

Programa de Monitoramento Quali-Quantitativo Sistemático de Água e Sedimentos - PMQQS

Programa de Garantia e Controle
de Qualidade - QA/QC
Relatório de Consistência Mensal
dos Dados Físicos e Químicos
(Fevereiro/2020)

Maio 2020

Programa de Monitoramento Quali-Quantitativo Sistemático de Água e Sedimentos - PMQQS

Programa de Garantia e Controle
de Qualidade - QA/QC
Relatório de Consistência Mensal
dos Dados Físicos e Químicos
(Fevereiro/2020)

Maio 2020

Apoio:

SUMÁRIO

1 - APRESENTAÇÃO	1
2 - INTRODUÇÃO	2
3 - OBJETIVOS	4
4 - METODOLOGIA	5
4.1 - Garantia de qualidade (QA)	5
4.2 - Controle de qualidade (QC)	5
4.2.1 - Procedimentos de campo	5
4.2.2 - Procedimentos laboratoriais	8
4.2.3 - Procedimentos de análise dos dados	9
4.2.3.1 - Validadores	10
4.2.3.2 - Qualificadores	11
4.2.3.3 - Avaliação geral da consistência dos dados	14
4.2.4 - Estações automáticas	15
4.2.5 - Síntese metodológica	15
5 - RESULTADOS	17
5.1 - Garantia de qualidade (QA)	17
5.2 - Controle de qualidade (QC)	18
5.2.1 - Avaliação dos procedimentos de campo	18
5.2.2 - Avaliação dos procedimentos laboratoriais	19
5.2.3 - Análise dos dados	20
5.2.3.1 - Validadores	20
5.2.3.2 - Qualificadores	24
5.2.3.3 - Avaliação geral da consistência dos dados	25
5.2.3.3.1 - Matriz de Brancos	26
5.2.3.3.2 - Matriz de Duplicatas	27
5.2.3.3.3 - Matriz de Água	28
5.2.3.3.4 - Matriz de Sedimento	39
5.3 - Estações Automáticas	43
6 - INFORMAÇÕES ADICIONAIS E CONSIDERAÇÕES FINAIS	45
7 - EQUIPE TÉCNICA	47

LISTA DE QUADROS

Quadro 4-1 – Divisão das equipes de campo.....	6
Quadro 4-2 – Validadores aplicados ao banco de dados (V1 a V7), conforme o ambiente (rios, lagoas, estuários e zona costeira) e matriz (água ou sedimentos), seguindo as orientações da NT n° 16 – GTA -PMQQS. Não está sendo considerado o validador para os ensaios ecotoxicológicos (*).	11
Quadro 4-3 – Qualificadores aplicados ao banco de dados (Q1 a Q4), conforme o ambiente (rios, lagoas, estuários e zona costeira) e matriz (água ou sedimento), seguindo as orientações da NT n° 16 – GTA-PMQQS.....	13
Quadro 5-1 – Avaliação resumida das inconformidades encontradas no banco de dados para amostras de água e sedimento (rios, lagoas, estuários e zona costeira), para o mês de fevereiro/2020.....	20
Quadro 5-2 – Avaliação dos resultados invalidados por tipo de validador e equipe de campo.....	22
Quadro 5-3 – Pontos sem resultados no BD e a respectiva ocorrência justificando a ausência do dado em fevereiro/2020.	25
Quadro 5-4 – Resultados que não apresentaram confiabilidade.....	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 4-1 – Ficha de campo contendo as informações necessárias para o controle de qualidade.	7
Figura 4-2 – Laudo laboratorial contendo as informações necessárias para o controle de qualidade.	9
Figura 4-3 – Fluxograma com as etapas metodológicas adotadas no Programa de Garantia e Controle de Qualidade (QA/QC).....	16
Figura 5-1 – Avaliação temporal da quantidade de dados invalidados no PMQQS (agosto/2017 a fevereiro/2020) em função da aplicação dos validadores V1 a V7 para a matriz água.	22
Figura 5-2 – Avaliação dos resultados invalidados divididos em equipes de campo, desde o início de monitoramento nos pontos prescritos no PMQQS (agosto/2017 à fevereiro/2020).	24
Figura 5-3 – Parâmetros que foram quantificados nos resultados de brancos de água a partir da série histórica do PMQQS (agosto/2017 à fevereiro/2020).	27
Figura 5-4 - Comparativo das concentrações do parâmetro turbidez (<i>in situ</i> e em laboratório) no mês de fevereiro/2020 em relação aos dados do período chuvoso (outubro a março) da série histórica do PMQQS (agosto/2017 a janeiro/2020) nos pontos amostrais de rios e tributários que apresentaram resultados em fevereiro/2020 superiores à máxima histórica.	29
Figura 5-5 - Comparativo das concentrações dos parâmetros sólidos suspensos totais e sólidos totais no mês de fevereiro/2020 em relação aos dados do período chuvoso (outubro a março) da série histórica do PMQQS (agosto/2017 a janeiro/2020) nos pontos amostrais de rios e tributários que apresentaram resultados em fevereiro/2020 superiores à máxima histórica.....	30
Figura 5-6 - Comparativo das concentrações de manganês dissolvido no mês de fevereiro/2020 em relação aos dados do período chuvoso (outubro a março) da série histórica do PMQQS (agosto/2017 a janeiro/2020) nos pontos amostrais de rios e tributários que apresentaram resultados em fevereiro/2020 superiores à máxima histórica.....	31
Figura 5-7 - Comparativo das concentrações de cobalto total no mês de fevereiro/2020 em relação aos dados do período chuvoso (outubro a março) da série histórica do PMQQS (agosto/2017 a janeiro/2020) nos pontos amostrais de rios e tributários que apresentaram resultados em fevereiro/2020 superiores à máxima histórica.....	32
Figura 5-8 - Comparativo das concentrações de alumínio dissolvido, alumínio total, DBO e fósforo total no mês de fevereiro/2020 em relação aos dados do período chuvoso (outubro a março) da série histórica do PMQQS (agosto/2017 a janeiro/2020) nos pontos LMN 01 e LMN 02 da lagoa Monsarás.	34
Figura 5-9 - Comparativo das concentrações de bário total, zinco total, cálcio total e dureza total no mês de fevereiro/2020 em relação aos dados do período chuvoso (outubro a março) da série histórica do PMQQS (agosto/2017 a janeiro/2020) no ponto LNV 03 da lagoa Nova.....	35
Figura 5-10 – Comparativo das concentrações do parâmetro turbidez (<i>in situ</i> e em laboratório) no mês de fevereiro/2020 em relação aos dados do período chuvoso (outubro a março) da série histórica do PMQQS (agosto/2017 a janeiro/2020) nos pontos amostrais dos estuários que apresentaram resultados em fevereiro/2020 superiores à máxima histórica.	36
Figura 5-11 - Comparativo das concentrações dos parâmetros arsênio total, bário total, carbono orgânico dissolvido e total, ferro dissolvido e total e manganês total no mês de fevereiro/2020 em relação aos dados do período chuvoso (outubro a março) da série	

histórica do PMQQS (agosto/2017 a janeiro/2020) nos pontos amostrais ERR 01 e ERR 02.	37
Figura 5-12 - Comparativo das concentrações do parâmetro <i>E. coli</i> no mês de fevereiro/2020 em relação aos dados do período chuvoso (outubro a março) da série histórica do PMQQS (agosto/2017 a janeiro/2020) nos pontos amostrais da zona costeira norte.	38
Figura 5-13 - Comparativo das concentrações dos parâmetros ferro total, manganês dissolvido e sulfato no mês de fevereiro/2020 em relação aos dados do período chuvoso (outubro a março) da série histórica do PMQQS (agosto/2017 a janeiro/2020) nos pontos amostrais ZCS 04 e ZCS 05.	39
Figura -5-14 - Comparativo dos percentuais das frações granulométricas no mês de fevereiro/2020 em relação aos dados do período chuvoso (outubro a março) da série histórica do PMQQS (agosto/2017 a janeiro/2020) nos pontos amostrais de estuários.	41
Figura - 5-15 - Comparativo dos percentuais das frações granulométricas no mês de fevereiro/2020 em relação aos dados do período chuvoso (outubro a março) da série histórica do PMQQS (agosto/2017 a janeiro/2020) nos pontos amostrais da zona costeira.	42

LISTA DE ANEXOS

- Anexo 1 Banco de dados Fev20
- Anexo 2 Certificados de acreditação
- Anexo 3 Validadores e qualificadores Fev20
- Anexo 4 Brancos e duplicatas Fev20
- Anexo 5 Ofícios e informações sobre dados ausentes
- Anexo 6 Observações-operação e manutenção das estações automáticas

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). Visando reduzir o prazo para disponibilização dos dados, a partir do último relatório trimestral (agosto a outubro/2019), os relatórios passaram a ser mensais. O presente relatório refere-se a campanha de coleta do mês de fevereiro/2020.

2 - INTRODUÇÃO

O Programa de Garantia e Controle de Qualidade (QA/QC) está descrito no Anexo A do Programa de Monitoramento Quali-quantitativo Sistemático de Água e Sedimentos (PMQQS) e posteriormente complementado pela Nota Técnica nº 16 GTA-PMQQS.

A garantia de qualidade - QA (*“Quality Assurance”*) refere-se ao planejamento de métodos e técnicas e a sistematização das etapas que visam garantir a confiança no processo analítico. As atividades de controle de qualidade – QC (*“Quality Control”*) objetivam encontrar problemas específicos ao processo de medição, análise e geração de resultados. Por diferenças sutis entre QA e QC e, muitas vezes complementares, os processos são utilizados em conjunto (QA/QC).

A seguir são apresentados os procedimentos e avaliações em relação às etapas que envolvem a Garantia de Qualidade (QA), tais como: certificação de laboratórios, capacitação de equipe, manutenção e calibração de equipamentos; e o Controle de Qualidade (QC) que compreende procedimentos de campo (brancos, fichas de campo, cadeias de custódia, entre outros), laboratório (branco de métodos, ensaios interlaboratoriais, laudos de análise, entre outros) e a etapa final de análise de todo o processo (validação e qualificação dos dados, avaliação geral da consistência dos dados).

Os bancos de dados, planilhas de consistência e ofícios que justificam as falhas nas coletas e/ou análises estão apresentados em anexo e as demais documentações (laudos analíticos, cadeias de custódia, fichas de campo, relatórios fotográficos, certificados de acreditação e os dados de perfilagem das sondas) no *sharepoint* da Fundação Renova, conforme descrições em cada tópico.

Este relatório considera somente os dados físicos e químicos de água e sedimento e das estações automáticas do mês de fevereiro/2020, sendo complementar aos relatórios

QA/QC dos períodos anteriores (anual: agosto de 2017 a julho de 2018, trimestral: agosto/2018 a outubro/2019; e mensal: a partir de novembro/2019). Essa divisão de relatórios visa agilizar a liberação dos resultados físicos e químicos de água e sedimento, haja vista que os resultados biológicos, ecotoxicológicos, testemunho, granulometria de sedimentos e descargas líquida e sólida demandam um prazo maior para análise e, por isso, serão apresentados em relatório à parte, mantendo a frequência trimestral.

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 dos resultados das análises físicas e químicas da água e sedimento da campanha do mês de fevereiro/2020, além das observações dos procedimentos de amostragem, preparação de amostras, medições de campo e análises físicas e químicas.

4 - METODOLOGIA

4.1 - Garantia de qualidade (QA)

A garantia da qualidade (QA) no processo de amostragens e análises laboratoriais foi assegurada considerando:

- Contratação de laboratório acreditado pela NBR-ISO 17025 para os parâmetros analisados no PMQQS;
- Verificação e/ou ajuste de instrumento de medição para desempenho compatível ao seu uso;
- Descontaminação dos equipamentos, instrumentos e materiais de coleta (não descartáveis) e calibração de equipamentos;
- 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)

4.2.1 - Procedimentos de campo

Para que seja possível executar toda a campanha em sua extensa malha amostral dentro de um mês, as coletas foram divididas por equipes. Essa divisão foi feita considerando os trechos de rios, lagoas, estuários e zona costeira, conforme apresentado no **Quadro 4-1** a seguir.

