

PROGRAMA DE GARANTIA E CONTROLE DE QUALIDADE - QAQC

Novembro • 2020



ÍNDICE

Rio do Carmo (MG). Foto: Fundação Renova

- 03** Apresentação
- 04** Contexto do Programa de Monitoramento Quali-quantitativo Sistemático de Água e Sedimentos – PMQQS
- 07** O Programa QA/QC no PMQQS
- 20** 1º Ciclo do Programa QA/QC – PMQQS: Principais Resultados
- 29** Conclusão
- 30** Equipe Técnica



APRESENTAÇÃO

Rio Doce (MG). Foto: Fundação Renova

A Fundação Renova, criada em 2 de março de 2016 por meio de um Termo de Transação e de Ajustamento de Conduta (TTAC), com atividades iniciadas em 2 de agosto de 2016, tem a missão de implementar e gerir os programas de reparação e compensação dos impactos causados pelo rompimento da barragem de Fundão, em Mariana (MG), ocorrido em 5 de novembro de 2015.

Entre os diversos programas e ações comprometidos com a reparação e compensação destes danos, se destaca o Programa de Monitoramento Quali-quantitativo Sistemático de Água e Sedimentos (PMQQS), iniciado em 31 de julho de 2017. Este monitoramento envolve coletas manuais e automáticas em 92 pontos dos cursos d'água da bacia do rio Doce e **região costeira** e **estuarina**.

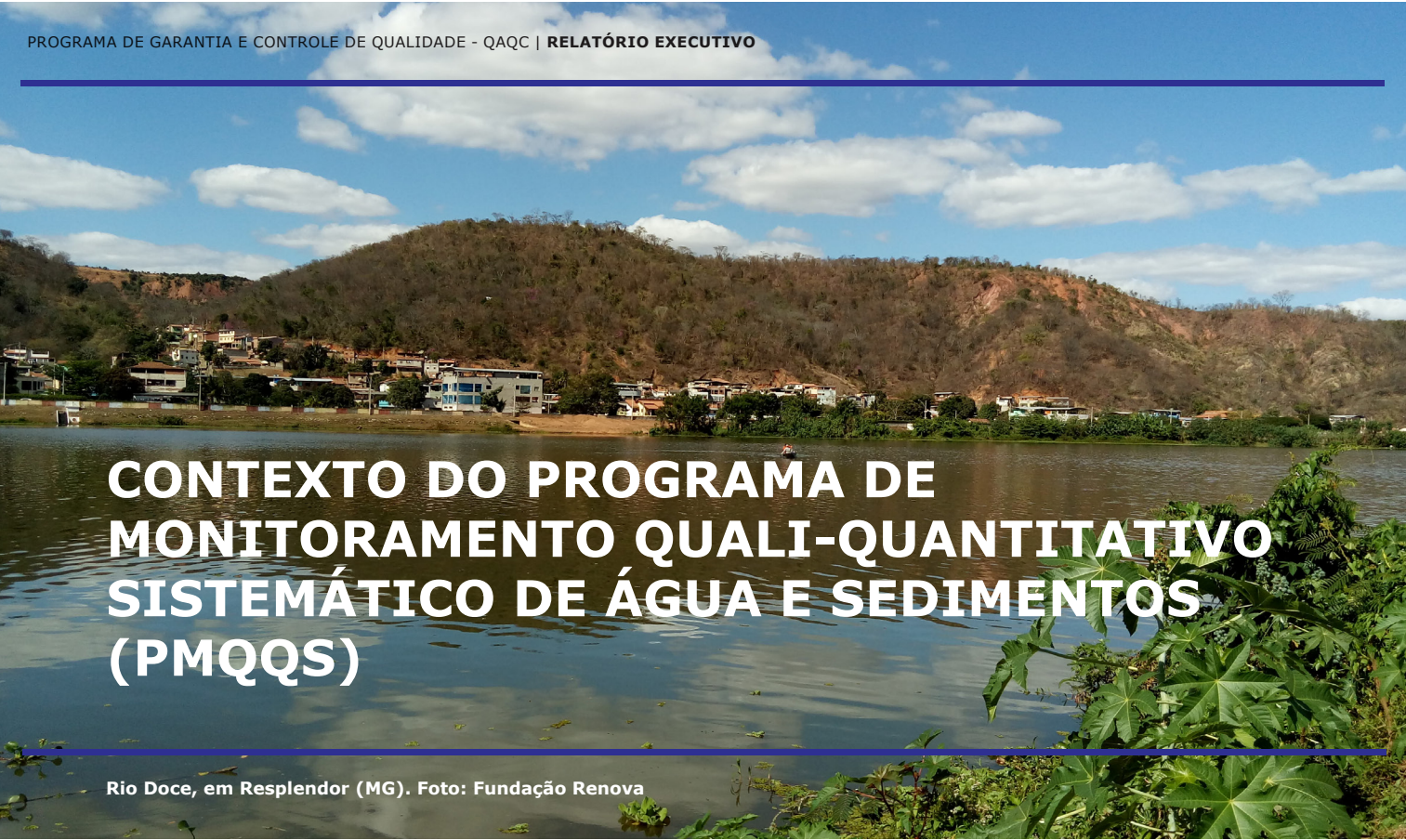
O volume de informações produzidas no monitoramento do PMQQS gerou a necessidade de implementação de um Programa de Garantia e Controle de Qualidade (QA/QC) desses dados. O QA/QC reforça a responsabilidade da Fundação Renova com a transparência e compromisso na geração de dados para avaliação da recuperação da bacia do rio Doce.

Este sumário executivo apresenta, para o público, a síntese dos principais resultados do 1º Ciclo do Programa de Garantia e Controle de Qualidade do PMQQS (QA/QC-PMQQS), obtidos entre agosto de 2017 e julho de 2020. Nas próximas páginas serão expostos o contexto geral do PMQQS, o QA/QC desenvolvido e os principais resultados deste 1º Ciclo.

Boa leitura!

Região Estuarina se refere à foz do rio. É um ambiente aquático de transição entre um rio e o mar, em que a água doce se mistura com a água salgada.

Região Costeira ou zona costeira corresponde à zona de transição entre o domínio continental e o domínio marinho. O monitoramento do PMQQS é realizado na região da costa que alcança dez metros de profundidade.



CONTEXTO DO PROGRAMA DE MONITORAMENTO QUALI-QUANTITATIVO SISTEMÁTICO DE ÁGUA E SEDIMENTOS (PMQQS)

Rio Doce, em Resplendor (MG). Foto: Fundação Renova

O objetivo geral do PMQQS é acompanhar, ao longo do tempo, a recuperação da bacia hidrográfica do rio Doce e zona costeira e estuarina adjacente, por meio da avaliação periódica da qualidade das águas e dos sedimentos. Este programa possui duração prevista de dez anos e conta com 41 pontos de coletas manuais convencionais nos rios, 14 nas lagoas, 18 em estuários e 18 na zona costeira.

As coletas possuem frequência mensal, trimestral ou semestral, variando conforme o ambiente e a matriz avaliada (água e sedimento). Além das coletas manuais convencionais, o Programa possui 22 pontos com estações automáticas que realizam o monitoramento em tempo real do nível d'água, temperatura do ar e chuva e da qualidade da água em 13 destes pontos, com transmissão de informações com frequência horária. Este sistema possibilita a obtenção de respostas rápidas e é utilizado sobretudo para geração de alertas aos principais sistemas de abastecimento de água da bacia.

