



**EXECUÇÃO DO CONTROLE E MONITORAMENTO DA
QUALIDADE DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS NO
ÂMBITO DO PBA DA BTP**

BRASIL TERMINAL PORTUÁRIO - BTP

SANTOS - SP

RELATÓRIO TÉCNICO

ID CPEA 2604 - ID CPEA 2963

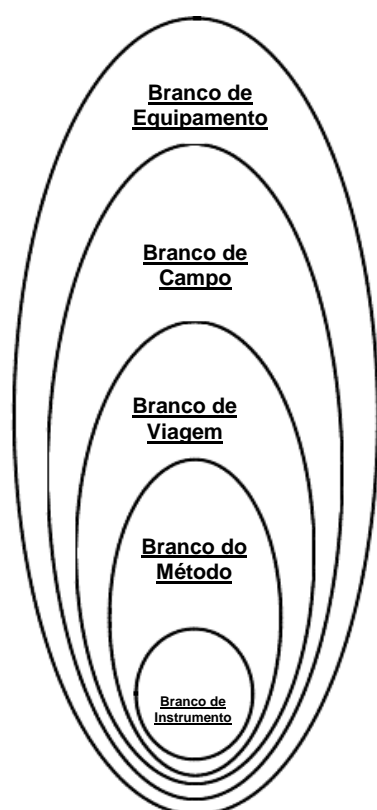
AGOSTO/2015 - JUNHO/2016

CAPÍTULO 4

GARANTIA E CONTROLE DA QUALIDADE (QA/QC)

Em estudos ambientais, 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 tanto a credibilidade como a confiança nos resultados obtidos. Desta forma, para o presente trabalho, preocupou-se com o processo de aquisição de dados primários, a partir de análise de amostras de controle de qualidade, conforme apresentado nos itens a seguir.

1. BRANCOS



Brancos são usados para determinar a existência e magnitude de problemas de contaminação e medir a representatividade do processo analítico. Refletem a quantidade de contaminação introduzida nas amostras ambientais durante a sua coleta, transporte e análise.

O diagrama ao lado apresenta como comparar os resultados dos diferentes brancos de forma a identificar e isolar a fonte de contaminação introduzida no campo ou no laboratório.

1.1. Branco de Instrumento

Este branco tem como objetivo verificar se há contribuição dos equipamentos analíticos utilizados na medição da amostra no seu resultado final. Os resultados de branco de instrumento são arquivados pelo laboratório para rastreabilidade das medições.

1.2. Branco do Método

É uma amostra de água reagente (para similar água superficial), 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.

Os resultados de branco do método são apresentados nos relatórios de ensaio laboratorial. Com pode ser observado, por meio destes relatórios de ensaio, todos os resultados obtidos estiveram abaixo do limite de quantificação do laboratório *Analytical Technology*, comprovando que não houve qualquer tipo de contaminação oriunda de procedimentos de manipulação, preparação e análise das amostras.

1.3. Branco de campo/equipamento

Para este trabalho foi preparada uma amostra de branco de equipamento em campo. Para obtê-la, utilizou-se água reagente, que ao fim do processo de limpeza da garrafa de *Van Dorn*, foi usada como última água de enxague do equipamento; esta foi transferida para os frascos de coleta, em campo, e submetida ao processo analítico aplicado às demais amostras. Esta amostra foi preparada visando avaliar a eficiência da lavagem realizada nos equipamentos entre os pontos de coleta, minimizando a possibilidade de contaminação cruzada. Este branco, por ter sido preparado em campo, também permitiu avaliar eventuais contaminações ambientais que poderiam ser adicionais às amostras durante os procedimentos de coleta.

A fonte de contaminação introduzida no campo ou em laboratório pode ser deduzida pela comparação entre os resultados dos brancos. Um branco de equipamentos pode ser potencialmente contaminado no campo, durante o transporte das amostras ao laboratório ou dentro do próprio laboratório.