Quadro 4-1 – Divisão das equipes de campo

EQUIPES	PONTOS DE ATUAÇÃO
Trechos 1 e 2 (rios)	RVD 03, RVD 04, RPC 01, RPC 02, RPC 03, RGN 01, RGN 02, RGN 03, RGN 04, RGN 05, RGN 06, RGN 07, RGN 08, RCA 01, RCA 02, RCA 03, RCA 04, RCA 05, RCA 06, RPG 01, RMA 01, RDO 01, RDO 03, RDO 04, RDO 05, RDO 06, RSA 01, RSA 01 M
Trechos 3 e 4 (rios)	RDO 07, RDO 08, RSG 01, RDO 09, RCR 01, RDO 10, RMH 01, RDO 11, RGU 01, RDO 12, RDO 13, RDO 14, RDO 15 e RDO 16
Lagoas	LJP 01, LJP 02, LJP 03; LNV 01, LNV 02, LNV 03; LLM 01, LLM 02, LLM 03; LMN 01, LMN 02; LAO 01, LAO 02; LAL 01
Estuários	ERM 01, ERM 02; EPA 01, EPA 02; ERR 01, ERR 02; ERD 01; ERI 01, ERI 02; EBN 01, EBN 02; ERU 01; ERC 01
Zona Costeira e Estuários	ZCS 08, ZCS 07, ZCS 01, ZCS 02, ZCS 03, ZCS 04, ZCS 05, ZCS 06, ZCN 01, ZCN 02, ZCN 03, ZCN 04, ZCN 05; ECR 01, ECR 02; EIT 01, EIT 02; ZCN 06, ZCN 07, ZCN 08, ZCN 09, ZCN 10, ERC 02

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 matrizes e contém: identificação do ponto, tipo da amostra, responsável pela coleta, data e hora da amostragem, parâmetros a serem analisados, 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, resultados dos parâmetros físicos e químicos *in situ* e informações sobre o recebimento da amostra no laboratório, como identificação do técnico responsável, temperatura da amostra e data/hora do recebimento (**Figura 4-1**). As fichas de campo foram digitalizadas pelo laboratório e validadas pelos fiscais de campo.

Como procedimento de controle de qualidade das amostragens de água superficial e sedimentos foram utilizados brancos de equipamentos por matriz a cada dia de coleta, sendo este limitado a 20 amostras (ABNT NBR-16435/2015), duplicatas de campo por matriz, com frequência mínima de 5% por dia, sendo limitado a 20 amostras (ABNT NBR-16435/2015). As amostras de brancos e duplicatas foram tratadas da mesma forma que as demais amostras e enviadas ao laboratório para serem submetidas às mesmas análises.

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 coletado em campo foi entregue aos laboratórios de análise com as respectivas fichas de campo, contendo a identificação do projeto e as demais informações já listadas acima.

4.2.2 - Procedimentos laboratoriais

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 e endereço do solicitante, localização do ponto, identificação da amostra, matriz, unidade de medida coerente com a matriz, método de análise dos parâmetros e seus respectivos limites de quantificação (**Figura 4-2**). Resultados de matriz sólida foram expressos em base seca, incluindo a porcentagem de sólidos. Além disso, para o controle dos procedimentos laboratoriais foram realizados brancos de métodos, duplicatas de laboratório e foram utilizados em seus procedimentos internos materiais de referência certificado (MRC). O laboratório realiza análises interlaboratoriais, conforme normas específicas.

Importante mencionar que os limites de quantificação dos métodos de cada parâmetro avaliado devem estar de acordo com as limitações legais (Resoluções CONAMA ou Normativas COPAM), conforme preconiza o PMQQS. Esses limites constam nos laudos analíticos, junto dos resultados de cada variável.

4.2.3.1 - Validadores

Os critérios de validação, determinados pela NT nº 16 do GTA-PMQQS, são utilizados para identificar eventuais dados inválidos, de forma a garantir a integridade do banco de dados. Após importação com êxito dos dados para o MP5 e da liberação da planilha do banco de dados (BD) foram aplicados os critérios de validação aos resultados. Os dados invalidados pelos critérios apresentados no **Quadro 4-2** são retirados do banco de dados e dos gráficos constantes nos relatórios, mas permanecem no sistema MP5 a fim de garantir a integridade dos resultados e manter o processo automático de entrada dos resultados provenientes dos laudos analíticos.

Quando um validador é aplicado e o dado considerado inválido, os valores do BD são confrontados com os laudos analíticos, a fim de verificar se a transcrição dos dados foi realizada corretamente pelo laboratório. Se for constatado algum erro na transcrição dos dados pelo laboratório, solicita-se a revisão do laudo e posteriormente o dado é corrigido no MP5. Em caso de confirmação da invalidade do dado pelo laboratório, é procedida sua remoção somente da planilha de banco de dados. Havendo tempo hábil, solicita-se a repetição da análise ao laboratório contratado e o processo de validação é reiniciado. Vale esclarecer que a reanálise só ocorre quando a revisão do laudo é solicitada antes do prazo de descarte da amostra. Ressalta-se também que cada parâmetro apresenta um prazo de análise específico, que pode variar de 24h até 6 meses.

O **Quadro 4-2** apresenta os validadores aplicados aos dados resultantes do monitoramento no âmbito do PMQQS e a ação tomada caso o dado não obedeça ao critério pré-estabelecido.

Quadro 4-2 – Validadores aplicados ao banco de dados (V1 a V7), conforme o ambiente (rios, lagoas, estuários e zona costeira) e matriz (água ou sedimentos), seguindo as orientações da NT n° 16 – GTA - PMQQS. Não está sendo considerado o validador para os ensaios ecotoxicológicos (*).

VALIDADOR/EQUAÇÃO	TIPO DE AMBIENTE E MATRIZ	AÇÃO EM CASO DE DADO INVÁLIDO
V1) Limite de quantificação \leq [Parâmetro dissolvido] \leq 1,2 x [Parâmetro total]	Todos os ambientes; matriz água	Descartar os dados inválidos de concentração do parâmetro dissolvido e do parâmetro total
V2) $ pH_{\text{campo}} - pH_{\text{lab}} \leq 1$	Todos os ambientes e matrizes	Descartar o dado inválido de pH_{lab}
V3) $0,85 \leq (CE_{\text{campo}}/CE_{\text{lab}}) \leq 1,15$	Todos os ambientes; matriz água	Descartar o dado inválido de CE_{lab}
V4) $0,92 \leq [Sólidos\ totais/(SST+SDT)] \leq 1,12$	Rios e lagoas; matriz água	Descartar dados de sólidos dissolvidos totais
V5) $0 \leq pH \leq 14$	Todos os ambientes e matrizes	Descartar o dado inválido de pH
V6) [Oxigênio Dissolvido] \leq 15 mg.L ⁻¹	Todos os ambientes; matriz água	Descartar o dado inválido de oxigênio dissolvido
V7) Temperatura da água \leq 35°C	Todos os ambientes; matriz água	Descartar os dados de campo de temperatura da água, OD, pH e condutividade elétrica

(*) O validador 8 (V8) será apresentado no relatório QA/QC trimestral - comunidades hidrobiológicas, ensaios ecotoxicológicos, dentre outras análises, referente ao período de fevereiro/2020 à abril/2020.

4.2.3.2 - Qualificadores

Os qualificadores, também determinados pela NT n° 16 do GTA-PMQQS, tem por objetivo identificar os valores anômalos, por meio de critérios que consideram a série histórica, as características do ambiente e o balanço iônico.

Após a aplicação dos validadores, seguida da conferência dos laudos e da exclusão de dados invalidados na planilha de banco de dados, foram aplicados os qualificadores. Os dados que não obedeceram aos critérios de qualificação são destacados em negrito na planilha de banco de dados, para que se diferenciem dos demais. Este procedimento, no entanto, não invalida o dado, mas indicam que existem valores anômalos, a partir de equações que relacionam grupos de parâmetros, sendo necessária uma investigação mais criteriosa por parte do usuário de tais dados. Adicionalmente, uma planilha (Planilha qualificadores Fev20) foi disponibilizada no **Anexo 1** para identificar a qual qualificador o resultado não obteve aprovação (marcada com Q1, Q2, Q3 e Q4).

Ao todo foram aplicados 4 qualificadores, que incluem a comparação do valor mensurado com as concentrações máxima e mínima da série histórica do Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM), a conferência do total mensurado de determinado parâmetro com as suas frações (aplicado apenas para os sólidos, série de nitrogênio e ferro), o balanço iônico, além da observação se o valor de pH medido se encontra dentro da escala usualmente encontrada em referências bibliográficas disponíveis. Um resumo dos qualificadores está indicado no **Quadro 4-3**. Após essa etapa, mais uma vez procede-se a conferência dos laudos e, quando possível, solicita-se a repetição das análises laboratoriais. Conforme já mencionado, a reanálise só ocorre quando a revisão do laudo é solicitada antes do prazo de descarte da amostra.

PROGRAMA DE MONITORAMENTO QUALI-QUANTITATIVO SISTEMÁTICO DE ÁGUA E SEDIMENTOS - PMQQS

Programa de Garantia e Controle de Qualidade (QA/QC) - Relatório de consistência dos dados físicos e químicos (Fevereiro/2020)

3474-00-QAQC-RL-0005-00

Quadro 4-3 – Qualificadores aplicados ao banco de dados (Q1 a Q4), conforme o ambiente (rios, lagoas, estuários e zona costeira) e matriz (água ou sedimento), seguindo as orientações da NT n° 16 – GTA-PMQQS.

Qualificador	Princípio do qualificador	Tipo de ambiente e matriz	Fórmula aplicada ou critérios de cálculo	Ação em caso de atendimento à fórmula
Q1	Avaliar se os resultados obtidos estão de acordo com os da série histórica informada pelo IGAM	Rios; matriz água	$[\text{Parâmetro}_{\text{PMQQS}}] > [\text{Máxima Parâmetro}_{\text{Série Histórica}}]$	Dado desqualificado
			$[\text{Parâmetro}_{\text{PMQQS}}] < [\text{Mínima Parâmetro}_{\text{Série Histórica}}]$	Dado desqualificado
Q2	Avaliar se o total mensurado em um parâmetro está coerente com as séries iônicas e dissolvida do mesmo parâmetro (sólidos, série de nitrogênio e ferro)	Todos os ambientes; matriz água	$1,2 \times \text{Parâmetro (total)} \geq \sum (\text{Parâmetro}_{\text{Fração 1}} + \text{Parâmetro}_{\text{Fração 2}} + \dots)$	Dado qualificado
Q3	Observar se os valores de pH estão coerentes com a bibliografia publicada para os ambientes avaliados	Rios e lagoas; todas as matrizes	$5 \leq \text{pH}_{\text{águas interiores}} \leq 10$	Dado qualificado
		Estuários e zona costeira; todas as matrizes	$6,5 \leq \text{pH}_{\text{estuário e zona costeira}} \leq 8,5$	Dado qualificado
Q4	Balanço iônico (*)	Rios e lagoas, matriz água	Diferença percentual (mEq.L^{-1}) > Critério de aceitação (mEq.L^{-1})	Dado desqualificado

(*) As fórmulas do balanço iônico, que compõe o qualificador Q4, estão detalhadas na NT n° 16 – GTA – PMQQS.

4.2.3.3 - Avaliação geral da consistência dos dados

Além da aplicação de validadores e qualificadores, conforme estabelece a NT n° 16 GTA-PMQQS, é feita ainda uma avaliação geral dos dados gerados no âmbito do PMMQS, uma vez que nem todas as matrizes e parâmetros possuem critérios de validação e qualificação definidos. Este procedimento de avaliação visa identificar dados fora do padrão esperado nos resultados brutos e problemas no controle de qualidade em relação aos dados de brancos e duplicatas.