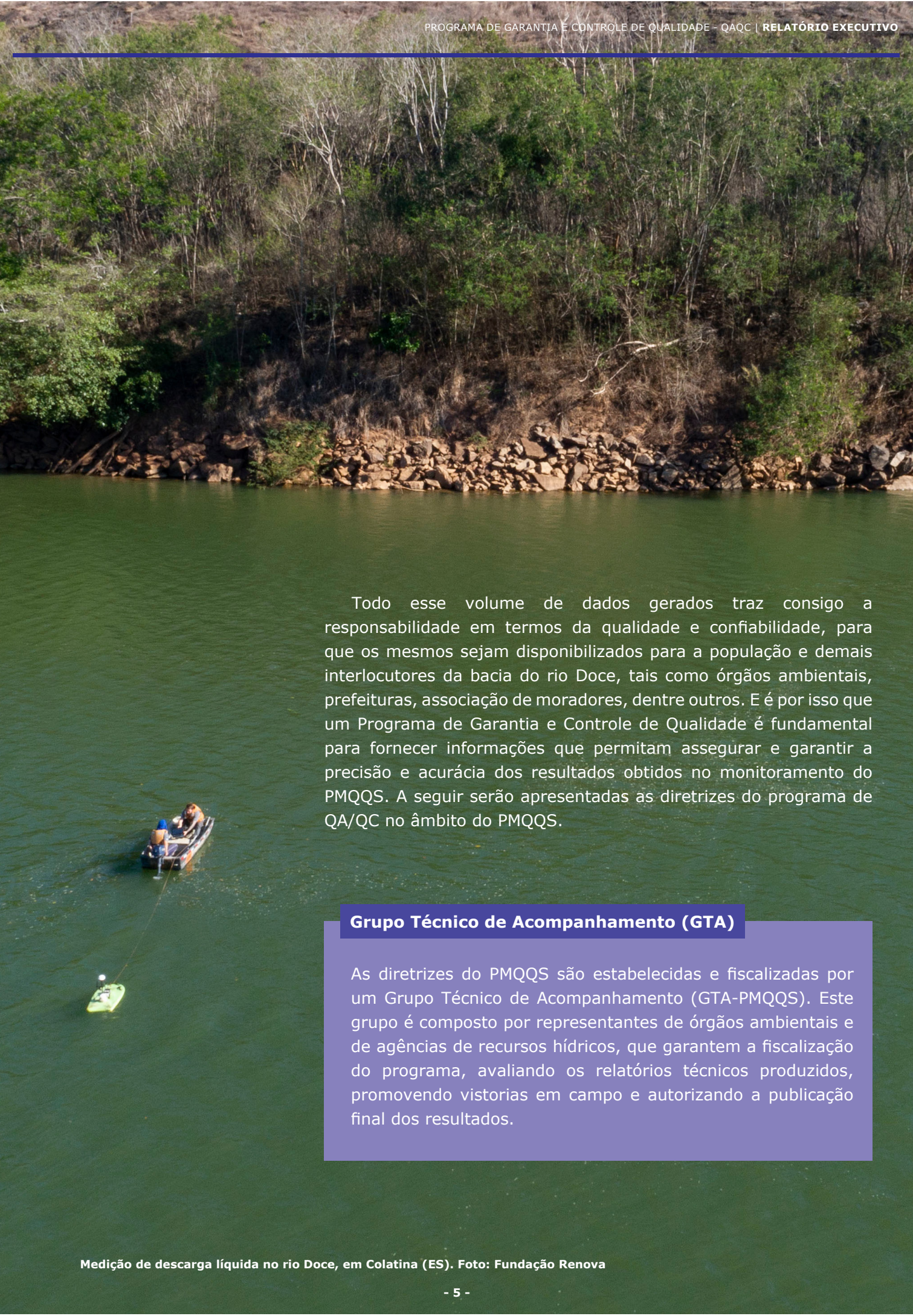
A coleta manual convencional compreende a medição em campo e a análise em laboratório de mais de 80 diferentes parâmetros em água e 40 em sedimentos e **testemunhos de sedimento**, além de análises de vazão, descarga sólida, caracterização físico-química do **material particulado em suspensão**, ensaios **ecotoxicológicos** e **biota aquática**.

Testemunhos de sedimento são os sedimentos recuperados em tubos de perfuração e cortados na transversal para as análises físicas e químicas.

Material Particulado em Suspensão (MPS) é um conjunto de partículas sólidas, orgânicas ou inorgânicas, dispersos na água de um rio, lago ou oceano.

Ecotoxicológico está relacionado a conhecer os efeitos de produtos químicos lançados no meio ambiente sobre indivíduos, populações e comunidades de organismos.

Biota aquática se refere aos seres vivos existentes em um ambiente aquático.

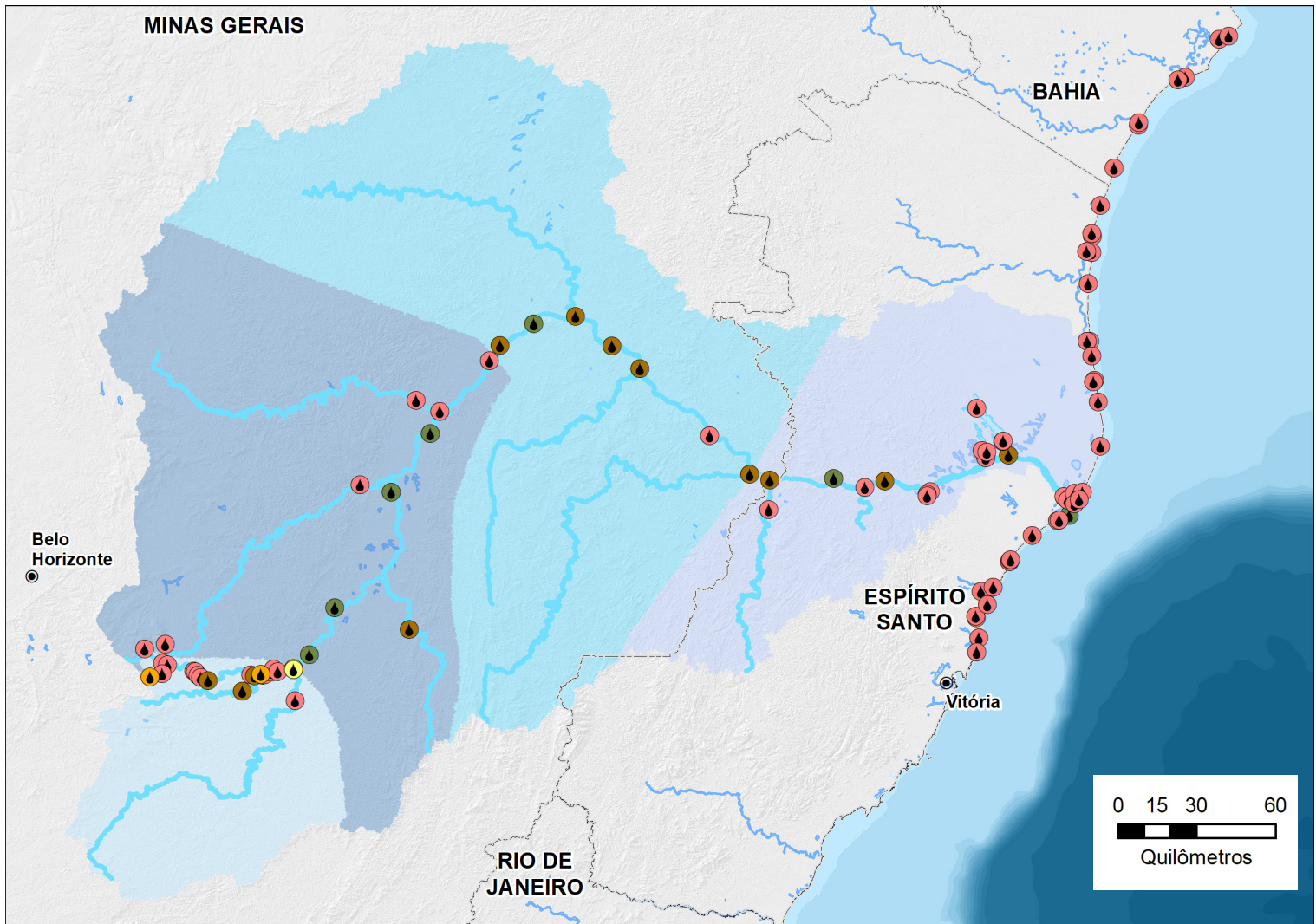


Todo esse volume de dados gerados traz consigo a responsabilidade em termos da qualidade e confiabilidade, para que os mesmos sejam disponibilizados para a população e demais interlocutores da bacia do rio Doce, tais como órgãos ambientais, prefeituras, associação de moradores, dentre outros. E é por isso que um Programa de Garantia e Controle de Qualidade é fundamental para fornecer informações que permitam assegurar e garantir a precisão e acurácia dos resultados obtidos no monitoramento do PMQQS. A seguir serão apresentadas as diretrizes do programa de QA/QC no âmbito do PMQQS.

Grupo Técnico de Acompanhamento (GTA)

As diretrizes do PMQQS são estabelecidas e fiscalizadas por um Grupo Técnico de Acompanhamento (GTA-PMQQS). Este grupo é composto por representantes de órgãos ambientais e de agências de recursos hídricos, que garantem a fiscalização do programa, avaliando os relatórios técnicos produzidos, promovendo vistorias em campo e autorizando a publicação final dos resultados.