Para o trabalho de investigação do IDCPEA-2604 e IDCPEA-2963 foram consideradas as amostras de branco de equipamento preparados em campo nas campanhas de agosto/15, outubro/15, dezembro/15, fevereiro/16, abril/16 e junho/16. As amostras foram encaminhadas ao laboratório com as nomenclaturas **PA-06**, para a campanha de agosto/15, **PBE/PBC-01**, para a campanha de outubro/15 e **PBC/PBE-01**, para as demais.

Os parâmetros selecionados para realização dos ensaios nos brancos variaram de acordo com a campanha amostral, em função dos parâmetros de interesse investigados nas amostras reais e o escopo da referente campanha:

- campanha trimestral (outubro/2015): metais e semimetais totais, metais dissolvidos, fósforo total e compostos orgânicos semivoláteis (SVOC);
- campanhas mensais (agosto/15, dezembro/15, fevereiro/16, abril/16 e junho/16.): carbono orgânico total, óleos e graxas, turbidez, DQO, sólidos totais suspensos, fósforo total e nitrogênio Kjeldahl total.

Os resultados são apresentados nas **Tabelas 1.3-1; 1.3-2; 1.3-3; 1.3-4; 1.3-5 e 1.3-6**.

Tabela 1.3-1 - Resultados analíticos do branco de equipamento preparado em campo na Campanha de agosto/2015.

PROJETO ID CPEA 2604 - BRANCO DE CAMPO/EQUIPAMENTO		
Parâmetros	Unidade	PA-06
Data da coleta		25/08/2015
Hora da coleta		13:20
ID do relatório de ensaio do laboratório		17142
Propriedade física		
Carbono orgânico total	mg/L	1,7
Óleos e graxas	mg/L	< 10,0
Turbidez	NTU	< 0,900
DQO	mg/L	< 9,00
Sólidos totais suspensos	mg/L	18,7
Padrões de qualidade		
Parâmetros inorgânicos		
Fósforo total	mg/L	< 0,020
Nitrogênio Kjeldahl total	mg/L	0,723

Tabela 1.3-2 - Resultados analíticos do branco de equipamento preparado em campo na Campanha de outubro/2015.

PROJETO ID CPEA 2604 - BRANCO DE CAMPO/EQUIPAMENTO					
Parâmetro	Unid	PBE/PBC-01	Parâmetro	Unid	PBE/PBC-01
Data Coleta		21/10/2015	Data Coleta		42298
Hora Coleta		12:50	Hora Coleta		12:50
ID do relatório de ensaio do laboratório		21589	ID do relatório de ensaio do laboratório		21589
Padrões de qualidade			Constituintes inorgânicos não metálicos		
Parâmetros inorgânicos			Fósforo total (P)	mg/L	< 0,020
Metais e semimetais totais			Parâmetros orgânicos		
Arsênio total (As)	mg/L	< 0,010	Compostos Orgânicos Semi Voláteis (SVOC)		
Berílio total (Be)	µg/L	< 3,00	2-Clorofenol	µg/L	< 0,0375
Boro total (B)	mg/L	< 0,015	2,4-Diclorofenol	µg/L	< 0,0375
Cádmio total (Cd)	mg/L	< 0,004	2,4,6-Triclorofenol	µg/L	< 0,0375
Chumbo total (Pb)	mg/L	< 0,009	Benzo(a)antraeno	µg/L	< 0,0125
Cromo total (Cr)	mg/L	< 0,010	Benzo(a)pireno	µg/L	< 0,0125
Manganês total (Mn)	mg/L	< 0,010	Benzo(b)fluoranteno	µg/L	< 0,0125
Mercurio total (Hg)	mg/L	< 0,0002	Benzo(k)fluoranteno	µg/L	< 0,0125
Níquel total (Ni)	mg/L	< 0,005	Criseno	µg/L	< 0,0125
Prata total (Ag)	mg/L	< 0,005	Dibenzo(a,h)antraeno	µg/L	< 0,0125
Selênio total (Se)	mg/L	< 0,009	Indeno(1,2,3-cd)pireno	µg/L	< 0,0063
Zinco total (Zn)	mg/L	< 0,070	Pentadorofenol	µg/L	< 0,0375
Metais dissolvidos					
Alumínio dissolvido (Al)	mg/L	< 0,030			
Cobre dissolvido (Cu)	mg/L	< 0,003			
Ferro dissolvido (Fe)	mg/L	< 0,030			

Tabela 1.3-3 - Resultados analíticos do branco de equipamento preparado em campo na Campanha de dezembro/2015.

