

PROGRAMA DE GARANTIA E CONTROLE DE QUALIDADE - QAQC

1º Ciclo do Programa QA/QC - PMQQS

Julho • 2021



ÍNDICE

Rio do Carmo (MG). Foto: Fundação Renova

- 03** Apresentação
- 04** 1º Ciclo do Programa QA/QC – PMQQS: Principais Resultados
- 16** Conclusão
- 17** Equipe Técnica



APRESENTAÇÃO

Rio Doce (MG). Foto: Fundação Renova

É compromisso da Fundação Renova disponibilizar para o sistema CIF, instituições públicas, privadas e para a população geral um banco de dados confiável com resultados quali-quantitativos da água bruta e sedimentos, incluindo parâmetros físicos, químicos e biológicos.

Para garantir a confiabilidade, resultados obtidos no Programa de Monitoramento Quali-quantitativo Sistemático de Água e Sedimentos, PMQQS, passam por um rigoroso critério de avaliação conforme as orientações do Programa de Garantia e Controle de Qualidade QA/QC. Estas orientações e demais informações sobre o PMQQS podem ser acessadas no documento **PROGRAMA DE GARANTIA E CONTROLE DE QUALIDADE – QAQC**.

O PMQQS passa por revisões em seu escopo a cada 2 anos, conforme preveem suas diretrizes. Assim, a partir de fevereiro de 2021, foram implementadas alterações no programa de monitoramento em relação ao seu formato inicial, com revisões na malha amostral, nos parâmetros monitorados, na frequência de amostragem e conseqüentemente também nas orientações do programa QA/QC. Além disso, o período também marcou a transição do principal laboratório responsável pelas amostragens de campo e análises laboratoriais.

Desta forma, o presente documento apresenta os resultados do chamado **1º Ciclo do Programa de Garantia e Controle de Qualidade do PMQQS (QA/QC-PMQQS)**, que compreendeu o período de agosto de 2017 a janeiro de 2021. Neste período também foi feito o acompanhamento de todos os procedimentos e análises realizados pelo mesmo laboratório responsável pelo monitoramento do PMQQS.

Boa leitura!

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

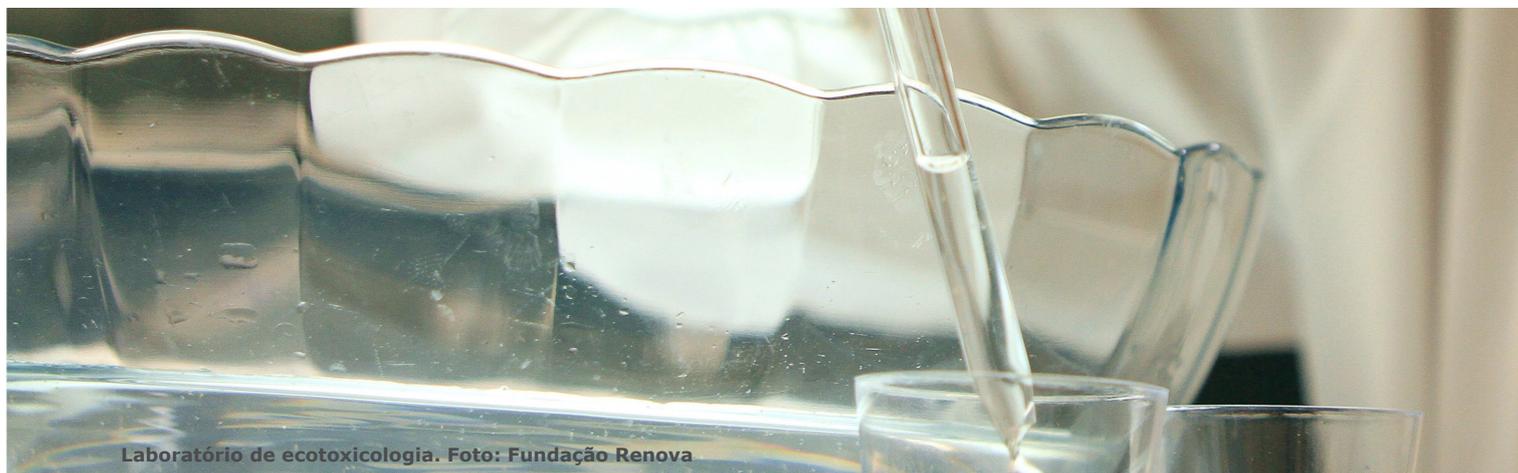
Laboratório de ecotoxicologia. Foto: Fundação Renova