ÁREA DE ATUAÇÃO DO PMQQS



Legenda

Pontos de Monitoramento de Água e Sedimentos

- Estação Automática Tipo I
- Estação Automática Tipo I e Estação de Amostragem Manual
- Estação Automática Tipo II
- Estação Automática Tipo II e Estação de Amostragem Manual
- Estação de Amostragem Manual

- Hidrografia
- Corpo d'Água
- Limite Estadual

O RIO DOCE EM NÚMEROS

84 mil
km² de área de drenagem

86%
área de drenagem de Minas Gerais

14%
área de drenagem do Espírito Santo

98%
da bacia no bioma Mata Atlântica

8%
é a área restante da
vegetação original



O PROGRAMA QA/QC NO PMQQS

Foz do rio Doce em Regência, Linhares (ES). Foto: Fundação Renova

O QA/QC foi concebido juntamente com as diretrizes do PMQQS, com o objetivo de fornecer as normas gerais de garantia e controle de qualidade e avaliar sua aplicação nos procedimentos de amostragem, incluindo a logística envolvida para as coletas, preparação de amostras, medições de campo e análises laboratoriais. Também assegura a gestão de informações geradas neste processo até a divulgação pública dos resultados.

Garantia de Qualidade - QA ("Quality Assurance")

Refere-se ao planejamento de métodos e técnicas, além da sistematização das etapas que visam assegurar a confiança no processo analítico dentro dos padrões. Relaciona-se a todas as etapas de planejamento, a fim de se evitar as falhas antes mesmo da geração dos resultados.

Controle de Qualidade – QC ("Quality Control")

Tem por objetivo avaliar os processos de medição, análise e geração de resultados.

Procedimentos de Garantia de Qualidade (QA)

Coleta de água no rio Doce utilizando garrafa de Van Dorn.

Foto: Fundação Renova



Como forma de garantir a qualidade dos resultados gerados no âmbito do PMQQS, o laboratório responsável pelas amostragens e análises deve, necessariamente, possuir **acreditação** pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (**Inmetro**) (NBR ISO 17025) e participação rotineira em **ensaios de proficiência interlaboratoriais**.

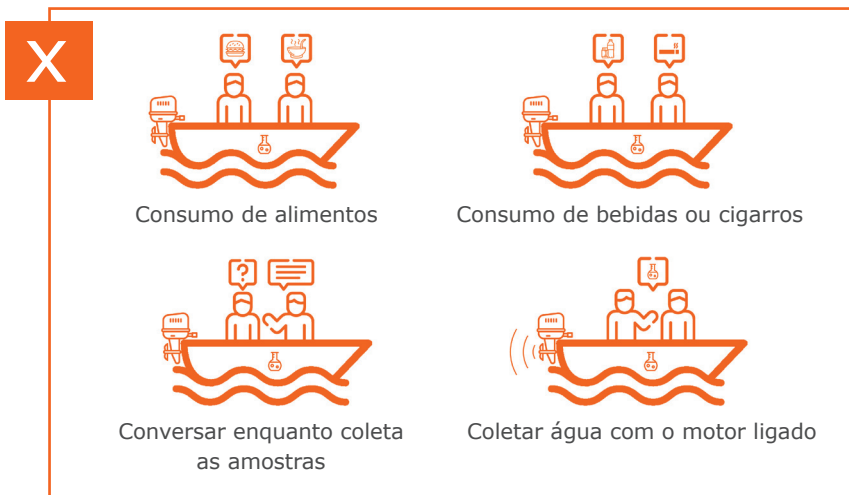
O laboratório também deve garantir a capacitação técnica da equipe responsável pelo monitoramento de água e sedimentos, incluindo rotina de treinamentos, rigoroso acompanhamento dos procedimentos laboratoriais e orientações básicas para procedimentos de campo.

Para evitar a contaminação externa durante a coleta das amostras, é **proibido**:

Ac creditação é o reconhecimento formal de que o laboratório está operando com sistema de qualidade do Inmetro documentado e tecnicamente competente, segundo critérios estabelecidos por normas internacionais.

Inmetro é a instituição oficial do governo brasileiro responsável pela implementação e manutenção do Sistema de Acreditação (Credenciamento) de Laboratórios de Calibração.

Ensaio de proficiência interlaboratoriais são feitos por meio da comparação de amostras ou calibração, por dois ou mais laboratórios, conforme condições pré-determinadas. É utilizada uma solução padronizada para todos os laboratórios participantes. Os resultados destes ensaios permitem avaliar o desempenho dos laboratórios, evidenciam a obtenção de resultados confiáveis, identificam eventuais problemas com os ensaios, possibilitam a ações corretivas e preventivas, avaliam a eficiência de controles internos, validam os métodos aplicados.



Ainda visando garantir a qualidade dos resultados gerados no PMQQS, na coleta em campo deve ser observado um exigente procedimento de amostragem a fim de evitar a **contaminação cruzada**. Para tanto, os equipamentos e instrumentos de coleta devem ser descontaminados em cada ponto amostral.

Contaminação cruzada é quando ocorre a transferência de algum contaminante ou organismo de um local para as amostras que estão sendo coletadas, gerando assim a contaminação das mesmas.



Materiais higienizados ou descartáveis.

Além disso, outro importante procedimento para evitar a contaminação é a obtenção das amostras seguindo a ordem:



A calibração também faz parte da etapa de QA: os ajustes e a manutenção dos equipamentos envolvidos nas medições dos parâmetros avaliados pelo PMQQS, tanto os utilizados nas medições manuais, quanto os das estações automáticas de monitoramento. Esta etapa é necessária, pois os equipamentos de medição tendem a perder a precisão ao longo do tempo.

Por fim, todas as etapas que incluem o planejamento das coletas, a documentação referente aos laboratórios de análise, calibração, manutenção e verificação dos equipamentos de medição e análise são pertinentes às etapas de QA. Todo esse material é avaliado mensalmente, garantindo com isso o bom andamento das coletas e análises.

Procedimentos de Controle de Qualidade (QC)



Coleta de água no rio Gualaxo do Norte (MG). Foto: Fundação Renova

O controle de qualidade dos resultados gerados pelo PMQQS pode ser dividido em:

- Controle de qualidade de campo;
- Controle de qualidade laboratorial;
- Análise dos resultados gerados.

Controle de Qualidade de Campo

O controle de qualidade das amostragens de campo é feito por meio de técnicas que têm o objetivo de identificar possíveis falhas nos processos de obtenção dos dados. Tais técnicas se chamam:

- Branco de campo/de equipamento;
- Duplicata;
- Monitoramento da temperatura e do tempo para análise.

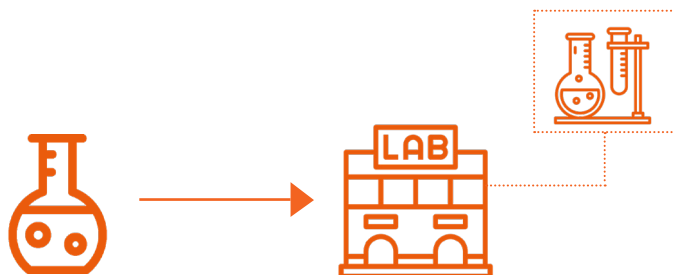
Também são observados procedimentos que visam evidenciar, controlar e registrar o histórico dos procedimentos de campo, como as **fichas de campo** e **cadeias de custódia**.

Ficha de campo é um documento onde se fazem todos os registros, anotações e observações da coleta de campo.

Cadeia de custódia é um documento que acompanha as amostras desde a coleta até a análise final, indicando todas as movimentações da amostra e possibilitando o rastreamento de todas as operações realizadas.

Brancos de campo/de equipamento

Os brancos de campo consistem na simulação dos procedimentos de amostragem de água, usando água ultra pura (**destilada** ou **deionizada**), passando pelos equipamentos de campo, sendo transferidas para frascos onde são analisadas em laboratório. Ele identifica a contaminação (frascos com desinfecção feita de forma incorreta, equipamentos não higienizados ou condicionados de maneira incorreta) ou eventuais erros analíticos. Este procedimento verifica se os equipamentos foram devidamente higienizados antes dos procedimentos normais de amostragem.