O processo de avaliação geral da consistência de dados considera as seguintes diretrizes:

- Para os dados brutos: avaliação geral dos resultados, levando em consideração os próprios dados históricos do PMQQS (média ou máxima) e o período sazonal (seca ou chuva). Os dados considerados suspeitos são encaminhados para a confirmação do laboratório responsável;
- Para os dados de brancos: avaliação dos resultados superiores ao limite de quantificação (LQ). Primeiramente, solicita-se a confirmação dos resultados pelo laboratório responsável. Em caso afirmativo, o laboratório repassa essas informações à equipe de campo responsável pela amostragem, com o intuito de identificar as possíveis causas e buscar soluções para evitar a ocorrência nas próximas campanhas;
- Para os dados de duplicatas: avaliação dos resultados 20% acima da amostra correspondente. Todos os resultados são encaminhados para a confirmação do laboratório responsável.

4.2.4 - Estações automáticas

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, gerar gráficos, além de permitir a exportação dos dados brutos. Entretanto, como os dados são em tempo real, eles não passam por nenhum critério de validação. 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 irreais, tais como valores negativos dos parâmetros e valores de pH fora da faixa de 0 a 14.

Embora não apresentem validadores ou qualificadores específicos, como forma de controle de qualidade dos dados gerados é avaliada ainda a existência de picos de valores, de resultados zerados e ausentes, que são confrontados com as informações de manutenção dos equipamentos. Caso o resultado atípico não tenha justificativa na planilha de operações e manutenção, disponibilizada no **Anexo 6**, a informação é registrada neste relatório.

4.2.5 - Síntese metodológica

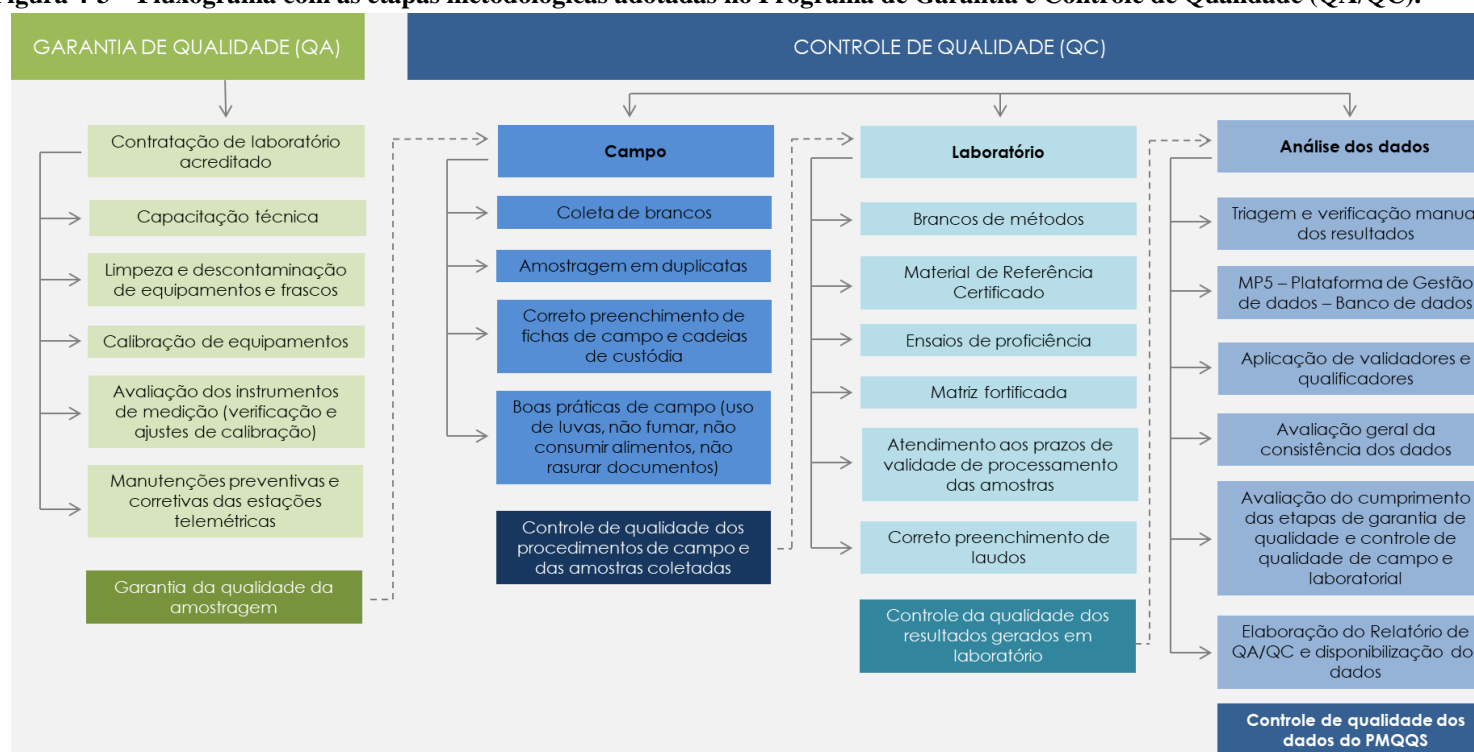
O fluxograma da **Figura 4-3** apresenta os principais procedimentos das etapas do Programa de Garantia e Controle de Qualidade (QA/QC).

PROGRAMA DE MONITORAMENTO QUALI-QUANTITATIVO SISTEMÁTICO DE ÁGUA E SEDIMENTOS - PMQQS

Programa de Garantia e Controle de Qualidade (QA/QC) - Relatório de consistência dos dados físicos e químicos (Fevereiro/2020)

3474-00-QAQC-RL-0005-00

Figura 4-3 – Fluxograma com as etapas metodológicas adotadas no Programa de Garantia e Controle de Qualidade (QA/QC).



5 - RESULTADOS

Os resultados obtidos para as amostragens físicas e químicas de água e sedimento, e das estações automáticas do mês de fevereiro/2020, em pontos amostrais localizados no rio Doce, tributários, lagoas, zona costeira e estuários estão disponíveis em planilha Excel no **Anexo 1**. Neste anexo, além do banco de dados com os resultados validados e qualificados, encontram-se também a planilha com os qualificadores marcados, conforme modelo constante da NT n° 16 GTA-PMQQS, e a planilha de resultados das estações automáticas.

5.1 - Garantia de qualidade (QA)

Não houve alteração no escopo da acreditação dos laboratórios contratados e subcontratados, cujos certificados foram disponibilizados em relatórios anteriores. O laboratório ALS/Corplab, responsável pelas análises físico-químicas de água, sedimento, testemunho de sedimento e ensaios ecotoxicológicos, possui número de acreditação CRL-0222, CRL-0241 e CRL-0395. O laboratório subcontratado Econsult Estudos Ambientais, responsável pelas análises biológicas, possui número CRL-0760. O laboratório Tommasi Analítica Ltda, que analisa os parâmetros físicos e químicos para avaliação do material particulado em suspensão (MPS) possui certificado de acreditação número CRL-0442. Todos os certificados estão vigentes (**Anexo 2**). 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.

O quadro de funcionários envolvidos nos trabalhos de escritório e de campo nas campanhas amostrais podem ser conferidos no *sharepoint* da Fundação Renova. Na planilha consta a função de cada contratado e a respectiva localidade de atuação, que pode ser confirmada nas fichas de campo e cadeias de custódia.

5.2 - Controle de qualidade (QC)

5.2.1 - Avaliação dos procedimentos de campo

Os procedimentos de amostragem de campo ocorreram 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 e os respectivos métodos analíticos foram apropriados para as matrizes amostradas.

Através desses registros, observou-se que a temperatura de transporte das amostras foi adequada, chegando ao laboratório com registros de $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ em todas as campanhas. Pelas fichas de campo, também foi possível verificar que o tempo das amostras em campo foi adequado para todas as campanhas amostrais realizadas no mês de fevereiro/2020.

Complementar às fichas de coleta, os relatórios de campo estão igualmente disponibilizados no *sharepoint* da Fundação Renova. Os relatórios, elaborados pelo laboratório para cada equipe de campo, incluem registros fotográficos, pelos quais é possível verificar as etapas de coletas, a utilização dos equipamentos de proteção individual pelos responsáveis pela coleta, o acondicionamento das amostras e os equipamentos, conforme padrão solicitado no PMQQS. Além disso, também constam no *sharepoint* da Fundação Renova os registros de calibração das sondas multiparamétrica, a qual é realizada no laboratório mensalmente com técnicos especializados, e planilhas Excel contendo os dados *in situ*, obtidos pela sonda no momento da coleta, após passar pelo processo de verificação diária no campo para obtenção dos resultados de análise.

5.2.2 - Avaliação dos procedimentos laboratoriais

As fichas de informação de segurança dos produtos químicos (FISPQ) utilizados, como preservantes foram disponibilizadas no relatório anual do PMQQS 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.

Cabe destacar que as FISPQ são disponibilizadas e armazenadas em pastas que acompanham as equipes de campo. Sempre que necessário, as equipes realizam consultas sobre as informações de segurança referente aos produtos químicos, além dos treinamentos rotineiros.

Os limites de quantificação (LQ) dos métodos trabalhados atenderam aos requisitos previstos no PMQQS (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 mês de fevereiro/2020. 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, 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 nos anexos no relatório anual, da mesma forma que os resultados das análises de proficiência (ensaios interlaboratoriais). Destaca-se que o próprio laboratório contratado realiza periodicamente ensaios interlaboratoriais como parte do controle de qualidade interno do mesmo.

Todos os laudos laboratoriais referentes às análises de água e sedimento estão disponibilizados no *sharepoint* da Fundação Renova. Alguns resultados do BD considerados atípicos, mesmo passando pelos critérios dos validadores, foram confirmados nos laudos e pelo laboratório responsável.

5.2.3 - Análise dos dados

5.2.3.1 - Validadores

De acordo com a NT n° 16 do GTA-PMQQS, validadores pré-definidos devem ser aplicados aos dados analisados e quando detectado o descumprimento aos critérios de validação, o dado deverá ser retirado da planilha. Assim, com a aplicação dos 7 (sete) validadores, foram retirados 71 dados em um total de 7.457 análises realizadas no período. Isso significa que 0,95% dos dados apresentaram inconsistência (**Quadro 5-1**). Para este total, foi considerada a soma de todos os dados em que foram aplicados os validadores, exceto o V5, uma vez que este já foi considerado no somatório do V2. As planilhas contendo o roteiro de cálculo dos validadores e qualificadores estão no **Anexo 3**.

Quadro 5-1 – Avaliação resumida das inconformidades encontradas no banco de dados para amostras de água e sedimento (rios, lagoas, estuários e zona costeira), para o mês de fevereiro/2020.

VALIDADOR	QUANTIDADE DE DADOS QUE PASSARAM PELO VALIDADOR	DADOS NÃO VALIDADOS	% DADOS NÃO VALIDADOS
V1) Limite de quantificação \leq [Parâmetro dissolvido] \leq 1,2 x [Parâmetro total]	6.278	0	0
V2) $ \text{pH}_{\text{campo}} - \text{pH}_{\text{lab}} \leq 1$	Água: 131 (lab) e 131 (<i>in situ</i>) Sedimento: 34 (lab) e 34 (<i>in situ</i>)	7 4	2,67 5,88
V3) $0,85 \leq (\text{CE}_{\text{campo}}/\text{CE}_{\text{lab}}) \leq 1,15$	131 (lab) e 131 (<i>in situ</i>)	59	22,52
V4) $0,92 \leq (\text{Sólidos totais}/\text{SST} + \text{SDT}) \leq$	63 (ST), 131 (SST), 131 (SDT) = 325	1	0,31

VALIDADOR	QUANTIDADE DE DADOS QUE PASSARAM PELO VALIDADOR	DADOS NÃO VALIDADOS	% DADOS NÃO VALIDADOS
1,12			
V5) $0 \leq \text{pH} \leq 14$	262	0	0
V6) $[\text{OD}] \leq 15 \text{ mg.L}^{-1}$	131	0	0
V7) Temperatura da água $\leq 35^\circ\text{C}$	131	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 o banco de dados. Para a campanha de fevereiro/2020, todos os resultados invalidados no BD estavam de acordo com os resultados nos laudos. Apesar de ter ocorrido uma discrepância nos valores de pH e condutividade entre as medições em campo e laboratório, o que consequentemente levou à invalidação desses parâmetros medidos em laboratório pelos validadores V2 e V3, vale ressaltar que foi constatado em campo o correto ajuste e verificação da sonda para tais parâmetros.

