

Nota Técnica nº 88 do Grupo Técnico de Acompanhamento do Programa de Monitoramento Quali-Quantitativo Sistemático de Água e Sedimentos do rio Doce, Zona Costeira e Estuários, instituído pelo Comitê Interfederativo – Termo de Transação e Ajustamento de Conduta

Vitória, 01 de fevereiro de 2021.

ASSUNTO: Vistoria ao Laboratório Tommasi - Terceirizado da Fundação Renova responsável pelas coletas e análises laboratoriais do Programa de Monitoramento Quali-Quantitativo Sistemático de Água e Sedimentos do rio Doce, Zona Costeira e Estuários (PMQQS).

1. INTRODUÇÃO

De acordo com os apontamentos levantados na NT nº86 do GTA-PMQQS, o acompanhamento das análises laboratoriais realizadas no âmbito do Programa de Monitoramento Quali-Quantitativo Sistemático de Água e Sedimentos do rio Doce, Zona Costeira e Estuários (PMQQS) pelo GTA-PMQQS, é necessário para o entendimento dos procedimentos adotados pela equipe de campo e de laboratório, além de verificação se as diretrizes do Programa, revisado e aprovado pela Deliberação CIF nº 383, estão sendo cumpridas.

Desta forma, integrantes do GTA-PMQQS realizaram uma reunião em formato virtual com a Fundação Renova e o Laboratório Tommasi, no dia 11 de novembro de 2021, a qual além de questionarem alguns procedimentos adotados em campo, ficou definido que o GTA-PMQQS participaria do próximo treinamento mensal realizado com os coletores do programa, além de que nos dias 01 e 02 de dezembro do ano de 2021 o GTA-PMQQS acompanharia a abertura e corrida analítica da amostragem para sedimentos.

Assim, a presente Nota Técnica descreve os principais pontos observados nas atividades realizadas pelo GTA-PMQQS e, por conseguinte, dá as sugestões cabíveis nesta etapa de acompanhamento.

2. RELATO DO ACOMPANHAMENTO

2.1. Acompanhamento do treinamento realizado com os coletores

Durante a reunião online citada, a Fundação Renova informou ao GTA-PMQQS que eram realizados mensalmente treinamento com os coletores de amostras de campo do laboratório Tommasi, e o GTA-PMQQS manifestou interesse em participar e acompanhar tais treinamentos. Em 23 de novembro de 2021 a Fundação Renova

realizou o convite aos integrantes do GTA-PMQQS para participação no treinamento, que ocorreu em 26 de novembro de 2021, entre 10h e 12h, no laboratório da Tommasi. Neste, seriam repassadas informações sobre procedimentos de amostragem e discutidos os problemas identificados na 49ª campanha do PMQQS, além de oportunidades de melhorias para as próximas campanhas, prioritariamente para a 50ª campanha.

As colaboradoras Ana Kelly Simões Rocha e Fadima Guimarães de Ávila Augusto acompanharam o treinamento, que ocorreu de forma híbrida - online e presencial. O formato híbrido do treinamento foi justificado pelo Thiago Carvalho (colaborador do laboratório Tommasi e preposto do contrato do PMQQS), devido à exigência do contrato de solicitar contratação de mão-de-obra local, impossibilitando a presença de todos os coletores presencialmente, já que alguns residem em Linhares/ES e Minas Gerais.

O treinamento foi dividido em duas partes. A primeira parte em que foram tratados o balanço da 49ª campanha e preparação da 50ª campanha, ministrado pelo Thiago Carvalho, e a segunda, ministrada pela coordenadora técnica do contrato do PMQQS pelo laboratório Tommasi, Juliê Rosemberg Sartoretto, em que foram abordadas as alterações de aspectos físicos dos ambientes e químicas na água devido ao aumento da pluviosidade. Além das colaboradoras do GTA-PMQQS e do laboratório Tommasi citados estavam presentes os coletores de campo do laboratório Tommasi de todos os trechos de monitoramento do PMQQS, o líder de campo do laboratório Tommasi, João Guilherme, e o Gustavo, fiscal de campo e do contrato do PMQQS da Fundação Renova.

O principal aspecto abordado no treinamento em relação às melhores práticas em campo e visando a melhoria dos resultados analíticos foi a lavagem das garrafas de van dorn. O Thiago exibiu um vídeo em que foi mostrado o passo a passo da lavagem das garrafas, que devem ser realizadas tanto em campo, diariamente, quanto entre campanhas, em laboratório, utilizando inclusive ácido clorídrico 50% para descontaminação. Ainda durante as explanações do Thiago foi levantado o ponto sobre o preenchimento de cadeias de custódia em campo. Foi informado pelos colaboradores do laboratório que as cadeias de custódia eram refeitas no laboratório, antes do processo de digitalização, para deixá-las mais 'limpas'. Ressaltamos que esse procedimento não está de acordo com as boas práticas, visto que a cadeia deve ser mantida tal qual veio do campo. Foi apontado também o atraso do treinamento para os colaboradores do laboratório Tommasi sobre condução de veículo 4x4. Ao final, foram apresentadas algumas informações para preparação da 50ª campanha do PMQQS, como cronograma, inovações para as próximas campanhas, responsáveis por envio de documentação (destacou que cada equipe tem um responsável por campanha) e pontos de atenção durante as campanhas do período chuvoso, visando a segurança dos equipamentos e colaboradores.