A água destilada é colocada em um frasco de coleta (se necessário com preservante)

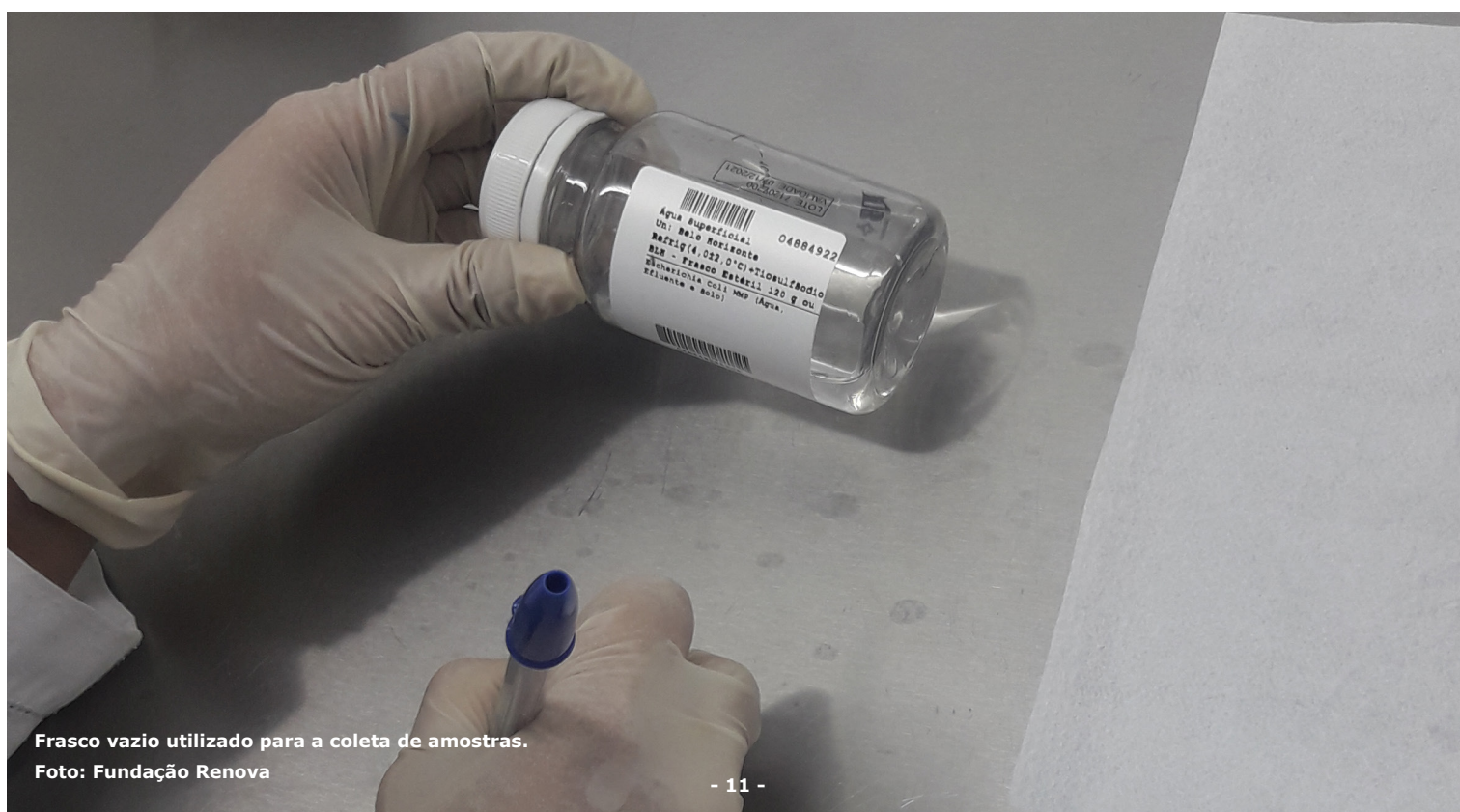
Transportada até o laboratório, reproduzindo o mesmo procedimento de uma amostra de água bruta.

Água destilada é uma água purificada por meio do processo de destilação. É livre de sais.

Água deionizada é uma água que passa por resinas de troca iônica especiais, com o intuito de remover ânions e cátions (átomos com carga negativa ou positiva) presentes nela.

Limite de quantificação (LQ) é definido como a menor quantidade do analito (substância ou elemento avaliado) em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas.

Como a análise é feita em amostras de água purificada, espera-se resultados abaixo do **limite de quantificação** dos métodos (LQ), de forma que valores quantificados podem indicar contaminação das amostras.



Frasco vazio utilizado para a coleta de amostras.

Foto: Fundação Renova

Duplicatas de campo

Em campo são obtidas duas amostras ao mesmo tempo, para análise das duplicatas de campo por matriz (seja água ou sedimento), que são enviadas para o laboratório.



Esta coleta das duplicatas visa avaliar a precisão dos procedimentos de amostragem por meio da comparação dos resultados das análises das duas amostras. Se os resultados apresentarem variação inferior a 20%, então pode se dizer que a amostragem foi consistente.

Monitoramento da temperatura e do tempo para análise

As amostras obtidas em campo são acondicionadas em caixas de isopor com gelo para garantir a sua conservação até o momento da análise. Dessa forma, é parte do controle de qualidade avaliar a temperatura na qual as amostras obtidas em campo chegam ao laboratório.

A temperatura da chegada das amostras no laboratório é registrada na ficha de campo e posteriormente avaliada para verificar se as amostras estão apropriadas para análise laboratorial. O tempo decorrido entre a obtenção da amostra até a sua chegada ao laboratório é importante para o controle da qualidade dos resultados.



Caixa térmica contendo amostras coletadas e preparadas para transporte. Foto: Fundação Renova

Fichas de campo e cadeias de custódia

Os procedimentos de amostragem são registrados em formulários específicos preenchidos no momento da amostragem (fichas de campo), que contém informações pela amostragem, identificação da amostra, data e hora de coleta, parâmetros de interesse, identificação do técnico responsável pela coleta (com a respectiva assinatura), data e horário de entrega e recebimento das amostras no laboratório e temperatura de chegada ao laboratório.

Nas fichas são registrados os resultados dos parâmetros físico-químicos medidos no momento da coleta (pH, turbidez, oxigênio dissolvido, temperatura da água e do ar, condutividade elétrica) por "(pH, turbidez, oxigênio dissolvido, temperatura da água e do ar, condutividade elétrica, salinidade, transparência, potencial redox e profundidade da coleta), e conta ainda com observações gerais quanto às condições climáticas e de amostragem, eventualidades ou anomalias verificadas.

As fichas têm todos os campos devidamente preenchidos e conferidos pelos técnicos ao fim da coleta, e devem acompanhar as amostras da obtenção até a entrega ao laboratório. Quando um laboratório é subcontratado para a realização de alguma amostragem de campo, então este preenche também a cadeia de custódia, que consiste em um documento que acompanha as amostras desde sua coleta até a análise final.

Complementar à ficha de campo e à cadeia de custódia é feito um relatório com as mesmas informações e registros fotográficos dos procedimentos do dia da coleta. Estes registros fornecem informações relevantes e são uma ferramenta de controle de qualidade.



Controle de Qualidade de Laboratório

O controle de qualidade laboratorial busca identificar e rastrear eventuais falhas no processo de análise em laboratório das amostras por meio de ferramentas como **branco de método, duplicata de laboratório, amostra fortificada e material de referência certificado**. São verificados também os **laudos analíticos (laboratoriais)**, que compreendem a etapa final do processo de controle de qualidade laboratorial com a evidência dos resultados.

Branco de método

É um controle de laboratório feito com água destilada ou deionizada, com todos os reagentes necessários para análise, o que inclui os conservantes e preservantes. Busca identificar a contribuição de reagentes e a etapa de preparação da análise na incerteza de medição.

Duplicata de laboratório

São feitas para mensurar a precisão do processo de análise laboratorial. Alíquotas de uma mesma amostra são processadas de maneira independente desde a preparação até a análise propriamente. A diferença entre o resultado da amostra e sua duplicata não deve exceder 20%. Caso isso ocorra, o laboratório deverá repetir a análise, desde que a mesma ainda se encontre no prazo de validade.

Amostra fortificada

É uma ferramenta de avaliação de controle de qualidade com intuito de demonstrar a precisão e exatidão do método analítico. Também são conhecidas como *spike matrix*.

Material de Referência Certificado (MRC)

É utilizado para avaliar a exatidão das medições analíticas e, conseqüentemente, o desempenho das análises do laboratório, uma vez que esse material é caracterizado por um procedimento **metrologicamente** válido. São utilizados para calibração dos equipamentos, para verificar a exatidão e precisão dos métodos, para controle metrológico e validação dos métodos.

Metrologia é a ciência das medidas e das medições.

Laudos laboratoriais

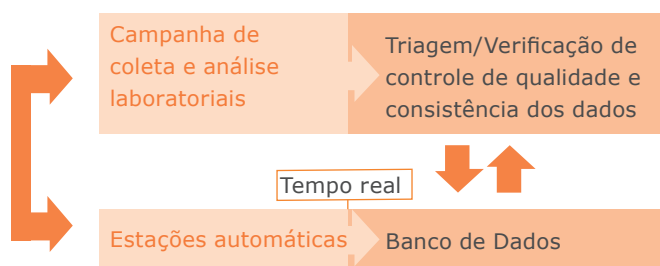
É a evidência e produto final do processo de análise das amostras. Deve conter as seguintes informações: identificação do projeto, nome e endereço do solicitante, localização do ponto, identificação da amostra, matriz, unidade de medida coerente com a matriz, método de análise dos parâmetros e seus respectivos limites de quantificação. Sua conferência é também parte do processo de controle de qualidade dos dados gerados.