O único valor invalidado pelo V4, que se refere ao resultado de sólidos dissolvidos totais do ponto RPC 01, foi confirmado pelo laboratório. Essa ocorrência foi informada ao laboratório responsável, com o intuito de reforçar o cuidado nas próximas amostragens e análises laboratoriais, para evitar novas ocorrências.

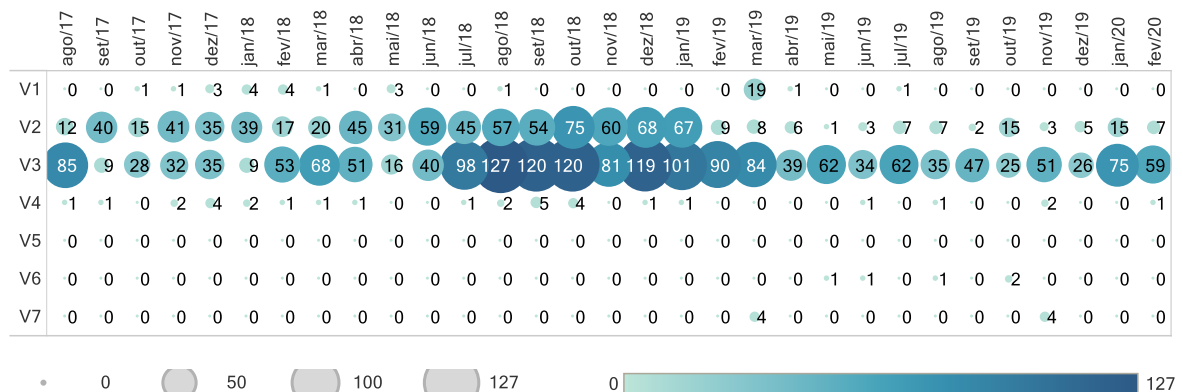
A fim de acompanhar os locais de maior ocorrência de dados invalidados e caso necessário intensificar o treinamento das equipes de campo e dos laboratórios, os resultados invalidados foram separados entre as equipes de campo: trechos 1 e 2 em rios, trechos 3 e 4 em rios, lagoas, zona costeira e estuários (**Quadro 4-1**, do item **4.2.1** - Procedimentos de campo). Dessa forma, o **Quadro 5-2** apresenta os resultados invalidados, separados por tipo de validador (V2, V3 e V4) e ambiente.

Quadro 5-2 – Avaliação dos resultados invalidados por tipo de validador e equipe de campo.

VALIDADOR	QUANTIDADE DE DADOS INVALIDADOS POR EQUIPE DE CAMPO					
	Rios – Trechos 1 e 2	Rios – Trechos 3 e 4	Lagoas	Zona costeira e Estuários	Estuários	Total de dados invalidados
V2-água	0	0	2	3	2	7
V2-sedimento	-	-	-	2	2	4
V3	7	1	11	28	12	59
V4	1	0	0	0	0	1
Total	8	1	13	33	16	71

De maneira temporal, considerando o início de monitoramento dos rios, lagoas, zona costeira e estuários preconizados no PMQQS, foi verificado que os validadores V2 e V3 foram os que mais apresentaram inconsistência nos resultados (**Figura 5-1**). O período de junho/2018 à fevereiro/2019 foi o mais crítico quanto a quantidade de resultados invalidados.

Figura 5-1 – Avaliação temporal da quantidade de dados invalidados no PMQQS (agosto/2017 a fevereiro/2020) em função da aplicação dos validadores V1 a V7 para a matriz água.



Os parâmetros que não atenderam aos critérios do V1 historicamente foram: zinco (6 vezes), carbono (6 vezes), berílio, fósforo e alumínio (3 vezes), ferro e selênio (2 vezes) e uma vez para boro, antimônio, bário, cádmio, chumbo, cobre, cromo, manganês, mercúrio, molibdênio, níquel, prata, vanádio e zinco. Não foi observada temporalidade ou espacialidade nos resultados invalidados.

No entanto, o padrão espacial foi observado no V6 e V7. A invalidação de oxigênio dissolvido (V6) ocorreu somente na lagoa Monsarás (LMN 01, nas profundidades II e III). Para a temperatura (V7), as 2 vezes em que foi invalidada ocorreram no ponto RSG 01. Em nenhum dos casos observou-se algum padrão temporal. Destaca-se que o V7, embora seja um validador para avaliar a temperatura da amostra, quando o dado é invalidado retira-se também os resultados de pH, condutividade e oxigênio dissolvido medidos pela mesma sonda, por isso considerou-se 4 resultados inválidos.

Com intuito de aprofundar nas razões que provocam o aumento de dados invalidados, em especial o V2 e o V3, foi realizado um comparativo temporal entre as equipes que atuam em campo, o que equivale também à divisão entre trechos de rios, lagoas, estuários e zona costeira. A **Figura 5-2** apresenta esses resultados, de agosto/2017 até o mês de fevereiro/2020. Apesar da separação por equipe de campo, não é possível distinguir se o problema ocorreu com a coleta ou com a análise laboratorial, mas identifica-se que a maior quantidade de resultados invalidados ocorreu nas regiões contendo água salina ou salobra.

Figura 5-2 – Avaliação dos resultados invalidados divididos em equipes de campo, desde o início de monitoramento nos pontos prescritos no PMQQS (agosto/2017 à fevereiro/2020).



Não foram observados padrões de temporalidade ou espacialidade nos resultados inconsistentes para os validadores V2 e V3. Inúmeros fatores podem influenciar a medição de pH e condutividade, provocando alteração nos resultados. Por isso, uma análise de causa raiz está em andamento para a identificação dos problemas e proposição das soluções adequadas.

5.2.3.2 - Qualificadores

Em seguida, é realizada a qualificação dos dados. Com relação ao qualificador 1 (Q1), foram observados 20 resultados acima dos limites máximos da série histórica do IGAM e 87 resultados abaixo dos limites mínimos. Cabe ressaltar que dos resultados abaixo dos mínimos, 64 eram valores que ficaram abaixo dos LQ dos métodos, o que significa que eles não foram quantificados.

O qualificador 2 (Q2) verifica se o valor mensurado nas séries de ferro, sólidos e nitrogênio foram coerentes. Para a campanha de fevereiro/2020, a série iônica de ferro foi a que mais apresentou resultados não qualificados (14 resultados, de 63 séries avaliadas),

enquanto nitrogênio apresentou somente 1 resultado não qualificado. Todos os resultados da série de sólidos atenderam aos critérios de qualificação do Q2.

Com relação ao qualificador 3 (Q3), ressalta-se que foram desqualificados somente dados de pH da zona estuarina (ERR 02, ERI 01 e ERI 02, EBN 02).

5.2.3.3 - Avaliação geral da consistência dos dados

Alguns resultados não foram apresentados porque não foi possível realização de coleta, conforme detalhado no **Quadro 5-3**. O ofício relativo à ausência de monitoramento nesses pontos pode ser verificado no **Anexo 5**.

Quadro 5-3 – Pontos sem resultados no BD e a respectiva ocorrência justificando a ausência do dado em fevereiro/2020.

PONTO	MATRIZ	OCORRÊNCIA	TRATATIVAS
EIT 01 e EIT 02	Todas as matrizes	Coleta não realizada devido à dificuldade de acesso pelo mar, o que provocou acidente com a embarcação em janeiro/2020. Ponto sem acesso por terra.	Encontrado possível acesso por terra aos pontos do estuário de Itaúnas. Em avaliação da viabilidade prática de acesso
LAO 01, LAO 02, RCA 04 e RGN 02	Todas as matrizes	Coleta não realizada porque o proprietário do terreno não permitiu a entrada da equipe de campo para acessar o ponto.	Em negociação entre os proprietários e o setor de diálogo da Fundação Renova
RDO 03, RDO 04	Todas as matrizes	Falta de acesso devido ao excesso de chuvas.	Em tratativas com a empresa responsável pelas melhorias de acesso

Destaca-se que a entrada de alguns pontos está situada em propriedades particulares e, algumas vezes, os proprietários dos terrenos impedem o acesso. No ponto RCA 04 esse fato vem ocorrendo com certa frequência e desde março/2019 não é possível fazer coletas no local. Pelo mesmo motivo, as coletas nos pontos LAO 01 e LAO 02 não ocorrem desde novembro/2019. Nesta campanha também não foi possível acessar o ponto RGN 02. As equipes da Fundação Renova, incluindo o setor do diálogo, estão em processo de negociação junto aos proprietários para resolver os problemas de acesso.

Importante mencionar que em RDO 03 e RDO 04 a coleta de fevereiro/2020 não foi realizada por causa da erosão do solo provocada pelas fortes chuvas ocorridas na região desde o final de janeiro/2020, impedindo o acesso da equipe de campo ao ponto. Com a instabilidade do terreno em consequência das fortes e recorrentes chuvas a empresa responsável pela recuperação e manutenção dos acessos não conseguiu realizar nenhuma tratativa a tempo por questões técnicas e de segurança.

5.2.3.3.1 - Matriz de Brancos

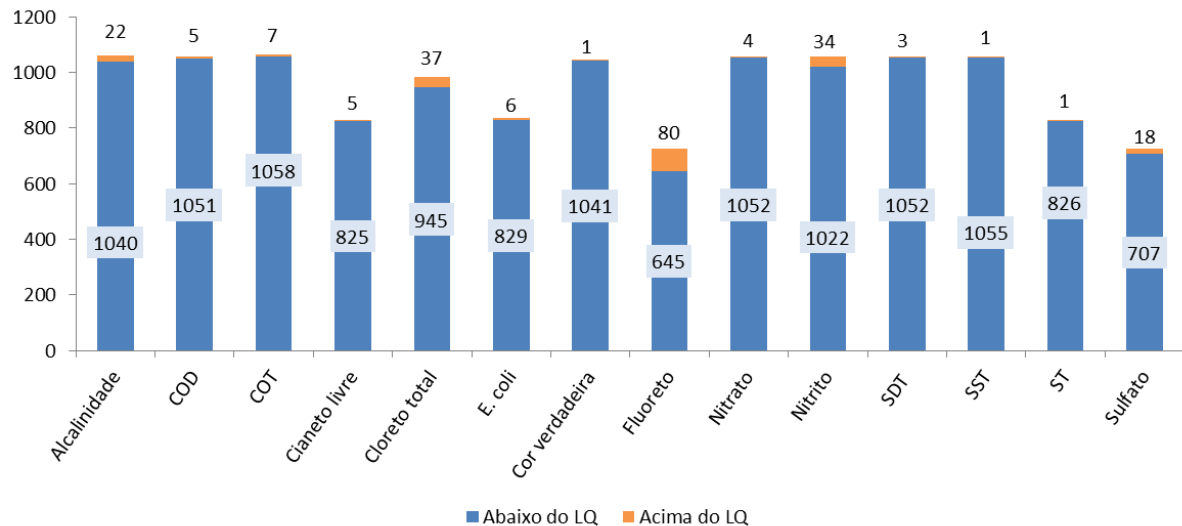
Os resultados dos brancos e duplicatas de campo podem ser encontrados no **Anexo 4**, na planilha “Brancos e duplicatas Fev20”. A maior parte dos resultados dos brancos de água e sedimento ficou abaixo dos limites de quantificação dos métodos (99,8%), indicando assim uma boa higienização dos equipamentos e garantindo a qualidade dos resultados. As 4 únicas exceções de resultados acima do LQ ocorreram nos dados de água e foram para carbono orgânico dissolvido, carbono orgânico total (RCA 06, ambos) e *Escherichia coli* e cianeto (RPC 02), no primeiro trecho de equipe de coleta de rios.