A Juliê realizou uma apresentação destacando alterações do aspecto físico dos ambientes devido ao aumento das chuvas no período chuvoso e as principais variáveis

que orientam os parâmetros físico-químicos analisados em campo por sonda multiparamétrica (temperatura, pH, turbidez, condutividade, oxigênio dissolvido) para atenção dos coletores.

Em relação ao conteúdo do treinamento aplicado: 1. Destaque de pontos positivos e negativos da campanha anterior e apontamento de observações para a campanha posterior; 2. Orientação sobre alguma prática, de forma a melhorar o desempenho desta prática em campo e, conseqüentemente a qualidade dos resultados analíticos, e; 3. Apresentação sobre alterações do ambiente físico e de parâmetros físico-químicos para orientação dos coletores em campo do que se é esperado durante períodos chuvosos.

O treinamento foi abrangente, abarcando informações importantes para os coletores e que contribuem com a melhor qualidade dos dados coletados. No entanto, **o formato virtual não é adequado para o treinamento de coletores**, principalmente para o tratamento de melhores práticas para refinamento do desempenho das coletas, quando é necessário a execução e avaliação de alguma atividade prática, como foi o caso da lavagem das garrafas.

Destacamos aqui a importância destes treinamentos e encontros após as campanhas mensais. Entretanto, é de suma importância que os coletores, que vão a campo, tenham também o treinamento prático presencial e em situação que simula aquelas observadas no campo, e não apenas assistindo a vídeos de instruções. Acrescenta-se que de forma virtual/híbrida, como observado no treinamento acompanhado, a avaliação da execução das atividades fica prejudicada.

Ainda, esclarecemos que tais treinamentos não substituem o treinamento de uma instituição capacitada para os colaboradores, principalmente para os coletores de campo, sendo imprescindível a continuidade das tratativas com a instituição para capacitação para as coletas de amostras do GTA-PMQQS.

2.2. Análise de metais em sedimento

Controle de qualidade laboratorial

No item 2.3.2.2 da revisão bianual do PMQQS é definida a análise de **amostra fortificada (matrix spike)** para avaliar o efeito de matriz durante as análises. No entanto, durante a vistoria realizada o GTA observou que **esta parte da análise de metais não foi realizada corretamente e deve ser melhorada** de forma a garantir uma confiabilidade melhor nos resultados durante todo o processo analítico adotado para a determinação de metais em uma determinada matriz. Foi observado que **a amostra do Material de Referência Certificado (MRC) a princípio não havia passado pelo processo de decomposição juntamente com as matrizes analisadas sendo feito em uma rodada separada**. Logo, é importante que todo o processo do MRC seja executado utilizando o mesmo procedimento das amostras (EPA 3051) que estão sendo analisadas, tal como, a amostra fortificada para avaliação do efeito de matriz. Sendo assim, o GTA - PMQQS indica que

a amostra fortificada deve ser utilizada em todo o processo analítico (digestão até a análise) e deve ser feita na rodada de digestão e seguir todos os processos até a análise no equipamento, escolhendo uma matriz a cada vinte amostras. Deve ser adicionada uma concentração conhecida dos analitos de interesse a uma matriz determinada no processo inicial de digestão da amostra. Os frascos destinados às análises nem sempre estavam marcados. Recomenda-se sempre que possível, que os frascos, destinados às análises, sejam marcados com a identificação das amostras. Porém, quando não for possível, recomenda-se que estes sejam mantidos em bandeja ou sobre papel marcados com a identificação de cada amostra em sequência de forma a evitar troca de frascos durante todo o procedimento.

No equipamento foi verificado que são feitas **três leituras para cada analito avaliado**, de acordo com esclarecimentos do Laboratório esses valores não são utilizados na fase de cálculo estatístico (DPR) e as leituras são intrínsecas do equipamento para reduzir eventuais variações de medição. Embora não considerada uma triplicata o erro aceitável para estas leituras é de 5% para concentrações que estão dentro da curva de calibração. No entanto, foi observado pelo GTA-PMQQS que os valores das triplicatas das amostras analisadas no dia da vistoria tinham um erro maior que 5% para alguns elementos avaliados, sendo assim, o correto seria a repetição dessa análise para estes elementos e isso não foi feito. Solicita-se a atenção a todos os procedimentos executados nas análises das amostras do PMQQS para que eventuais erros não aconteçam.