O 1º ciclo do programa QA/QC PMQQS compreendeu o período de agosto/2017 a janeiro/2021, contemplando 39 campanhas mensais de coleta com mais de 1 milhão de dados gerados nas coletas manuais convencionais para água, sedimento, testemunho de sedimento, ensaios 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.

Este documento é complementar ao **PROGRAMA DE GARANTIA E CONTROLE DE QUALIDADE – QA/QC**, que apresenta todas as etapas metodológicas e histórico do PMQQS.

Garantia de Qualidade (QA)



O laboratório contratado pela Fundação Renova para realizar o monitoramento do PMQQS apresentou certificados 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 e **ensaios ecotoxicológicos**.

Para as análises de **granulometria, vazão (descarga líquida)** e **descarga sólida**, não foram apresentadas certificações, uma vez que essas análises não são rotineiras, sendo difícil encontrar laboratório que possua acreditação nessas matrizes. No entanto foram verificados que os laboratórios possuíam controles de qualidade internos rígidos para estas análises.

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 diversos treinamentos conforme quadro disponível na página a seguir. Entre estes, destacam-se àqueles viabilizados pela Fundação Renova para suas equipes de fiscalização e as equipes de campo do laboratório contratado, a saber: medição de descarga líquida e sólida, coleta e preservação de amostras de água, sedimento e organismos aquáticos. Todos os treinamentos oferecidos pela Fundação Renova fazem 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.

Acreditação ou certificação 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.

Ensaio ecotoxicológico são análises feitas para conhecer os efeitos que produtos químicos lançados no meio ambiente podem ter sobre indivíduos, populações e organismos. As análises de ecotoxicidade seguem as diretrizes da NBR/ABNT.

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.

Análise de descarga sólida é a avaliação da quantidade de sedimentos 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. As coletas foram acompanhadas por fiscais de campo da Fundação Renova e, em algumas ocasiões, pelos próprios membros do GTA-PMQQS, para que fossem garantidas as boas práticas.

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.

Importante destacar que as coletas ocorreram de maneira ininterrupta ao longo deste 1º Ciclo, com paralisação somente no período de abril a junho de 2020 por conta da necessidade de isolamento para prevenção da COVID-19.



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
03-05/07/2018	Treinamento Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb) - 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	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
28-30/05/2020	Hidrossedimentologia prática

Controle de Qualidade (QC)

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



Abaixo são descritos os principais resultados obtidos em relação às análises das ferramentas de controle de qualidade (QC): avaliação dos procedimentos de campo, avaliação dos procedimentos de laboratório e análise dos resultados.

Avaliação dos procedimentos de campo

Brancos e duplicatas de campo

Os brancos e duplicatas foram realizados conforme consta na metodologia do PMQQS, o que também permitiu avaliar os procedimentos de campo. A avaliação dos resultados dos brancos e duplicatas será apresentada mais adiante.

Monitoramento da temperatura

Ao longo do monitoramento, a temperatura das amostras no momento da entrega para o laboratório apresentou temperatura desejável de conservação, variando entre 2°C e 4°C, conforme registrado nas fichas de campo.

Monitoramento do tempo para análise

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.

Avaliação dos procedimentos de laboratório

Todos os controles de qualidade internos do laboratório foram verificados seja por meio das vistorias realizadas ou por evidências documentais.

As **Fichas de Informação de Segurança dos Produtos Químicos (FISPQ)** utilizados como preservantes foram disponibilizadas, juntamente com os procedimentos operacionais aplicados pelo laboratório. 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.