Para a avaliação dos resultados de brancos, não foram considerados os resultados das análises de campo, posto que esses valores são referentes à medição em água destilada/deionizada.

A partir da série de dados históricos observou-se que os parâmetros com maior ocorrência de resultados de branco acima do LQ para água foram alcalinidade, cloreto, fluoreto, nitrito e sulfato (**Figura 5-3**).

Dos resultados históricos, fluoreto, cloreto total e nitrito foram os que apresentaram maior número de dados quantificados, com ocorrências, principalmente, nos rios e lagoas. Os resultados de *E.coli* e nitrito ocorreram somente em período chuvoso, sendo os únicos parâmetros em que foi observada temporalidade.

Figura 5-3 – Parâmetros que foram quantificados nos resultados de brancos de água a partir da série histórica do PMQQS (agosto/2017 à fevereiro/2020).



Os dados de branco de campo da matriz sedimentos não apresentaram resultados quantificados em fevereiro/2020.

5.2.3.3.2 - Matriz de Duplicatas

Os resultados de duplicatas das amostras de campo, no geral, conferem com os resultados correspondentes, variando abaixo dos 20% aceitáveis como comparação (**Anexo 4**). Nas planilhas de resultados de duplicatas, as diferenças mais marcantes entre o mensurado na amostra e sua respectiva duplicata estão registradas em cor de célula destacada. No mês de fevereiro/2020 as diferenças ocorreram para alguns parâmetros de água, sendo: uma ocorrência para alumínio dissolvido, arsênio total, cobre, fluoreto, magnésio total e dissolvido, sódio dissolvido, duas ocorrências para dureza e zinco total e seis ocorrências para *E. coli*. Nos sedimentos, somente o parâmetro potencial redox apresentou diferenças entre a amostra e sua respectiva duplicata (4 ocorrências, em 8 amostras de duplicatas). Neste caso, as amostras se apresentam reduzidas ou oxidadas e a variação no sinal gera a acentuada diferença entre amostra e duplicata.

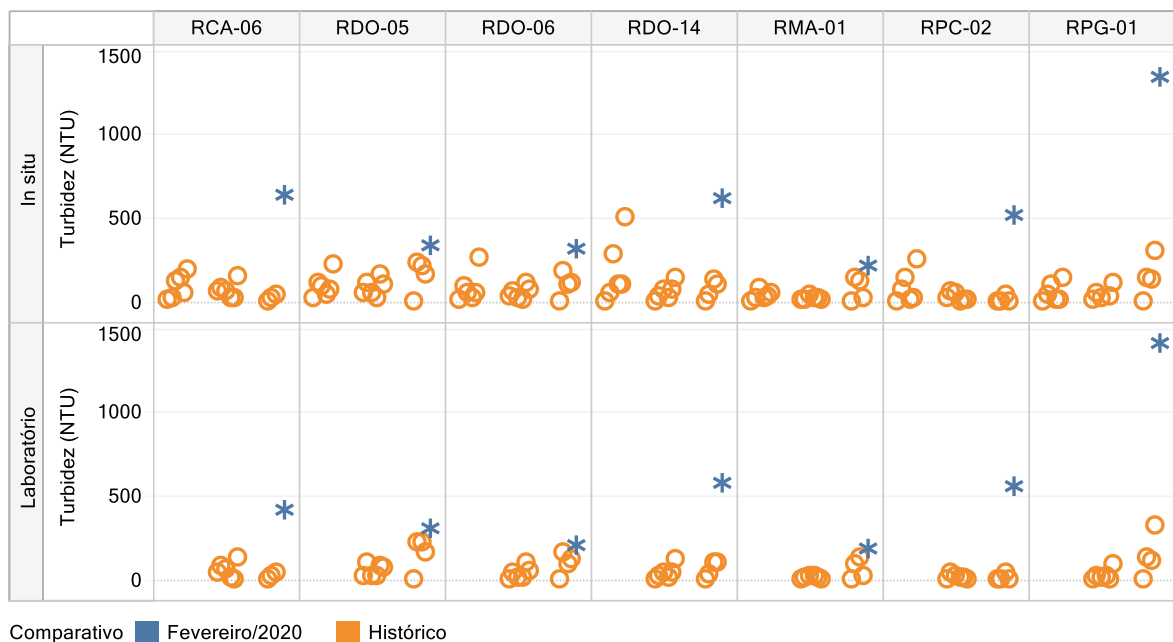
5.2.3.3.3 - Matriz de Água

Parâmetros amostrados nos rios e na coluna d'água de lagoas, estuários e zona costeira (P15 e P50) no mês de fevereiro/2020 foram avaliados em função do valor máximo observado no período chuvoso (outubro a março) dos dados históricos do PMQQS (período de agosto/2017 a janeiro/2020) em cada ponto amostral: a avaliação será dividida em rios e tributários; lagoas; estuários; e zona costeira.

Rios e tributários:

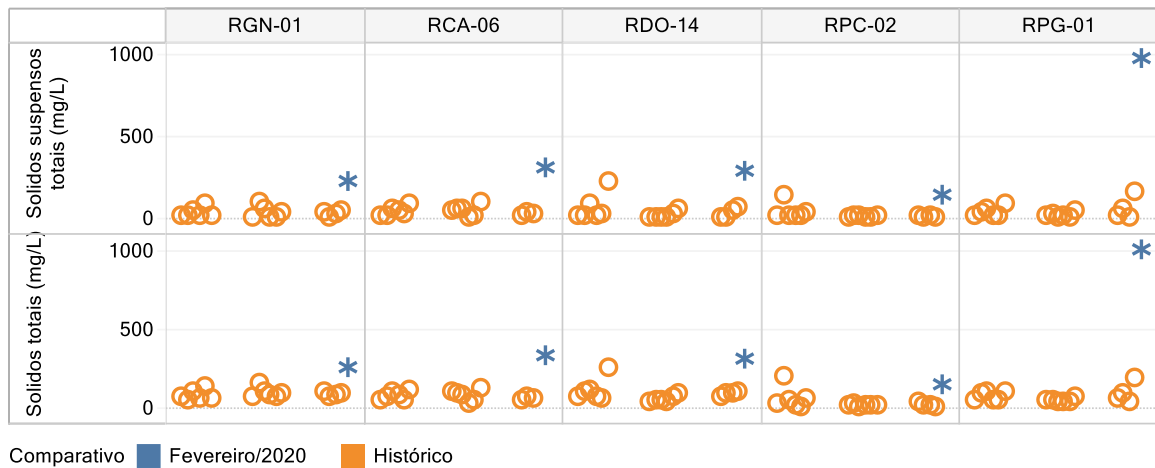
Nos rios, os resultados de turbidez *in situ* no mês de fevereiro/2020 foram superiores à máxima histórica do período chuvoso do PMQQS nos pontos RCA 06, RDO 05, RDO 06, RDO 14, RMA 01, RPC 02 e RPG 01. O ponto que apresentou a maior diferença no mês de fevereiro em relação à série histórica foi o RPG 01 cuja concentração (1344 NTU) foi 4 vezes superior à máxima histórica (307 NTU em janeiro/2020). Os resultados de turbidez avaliados em laboratório em fevereiro/2020 foram semelhantes aos medidos em campo (**Figura 5-4**).

Figura 5-4 - Comparativo das concentrações do parâmetro turbidez (*in situ* e em laboratório) no mês de fevereiro/2020 em relação aos dados do período chuvoso (outubro a março) da série histórica do PMQQS (agosto/2017 a janeiro/2020) nos pontos amostrais de rios e tributários que apresentaram resultados em fevereiro/2020 superiores à máxima histórica.



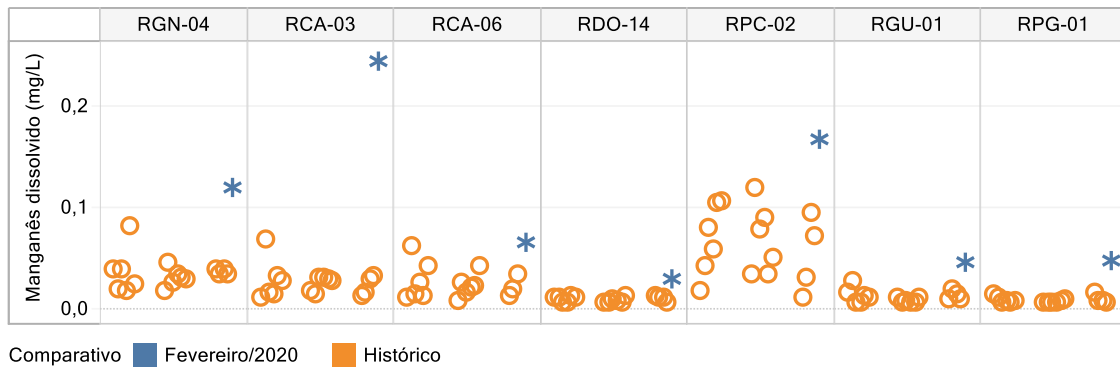
Também foram verificadas concentrações de sólidos suspensos totais e sólidos totais acima da máxima histórica dos períodos chuvosos (**Figura 5-5**). A maior diferença observada entre a amostragem de fevereiro/2020 e a máxima histórica dos períodos chuvoso foi no ponto RPG 01 que apresentou concentração de sólidos suspensos totais de 968 mg.L^{-1} , valor este 6 vezes superior à máxima histórica (158 mg.L^{-1}) e concentração de sólidos totais de 1000 mg.L^{-1} , valor 5 vezes superior a máxima histórica (189 mg.L^{-1}), tendo ambos os valores históricos ocorridos no mês anterior (janeiro/2020).

Figura 5-5 - Comparativo das concentrações dos parâmetros sólidos suspensos totais e sólidos totais no mês de fevereiro/2020 em relação aos dados do período chuvoso (outubro a março) da série histórica do PMQQS (agosto/2017 a janeiro/2020) nos pontos amostrais de rios e tributários que apresentaram resultados em fevereiro/2020 superiores à máxima histórica.



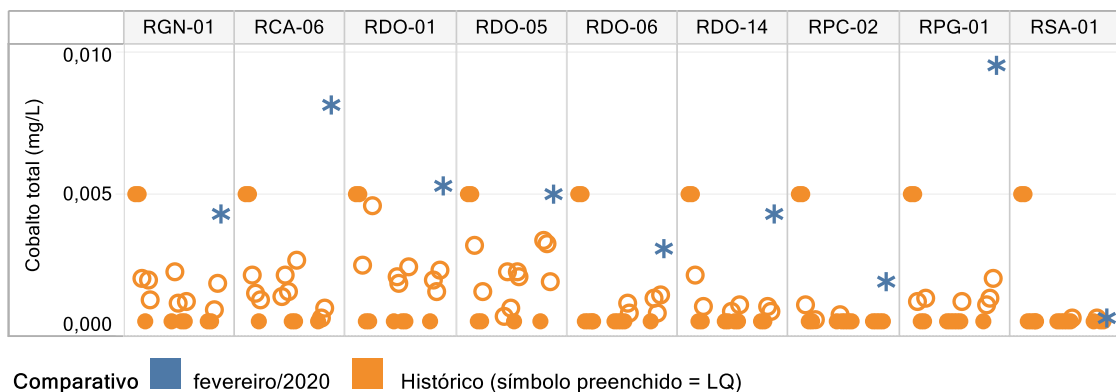
No mês de fevereiro, as concentrações de manganês dissolvido também apresentaram valores acima da máxima histórica do período chuvoso nos pontos RGN 04, RCA 03, RCA 06, RDO 14, RPC 02, RGU 01 e RPG 01 (**Figura 5-6**). A maior diferença observada entre os períodos de comparação foi no ponto RCA 03, cuja concentração de fevereiro/2020 (0,243 mg.L⁻¹) foi 3,5 vezes superior à máxima histórica do período chuvoso (0,068mg.L⁻¹ em novembro/2017).