PROJETO ID CPEA 2604 - BRANCO DE CAMPO/EQUIPAMENTO		
Parâmetros		PBC/PBE-01
Data da coleta	Unidade	16/12/2015
Hora da coleta		09:20
ID do relatório de ensaio do laboratório		25601
Propriedade física		
Carbono orgânico total	mg/L	< 1
Óleos e graxas	mg/L	< 10,0
Turbidez	NTU	< 0,900
DQO	mg/L	< 9,00
Sólidos totais suspensos	mg/L	< 5,00
Padrões de qualidade		
Parâmetros inorgânicos		
Fósforo total	mg/L	< 0,020
Nitrogênio Kjeldahl total	mg/L	< 0,300

Tabela 1.3-4 - Resultados analíticos do branco de equipamento preparado em campo na Campanha de fevereiro/2016.

PROJETO ID CPEA 2963 - BRANCO DE CAMPO/EQUIPAMENTO		
Parâmetros		PBC/PBE-01
Data da coleta	Unidade	25/02/2016
Hora da coleta		09:15
ID do relatório de ensaio do laboratório		3360
Propriedade física		
Carbono orgânico total	mg/L	< 1
Óleos e graxas	mg/L	< 10,0
Turbidez	NTU	< 0,900
DQO	mg/L	< 9,00
Sólidos totais suspensos	mg/L	< 5,00
Padrões de qualidade		
Parâmetros inorgânicos		
Fósforo total	mg/L	< 0,020
Nitrogênio Kjeldahl total	mg/L	< 0,300

Tabela 1.3-5 - Resultados analíticos do branco de equipamento preparado em campo na Campanha de abril/2016.

PROJETO ID CPEA 2963 - BRANCO DE CAMPO/EQUIPAMENTO		
Parâmetros	Unidade	PBC/PBE-01
Data da coleta		28/04/2016
Hora da coleta		10:20
ID do relatório de ensaio do laboratório		9138
Propriedade física		
Carbono orgânico total	mg/L	< 1,00
Óleos e graxas	mg/L	< 10,0
Turbidez	NTU	< 0,900
DQO	mg/L	< 9,00
Sólidos totais suspensos	mg/L	< 5,00
Padrões de qualidade		
Parâmetros inorgânicos		
Fósforo total	mg/L	< 0,020
Nitrogênio Kjeldahl total	mg/L	< 0,300

Tabela 1.3-6 - Resultados analíticos do branco de equipamento preparado em campo na Campanha de junho/2016.

PROJETO ID CPEA 2963 - BRANCO DE CAMPO/EQUIPAMENTO		
Parâmetros	Unidade	PBC/PBE-01
Data da coleta		28/06/2016
Hora da coleta		11:49
ID do relatório de ensaio do laboratório		14105
Propriedade física		
Carbono orgânico total	mg/L	< 1,00
Óleos e graxas	mg/L	< 10,0
Turbidez	NTU	< 0,900
DQO	mg/L	< 9,00
Sólidos totais suspensos	mg/L	< 5,00
Padrões de qualidade		
Parâmetros inorgânicos		
Fósforo total	mg/L	< 0,020
Nitrogênio Kjeldahl total	mg/L	< 0,100

Conforme apresentado na Tabela 1.3-1 a 1.3-6, todos os resultados analisados nas amostras de branco de equipamento preparados em campo estiveram abaixo do limite de quantificação do laboratório, comprovando que não houve qualquer tipo de contaminação oriunda do ambiente

amostral, de transporte, da limpeza de equipamentos e frascarias, dos preservantes químicos e da manipulação das amostras (coleta, preparação, conservação e análise).

