

## GARANTIA E CONTROLE DA QUALIDADE (QA/QC)

No processo de investigação ambiental em ecossistemas aquáticos, o controle de qualidade das atividades de campo e das análises químicas é necessário para verificar a conformidade dos resultados com os padrões e normas pertinentes. Como as tomadas de decisão são baseadas nos resultados analíticos, são importantes a credibilidade e a confiança nos resultados obtidos. Desta forma, para a investigação da área em questão, preocupou-se, desde o início do trabalho, com o processo de aquisição de dados primários: amostragem de sedimento, e com as análises químicas, conforme apresentados nos itens a seguir.

### 1. PROCEDIMENTOS DE DESCONTAMINAÇÃO

Dentre os diversos equipamentos utilizados nos trabalhos de campo, a maioria deles é reutilizada com certa frequência, ou seja, não são descartados após o uso. Assim, a limpeza do equipamento é necessária para evitar contaminações de outras áreas (*sites* onde o equipamento foi utilizado anteriormente) e/ou interferências de locais mais contaminados para locais menos contaminados da área avaliada.

Para isto, foi estabelecido como procedimento interno da CPEA que todos os equipamentos utilizados na coleta (como, por exemplo, dragas e bandejas de aço inoxidável) e nos ensaios *in situ* (medidores de pH,  $E_H$  e temperatura), quando não descartáveis, devem ser lavados com sabão neutro e água três vezes e enxaguado com água reagentes antes do próximo uso.

### 2. PROCEDIMENTO DE COLETA E MEDIÇÃO IN SITU

O trabalho de campo foi realizado por uma equipe da CPEA, ficando a cargo desta a manipulação do material de coleta e medição dos parâmetros físico-químicos *in situ* (pH,  $E_H$  e temperatura).

Os procedimentos adotados foram conforme declarado no escopo de acreditação da CPEA na norma NBR ISO/IEC 17.025:2005, disponível no site do INMETRO. A CPEA pertence à Rede Brasileira de Laboratórios Ensaio (RBLE), sob número CRL0402.

### 3. PREPARAÇÃO DO MATERIAL DE COLETA

Para realização das atividades de campo, foram utilizadas dragas *Van Veen* e bandejas de aço inoxidável. Estes e os demais equipamentos utilizados (sondas de medição físico-química) foram submetidos a um rigoroso procedimento de descontaminação antes do seu uso em cada ponto amostral.

Os frascos de coleta foram fornecidos pelo laboratório *Analytical Technology*, definidos de acordo com os parâmetros de interesse.

As amostras foram enviadas ao laboratório logo após o encerramento das atividades de campo. Todos os frascos utilizados foram descartáveis e os preservantes adicionados, de alto grau de pureza, excluindo-se, assim, a possibilidade de eventual contaminação oriunda de frascos ou reagentes.

As amostras obtidas foram acondicionadas em caixas térmicas, mantidas sob refrigeração a  $\leq 6^{\circ}\text{C}$ , evitando o congelamento, e enviadas ao laboratório para análise.

## 4. CONTROLE DE QUALIDADE DOS RESULTADOS ANALÍTICOS

Com o intuito de obter resultados fidedignos para as amostras de sedimento, o laboratório contratado aplicou um Programa de Qualidade Assegurada/Controle de Qualidade por meio de atividades que demonstram exatidão (proximidade do valor verdadeiro) e precisão (reprodutibilidade dos resultados). Os seguintes controles de qualidade foram realizados:

### 4.1. BRANCO DO MÉTODO

É uma amostra de areia pura (para simular sedimento) que é processada junto com o lote de amostras reais, passando por todas as etapas analíticas. O branco do método é fundamental para monitorar interferência analítica causada por uma possível contaminação proveniente do laboratório, que poderia induzir a resultados falsos positivos nas amostras reais. Esta contaminação pode ser proveniente da manipulação das amostras, dos reagentes utilizados (solventes, ácidos), da vidraria, do ambiente de laboratório, do equipamento analítico, etc. O valor encontrado para o branco do método deve ser menor que o limite de quantificação praticável.

### 4.2. AMOSTRAS DE CONTROLE LABORATORIAL (LCS - LABORATORY CONTROL SAMPLE)

São brancos fortificados com uma quantidade conhecida de analitos-alvo. O desempenho de uma técnica analítica é avaliado pelos resultados de LCS. Se não se obtém resultados aceitáveis de LCS (dentro dos critérios de qualidade do laboratório), significa que os resultados das amostras reais são questionáveis e uma ação corretiva deve ser tomada imediatamente. O LCS é usado para testar a exatidão do método.

### 4.3. SURROGATES

São traçadores adicionados às análises de compostos orgânicos (como HPA, PCB e POC). São compostos deuterados, bromados ou fluorados, com características químicas similares às dos analitos-alvo, mas que não estão presentes em amostras ambientais. Os resultados de *surrogates* devem estar dentro dos critérios de controle de qualidade do laboratório para serem considerados

aceitáveis. Por meio de seus resultados é possível acessar exatidão por amostra e avaliar efeito de matriz na recuperação dos analitos-alvo.