Figura 5-6 - Comparativo das concentrações de manganês dissolvido no mês de fevereiro/2020 em relação aos dados do período chuvoso (outubro a março) da série histórica do PMQQS (agosto/2017 a janeiro/2020) nos pontos amostrais de rios e tributários que apresentaram resultados em fevereiro/2020 superiores à máxima histórica.



Por fim, se considerarmos apenas os valores quantificados (devido à alteração de LQ do início do monitoramento), verificou-se que as concentrações de cobalto total tiveram aumento em suas concentrações em fevereiro/2020 nos pontos RGN 01, RCA 06, RDO 01, RDO 05, RDO 06, RDO 14, RPC 02, RPG 01 e RSA 01 (**Figura 5-7**). Novamente, o ponto RPG 01 apresentou a maior diferença entre os períodos comparativos, com concentração quase 5 vezes superior em fevereiro/2020 ($0,00954 \text{ mg.L}^{-1}$) em relação à máxima histórica dos períodos chuvosos ($0,00199 \text{ mg.L}^{-1}$ em janeiro/2020).

Figura 5-7 - Comparativo das concentrações de cobalto total no mês de fevereiro/2020 em relação aos dados do período chuvoso (outubro a março) da série histórica do PMQQS (agosto/2017 a janeiro/2020) nos pontos amostrais de rios e tributários que apresentaram resultados em fevereiro/2020 superiores à máxima histórica.



Lagoas:

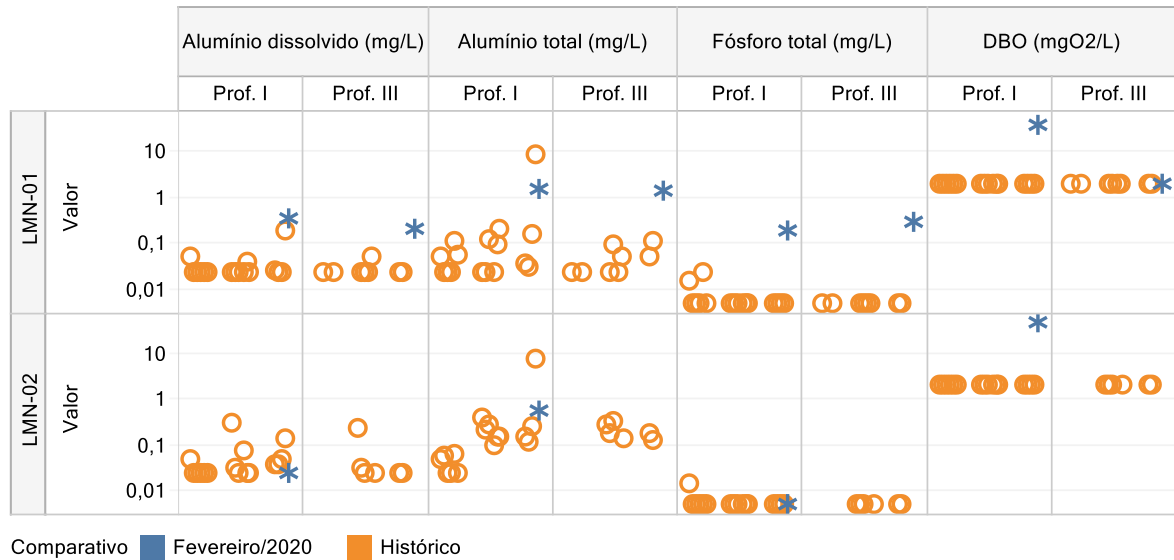
Na profundidade I da lagoa do Areal, foram registrados apenas sete parâmetros que em fevereiro/2020 superaram a máxima histórica dos períodos chuvosos do PMQQS (alumínio dissolvido, carbono orgânico dissolvido, cor verdadeira, ferro III, ferro total, magnésio dissolvido e potássio dissolvido). Ainda assim, a diferença nas concentrações entre os períodos foi pequena. Na profundidade II desta lagoa, a coleta de fevereiro/2020 foi a primeira a ocorrer no período chuvoso, não havendo, portanto, histórico comparativo para esse mês, nessa profundidade. Os valores observados, no entanto, são condizentes com o que já foi registrado nessa lagoa.

Nos pontos amostrais das lagoas do Limão e Juparanã, as diferenças nas concentrações dos parâmetros que em fevereiro/2020 superaram à máxima histórica foram pequenas. Destaca-se apenas o parâmetro cobre dissolvido, que na lagoa do Limão (LLM 02, profundidade III) apresentou concentração de 0,00353 mg.L⁻¹, sete vezes superior ao valor de LQ registrado em todos os outros meses dos períodos chuvosos (0,0005 mg.L⁻¹, valor de LQ).

Este parâmetro será acompanhado nas próximas campanhas a fim de se avaliar se está relacionado a um evento isolado ou à uma possível inconsistência, visto que ao longo de todo monitoramento as concentrações de cobre dissolvido na profundidade III do ponto LLM 02 só foi quantificada em uma ocasião (em agosto/2019), sendo todas as demais representadas pelo limite de quantificação (LQ).

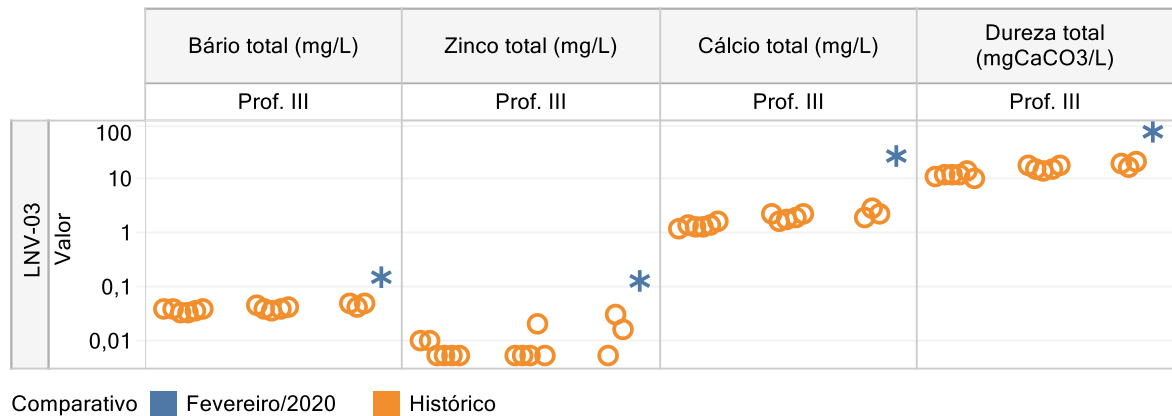
A **Figura 5-8** destaca os parâmetros que em fevereiro/2020 apresentaram maior diferença em relação à máxima histórica dos períodos chuvosos do PMQQS na lagoa Monsarás. No ponto LMN 01, alumínio dissolvido (prof. I e III) e alumínio total (prof. III) superaram à máxima histórica dos períodos chuvosos. Neste último caso, a diferença da concentração de alumínio total em fevereiro/2020 ($1,4 \text{ mg.L}^{-1}$) foi 13 vezes superior à máxima histórica ($0,11 \text{ mg.L}^{-1}$ em novembro/2019). Também no ponto LMN 01 a concentração de fósforo no mês de fevereiro/2020 na profundidade I foi $0,197 \text{ mg.L}^{-1}$, valor 8 vezes superior à máxima histórica dos períodos chuvosos ($0,0242 \text{ mg.L}^{-1}$ em fevereiro/2018). Na profundidade III a diferença foi maior, com concentração de $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ em fevereiro/2020, valor 60 vezes superior à máxima histórica, até então não quantificada nesta profundidade ($<0,0050$). Por fim, pela primeira vez, considerando não apenas os períodos chuvosos, mas todo o monitoramento, foi registrado resultados quantificáveis para DBO ($>2,0 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$) na profundidade I dos pontos LMN 01 ($37,53 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$) e LMN 02 ($45,6 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$). Estes valores superam, ainda, todos aqueles já registrados em todo sistema de lagoas monitoradas no PMQQS.

Figura 5-8 - Comparativo das concentrações de alumínio dissolvido, alumínio total, DBO e fósforo total no mês de fevereiro/2020 em relação aos dados do período chuvoso (outubro a março) da série histórica do PMQQS (agosto/2017 a janeiro/2020) nos pontos LMN 01 e LMN 02 da lagoa Monsarás.



A **Figura 5-9** destaca os parâmetros que em fevereiro/2020 apresentaram maior diferença em relação à máxima histórica dos períodos chuvosos do PMQQS na lagoa Nova. No ponto LNV 03, na profundidade III, a concentração de bário total em fevereiro/2020 ($0,148 \text{ mg.L}^{-1}$) foi três vezes superior à máxima histórica do período chuvoso ($0,0477 \text{ mg.L}^{-1}$ em outubro/2019) e a concentração de zinco ($0,126 \text{ mg.L}^{-1}$) 4 vezes superior à máxima histórica ($0,0298 \text{ mg.L}^{-1}$ em novembro/2019). A maior diferença observada neste ponto e profundidade, no entanto, foi em relação ao parâmetro cálcio total, que em fevereiro/2020 apresentou concentração de 26 mg.L^{-1} , valor 9 vezes superior à máxima histórica ($2,8 \text{ mg.L}^{-1}$ em novembro/2019). Como provável consequência do aumento deste parâmetro, o resultado da dureza total também neste ponto e profundidade foi de $76 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$, 3,5 vezes superior à máxima histórica dos períodos chuvosos ($22 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ em dezembro/2019).

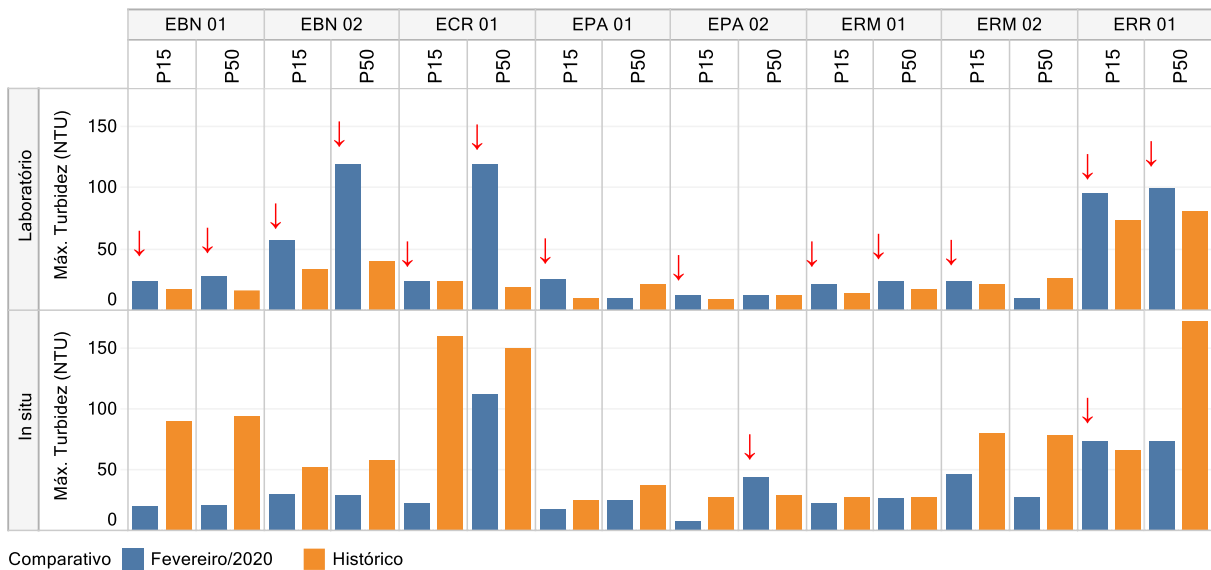
Figura 5-9 - Comparativo das concentrações de bário total, zinco total, cálcio total e dureza total no mês de fevereiro/2020 em relação aos dados do período chuvoso (outubro a março) da série histórica do PMQQS (agosto/2017 a janeiro/2020) no ponto LNV 03 da lagoa Nova.



