFRJ)	Análise dos dados	CRBio 115214/02 CTF 499671
Rafael Azevedo	Biólogo (UNIGRANRIO), mestre em Ecologia (UFJF) e doutor em Ecologia e Evolução (UERJ)	Análise dos dados	CRBio 65746/02 CTF 2978596I
Jefferson Rocha da Silva	Oceanógrafo (UERJ)	Análise dos dados	CTF 7157608
Vinícius de Paiva Andrade	Engenheiro ambiental (PUC-RJ)	Análise de dados	CREA 2019102239
Vanessa Souza Romão	Analista de sistemas	Editoração	IFP 104.169.94-1

8 - REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

DOVIVAUSKAS, S., OKADA, I.A., OKADA, M.M., BRIGANTI, R.C., OLIVEIRA, C.C. Determinação de fluoreto em baixas concentrações: validação de método com eletrodo íon seletivo para análise da água utilizada na preparação de soluções de diálise. Revista Instituto Adolfo Lutz. 74(4): 347-360. 2015.