Com exceção do branco de equipamento preparado em campo da campanha de agosto/15, onde foram quantificados concentrações de carbono orgânico total (COT), sólidos totais suspensos (STS) e nitrogênio kjeldahl total (NKT) acima do limite de quantificação do laboratório. No entanto, o COT esteve abaixo da condição de qualidade estabelecida na Resolução CONAMA 357/05, utilizada como referência para o presente trabalho, e os parâmetros STS e NKT apresentaram concentrações 3 vezes menor que as obtidas nas amostras. Ou seja, mesmo que fosse subtraído o valor do branco em questão no resultado das amostras, não haveria influência na interpretação dos resultados. Desta forma, julga-se que os resultados obtidos para as amostras reais são tecnicamente válidos.

2. PRECISÃO E EXATIDÃO ANALÍTICAS

Além da realização de ensaios químicos nas amostras de branco descritas no item anterior, visando o monitoramento da precisão e exatidão analíticas dos resultados obtidos, amostras adicionais de controle de qualidade foram realizadas neste projeto.

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 precisão pode ser obtida pela realização de análises de amostras de duplicata e/ou amostra fortificada em duplicata. Já a exatidão é definida como o grau de concordância de um valor medido com o valor verdadeiro, a qual pode ser obtida pela realização de análises de branco fortificado (LCS), *surrogates*, material de referência e/ou amostra fortificada.

A seguir são apresentadas as amostras de controle de qualidade, visando acesso à precisão e exatidão, neste projeto.

2.1. EXATIDÃO

2.1.1. Amostras de controle laboratorial (*Blank Spike ou LCS*)

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.

Os resultados analíticos das amostras controle de qualidade (LCS) encontram-se nos relatórios de ensaios.

Como pode ser observado, pelos relatórios de ensaio em questão, 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.

Como pode ser observado nos relatórios de ensaio, apenas cinco compostos foram utilizados como LCS. Isto se deve ao fato de que cada um dos compostos apresentados representa a uma classe de compostos. O composto clorobenzeno, por exemplo, representa tetracloroetano, etilbenzeno, m,p-xileno e o-xileno, enquanto que o benzeno representa 1,2-dicloroetano e tricloroetano, entre outros. Assim sendo, a qualidade analítica é assegurada para todos os compostos analisados.

2.1.2. *Surrogates*

São traçadores adicionados às análises de compostos orgânicos (VOC, SVOC, POC, Pesticidas Organofosforados, TBT e PCB). São compostos deuterados, bromados ou fluorados, com características químicas similares às dos analitos-alvo, mas não estão presentes em amostras ambientais. Os resultados de *surrogate* 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.

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

- Análises de Água superficial

- PCB e POC: Tetracloro-m-xileno e Decaclorobifenil;
- Pesticidas Organofosforados: Trifenilfosfato e Tributilfosfato;
- VOC: 1,2-Dicloroetano-d4, p-Bromofluorbenzeno e Tolueno-d8;
- SVOC e TBT: 2-Fluorbifenil, 2-Fluorfenol, Terfenil-d14, Fenol-d6, Nitrobenzeno-d5 e 2,4,6-Tribromofenol;

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. Observa-se que os resultados obtidos de *surrogate* nas amostras atenderam os requisitos de controle de qualidade.

2.1.3. Amostra fortificada (*Matrix Spike*)

Uma amostra fortificada ou “*matrix spike*” (MS) é uma alíquota de uma amostra real, na qual é adicionada uma quantidade conhecida de analito-alvo. São analisadas para acessar o efeito ou exatidão da matriz da amostra nos resultados analíticos. Neste trabalho, o laboratório preparou MS para a amostra de água superficial **PA-03**, coletada na campanha de outubro/15, para o ensaio de metais e semimetais totais, metais dissolvidos, fósforo total e SVOC (Compostos Orgânicos Semivoláteis).

Na **Tabela 2.1.3-1** são apresentados os resultados obtidos para exatidão, a partir da recuperação, nas amostras **PA-03**. Usaram-se como referência os intervalos estabelecidos pelo laboratório. Como pode ser observado na **Tabela 2.1.3-1**, todos os resultados estiveram dentro do controle de qualidade analítico.