Estuários:

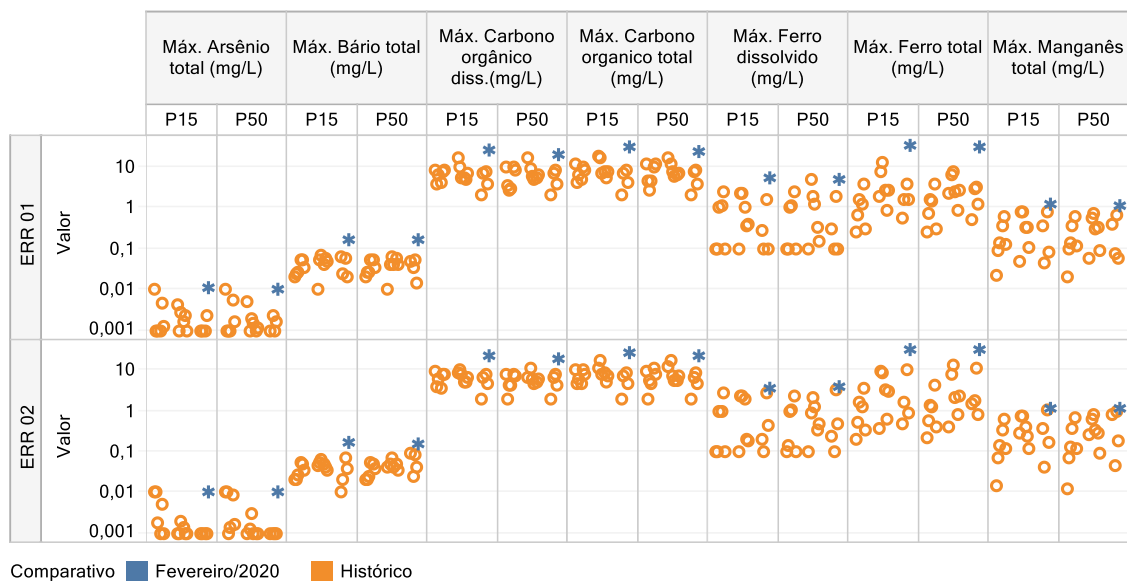
Nos estuários as concentrações de turbidez em laboratório no mês de fevereiro/2020 foram superiores à máxima histórica dos períodos chuvoso do PMQQS em alguns dos pontos e profundidades conforme indicam as setas vermelhas da **Figura 5-10**. No entanto, ao observar os valores das medições *in situ* para turbidez a ocorrência é pontual (apenas ERR 01, P15 e EPA 02, P50). A amostragem da turbidez *in situ* é representativa do momento da coleta e considerando os procedimentos de verificação e calibragem de sonda, o resultado é confiável, enquanto a turbidez avaliada em laboratório pode sofrer alterações decorrentes do tempo de análise (por exemplo: formação de grumos, sedimentação de elementos em suspensão).

Figura 5-10 – Comparativo das concentrações do parâmetro turbidez (*in situ* e em laboratório) no mês de fevereiro/2020 em relação aos dados do período chuvoso (outubro a março) da série histórica do PMQQS (agosto/2017 a janeiro/2020) nos pontos amostrais dos estuários que apresentaram resultados em fevereiro/2020 superiores à máxima histórica.



Os pontos localizados no estuário Rio Riacho (ERR 01 e ERR 02) foram os que apresentaram maior quantidade de parâmetros que, no mês de fevereiro/2020, superaram a máxima histórica dos períodos de chuvas do PMQQS (**Figura 5-11**). Entre estes parâmetros, a concentração de ferro total no mês de fevereiro no ponto ERR 01, na profundidade P15 (33 mg.L⁻¹), foi quase 3 vezes superior à máxima histórica dos períodos chuvosos do PMQQS (12 mg.L⁻¹ em dezembro/2018) e na profundidade P50 (29 mg.L⁻¹) quase 4 vezes superior a máxima histórica (7,5 mg.L⁻¹ em dezembro/2018).

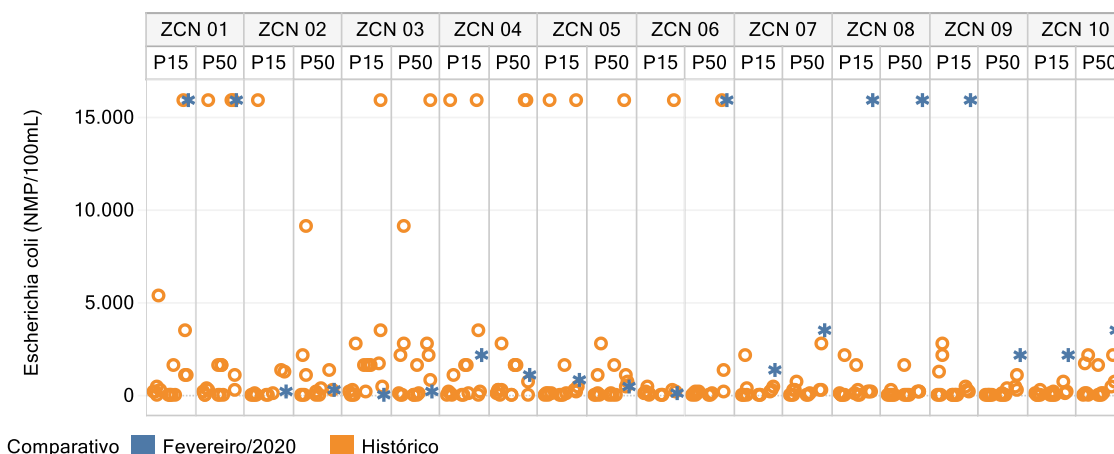
Figura 5-11 - Comparativo das concentrações dos parâmetros arsênio total, bário total, carbono orgânico dissolvido e total, ferro dissolvido e total e manganês total no mês de fevereiro/2020 em relação aos dados do período chuvoso (outubro a março) da série histórica do PMQQS (agosto/2017 a janeiro/2020) nos pontos amostrais ERR 01 e ERR 02.



Zona costeira:

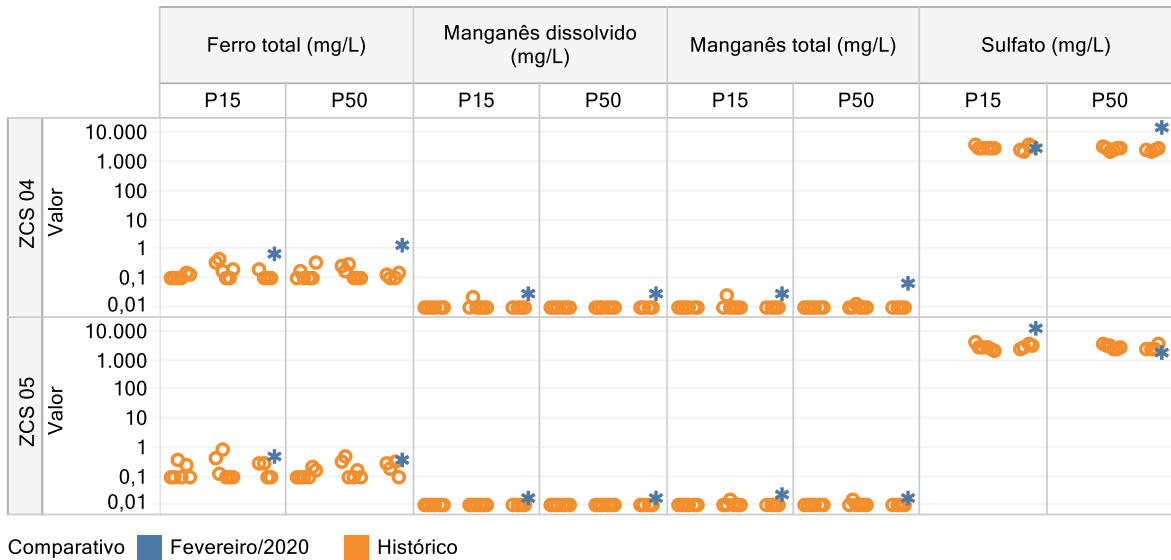
Na zona costeira, especialmente naqueles pontos localizados ao norte, destacam-se as concentrações de *Escherichia coli*, que no mês de fevereiro/2020 foram superiores à máxima histórica dos períodos de chuvas do PMQQS nos pontos ZCN 07 (P50) e ZCN 08, ZCN 09 e ZCN 10 (em ambas as profundidades) (**Figura 5-12**).

Figura 5-12 - Comparativo das concentrações do parâmetro *E. coli* no mês de fevereiro/2020 em relação aos dados do período chuvoso (outubro a março) da série histórica do PMQQS (agosto/2017 a janeiro/2020) nos pontos amostrais da zona costeira norte.



Os pontos localizados na ZCS 04 e ZCS 05 foram os que apresentaram maior quantidade de parâmetros que, no mês de fevereiro/2020, superaram a máxima histórica do período de chuvas do PMQQS. Destes parâmetros, a **Figura 5-13** destaca aqueles que apresentaram maior diferença entre o mês de fevereiro/2020 e a máxima histórica. Na ZCS 04, as concentrações de ferro total em ambas a profundidades superaram a máxima histórica dos períodos chuvosos (0,48 mg.L⁻¹ em novembro/2018, na profundidade P15 e 0,38 mg.L⁻¹ em março/2018, em P50), sendo que na profundidade P50, a diferença foi quase 4 vezes superior no mês de fevereiro/2020 (1,5 mg.L⁻¹). As concentrações de manganês dissolvido e total nos pontos ZCS 04 e ZCS 05 foram superiores às máximas históricas em ambas as profundidades. Neste caso, a concentração do parâmetro manganês total, no ponto ZCS 04, na profundidade P50 (0,681 mg.L⁻¹) foi quase 5 vezes superior à máxima histórica dos períodos chuvosos do PMQQS (0,0128 mg.L⁻¹ em dezembro/2018). Por fim, em fevereiro/2020 o parâmetro sulfato apresentou na profundidade P50 em ZCS 04 (15.000 mg.L⁻¹) e P15 em ZCS 05 (12.500 mg.L⁻¹), concentrações em uma ordem de grandeza superior às máximas históricas (4.050 mg.L⁻¹ em outubro 2018 nos dois casos) o que deverá ser acompanhado nas próximas campanhas a fim de verificar se o evento foi pontual (**Figura 5-13**).

Figura 5-13 - Comparativo das concentrações dos parâmetros ferro total, manganês dissolvido e total e sulfato no mês de fevereiro/2020 em relação aos dados do período chuvoso (outubro a março) da série histórica do PMQQS (agosto/2017 a janeiro/2020) nos pontos amostrais ZCS 04 e ZCS 05.