Na vistoria ao laboratório **não ficou claro alguns pontos relacionados ao controle de qualidade feito na análise dos parâmetros, como a porcentagem considerada válida do valor esperado para o Material de Referência Certificado (MRC), a porcentagem de recuperação dos analitos nas amostras fortificadas considerada válida, desvio padrão relativo considerado para cada leitura em duplicata das amostras, desvio padrão, cálculo do Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)**. Estes pontos foram questionados pelo GTA PMQQS ao laboratório Tommasi via e-mail. O laboratório respondeu o GTA PMQQS prestando os esclarecimentos solicitados de forma satisfatória. Alguns pontos, mesmo com os devidos esclarecimentos, foi percebido que, durante a vistoria, determinadas etapas foram executadas de forma incorreta, o que já foi descrito nesta Nota Técnica com sugestões de melhoria. Sendo assim, o GTA PMQQS enfatiza que as análises devem ser realizadas com mais atenção e da forma como o próprio laboratório esclareceu que são feitas de maneira a garantir uma maior exatidão e confiabilidade dos resultados gerados. Os questionamentos enviados pelo GTA PMQQS via e-mail e as respostas do laboratório estão disponíveis no Anexo II desta Nota Técnica.

2.3. Análise de Mercúrio em sedimentos

Na revisão bianual do PMQQS está descrito que a metodologia que deve ser utilizada para o parâmetro mercúrio em sedimentos é da EPA 7471 por absorção atômica (Técnica de vapor frio). Entretanto, na vistoria realizada ao laboratório Tommasi Ambiental foi observado que a **determinação do Hg** é feita em conjunto com os metais totais, pela metodologia **EPA 3051A, e leitura por ICP OES**. O mercúrio é um metal que tem capacidade de volatilização na forma atômica em temperatura ambiente, logo, é importante a técnica de geração de vapor frio para gerar vapor atômico sem a necessidade de aquecimento da amostra (WELZ e SPERLING, 1999). Por isso, é solicitado que esta técnica seja utilizada para análise de mercúrio em sedimentos. A técnica de ICP OES para determinação de mercúrio em amostras de sedimentos é uma técnica que, normalmente, apresenta altos limites de quantificação, determinando Hg na faixa de mg.kg^{-1} (DE SOUZA et al., 2021). A concentração de Hg na natureza tende a ser baixa, sendo assim, esta técnica não seria adequada para a determinação de Hg em matrizes com concentrações muito baixas desse elemento. Mas, os limites de quantificação podem ser melhorados em ICP OES para mercúrio e isto pode ser feito modificando o sistema de introdução da amostra que é o caso do sistema de geração de vapor frio (PROVETE, 2021).

De acordo com o estudo de Provete (2021) a geração de vapor frio ocorre em uma célula reacional onde tem-se a solução aquosa da amostra contendo o analito na forma oxidada onde é adicionado um reagente redutor, sendo normalmente o borohidreto de sódio (NaBH_4) ou o cloreto de estanho II (SnCl_2), dependendo da finalidade da determinação. O primeiro redutor é mais forte e tem capacidade de reduzir tanto espécies inorgânicas quanto orgânicas. Já o cloreto de estanho II é capaz de reduzir apenas as inorgânicas de Hg. Sendo assim, se o objetivo for a determinação total de Hg, é necessário uma etapa no preparo de amostra que transforma as substâncias inorgânicas de Hg. A vantagem do SnCl_2 frente ao NaBH_4 é que este pode gerar hidretos de elementos como As que podem causar interferências nas determinações de Hg (WELZ e SPERLING, 1999).

O agente redutor reduz o mercúrio iônico a mercúrio atômico gasoso e ele é carregado por um gás inerte para o caminho óptico, no qual é detectado por um espectrômetro (absorção, emissão ou massas). Esta técnica de geração de vapor frio tem características como alta seletividade e baixos limites de detecção e de quantificação, podendo chegar a determinação de $\mu\text{g.kg}^{-1}$ para a técnica de ICP OES. Essas vantagens são adquiridas visto que o analito é separado da solução, fazendo com que as interferências por efeito de matriz sejam minimizadas (PROVETE, 2021).

Na análise de Hg por ICP OES podem ocorrer outros problemas, além de interferências espectrais e não espectrais que podem ser eliminadas, minimizadas ou corrigidas utilizando procedimentos como células de reação e colisão, curva de adição de analito ou adição de padrão interno (PROVETE, 2021). Por exemplo, outra dificuldade que pode ocorrer está relacionada ao efeito de memória durante as análises, que está associada à retenção de vapores de Hg na câmara de nebulização, além da adesão deste elemento nas paredes dos tubos de introdução de amostra. Para correção deste problema é preciso maiores tempos de limpeza entre as análises e uma solução de limpeza em meio ácido contendo ouro (Au), já que este metal possui uma forte interação com Hg (ALLIBONE, FATEMIAN e WALKER, 1999; DE GOIS e BORGES, 2014; WANG *et al.*, 2007; ATTEQ *et al.*, 2021). Logo, o procedimento analítico para melhor detecção de Hg em matrizes de sedimentos, por exemplo, requer muito cuidado no preparo da amostra até a análise no equipamento.

Diante disso o GTA solicita que a técnica para análise do parâmetro mercúrio seja feita conforme o previsto no PMQQS. Outras metodologias poderão ser propostas, como utilizando ICP OES ou MS de forma adaptada pela técnica de vapor frio com o objetivo de melhorar os limites de detecção e quantificação da amostra. Também deve-se atentar aos cuidados no procedimento de decomposição da amostra para que interferências durante as análises realizadas no laboratório sejam evitadas.