#### 4.4. MATERIAL DE REFERÊNCIA

Trata-se de uma amostra real, com concentração conhecida e certificada por instituto internacionalmente reconhecido. Os resultados obtidos pelo laboratório devem estar dentro do intervalo apresentado no certificado e permitem acessar a exatidão analítica. Para o projeto IDCPEA- 2210 foram utilizados os seguintes materiais de referência:

- CRM 015-50G/Lote FF15, para metais e arsênio;
- CNS 391-50G/Lote 022142, para HPA, PCB e POC.

Os certificados dos materiais de referência utilizados neste trabalho são apresentados no Anexo 07.

Com a realização de ensaios químicos nas amostras de qualidade descritas acima, viabilizou-se o monitoramento da precisão e exatidão analíticas do laboratório contratado, bem como avaliação de possível interferência nos resultados por manipulação, transporte, preparação e análise das amostras.

A precisão pode ser definida como a concordância entre medidas de uma mesma amostra obtidas em um mesmo dia, nas mesmas condições de rotina (repetitividade) ou em dias diferentes, com condições variáveis, tais como analista, temperatura, calibração (reprodutibilidade).

A exatidão é definida como o grau de concordância de um valor medido com o valor verdadeiro. Esta foi obtida pela realização de análises de amostras LCS, *surrogates* e material de referência.

E finalmente, pôde-se confirmar que não houve interferência na qualidade dos resultados obtidos nas amostras pela realização dos ensaios em provas de branco de método.

#### 4.5. AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS NAS AMOSTRAS DE CONTROLE DE QUALIDADE

##### 4.5.1. Branco do método

Foi utilizada areia pura (para simular amostra de sedimento) como amostra de branco do método, sendo que esta foi processada juntamente com as amostras reais. Os métodos utilizados para a preparação dos brancos do método estão descritos no item material e métodos.

Os resultados analíticos das amostras de sedimento referentes aos brancos do método encontram-se nos relatórios de ensaio apresentados no Anexo 05.

Todos os resultados obtidos estiveram abaixo dos limites de quantificação do laboratório *Analytical Technology*, comprovando que não houve qualquer tipo de contaminação oriunda de procedimentos de manipulação, preparação e análise das amostras.

#### 4.5.2. Amostra de controle laboratorial (LCS)

A um branco sintético adicionou-se quantidade conhecida de analitos-alvo. As amostras obtidas foram processadas juntamente com as amostras reais, assim como o branco do método.

Os resultados analíticos das amostras de controle laboratorial (LCS) encontram-se nos relatórios de ensaios apresentados no Anexo 05.

Todos os resultados obtidos estiveram dentro dos limites de controle de qualidade do laboratório, os quais são estabelecidos a partir de análise crítica das cartas-controle, comprovando, assim, a exatidão dos métodos analíticos empregados pelo laboratório.

#### 4.5.3. Surrogates

O laboratório adicionou a cada amostra de sedimento, os seguintes traçadores para acessar exatidão por amostra e avaliar efeito de matriz na recuperação dos analitos-alvo:

- HPA: 2-fluorbifenil e terfenil-d1
- PCB e POC: tetracloro-m-xileno e decaclorobifenil.

O laboratório opta por adicionar mais de um traçador por método analítico, visto que a análise cromatográfica destes compostos está susceptível a inviabilidade de quantificação por efeitos de matriz, tais como coeluição e formação de emulsão durante extração. O recomendável é que pelo menos um *surrogate* seja quantificado dentro dos limites de controle de qualidade estabelecidos pelo laboratório para que os resultados das amostras sejam considerados satisfatórios e tecnicamente válidos. Os resultados de recuperação de *surrogate* podem ser confirmados nos relatórios de ensaio (Anexo 05). Todos os resultados obtidos de *surrogate* nas amostras atenderam plenamente todos os requisitos de controle de qualidade.

#### 4.5.4. Material de referência

O laboratório *Analytical Technology* utilizou duas amostras de sedimento da empresa RTC:

- CRM 015-50G/Lote FF15, para metais e arsênio;
- CNS 391-50G/Lote 022142, para HPA, PCB e POC.

Os resultados obtidos são discutidos a seguir:

##### ***Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)***

Na Tabela 4.5.4-1 abaixo são apresentados os resultados obtidos no ensaio de HPA pelo método de preparação SW 846 US EPA 3550C e de análise US EPA 8270D. Todos os resultados estiveram dentro do intervalo de aceitação apresentado no certificado do material de referência CNS 391-50G/Lote 022142.