Os **limites de quantificação (LQ)** dos métodos atenderam aos requisitos previstos no PMQQS, sendo todos eles iguais ou menores que os limites preconizados pela legislação vigente.

O **branco do método** foi verificado na seção final de cada laudo analítico emitido pelo laboratório, sendo considerado satisfatório.

Os **certificados dos materiais de referência (MRC)** e os resultados das análises de proficiência (**ensaios interlaboratoriais**) foram disponibilizados pelo laboratório, e checados ao longo do período monitorado.

O laboratório responsável pelo monitoramento participou de 190 ensaios interlaboratoriais realizados com parâmetros aplicados no PMQQS, entre 2017 e 2020, com mais de 80% dos resultados considerados dentro do aceitável para a avaliação dos procedimentos de análise.

É comum ocorrer resultados não conformes (insatisfatórios ou questionáveis), ocasionalmente, por causa da variação nos processos de análise. Os ensaios interlaboratoriais são feitos para minimizar essas variações, de modo a não impactar nos resultados rotineiros. Esses resultados não conformes são registrados e ações corretivas são feitas internamente pelo laboratório até que o procedimento seja readequado ou corrigido.

Fichas de Informação de Segurança dos Produtos Químicos (FISPQ) fornecem informações sobre diversos aspectos dos produtos químicos, quanto à segurança, saúde, transporte, proteção e meio ambiente.

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.

O 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.

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.

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 e validam os métodos aplicados.

Resultados dos ensaios interlaboratoriais realizados no principal laboratório de análise das amostras coletadas, considerando o período de 2017 a 2020 e os parâmetros avaliados no PMQQS.

Resultado do ensaio interlaboratorial	Quantidade de ensaios
Excelente ou satisfatório	137
Bom	10
Aceitável	8
Insatisfatório	15
Questionável ou inconclusivo	20

Avaliação dos resultados

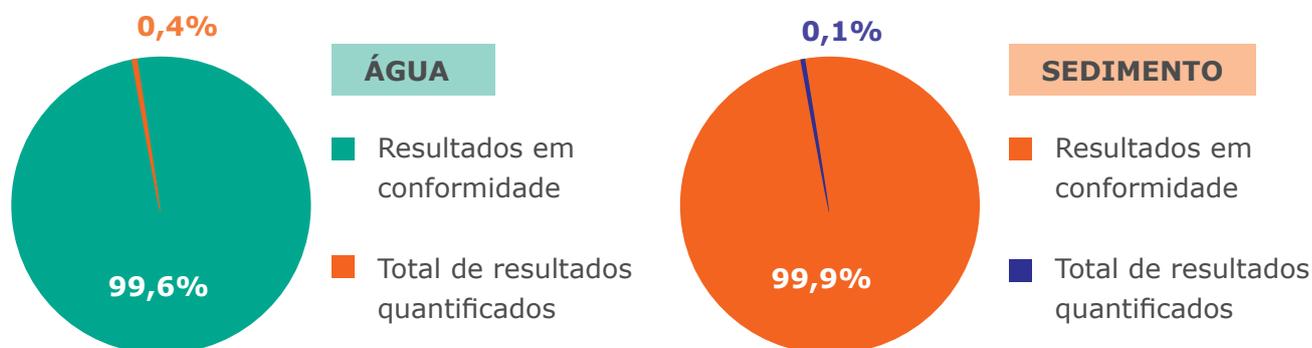
Foram avaliados os resultados dos brancos e duplicatas de campo das coletas convencionais, os dados obtidos pelas estações automáticas, além dos resultados das coletas manuais que passaram pela aplicação dos validadores e qualificadores. Esta última avaliação seguiu rigorosamente as orientações da Nota Técnica (NT) Nº 16 do GTA-PMQQS, de 22 de outubro de 2018, e são apresentadas a seguir.

Brancos 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 dos brancos de campo das amostragens convencionais. Para a matriz de água, do total de 96.193 resultados de brancos, 99,6% apresentaram resultados abaixo do limite de quantificação (com apenas 406 resultados quantificados, com destaque nos parâmetros fluoreto, alcalinidade, *E. coli*, nitrito e sulfato).