2.4. Conferência e Calibração da Sonda Multiparamétrica

Observada a diferença explanada nos relatórios de QA/QC entregues pela Fundação Renova entre os dados verificados em campo e os mensurados em laboratório, a equipe do GTA-PMQQS solicitou verificar a calibração da sonda multiparamétrica utilizada pela equipe de campo no PMQQS.

Uma vez que parte da equipe de campo do Tommasi estava na campanha amostral do PMQQS, a sonda que se encontrava no laboratório era a utilizada pela equipe de zona costeira.

Após direcionados para uma sala com temperatura controlada, a qual já estava com as soluções de calibração e verificação ali acondicionadas para manutenção da temperatura, deu-se início a leitura dos padrões na sonda, e verificação do desvio padrão destas para aqueles aceitáveis. Após a checagem de todos os padrões, verificou-se que os parâmetros pH e condutividade estavam fora do intervalo aceitável, e desta forma, iniciou-se os procedimentos de calibração da sonda para todos os parâmetros. Após calibração, a equipe do GTA-PMQQS fez a checagem da calibração com soluções padrões da fabricante da sonda, levadas pelo GTA-PMQQS, e os valores mensurados estavam dentro do desvio aceito pelo fabricante.

Dos pontos de atenção observados, é importante destacar:

- A temperatura da sala e a checagem desta com a temperatura mensurada pela sonda deve ser a primeira etapa na verificação dos parâmetros. Não foi explicitado essa checagem, e sim após questionamento da equipe do GTA-PMQQS;
- A curva de calibração de pH para a faixa de 7 a 10, embora dentro do limite aceitável de desvio padrão, teve um deslocamento maior do que a faixa de 4 a 7. Uma vez que a faixa de 7 a 10 também é aquela que normalmente se encontra o ambiente costeiro, esse fato merece acompanhamento pela equipe de calibração e de campo;
- Para a calibração do parâmetro turbidez, é necessário verter a solução padrão com maior esmero, visto que o fluxo deve ser laminar, a fim de evitar revolvimento da solução;
- Um dos leitores ópticos/lentes não estava em paralelo com os demais. É sabido que para o ideal funcionamento desta, o acoplamento destes deve ser feito tal qual orientação do fabricante. Logo, tal ajuste deverá ser observado pela equipe do Tommasi;
- Na lavagem dos leitores/sonda, é importante usar água ultrapura direto nos mesmos, com o auxílio de uma piceta. E para retirar a umidade das mesmas, usar um lenço de papel com melhor absorção.

Os itens acima citados foram explanados em vistoria, e explicado item a item a necessidade dos cuidados acima apontados.

3. CONCLUSÕES

Sobre os treinamentos internos realizados por coletores de campo do laboratório Tommasi, ministrados por colaboradores do próprio laboratório, recomenda-se:

1. Dar continuidade aos treinamentos. No entanto, enfatizamos a necessidade de treinamentos presenciais com os coletores, principalmente aqueles colaboradores recentes, pois em forma virtual a avaliação da execução de atividades práticas fica prejudicada, principalmente daquelas que busquem melhores práticas para refinamento do desempenho das coletas, como foi o caso da lavagem das garrafas.

Ainda, esclarecemos que tais treinamentos não substituem o treinamento de uma instituição capacitada para os colaboradores, principalmente para os coletores de campo, sendo imprescindível a continuidade das tratativas com a instituição para capacitação para as coletas de amostras do GTA-PMQQS.

2. As cadeias de custódia não deverão ser refeitas/transcritas no laboratório antes de digitalizadas.

Em relação às análises laboratoriais solicita-se:

3. Utilizar a amostra fortificada e o material de referência certificado (MRC) em todo o processo analítico (digestão até a análise);
4. Apresentar nos Relatórios de QA/QC os resultados e a análise crítica das análises das amostras fortificadas (Matrix Spike) e do material de referência certificado (MRC), com a informação do grupo de amostras a que estão associadas, com identificação;
5. Utilizar a metodologia definida no PMQQS, EPA 245.7:2005, para as análises de Mercúrio Total em águas (doce, salobra, salina);
6. Utilizar a metodologia definida no PMQQS, EPA7471, para as análises de Mercúrio Total em Sedimentos (doce, salobra, salina);
7. Deve-se atentar as análises das triplicatas durante as análises dos analitos avaliados a fim de evitar erros discrepantes que comprometam o resultado final das duplicatas das amostras.

Desta forma, sugerimos notificar a Fundação Renova pelo não cumprimento da metodologia para análise de mercúrio total em água e sedimento conforme a última revisão do PMQQS.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLIBONE, J.; FATEMIAN, E.; WALKER, P. J. Determination of mercury in potable water by ICP-MS using gold as a stabilising agent. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 14, n. 2, p. 235-239, 1999.

Ateeq, M. K.; Bin Durayhim, N. M.; Sulayem, M.M.; Al-Qahtani, W. A.; Khdayr, N. H.; Alhassan, A.M.; Alsaiani, N. S. A. Functionalised Carbon Fiber for Flexible Extraction and Determination of Hg (II) Using Au (NP)-Thiol-CF Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Water**, 13(13), p.1829, 2021.