Tabela 2.1.3-1- Resultados analíticos da amostra PA-03 e *matrix spike* na Campanha de outubro/2015.

PROJETO IDCPEA 2604 - ÁGUA SUPERFICIAL - MATRIX SPIKE							
Parâmetro	Unidade	PA-03	PA-03-MS	Spike adicionado	Recuperação (%)	Intervalo de aceitação (%)	
Data Coleta		21/10/2015					
Hora Coleta		12:42					
ID do relatório de ensaio do laboratório		21550					
Parâmetros inorgânicos							
Metais e semimetais totais							
Arsênio total (As)	mg/L	< 0,010	0,071	0,060	118,3	75-125	
Berílio total (Be)	µg/L	< 3,00	647,8	600,0	108,0		
Boro total (B)	mg/L	2,63	3,33	0,60	116,7		
Cádmio total (Cd)	mg/L	< 0,004	0,645	0,60	107,5		
Chumbo total (Pb)	mg/L	< 0,009	0,722	0,60	120,3		
Cromo total (Cr)	mg/L	< 0,010	0,732	0,60	122,0		
Manganês total (Mn)	mg/L	0,040	0,780	0,60	123,3		
Mercurio total (Hg)	mg/L	< 0,0002	0,0019	0,0020	95,0		
Níquel total (Ni)	mg/L	< 0,005	0,703	0,60	117,2		
Prata total (Ag)	mg/L	< 0,005	0,315	0,30	105,0		
Selênio total (Se)	mg/L	< 0,009	0,064	0,060	106,7		
Zinco total (Zn)	mg/L	< 0,070	0,663	0,60	110,5		
Metais dissolvidos							
Alumínio dissolvido (Al)	mg/L	< 0,030	0,546	0,60	91,0	75-125	
Cobre dissolvido (Cu)	mg/L	< 0,003	0,668	0,60	111,3		
Ferro dissolvido (Fe)	mg/L	< 0,030	0,688	0,60	114,7		
Constituintes inorgânicos não metálicos							
Fósforo total (P)	mg/L	0,591	1,25	0,60	109,8	75-125	
Parâmetros orgânicos							
Compostos Orgânicos Semi Voláteis (SVOC)							
2-Clorofenol	µg/L	< 0,0375	0,277	0,625	44,32	25-125	
2,4-Diclorofenol	µg/L	< 0,0375	0,271	0,625	43,36		
2,4,6-Triclorofenol	µg/L	< 0,0375	0,276	0,625	44,16		
Benzo(a)antraceno	µg/L	< 0,0125	0,276	0,625	44,16		
Benzo(a)pireno	µg/L	< 0,0125	0,276	0,625	44,16		
Benzo(b)fluoranteno	µg/L	< 0,0125	0,264	0,625	42,24		
Benzo(k)fluoranteno	µg/L	< 0,0125	0,265	0,625	42,40		
Criseno	µg/L	< 0,0125	0,278	0,625	44,48		
Dibenzo(a,h)antraceno	µg/L	< 0,0125	0,277	0,625	44,32		
Indeno(1,2,3-cd)pireno	µg/L	< 0,0063	0,277	0,625	44,32		
Pentaclorofenol	µg/L	< 0,0375	0,263	0,625	42,08		

2.2. PRECISÃO

2.2.1. Duplicatas

Uma amostra duplicata é uma alíquota de uma mesma amostra, preparada e analisada pelo laboratório responsável pelas análises como se fossem amostras independentes. Para análises realizadas em campo, não há a necessidade da etapa de preparação da amostra.

A partir dos resultados da amostra analisada em duplicata, calcula-se diferença percentual relativa (DPR) para se acessar a precisão dos resultados daquela amostra em questão. Quanto menor a DPR, maior a precisão analítica. Neste trabalho, o laboratório preparou a amostra de água superficial **PA-03**, coletada na campanha de outubro/15, em duplicata, para o ensaio de metais e semimetais totais, metais dissolvidos, fósforo total e SVOC (Compostos Orgânicos Semivoláteis).