De forma semelhante, para a matriz de sedimentos dos 18.524 resultados obtidos, 99,9% apresentaram índices abaixo do limite de quantificação (com apenas 26 quantificados). Estes resultados indicam baixa probabilidade de contaminação cruzada nos procedimentos de campo.

Os percentuais desta relação, para as duas matrizes (água e sedimento), estão apresentados a seguir.



Duplicatas de campo

Os resultados de duplicatas de campo das amostragens convencionais, 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 originais.



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, sendo retirados apenas os valores errados, tais como resultados negativos ou valores fora da faixa de pH entre 0-14.

Validadores

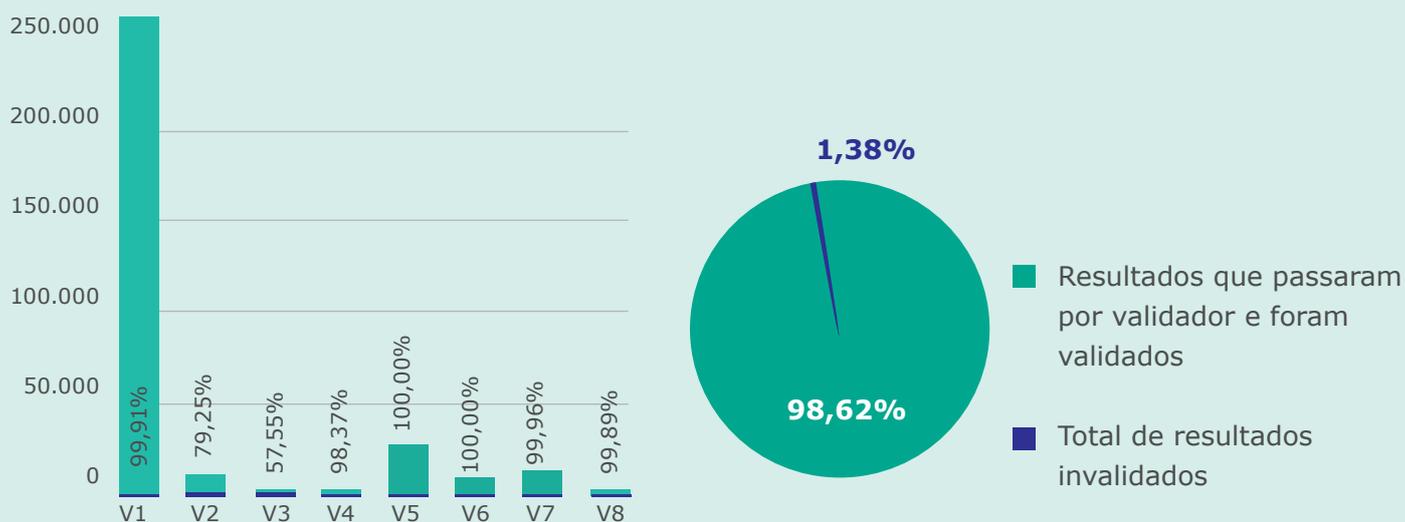
Os validadores são critérios aplicados a determinados parâmetros com o objetivo de identificar eventuais dados invalidados, removendo-os do banco de dados, de modo a garantir sua integridade (NT nº16 GTA-PMQQS). Os 8 critérios de validação estão resumidos no quadro abaixo.

Desde o início do monitoramento, em agosto de 2017 até janeiro de 2021, mais de 315 mil resultados passaram pelos critérios dos validadores, sendo necessária a retirada de 4368 informações do banco de dados, por não terem atendido a um desses critérios. Isso significa que 98,6% dos resultados foram consistentes, sendo mantidos.