Gestão e Análise dos Dados

Finalizadas as etapas de campo e laboratório, se inicia a gestão dos dados gerados e avaliação dos resultados e procedimentos envolvidos no QA/QC-PMQQS.

O processo de gestão de dados implementado como parte dos procedimentos de QA/QC se dá por meio do sistema Monitor Pro 5 (MP5), uma ferramenta de gerenciamento do banco de dados contratada pela Fundação Renova.

Os dados das coletas manuais reportados pelos laboratórios são digitalizados sem interferência humana. Um processo de conferência manual faz parte do fluxo de trabalho da equipe do banco de dados da Fundação Renova. Após estas etapas, os resultados são importados para um software de banco de dados e ficam disponibilizados aos órgãos ambientais que fazem parte do GTA.



O procedimento de análise dos dados gerados é feito por meio da aplicação de validadores e qualificadores, no entanto somente para os resultados obtidos através das coletas manuais. Para os dados das estações automáticas, por serem obtidos em tempo real, não existe um procedimento de validação. Neste caso, os resultados são carregados no sistema MP5 integralmente, sendo excluídos somente os valores inválidos como: negativos ou pH fora da faixa de 0-14.

Por fim, é também avaliado se todas as etapas de Garantia de Qualidade (QA) e Controle de Qualidade (QC) foram cumpridas a contento.

Validadores

Os critérios de validação, determinados pela Nota Técnica (NT) nº 16 do GTA-PMQQS, de 22 de outubro de 2018, são utilizados para identificar eventuais dados inválidos, de forma a garantir a integridade do banco de dados. O intuito deste procedimento é identificar dados incoerentes e removê-los.

Ao identificar um dado invalidado por algum dos critérios, realiza-se primeiro a conferência do valor do banco de dados e do laudo analítico a fim de verificar se a transcrição dos dados foi realizada corretamente. Se for constatado algum erro, solicita-se a revisão do laudo e correção do resultado no banco de dados (checagem 1). Em caso de confirmação do resultado pelo laboratório e havendo tempo hábil, solicita-se a repetição da análise e o processo de validação é reiniciado (checagem 2). Vale esclarecer que a reanálise só ocorre quando a revisão do laudo é solicitada antes do prazo de vencimento e/ou descarte da amostra.

Checagem 1: Checar o laudo laboratorial para verificar novamente se não houve erro de transcrição no banco de dados. Se houver erro, o dado deverá ser corrigido.

Checagem 2: Solicitar repetição da análise para aqueles casos em que o prazo da análise ainda permita. Se o resultado da nova análise for diferente da anterior, o dado deverá ser atualizado com o novo valor.

Validadores (V) – São aplicados um total de oito validadores

V1 – Confere se o resultado de um parâmetro dissolvido é menor ou igual ao medido na sua forma total. Exemplo: a quantidade de alumínio dissolvido não pode ser maior que a quantidade de alumínio total na água;

V2 – O resultado do pH medido em campo não deve apresentar grande variação em relação ao pH medido em laboratório;

V3 – O resultado de condutividade elétrica medido em campo não deve apresentar grande variação em relação à mesma medição em laboratório;

V4 – Observa a convergência dos dados calculados e medidos no laboratório para a série de sólidos na água (sólidos totais, sólidos suspensos totais e sólidos dissolvidos totais);

V5 – Verifica se a medição de pH está dentro da faixa de valores ambientalmente possíveis (entre 0 e 14);

V6 – Avalia se os valores de oxigênio dissolvidos na água estão abaixo do limite superior possível de ser encontrado em ambiente natural (menores que 15 mg/L);

V7 – Avalia se os valores de temperatura da água estão abaixo do limite superior possível de ser encontrado em ambiente natural (menores que 35° C);

V8 – Aplica-se aos ensaios ecotoxicológicos e verifica se ao final dos testes os resultados atendem aos requisitos de controle de qualidade, sempre relacionado ao grupo de organismos de controle (aqueles que não recebem a água ou sedimento do local avaliado) tais como: percentual de organismos imóveis ou mortos no controle, biomassa média de algas, quantidade de organismos que nasceram (neonatos).

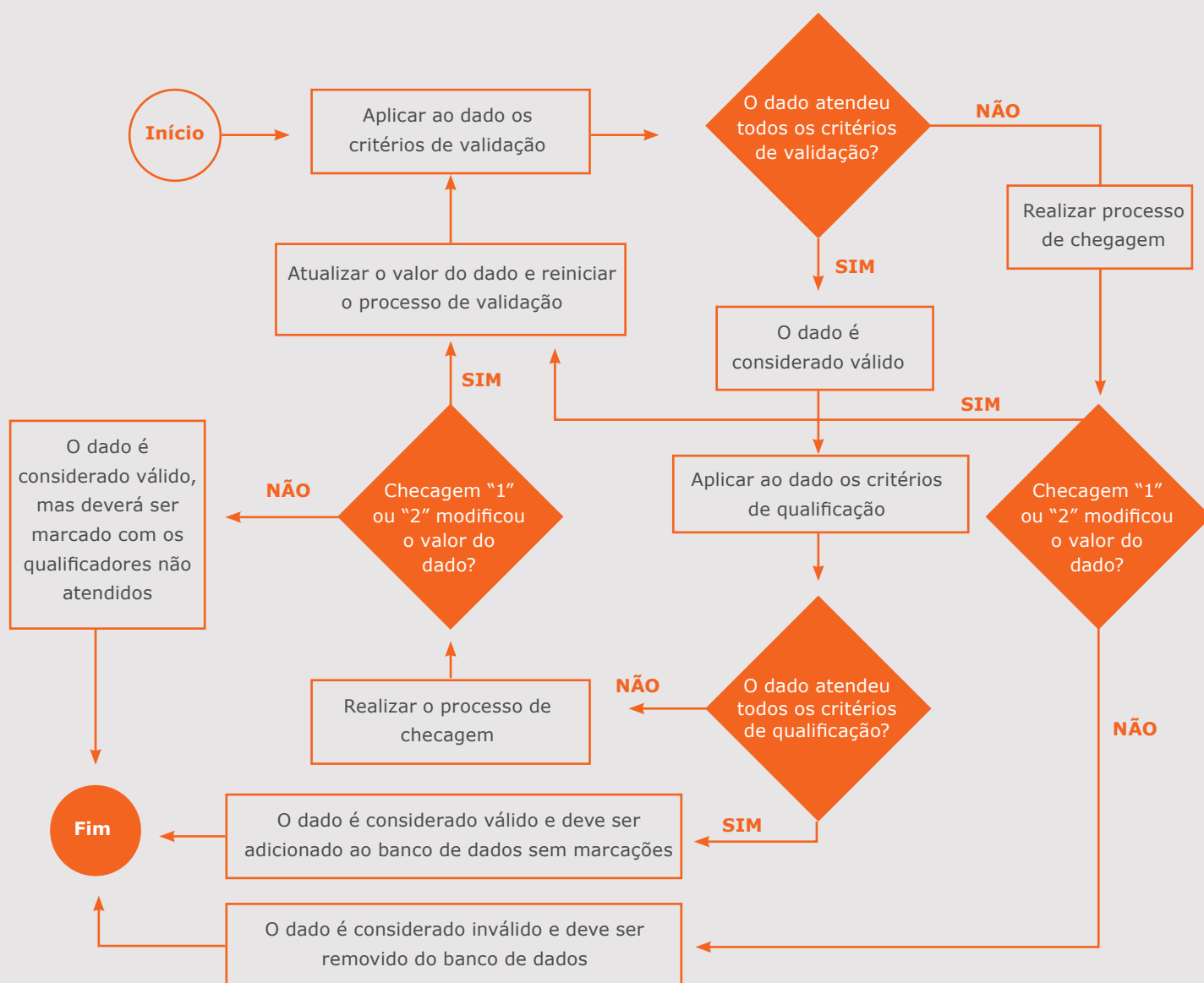
Qualificadores

Após a aplicação dos validadores, seguida da conferência dos laudos e da exclusão de dados invalidados na planilha de banco de dados, são aplicados os qualificadores. Esses têm por objetivo identificar os **valores anômalos**, por meio de critérios que consideram a série histórica, as características do ambiente e o **balanço iônico**.

Diferentes dos validadores, dados que não obedecerem aos critérios de qualificação não são excluídos, mas apenas destacados na planilha de banco de dados. Este procedimento tem por objetivo indicar que existem valores anômalos, sendo necessária uma investigação mais criteriosa por parte do usuário dos dados.

Valor anômalo pode ser resultado de erros de registro, de digitação, de aferição instrumental, ou configurarem verdadeiros dados fora do padrão normal esperado.

Balanço iônico são as proporções de certos cátions (átomos de carga positiva) e ânions (átomos de carga negativa) expressos em mg/L, que devem ser mantidas para que os organismos se desenvolvam de maneira saudável.