De Souza, A. M.; Rocha, D. S.; Guerra, J. V.; Cunha, B. A.; Martins, M. V. A.; Geraldês, M. C. Metal concentrations in marine sediments of the Rio de Janeiro Coast (Brazil): A proposal to establish new acceptable levels of contamination. **Marine Pollution Bulletin**, v. 165, p. 112113, 2021.

GOIS, J.S.; BORGES, D.L.G. Application of a low pressure spray chamber for the determination of mercury concomitantly to other trace elements by inductively coupled

plasma mass spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p. 1601-1606, 2014.

Provete, C. S. **Comparação entre técnicas de espectrometria atômica para determinação de mercúrio em sedimento marinho**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, n.p. 95, 2021.

Wang, M.; Feng, W.; Shi, J.; Zhang, F.; Wang, B.; Zhu, M.; Chai, Z. Development of a mild mercaptoethanol extraction method for determination of mercury species in biological samples by HPLC–ICP–MS. **Talanta**, v. 71, n. 5, p. 2034-2039, 2007.

Welz, B.; Sperling, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3rd ed. [S.l.]: WILEY-VCH, 1999.

Equipe Técnica responsável pela elaboração da Nota Técnica:

- Ana Paula Pinto Fernandez (IBAMA)
- Ana Kelly Simões Rocha (IEMA/ES)
- Emilia Brito (IEMA/ES)
- Fadima Guimarães de Ávila Augusto (IEMA/ES)

Maurrem Ramon Vieira
Coordenação do GTA PMQQS

ANEXO I - RELATÓRIO FOTOGRÁFICO



Figura 1. Preparação de caixas com frascaria para campo.



Figura 2. Treinamento de coletores de campo do laboratório Tommasi.



Figura 3. Recebimento das amostras



Figura 4. Pesagem das amostras de sedimentos



Figura 5. Preparo das amostras de sedimentos



Figura 6. Colocação das amostras no rotor do micro ondas



Figura 7. Microwave digestion system - Multiwave GO



Figura 8. Microwave digestion system - Multiwave GO



Figura 9. Preparo dos padrões



Figura 10. ICP-OES

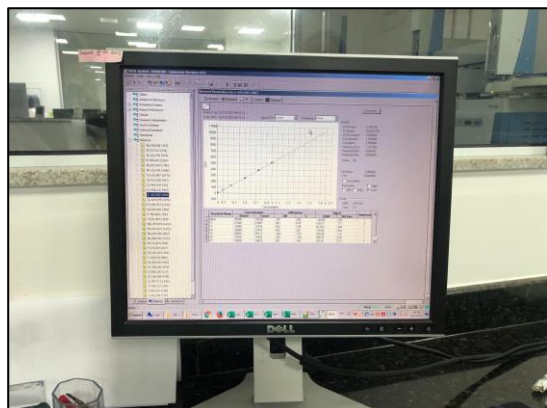


Figura 11. Ajuste da curva de calibração



Figura 12. Espectrofotômetro DR3900 visível - análise de Nitrato, Nitrito, Nitrogênio amoniacal e sulfato.



Figura 13. Calibração da sonda YSI - Pro DSS



Figura 14. Checagem da sonda YSI - Pro DSS

ANEXO II - E-mail: GTA PMQQS e Fundação Renova/Laboratório Tommasi

07/01/2022 14:57

Zimbra


Zimbra

ana.rocha@iema.es.gov.br

RES: RES: RES: Vistoria ao Tommasi - Dúvidas

De : Fernanda Caliman Passamani
<fernanda.passamani@fundacaorenova.org>

sex, 07 de jan de 2022 08:51

 1 anexo

Assunto : RES: RES: RES: Vistoria ao Tommasi - Dúvidas

Para : Ana Kelly Simoes Rocha
<ana.rocha@iema.es.gov.br>

Cc : Brigida Gusso Maioli
<brigida.maioli@fundacaorenova.org>, apfermandez
<apfermandez@terra.com.br>, maurrem
<maurrem@ana.gov.br>, Anderson Almeida Pacheco
<anderson.pacheco@fundacaorenova.org>, Emilia Brito
<emilia.brito@iema.es.gov.br>

Bom dia Ana!

Estranho, pra mim aparece a resposta em vermelho. Vou colocar as respostas aqui nesse e-mail mesmo:

Em b) a porcentagem considerada válida de recuperação dos analitos nas amostras fortificadas;

A fortificação de amostras só se aplica onde não há MRC disponível comercialmente na matriz avaliada. Também é comum a fortificação para avaliação do efeito matriz em uma amostra específica. Neste caso os critérios de aceitação são os mesmos do item a), percentual em função da ordem de grandeza do analito e dentro do limite de 2 sigma da carta de controle.

No caso das amostras do PMQQS há MRC disponível, mas, esse material já foi decomposto através do EPA 3052 (decomposição total) na etapa de validação/verificação do método do Tommasi e os resultados de recuperação atingem os valores adequados para todos os elementos, evidenciando a exatidão do método, certo?

Se for assim, não seria interessante utilizar o MRC e a fortificação? Ou isso já é feito?