Validador	Critério de validação
V1	Limite de quantificação \leq [Parâmetro dissolvido] \leq 1,2 x [Parâmetro total]
V2	$ \text{pH}_{\text{campo}} - \text{pH}_{\text{lab}} \leq 1$
V3	$0,85 \leq (\text{Condutividade elétrica}_{\text{campo}} / \text{Condutividade elétrica}_{\text{lab}}) \leq 1,15$
V4	$0,92 \leq [\text{Sólidos totais} / (\text{Sólidos suspensos totais} + \text{Sólidos dissolvidos totais})] \leq 1,12$
V5	$0 \leq \text{pH} \leq 14$
V6	[Oxigênio Dissolvido] \leq 15 mg.L ⁻¹
V7	Temperatura da água \leq 35°C
V8	Critérios aplicados a cada um dos 4 tipos de ensaio ecotoxicológico realizado, avaliando a letalidade/imobilidade dos organismos, quantidade de neonatos e o crescimento algal nos controles.

A figura abaixo representa os resultados dos dados invalidados, considerando o número total de amostras que passaram pelos oito validadores aplicados.

TOTAL DE RESULTADOS QUE PASSARAM POR VALIDADOR



Verificou-se que os validadores V2 e V3 apresentaram os maiores percentuais de dados invalidados, indicando uma possível inconsistência nos resultados de pH e condutividade em rios, lagoas, zona costeira e estuários. Esses validadores refletem a diferença nas medições obtidas em campo no momento da coleta e as medições feitas posteriormente em laboratório para estes dois parâmetros. A maior quantidade de resultados invalidados de pH ocorreu entre junho de 2018 e janeiro de 2019, embora com picos registrados em fevereiro e agosto de 2020. Para condutividade, os resultados inconsistentes ocorreram com maior frequência entre julho de 2018 e março de 2019.

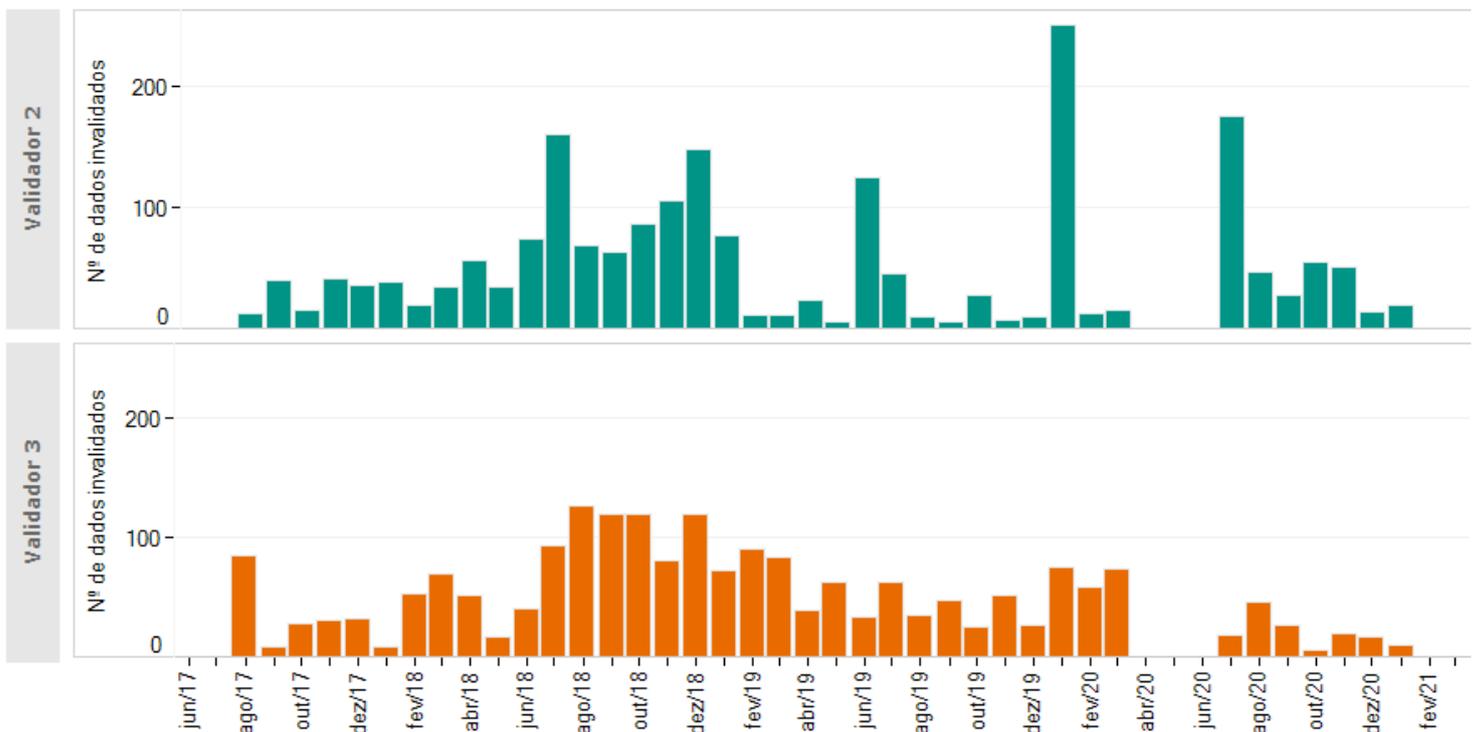
O pH e a condutividade elétrica são parâmetros que podem sofrer muitas variações e interferências. Por isso devem ser medidos preferencialmente em campo.