Ao todo são aplicados quatro 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 modelo 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.

Após essa etapa, mais uma vez procede-se a conferência dos laudos e, quando possível, solicita-se a repetição das análises laboratoriais. A reanálise só ocorre quando a revisão do laudo é solicitada antes do prazo de vencimento e descarte.

Dados das estações automáticas

Para as estações automáticas, é disponibilizada aos órgãos ambientais uma plataforma online 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.

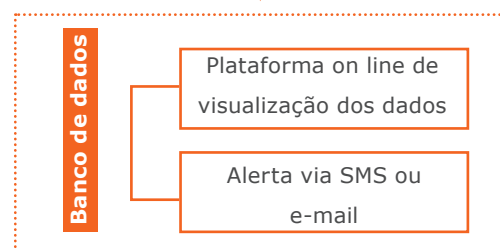
Embora não apresentem validadores ou qualificadores específicos, como forma de controle de qualidade dos dados gerados, é avaliada ainda a existência de picos de valores, de resultados zerados e ausentes, que são confrontados com as informações de manutenção dos equipamentos.



Medição de parâmetros



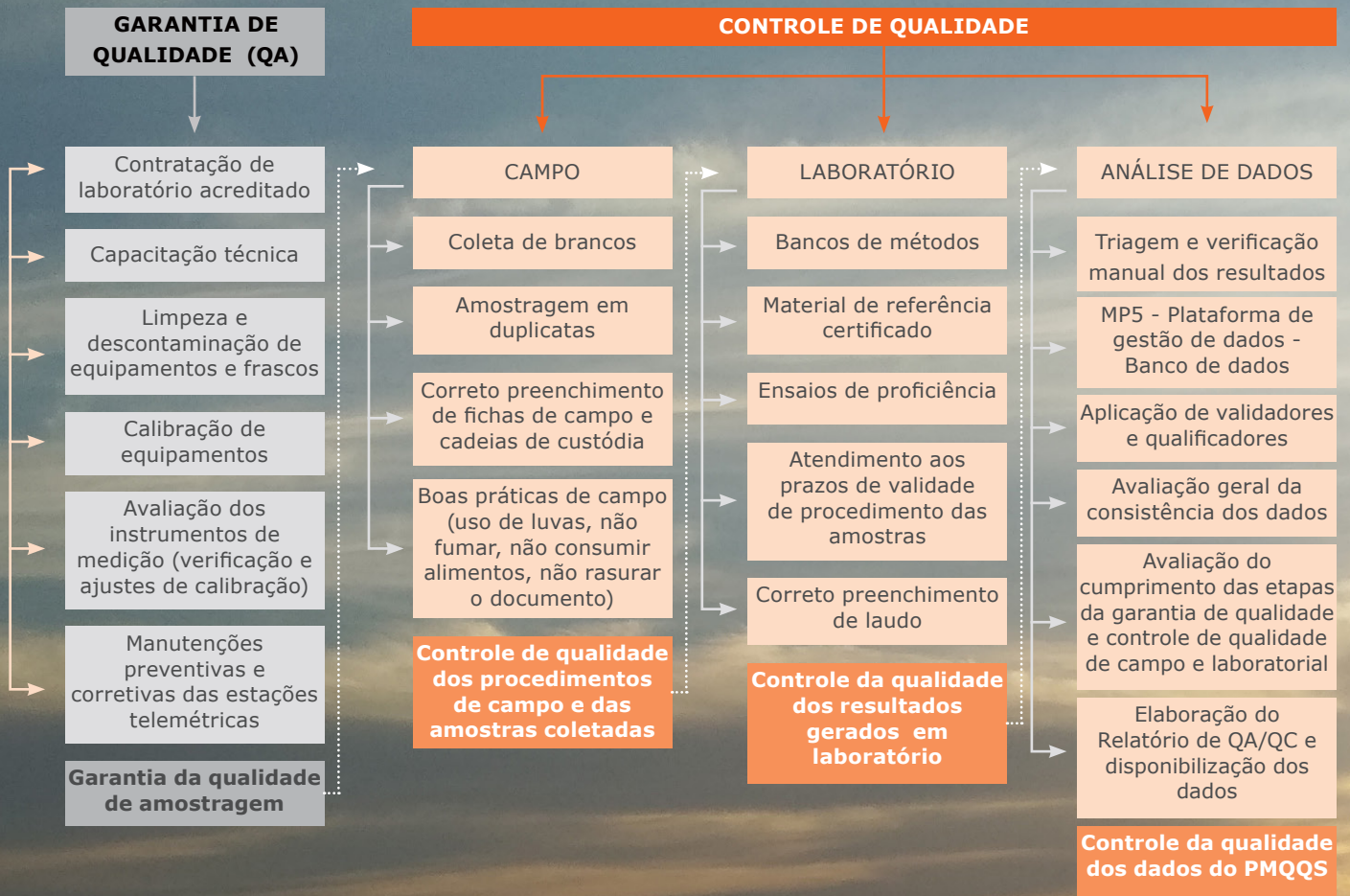
Armazenamento "datalogger"
Transmissão 3G ou satélite



Síntese Metodológica

O fluxograma a seguir apresenta os principais procedimentos das etapas do QA/QC.

Fluxograma com as etapas metodológicas adotadas no Programa de Garantia e Controle de Qualidade (QA/QC).



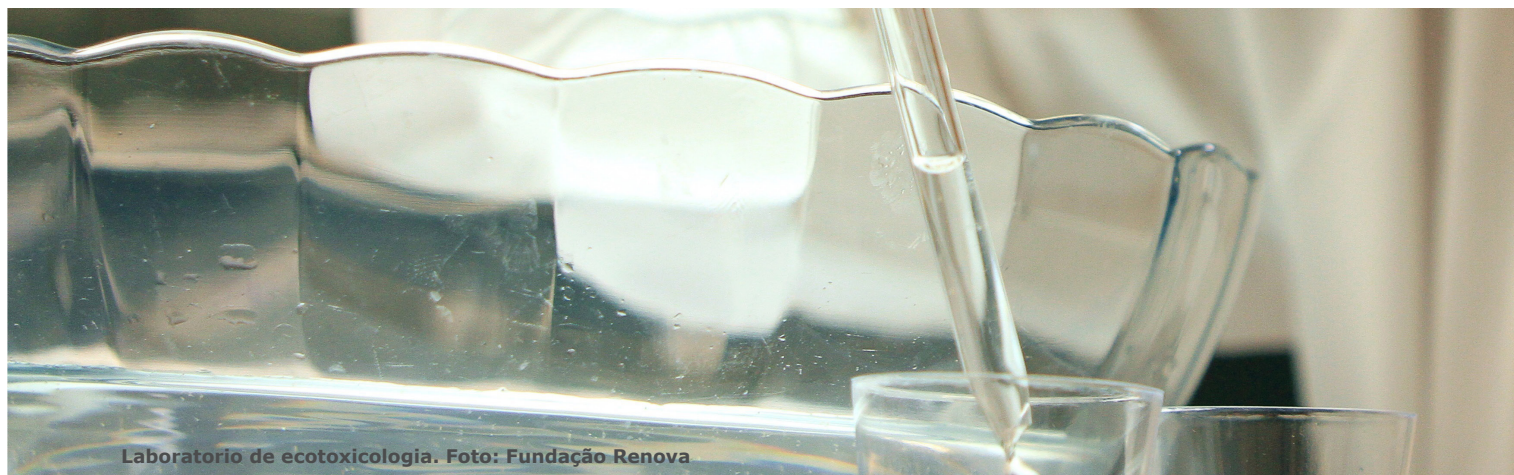
1º CICLO DO PROGRAMA QA/QC – PMQQS: PRINCIPAIS RESULTADOS

Laboratório de ecotoxicologia. Foto: Fundação Renova

Compreendeu o período de agosto/2017 a julho/2020, contemplando 33 campanhas mensais de coleta com mais de 446,5 mil dados gerados nas coletas manuais convencionais para água, sedimento, testemunho de sedimento, ecotoxicológicos, análises biológicas (fitoplâncton, perifíton, zoobentos), descarga líquida e sólida, MPS e granulometria

Este item apresenta o cumprimento das etapas do QA/QC neste 1º Ciclo do Programa de Monitoramento Quali-quantitativo Sistemático de Água e Sedimentos, gerando resultados confiáveis para serem utilizados pelas comunidades acadêmicas, secretarias de meio ambiente, órgãos ambientais e população em geral, na avaliação da recuperação da bacia do rio Doce.

Garantia de Qualidade (QA)



O laboratório contratado pela Fundação Renova para realizar o monitoramento do PMQQS apresentou certificado de acreditação pelo Inmetro para as amostragens de campo e as análises laboratoriais.