A fortificação para avaliação do efeito de matriz em uma amostra específica é feita somente na análise no equipamento ou é feito a partir da etapa de decomposição dessa amostra?

Resposta Tommasi) O MRC é decomposto através do método EPA 3051, apresentando, ainda assim, dados dentro da ordem de grandeza de 2 sigma da carta de controle para todos os elementos. Assim sendo, a fortificação não será um método adequado, uma vez que:

1) Os valores do fortificante são, na maioria dos casos, de uma ordem de grandeza significativamente diferente do presente no MRC, não atestando a qualidade da digestão e medição.

2) A adição de um fortificante em solução não reflete na efetividade de digestão da amostra, uma vez que os elementos estarão já dissolvidos.

A fortificação é feita a partir da etapa de decomposição da amostra.

07/01/2022 14:57

Zimbra

c) o desvio padrão considerado para cada leitura em triplicata-das amostras;

O desvio padrão relativo de leitura também varia conforme analito e matriz. Não se avalia o DPR entre as leituras e sim entre as duplicatas de análise. No laboratório analisamos uma duplicata por batelada de preparo que é submetida ao controle estatístico do processo através das cartas de controle. O valor de aceitação depende do analito, pois corresponde ao intervalo de 2 sigma. Geralmente não ultrapassa 15% para duplicata verdadeira de amostra, mas pode apresentar desvios maiores no caso de concentrações na ordem de ppb, onde o valor preconizado pelo cálculo de Horwitz é de até 45%, conforme DOQ-CGCRE-008 Rev. 09.

Nesse item "c" tínhamos abordado sobre o desvio padrão relativo que foi bem esclarecido. No entanto, durante a vistoria foi observado que as leituras das amostras no equipamento são feitas em triplicatas, logo, solicitamos esclarecimento sobre o **desvio padrão** considerado válido entre essas leituras.

Resposta Tommasi) O equipamento faz 3 leituras que, no entanto, não são utilizadas na fase de cálculo estatístico (DPR). As leituras são intrínsecas do equipamento para reduzir eventuais variações de medição. Embora não considerada uma triplicata, o erro aceitável para estas leituras é de 5% para concentrações que estão dentro da curva de calibração, e de 20% para valores próximos ao limite de detecção. O DPR é calculado através das duplicatas verdadeiras, apresentando valores abaixo de 15%.

Att,

Fernanda Caliman Passamani
Monitoramento Hídrico
27 99228-4805
www.fundacaorenova.org



De: Ana Kelly Simoes Rocha <ana.rocha@iema.es.gov.br>

Enviada em: sexta-feira, 7 de janeiro de 2022 08:31

Para: Fernanda Caliman Passamani <fernanda.passamani@fundacaorenova.org>

Cc: Brigida Gusso Maioli <brigida.maioli@fundacaorenova.org>; apfernandez <apfernandez@terra.com.br>; maurrem <maurrem@ana.gov.br>; Anderson Almeida Pacheco <anderson.pacheco@fundacaorenova.org>; Emilia Brito <emilia.brito@iema.es.gov.br>

Assunto: Re: RES: RES: Vistoria ao Tommasi - Dúvidas

Bom dia, Fernanda!

No e-mail não veio as respostas em vermelho que você mencionou.

No aguardo, feliz ano novo!

Att,,

De: "Fernanda Caliman Passamani" <fernanda.passamani@fundacaorenova.org>

Para: "Ana Kelly Simoes Rocha" <ana.rocha@iema.es.gov.br>

Cc: "Brigida Gusso Maioli" <brigida.maioli@fundacaorenova.org>, "apfernandez" <apfernandez@terra.com.br>, "maurrem" <maurrem@ana.gov.br>, "anderson pacheco" <anderson.pacheco@fundacaorenova.org>, "Emilia Brito" <emilia.brito@iema.es.gov.br>

07/01/2022 14:57

Zimbra

Enviadas: Quinta-feira, 6 de janeiro de 2022 17:08:01

Assunto: RES: RES: Vistoria ao Tommasi - Dúvidas

Prezados, boa tarde!

Primeiramente peço desculpas pelo atraso na resposta, pois eu não trabalhei na semana passada. Nós já recebemos o retorno do laboratório Tommasi sobre os novos questionamentos feitos por você, Ana Kelly. Seguem abaixo as respostas de vermelho para facilitar a leitura.

Desejo a todos um Feliz Ano Novo!

Qualquer dúvida, estou à disposição.

Att,

Fernanda Caliman Passamani

Monitoramento Hídrico

27 99228-4805

www.fundacaorenova.org



De: Ana Kelly Simoes Rocha <ana.rocha@iema.es.gov.br>

Enviada em: terça-feira, 21 de dezembro de 2021 13:34

Para: Fernanda Caliman Passamani <fernanda.passamani@fundacaorenova.org>

Cc: Brigida Gusso Maioli <brigida.maioli@fundacaorenova.org>; apfernandez

<apfernandez@terra.com.br>; maurrem <maurrem@ana.gov.br>; Anderson Almeida

Pacheco <anderson.pacheco@fundacaorenova.org>; Emilia Brito

<emilia.brito@iema.es.gov.br>

Assunto: Re: RES: Vistoria ao Tommasi - Dúvidas

Olá, boa tarde!