As diferenças percentuais relativas variaram de 0 a 2% para os ensaios metais e semimetais totais, foi de zero para metais dissolvidos, 3% para fósforo total e zero para SVOC, indicando excelente precisão. Os resultados da amostra e da duplicata são apresentados na **Tabela 2.2.1-1**.

Tabela 2.2.1-1 - Resultados analíticos da amostra PA-03 e duplicata na Campanha de outubro/2015.

PROJETO IDCPEA 2604 - ÁGUA SUPERFICIAL - DUPLICATA						
Parâmetro	Unidade	PA-03	PA-03-DUP	DPR (%)	Intervalo de aceitação (%)	
Data Coleta		21/10/2015				
Hora Coleta		12:42				
ID do relatório de ensaio do laboratório		21550				
Parâmetros inorgânicos						
Metais e semimetais totais						
Arsênio total (As)	mg/L	< 0,010	< 0,010	0	< 25	
Berílio total (Be)	µg/L	< 3,00	< 3,00	0		
Boro total (B)	mg/L	2,63	2,67	2		
Cádmio total (Cd)	mg/L	< 0,004	< 0,004	0		
Chumbo total (Pb)	mg/L	< 0,009	< 0,009	0		
Cromo total (Cr)	mg/L	< 0,010	< 0,010	0		
Manganês total (Mn)	mg/L	0,040	0,041	2		
Mercurio total (Hg)	mg/L	< 0,0002	< 0,0002	0		
Níquel total (Ni)	mg/L	< 0,005	< 0,005	0		
Prata total (Ag)	mg/L	< 0,005	< 0,005	0		
Selênio total (Se)	mg/L	< 0,009	< 0,009	0		
Zinco total (Zn)	mg/L	< 0,070	< 0,070	0		
Metais dissolvidos						
Alumínio dissolvido (Al)	mg/L	< 0,030	< 0,030	0	< 25	
Cobre dissolvido (Cu)	mg/L	< 0,003	< 0,003	0		
Ferro dissolvido (Fe)	mg/L	< 0,030	< 0,030	0		
Constituintes inorgânicos não metálicos						
Fósforo total (P)	mg/L	0,591	0,606	3	< 25	
Parâmetros orgânicos						
Compostos Orgânicos Semi Voláteis (SVOC)						
2-Clorofenol	µg/L	< 0,0375	< 0,0375	0	< 25	
2,4-Diclorofenol	µg/L	< 0,0375	< 0,0375	0		
2,4,6-Triclorofenol	µg/L	< 0,0375	< 0,0375	0		
3,3-Diclorobenzidina	µg/L	< 0,0038	< 0,0038	0		
Benzo(a)antraceno	µg/L	< 0,0125	< 0,0125	0		
Benzo(a)pireno	µg/L	< 0,0125	< 0,0125	0		
Benzo(b)fluoranteno	µg/L	< 0,0125	< 0,0125	0		
Benzo(k)fluoranteno	µg/L	< 0,0125	< 0,0125	0		
Criseno	µg/L	< 0,0125	< 0,0125	0		
Dibenzo(a,h)antraceno	µg/L	< 0,0125	< 0,0125	0		
Indeno(1,2,3-cd)pireno	µg/L	< 0,0063	< 0,0063	0		
Pentaclorofenol	µg/L	< 0,0375	< 0,0375	0		

Com base em todos os resultados de controle de qualidade apresentados, foi possível evidenciar que os resultados obtidos nas amostras de água superficial do projeto IDCPEA-2604 e IDCPEA-2963 são fidedignos e tecnicamente válidos.

EQUIPE TÉCNICA DE CONTROLE DE QUALIDADE ANALÍTICA

Cristina Gonçalves, Química;

Clarice Yumi Hiramatsu, Química;

Débora Petzold Camargo, Oceanógrafa;

Flavia Belloni Passaglia Pereira, Oceanógrafa;