Para as análises que o laboratório não conta com certificação, o mesmo subcontratou as análises com laboratórios que as possuíam, como foi o caso da biota aquática, material particulado em suspensão, **ensaios ecotoxicológicos**. As exceções foram para a **análise de granulometria, análise de vazão (descarga líquida)** e descarga sólida.

Os escopos de acreditação para as análises foram verificados ao longo do monitoramento para garantir que os mesmos estivessem sempre dentro do prazo de validade.

Ao longo dos meses, o laboratório e sua equipe participaram de treinamentos conforme quadro disponível na página a seguir. Além destes, a Fundação Renova viabilizou o exercício das equipes de campo do laboratório contratado e da equipe de fiscalização da Renova em medição de descarga líquida e sólida, coleta e preservação de amostras de água, sedimento e organismos aquáticos, como parte de um Plano de Capacitação Técnica feito a cada dois anos. Estes treinamentos foram ministrados por instituições e profissionais reconhecidos nacionalmente em cada área.

Ensaios ecotoxicológicos são análises feitas para conhecer os efeitos que produtos químicos lançados no meio ambiente podem ter sobre indivíduos, populações e organismos.

Análise de granulometria é a avaliação dos diferentes tamanhos de grãos presentes em uma determinada amostra de sedimento e seus respectivos percentuais.

Análise de vazão (descarga líquida) é a avaliação do volume de água que passa em uma determinada seção de rio em função do tempo.

Foram realizadas vistorias em campo e em laboratório para verificar se as indicações de QA estavam sendo cumpridas. Em campo, foi observado o cuidado no preparo da coleta, a conferência diária da calibração dos equipamentos, a higienização dos frascos e apetrechos no início de cada coleta e o correto uso de material descartável.

Também foi observado o correto cumprimento de todo roteiro de coleta. Foram realizadas visitas técnicas para verificação das práticas analíticas em laboratório, e elaborados pareceres com indicações de aprimoramento e melhorias do processo adotado.

Desta forma, verificou-se que ao longo do 1º Ciclo do PMQQS, os procedimentos que visam a Garantia de Qualidade (QA) dos dados obtidos foram devidamente cumpridos.

Relação de treinamentos realizados pelo laboratório contratado desde o início do monitoramento.

Data	Treinamento
28/07/2017	Procedimento de amostragem para análise de plâncton e perifíton
25-27/04/2018	Treinamento teórico e prático - Medição de vazão com equipamento ADCP - RiverSurveyor M9
28-30/05/2020	Hidrossedimentologia prática
03-05/07/2018	Treinamento CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) - Coleta e preservação de amostras de água e sedimento em ambientes aquáticos
30/08/2018	Boas práticas de amostragem
31/08/2018	Amostragem de água superficial
27/12/2018	Uso e manutenção preventiva da sonda multiparâmetros
28/12/2018	Treinamento dos procedimentos de amostragem - reciclagem
01/02/2019	Uso da sonda multiparâmetros
28/02/2019	Procedimentos de coleta e preservação de amostras biológicas - reciclagem
01/04/2019	Utilização de tablets nas coletas
15/01/2020	Procedimento de coleta, preservação e transporte de amostra de água
15/01/2020	Determinação dos parâmetros de campo (pH, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, turbidez, ORP, temperatura e clorofila) na água
16/01/2020	Procedimentos operacionais padrão para amostragem e análise da comunidade bentônica
16/01/2020	Procedimento orientativos de amostragem para análise de plâncton e perifíton
28/01/2020	Alinhamento dos procedimentos de coleta do PMQQS
28/01/2020	Operação e manutenção básica da sonda multiparâmetros



Treinamento de amostragem com a Cetesb, em julho de 2018.
Foto: Fundação Renova

Controle de Qualidade (QC)

Coleta de sedimentos no rio Gualaxo do Norte.
Foto: Fundação Renova



Abaixo são descritos os principais resultados em relação às análises das ferramentas de controle de qualidade.

Monitoramento da temperatura e tempo para análise

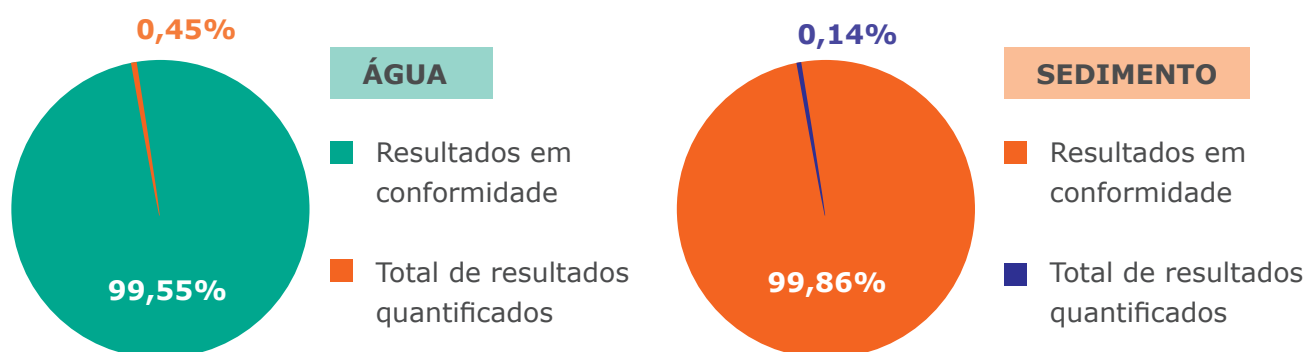
Ao longo do monitoramento, a temperatura das amostras no momento da entrega para o laboratório apresentou temperatura desejável de conservação, variando entre 2 e 4°C. O prazo para realização das análises foi, em sua maioria, respeitado. As exceções ocorreram principalmente para os resultados da bactéria *Escherichia coli* cujo prazo para análise, o mais restritivo entre os parâmetros avaliados, é de 24 horas. Nestes casos, os resultados foram excluídos e representaram menos de 1% do total de análises realizadas para esse parâmetro.

Branco de campo

A boa higienização dos frascos e equipamentos de campo, qualificação da equipe técnica e as boas práticas de coleta se refletiram nos resultados de branco de campo. Para a matriz de água, do total de 81.640 resultados de branco, 99,5% apresentaram resultados abaixo do limite de quantificação (com apenas 372 resultados quantificados).

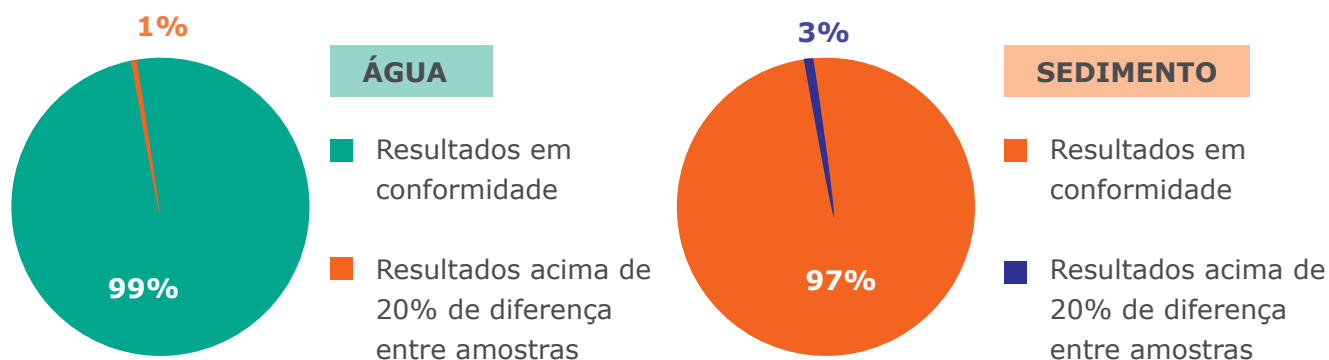
De forma semelhante, para a matriz de sedimentos dos 16.770 resultados obtidos, 99,9% dos resultados apresentaram resultados abaixo do limite de quantificação (com apenas 25 resultados quantificados). Estes resultados indicam baixa probabilidade de contaminação cruzada nos procedimentos de campo.

O percentual dessa relação, para as duas matrizes (água e sedimento), estão apresentados a seguir.



Duplicatas de campo

Os resultados das amostras de duplicatas de campo, no geral, conferem com os das amostras correspondentes, variando abaixo dos 20% aceitáveis como comparação. Uma avaliação geral dos resultados de duplicata apresentou dados satisfatórios para as matrizes de água e sedimento, com respectivamente 99 e 97% das amostras de duplicatas conferindo com as suas amostras originais.



Amostra fortificada, Material Certificado de Referência, Brancos de laboratório e Duplicatas de laboratório

Estes são controles de qualidade internos do laboratório contratado e sua aplicação foi verificada nas vistorias realizadas.