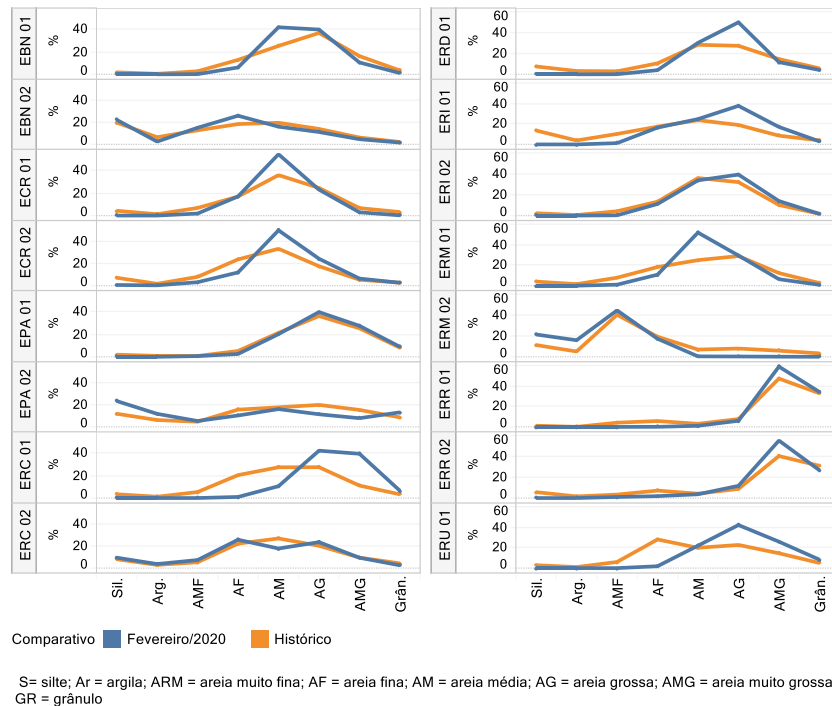
5.2.3.3.4 - Matriz de Sedimento

Parâmetros amostrados nos sedimentos nos estuários e zona costeira no mês de fevereiro/2020 foram avaliados em função do valor médio ou máximo observado no período de chuvas (outubro a março) dos dados históricos do PMQQS (período de agosto/2017 a janeiro/2020) em cada ponto amostral. A seguir a discussão será dividida em: estuários e zona costeira.

Estuários:

Com relação aos metais, apenas o ponto de amostragem EPA 02 (estuário Piraquê-Açu, Aracruz/ES) apresentou valores superiores à máxima dos dados históricos dos períodos chuvosos do PMQQS para alumínio, bário e níquel. Destes, destaca-se o alumínio, que apresentou concentração de $23.051 \text{ mg.kg}^{-1}$, quase o dobro da máxima dos períodos chuvosos dos dados históricos do PMQQS neste mesmo ponto ($13.060 \text{ mg.kg}^{-1}$, em dezembro/2019). - Em relação às frações granulométricas para cada ponto amostral, o padrão no percentual das frações no mês de fevereiro/2020 foi similar à **média** dos dados históricos do período chuvoso do PMQQS (**Figura -5-14**). Observa-se, no entanto, que no mês de fevereiro/2020 houve um aumento no percentual das frações de areia média e areia grossa para alguns pontos em relação à média dos dados históricos do PMQQS.

Figura -5-14 - Comparativo dos percentuais das frações granulométricas no mês de fevereiro/2020 em relação aos dados do período chuvoso (outubro a março) da série histórica do PMQQS (agosto/2017 a janeiro/2020) nos pontos amostrais de estuários.

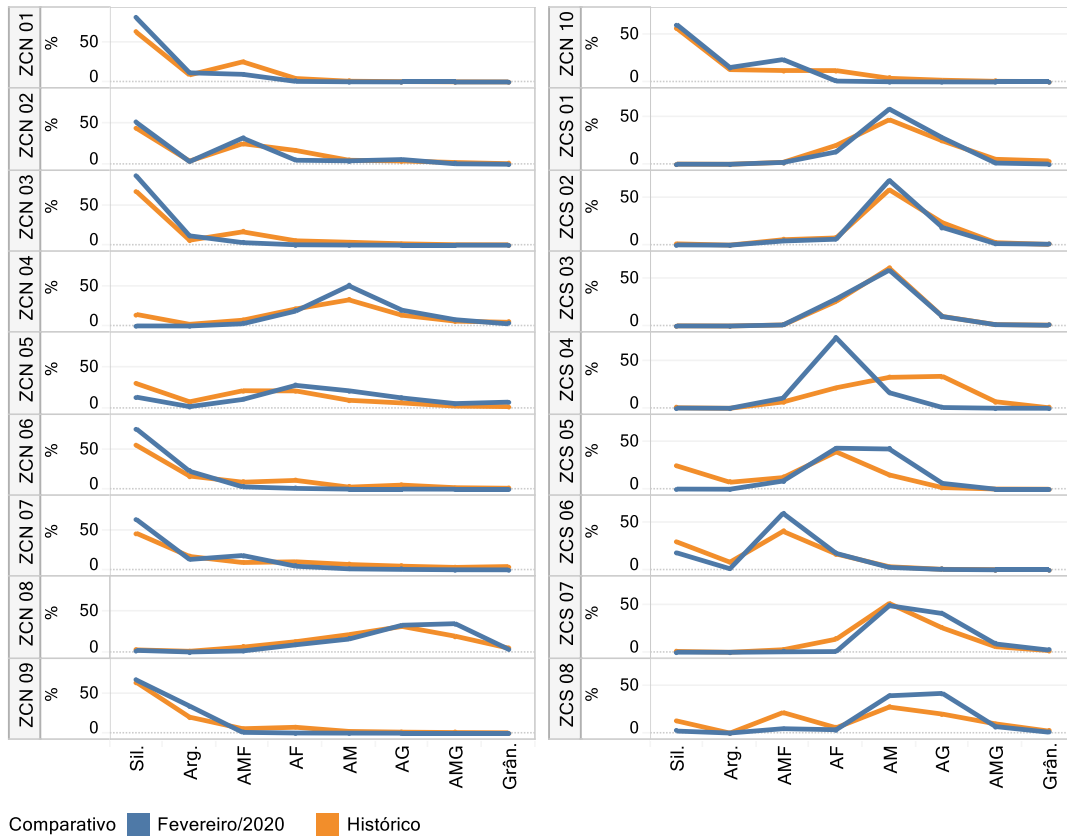


Zona costeira:

Em todos os pontos amostrais da zona costeira todos os valores de metais observados em fevereiro/2020 ficaram abaixo da **máxima** do período chuvoso dos dados históricos do PMQQS.

Quanto ao percentual das frações granulométricas, de modo geral, todos os pontos amostrados em fevereiro/2020 apresentaram padrão semelhante ao observado na média do período chuvoso dos dados históricos do PMQQS. Destaca-se o ponto ZCS 04 (Comboios, Aracruz/ES) que apresentou em fevereiro/2020 aumento no percentual de areia fina e diminuição no percentual de areia média e areia grossa em relação aos dados pretéritos do PMQQS (**Figura - 5-15**).

Figura - 5-15 - Comparativo dos percentuais das frações granulométricas no mês de fevereiro/2020 em relação aos dados do período chuvoso (outubro a março) da série histórica do PMQQS (agosto/2017 a janeiro/2020) nos pontos amostrais da zona costeira.



S= silte; Ar = argila; ARM = areia muito fina; AF = areia fina; AM = areia média; AG = areia grossa; AMG = areia muito grossa; GR = grânulo

5.3 - Estações Automáticas

Com as fortes chuvas que ocorreram na bacia do rio Doce desde o final de janeiro/2020, muitas estações automáticas sofreram avarias e ficaram sem transmitir os dados, conforme registrado no relatório de consistência de dados (QA/QC-PMQQS) referente ao mês de janeiro/2020. O banco de dados das estações automáticas encontra-se no **Anexo 1**.

Problemas relativos ao mês de fevereiro/2020 estão indicados na planilha de registros de ocorrências e manutenção nas estações automáticas (**Anexo 6**), onde estão reportados também problemas ocorridos com as sondas. Durante esse mês os alertas foram acionados algumas vezes, como indicado na planilha de ocorrências. As chuvas voltaram a aumentar o nível dos rios após 13/2/2020, muitas vezes não sendo seguro realizar as atividades de manutenção e correção.

Algumas observações serão relatadas na sequência, sendo complementar a planilha de ocorrências (**Anexo 6**):

- Estações que ficaram sem registro dos parâmetros de qualidade de água: RDO 03, RDO 04 e RDO 16 (esta, somente o pH)
- Estações que ficaram sem transmissão de dados: RCR 01 (banco de dados apresenta poucos dados a partir do dia 27/2/2020-18h até 28/2/2020-6h), RMA 01 recuperou a transmissão de dados a partir de 8/2/2020.
- A estação RDO 01 estava sem transmissão desde novembro/2019 e o acesso físico à estação estava bloqueado, não sendo possível a manutenção corretiva. Em 18/2/2020 iniciou-se a desmobilização dessa estação automática, que está sendo realocada conforme diretrizes da NT n° 55 GTA-PMQQS.

Os dados e estações indicados no **Quadro 5-4** não apresentaram confiabilidade após verificação das sondas. As justificativas para cada um desses parâmetros se encontram na planilha das observações sobre operação e manutenção das estações automáticas, que consta no **Anexo 6**. Embora esses resultados permaneçam no BD de estações automáticas, recomenda-se que sejam desconsiderados nas análises.

Quadro 5-4 – Resultados que não apresentaram confiabilidade.

Estação	Período	Parâmetro
RDO 05	11/2/2020 à 21/2/2020	Todos os parâmetros de qualidade de água
RGN 01	01/02/2020 à 5/2/2020	Turbidez
RMH 01	13/2/2020 – 9h	Precipitação
RGN 08	20/2/2020 à 27/2/2020	Turbidez e precipitação
RCA 02	4/2/2020 à 20/2/2020	Clorofila-a e condutividade

6 - INFORMAÇÕES ADICIONAIS E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os procedimentos que visam a Garantia de Qualidade (QA) dos dados obtidos no monitoramento do PMQQS foram devidamente cumpridos. Em relação aos procedimentos de Controle de Qualidade (QC) destaca-se que as amostragens de campo e as análises laboratoriais foram cumpridas exatamente conforme consta na metodologia, o que garantiu o controle da qualidade dos dados apresentados.

Quanto aos dados propriamente gerados, considerando os resultados em que foram aplicados os critérios de validação, para o período de fevereiro/2020, 0,95% dos dados foram excluídos do BD por inconsistência. Além dos dados excluídos por invalidação, alguns pontos não foram monitorados devido à falta de liberação de acesso pelos proprietários do terreno (RGN 02, RCA 04, LAO 01, LAO 02) e, portanto, ficaram sem resultados para todas as matrizes. Nos pontos RDO 03 e RDO 04 não foi possível a realização da campanha amostral devido às fortes chuvas na região, que impossibilitaram o acesso a esses pontos e a entrada diretamente no rio. Em relação à avaliação das matrizes geradas no mês de fevereiro/2020 pode-se destacar que: 1) dados de brancos indicaram boa higienização de equipamento, com 99,8% de resultados abaixo do LQ; 2) 99,3 % das duplicatas das amostras de campo conferem com os resultados correspondentes, variando abaixo dos 20% aceitáveis; 3) a matriz de água apresentou valores acima da máxima histórica do PMQQS para uma série de parâmetros, embora os resultados observados condizem com o esperado para o período de maior pluviosidade, 4) a matriz de sedimento apresentou, no geral, concentração de parâmetros abaixo das máximas da série histórica do PMQQS, e característica granulométrica similar à média da série histórica.

Por fim, este relatório serve como base para a elaboração de um plano de ação da Fundação Renova junto aos laboratórios e equipes envolvidas no monitoramento do PMQQS. A partir da avaliação mensal da consistência dos dados, é possível identificar eventuais falhas nos procedimentos de campo e laboratoriais e propor medidas mitigatórias, a fim de garantir a qualidade dos resultados mensais do monitoramento realizado pelo programa.

PROGRAMA DE MONITORAMENTO QUALI-QUANTITATIVO SISTEMÁTICO DE ÁGUA E SEDIMENTOS - PMQS

Programa de Garantia e Controle de Qualidade (QA/QC) - Relatório de consistência dos dados físicos e químicos (Fevereiro/2020)

3474-00-QAQC-RL-0005-00

7 - EQUIPE TÉCNICA

PROFISSIONAL DA ECOLOGY BRASIL E E&E	FORMAÇÃO	FUNÇÃO	REGISTRO GERAL/ CTF IBAMA
Michele Lima	Bióloga, mestre em Ecologia (UFJF)	Coordenação Geral	CRBio 62141/04 CTF 4905761
Déborah Regina de Oliveira e Silva	Bióloga, mestre e doutora em Ecologia, Conservação e Manejo de Vida Silvestre (UFMG)	Coordenação Técnica	CRBio 87804/04 CTF 5810376
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
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
Jaqueline Diniz	Analista de sistemas	Editoração	-