Restaram ainda algumas dúvidas pontuais em alguns itens esclarecidos.

Em b) a porcentagem considerada válida de recuperação dos analitos nas amostras fortificadas;

A fortificação de amostras só se aplica onde não há MRC disponível comercialmente na matriz avaliada. Também é comum a fortificação para avaliação do efeito matriz em uma amostra específica. Neste caso os critérios de aceitação são os mesmos do item a), percentual em função da ordem de grandeza do analito e dentro do limite de 2 sigma da carta de controle.

No caso das amostras do PMQQS há MRC disponível, mas, esse material já foi decomposto através do EPA 3052 (decomposição total) na etapa de validação/verificação do método do Tommasi e os resultados de recuperação atingem os valores adequados para todos os elementos, evidenciando a exatidão do método, certo?

Se for assim, não seria interessante utilizar o MRC e a fortificação? Ou isso já é feito?

A fortificação para avaliação do efeito de matriz em uma amostra específica é feita somente na análise no equipamento ou é feito a partir da etapa de decomposição dessa amostra?

07/01/2022 14:57

Zimbra

O MRC é decomposto através do método EPA 3051, apresentando, ainda assim, dados dentro da ordem de grandeza de 2 sigma da carta de controle para todos os elementos. Assim sendo, a fortificação não será um método adequado, uma vez que:

- 1) Os valores do fortificante são, na maioria dos casos, de uma ordem de grandeza significativamente diferente do presente no MRC, não atestando a qualidade da digestão e medição.
 - 2) A adição de um fortificante em solução não reflete na efetividade de digestão da amostra, uma vez que os elementos estarão já dissolvidos.
- A fortificação é feita a partir da etapa de decomposição da amostra.

c) o desvio padrão considerado para cada leitura em triplicata-das amostras;

O desvio padrão relativo de leitura também varia conforme analito e matriz. Não se avalia o DPR entre as leituras e sim entre as duplicatas de análise. No laboratório analisamos uma duplicata por batelada de preparo que é submetida ao controle estatístico do processo através das cartas de controle. O valor de aceitação depende do analito, pois corresponde ao intervalo de 2 sigma. Geralmente não ultrapassa 15% para duplicata verdadeira de amostra, mas pode apresentar desvios maiores no caso de concentrações na ordem de ppb, onde o valor preconizado pelo cálculo de Horwitz é de até 45%, conforme DOQ-CGCRE-008 Rev. 09.

Nesse item "c" tínhamos abordado sobre o desvio padrão relativo que foi bem esclarecido. No entanto, durante a vistoria foi observado que as leituras das amostras no equipamento são feitas em triplicatas, logo, solicitamos esclarecimento sobre o **desvio padrão** considerado válido entre essas leituras.

O equipamento faz 3 leituras que, no entanto, não são utilizadas na fase de cálculo estatístico (DPR). As leituras são intrínsecas do equipamento para reduzir eventuais variações de medição. Embora não considerada uma triplicata, o erro aceitável para estas leituras é de 5% para concentrações que estão dentro da curva de calibração, e de 20% para valores próximos ao limite de detecção. O DPR é calculado através das duplicatas verdadeiras, apresentando valores abaixo de 15%.

Atenciosamente,,

Ana Kelly Simões Rocha

Química | N° Funcional - 4489217 - Agente de Desenvolvimento Ambiental e Recursos Hídricos (ADARH) Coordenação Técnica de Enfrentamento da Crise Ambiental do Doce (CTECAD) Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos - IEMA (27) 3636-2553 - www.iema.es.gov.br

De: Ana <ana.rocha@iema.es.gov.br>
Para: Fernanda <fernanda.passamani@fundacaorenova.org>
Cc: Brigida <brigida.maioli@fundacaorenova.org>; apfernandez <apfernandez@terra.com.br>; maurrem <maurrem@ana.gov.br>; anderson <anderson.pacheco@fundacaorenova.org>; Emilia <emilia.brito@iema.es.gov.br>
Data: terça-feira, 21 de dezembro de 2021 às 10:19 -03
Assunto: Re: RES: Vistoria ao Tommasi - Dúvidas

07/01/2022 14:57

Zimbra

Recebido, obrigada!

Att.,

De: "Fernanda Caliman Passamani" <fernanda.passamani@fundacaorenova.org>
Para: "Ana Kelly Simoes Rocha" <ana.rocha@iema.es.gov.br>, "Brigida Gusso Maioli" <brigida.maioli@fundacaorenova.org>, "apfernandez" <apfernandez@terra.com.br>, "maurrem" <maurrem@ana.gov.br>, "anderson pacheco" <anderson.pacheco@fundacaorenova.org>, "Emilia Brito" <emilia.brito@iema.es.gov.br>

Enviadas: Terça-feira, 21 de dezembro de 2021 9:36:28

Assunto: RES: Vistoria ao Tommasi - Dúvidas

Prezados, bom dia!