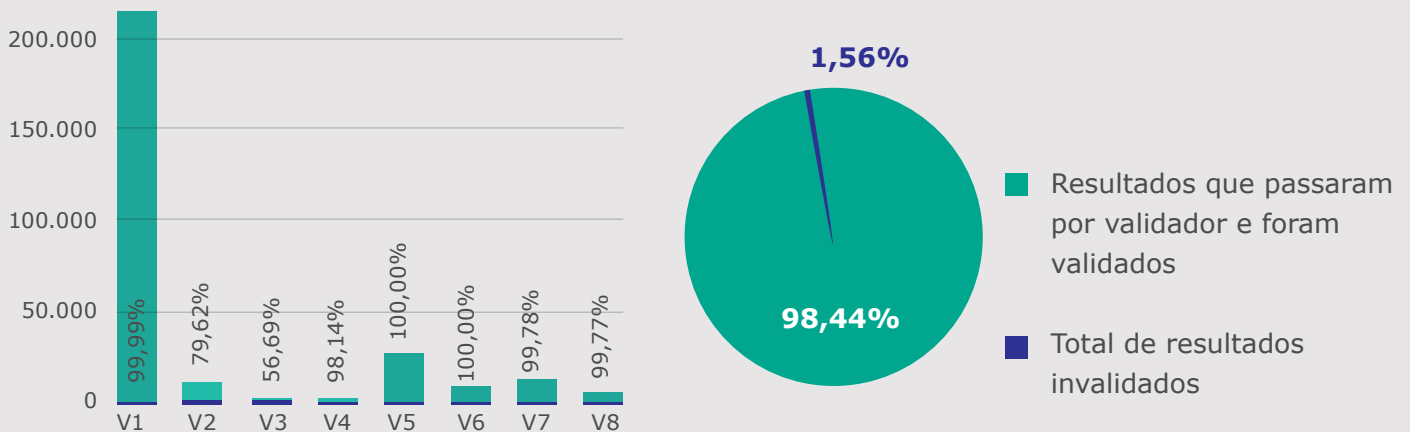
Estações automáticas

Os resultados gerados pelas estações automáticas foram conferidos, a fim de se avaliar picos incomuns ou valores zerados. Esses resultados foram confrontados com as manutenções feitas em cada estação, para verificar se o valor registrado foi originado por falha de equipamento ou pela própria condição do rio no momento do registro. O banco de dados das estações automáticas não passa por critérios de validação específicos e todos os resultados permanecem em sua integridade.

Validadores

Desde o início do monitoramento, em agosto de 2017 até julho de 2020, mais de 255.000 resultados passaram pelos critérios dos validadores, sendo necessária a invalidação de 3.764 dados do banco de dados, por não terem atendido a um desses critérios. Isso significa que apenas 1,6% dos resultados foram inconsistentes. A figura abaixo representa os resultados dos dados invalidados considerando o número total de amostras que passaram por cada um dos oito validadores aplicados.

TOTAL DE RESULTADOS QUE PASSARAM POR CADA VALIDADOR



Verificou-se ainda que os validadores V2 (pH) e V3 (condutividade) foram os que mais apresentaram inconsistência nos resultados em rios, lagoas, zona costeira e estuários. Eles refletem a diferença nas medições obtidas em campo no momento da coleta e as medições feitas posteriormente em laboratório para estes dois parâmetros.

Embora não tenha sido possível distinguir se a inconsistência ocorreu com a coleta em campo ou com a análise laboratorial, foi identificado que a maior quantidade de resultados invalidados de pH e condutividade ocorreram nas regiões contendo água salgada ou salobra.

O pH e a condutividade elétrica são parâmetros que podem sofrer muitas variações e interferências. Por isso devem ser medidos preferencialmente em campo.

Na medição em campo é utilizada sonda calibrada e verificada, por isso os resultados podem ser considerados mais assertivos. As amostras analisadas em laboratório são obtidas por um procedimento diferente de coleta e podem sofrer variações durante o processo de armazenamento e transporte até o laboratório.

Tanto para o validador V2 (pH) e V3 (condutividade), os resultados invalidados que são retirados do banco de dados são aqueles medidos em laboratório.

Os validadores V1, V4, V6, V7 e V8 apresentaram quantidades pontuais de resultados invalidados, sem evidência de violação por inconsistências ao longo dos meses. O validador V5 não apresentou resultados invalidados ao longo do monitoramento.

Qualificadores

Mais de 70.000 dados passaram pelos critérios de qualificação, sendo que cerca de 30% foram considerados resultados anômalos, diferentes dos habitualmente encontrados em ambientes naturais ou no conjunto de dados existentes da bacia do rio Doce. Os resultados não qualificados permanecem no banco de dados e ficam marcados indicando que podem ser resultados anômalos. A utilização desses resultados caberá ao usuário, se julgar pertinente.

Dos quatro qualificadores aplicados, o Q1, que compara os resultados do PMQQS com os resultados máximo e mínimo da série histórica do banco de dados do Igam, apresentou 3.236 resultados acima da máxima ou abaixo da mínima histórica.

A grande quantidade de resultados não qualificados pelo critério de mínima histórica, na maioria dos casos, ocorre por questões de diferenças entre os limites de quantificação utilizados na série histórica e nas análises do PMQQS e, portanto, são resultados "não qualificados" que se repetirão todas as vezes que houver essa diferença, uma vez que esses limites são relativamente fixos. Recomenda-se a utilização dos dados com essa avaliação crítica.

Para o Q2, 21.719 resultados passaram pelos critérios que qualificam a série de sólidos, de nitrogênio e de ferro. Desse total, 76% deles foram qualificados.

O Q3 identifica faixa de valores de pH comuns aos ambientes dulcícolas e salinos. Nesse sentido, dos 16.765 resultados de pH do PMQQS, considerando água, sedimento e testemunho, 556 foram considerados não qualificados por esse critério (96,7% dos resultados estão dentro do padrão). Embora as faixas de pH utilizadas pelo qualificador contemplem a diferença entre água salgada e doce, a maior parte dos resultados não validados ocorreu nos ambientes de zona costeira e, principalmente, de estuários, que são ambientes de transição e sofrem a influência da água doce que recebem dos rios.

Quando os resultados nesse ambiente apresentam reduzida salinidade e condutividade, indicam a forte influência da água doce no momento da coleta e, portanto, os resultados indicados na faixa de pH para água salgada devem ser usados com cautela.

No balanço iônico, critério adotado no Q4, observa-se que o princípio da eletroneutralidade da água está sendo respeitado. O Q4 apresentou cerca de 55% dos resultados qualificados.

CONCLUSÃO

Foz do rio Doce, em Regência, Linhares (ES). Foto: Ibama

A pós ajustes de coletas, treinamentos de equipes e aprimoramento da rotina de análises neste primeiro ciclo do monitoramento do PMQQS nos 91 pontos de amostragem manual nos rios, lagoas, zona costeira e estuários contemplados no PMQQS, destaca-se que os resultados finais se apresentam confiáveis e com qualidade.

Durante esse período a avaliação da consistência dos dados do PMQQS também foi aprimorada e, atualmente, é possível utilizar os próprios resultados do PMQQS para uma avaliação temporal dos dados.

Os procedimentos que visam a garantia e o controle de qualidade (QA/QC) estão sendo cumpridos, tanto nas amostragens de campo quanto nas análises laboratoriais, conforme metodologias, gerando maior qualidade nos resultados. No PMQQS é prevista uma revisão a cada dois anos e ainda que sejam aprimoradas técnicas analíticas, o programa QA/QC se mantém íntegro, com diretrizes rigorosas que são acompanhadas mensalmente.

EQUIPE TÉCNICA

Profissional da Ecology Brasil e E&E	Formação	Função
Michele Lima	Mestrado em Ecologia (UFJF)	Coordenação Geral
Déborah Regina de Oliveira e Silva	Doutorado em Ecologia, Conservação e Manejo da Vida Silvestre (UFMG)	Coordenação Técnica
Maria Isabel de Almeida Rocha	Doutorado em Biofísica (UFRJ)	Elaboração do relatório
Carolina Davila Domingues	Doutorado em Botânica (UFRJ)	Análise dos dados
Jefferson Rocha da Silva	Oceanografia (Uerj)	Análise dos dados
Vinícius de Paiva Andrade	Engenharia Ambiental (PUC-RJ)	Análise dos dados
Fagner Torres Lima	Comunicação Social (FPG)	Redação e Revisão do relatório
Kate de Melo Goetenauer	Comunicação Social (Faculdade Estácio de Sá)	Projeto gráfico e Diagramação do relatório



Vistoria em Linhares (ES). GTA-PMQQS Julho-2018. Foto: Fundação Renova