Na medição em campo é utilizada sonda calibrada e verificada, por isso os resultados podem ser considerados mais assertivos. As amostras analisadas em laboratório podem sofrer variações durante o processo de armazenamento e transporte até o laboratório e os resultados são obtidos por instrumentos de bancada, também calibrados.

Tanto para o validador V2 (pH) e V3 (condutividade), os resultados invalidados que são retirados do banco de dados são aqueles medidos em laboratório. A figura a seguir apresenta os resultados ao longo dos meses de monitoramento para estes dois validadores.

Os validadores V1, V4, V6, V7 e V8 apresentaram quantidades pontuais de resultados invalidados, e todos eles apresentaram mais de 99% dos dados validados. O V5 e o V6 apresentaram todos os resultados validados ao longo do monitoramento.

Nº de dados invalidados a partir da aplicação dos validadores V2 e V3 nos dados obtidos no 1º Ciclo do Programa QA/QC



Qualificadores

Mais de 70 mil 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 que não atenderam aos critérios dos qualificadores permanecem no banco de dados e ficam marcados, indicando que podem ser resultados anômalos. A utilização desses resultados caberá ao usuário, se julgar pertinente. Os critérios de qualificação e o quantitativo dos resultados estão indicados na página a seguir.

Qualificador	Objetivo	Quantidade de resultados que passaram pelos cálculos	Resultados que atenderam aos critérios de qualificação (%)
Q1	Avaliar se os resultados obtidos estão de acordo com os da série histórica informada pelo IGAM (máximas e mínimas)	14.063	69,29
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)	25.607	78
Q3	Avaliar se os valores de pH estão coerentes com a bibliografia publicada para os ambientes doce e salino	18.766	96,4
Q4	Observar o princípio da eletroneutralidade da água, a partir da avaliação das cargas elétricas associadas aos diversos íons monitorados	27.584	54,7

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 5.837 resultados acima da máxima ou abaixo da mínima histórica.

Destes resultados para o Q1, a maioria não foi aceita pelo critério de mínima histórica, por questões de diferenças entre os limites de quantificação utilizados na série histórica e nas análises do PMQQS e, portanto, são resultados 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 Q3, embora as faixas de pH utilizadas pelo qualificador contemplem a diferença entre água salgada e doce, a maior parte dos resultados, que não atendeu aos critérios, ocorreu nos ambientes de zona costeira e, principalmente, de estuários, que são ecossistemas 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 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.

O Q2 aborda espécies iônicas e resultados de sólidos, parâmetros que sofrem grandes variações no ambiente aquático. Essa variação também foi observada no Q4, cujo cálculo refere-se ao balanço iônico, sendo o qualificador que apresentou o menor percentual de dados aprovados. Esse resultado está dentro do esperado, uma vez que abordam espécies iônicas e de sólidos, parâmetros que sofrem grandes variações no ambiente aquático.

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 92 pontos de amostragem 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, os atuais protocolos são resultados da construção coletiva e amadurecimento do programa.

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