**Tabela 4.5.4-1. Resultados obtidos, em µg/kg, para HPA no sedimento de referência.**

Parâmetros	Resultados obtidos	Valor de referência	Intervalo de aceitação	
			Mínimo	Máximo
Naftaleno	412,3	464	310	618
Acenafileno	48,62	53,4	8,35	98,4
Acenafteno	20,96	29,9	3,16	56,7
Antraceno	17,86	15,0	1,02	29,0
Fluoreno	304,5	409	248	568
Fenantreno	614,2	660	529	791
Fluoranteno	475,6	557	443	671
Pireno	263,5	331	211	451
Benzo(a)antraceno	271,1	338	237	439
Benzo(k)fluoranteno	296,7	300	256	344
Benzo(b)fluoranteno	196,7	210	179	241
Criseno	387,8	376	326	426
Benzo(a)pireno	30,15	38,2	0,00	80,8
Indeno(1,2,3- $\alpha$ )pireno	216,8	235	189	281
Dibenzo(a,h)antraceno	286,6	294	248	340
Benzo(g,h,i)perileno	121,4	139	101	177

### ***Bifenilas policloradas (PCB)***

Na Tabela 4.5.4-2 abaixo são apresentados os resultados obtidos no ensaio de PCB pelo método de preparação SW 846 US EPA 3550C e de análise, US EPA 8082A. Todos os resultados estiveram dentro do intervalo de aceitação apresentado no certificado do material de referência CNS 391-50G/Lote 022142.

**Tabela 4.5.4-2. Resultados obtidos, em µg/kg, para PCB no sedimento de referência.**

Parâmetros	Resultados obtidos	Valor de referência	Intervalo de aceitação	
			Mínimo	Máximo
2,4,4-tridorobifenil (PCB 28)	34,0	44,9	31,1	58,7
2,2,5,5-tetadorobifenil (PCB 52)	53,0	64,6	47,0	82,2
2,2,4,5,5-pentadorobifenil (PCB 101)	41,1	45,7	32,7	58,7
2,3,4,4,5-pentadorobifenil (PCB 118)	21,5	24,0	18,6	29,5
2,2,3,4,4,5-hexadorobifenil (PCB 138)	22,5	34,6	18,8	50,4
2,2,4,4,5,5-hexadorobifenil (PCB 153)	40,1	50,1	34,8	65,4
2,2,3,4,4,5,5-heptadorobifenil (PCB)	48,8	54,7	42,2	67,2

### ***Pesticidas organoclorados (POC)***

Na Tabela 4.5.4-3 abaixo são apresentados os resultados obtidos no ensaio de pesticidas organoclorados pelo laboratório *Analytical Technology* através do método SW 846 US EPA 8081B. Todos os resultados estiveram dentro do intervalo de aceitação apresentado no certificado do material de referência CNS 391-50G/Lote 022142.

Tabela 4.5.4-3. Resultados obtidos, em µg/kg, para pesticidas no sedimento de referência.

Parâmetros	Resultados obtidos	Valor de referência	Intervalo de aceitação	
			Mínimo	Máximo
<i>a</i> -BHC	25,4	37,1	22,8	51,4
<i>b</i> -BHC	18,5	21,1	12,3	30,0
<i>g</i> -BHC	7,89	9,50	6,39	12,6
<i>p,p</i> -DDD	11,5	13,9	9,82	18,0
<i>p,p</i> -DDE	15,4	18,8	13,6	23,9
<i>p,p</i> -DDT	7,12	10,2	4,88	15,4
Dieldrin	23,8	25,7	17,4	34,0
Endrin	8,97	10,4	1,03	19,8

### Metais e semimetais

Na Tabela 4.5.4-4 abaixo são apresentados os resultados obtidos pelo laboratório *Analytical Technology* no ensaio de metais e semimetais pelo método de preparação SW 846 US EPA 3050B e de análise, US EPA 6010C. O elemento mercúrio foi determinado pelo método SW 846 US EPA 1631E. Todos os resultados estiveram dentro do intervalo de aceitação apresentado no certificado do material de referência CRM 015-50G/Lote FF15.

Tabela 4.5.4-4. Resultados obtidos, em mg/kg, para metais e semimetal no sedimento de referência.

Parâmetros	Resultados obtidos	Valor de referência	Intervalo de aceitação	
			Mínimo	Máximo
Arsênio	8,31	6,60	3,70	9,50
Chumbo	13,2	15,0	11,4	18,7
Cobre	14,6	16,1	12,2	20,1
Cromo	10,0	14,3	4,60	24,0
Níquel	16,5	17,5	14,0	21,1
Zinco	69,3	69,9	50,9	88,8
Mercúrio	0,102	0,221	0,0908	0,351

## 5. CONCLUSÃO

Com base em todos os resultados de controle de qualidade apresentados, foi possível evidenciar que os resultados obtidos nas amostras de sedimento do projeto IDCPEA-2210 são fidedignos e tecnicamente válidos.

## 6. EQUIPE TÉCNICA DE CONTROLE DE QUALIDADE ANALÍTICA

Cristina Gonçalves, Química;

Clarice Yumi Hiramatsu, Química;

Débora Petzold Camargo, Oceanógrafa;  
Flavia Belloni Passaglia Pereira, Oceanógrafa.