Recebemos as respostas do laboratório Tommasi. Seguem abaixo:

a) a porcentagem considerada válida do material de referência certificado (MRC) (Comparação do valor do analito certificado e o analito na matriz analisada);

Toda avaliação de exatidão depende da ordem de grandeza da concentração do analito na matriz conforme Guia Eurachem (The Fitness for Purpose of Analytical Methods). As formas de avaliação dependem do estudo que está sendo conduzido. No caso de uma amostra qualquer sendo submetida a um método validado, que é a situação que tratamos, a exatidão deve estar dentro da faixa de aceitação de 75 a 125%, porém também deve estar dentro dos limites de controle de 2 sigma. Caso esteja dentro deste intervalo, considera-se aceitável o controle, visto que a exatidão já foi avaliada durante a etapa de validação através do erro relativo que considera as incertezas de medição do laboratório e as incertezas apresentadas no certificado do MRC.

b) a porcentagem considerada válida de recuperação dos analitos nas amostras fortificadas;

A fortificação de amostras só se aplica onde não há MRC disponível comercialmente na matriz avaliada. Também é comum a fortificação para avaliação do efeito matriz em uma amostra específica. Neste caso os critérios de aceitação são os mesmos do item a), percentual em função da ordem de grandeza do analito e dentro do limite de 2 sigma da carta de controle.

c) o desvio padrão relativo considerado para cada leitura em triplicata das amostras;

O desvio padrão relativo de leitura também varia conforme analito e matriz. Não se avalia o DPR entre as leituras e sim entre as duplicatas de análise. No laboratório analisamos uma duplicata por batelada de preparo que é submetida ao controle estatístico do processo através das cartas de controle. O valor de aceitação depende do analito, pois corresponde ao intervalo de 2 sigma. Geralmente não ultrapassa 15% para duplicata verdadeira de amostra, mas pode apresentar desvios maiores no caso de concentrações na ordem de ppb, onde o valor preconizado pelo cálculo de Horwitz é de até 45%, conforme DOQ-CGCRE-008 Rev. 09.

d) quantas leituras do branco são consideradas para o cálculo do LD e LQ.

As figuras de mérito LD e LQ não são calculadas por amostra. Essa é uma abordagem comum na academia, onde não há um método validado e sim um estudo experimental exclusivo para um conjunto de amostras. Quando o método é validado, isto é, desenvolvido para aplicação em rotina, os limites são estabelecidos no momento da validação e são checados de forma periódica na verificação de métodos. Durante a validação o LD e LQ são calculados a partir de um experimento de 20

07/01/2022 14:57

Zimbra

replicatas e o cálculo é realizado através do BEC, que corresponde à radiação de fundo.

Os resultados das análises realizadas no dia da auditoria, assim como o MRC estão em anexo. Com relação ao último, salientamos algumas observações:

1) As recuperações estão dentro do histórico do laboratório para esse MRC. É importante destacar que os baixos valores de recuperação para alguns elementos são devido ao tipo de decomposição utilizada. No laboratório Tommasi utilizamos o EPA 3051 que é uma extração de elementos biodisponíveis e não uma decomposição total. Os valores reportados no certificado do MRC são relativos à decomposição total do material, logo muitos ficarão abaixo do esperado, a destacar o Silício que representa o principal elemento não extraível pelo método EPA 3051. Também é importante informar dois pontos: não há MRC comercialmente disponível que informe os resultados com base no EPA 3051 e, esse material já foi decomposto através do EPA 3052 (decomposição total) na etapa de validação/verificação do método do Tommasi e os resultados de recuperação atingem os valores adequados para todos os elementos, evidenciando que a exatidão do método.

2) A técnica utilizada para determinar os elementos no PACS-3 pelo fornecedor do MRC não é ICP OES para todos os elementos. Alguns são determinados por diluição isotópica em ICP-MS, outros por ICP-MS convencional e há ainda os determinados por Fluorescência de Raios-X. Essa diferença de técnica aplicada também contribui para não atingir 100% de recuperação, pois o valor nominal de referência é o indicado no MRC.

3) A recuperação do Cádmiu ficou diferente do nosso histórico. A média de recuperação desse elemento é de 98% de acordo com nossos controles. Porém, conversei com o analista e ele informou que não houve tempo suficiente para diluir mais o MRC para adequar dentro da faixa linear da curva analítica. Podemos associar a este fator a recuperação acima do histórico. Neste caso deveria ser feita uma nova diluição e recalcular o valor.

Caso queiram esclarecer alguma dúvida, podemos agendar um horário com o laboratório.

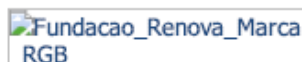
Att,

Fernanda Caliman Passamani

Monitoramento Hídrico

27 99228-4805

www.fundacaorenova.org



De: Ana Kelly Simoes Rocha <ana.rocha@iema.es.gov.br>

Enviada em: sexta-feira, 17 de dezembro de 2021 10:59

Para: Fernanda Caliman Passamani <fernanda.passamani@fundacaorenova.org>;

Brigida Gusso Maioli <brigida.maioli@fundacaorenova.org>; apfernandez

<apfernandez@terra.com.br>; maurrem <maurrem@ana.gov.br>; Anderson Almeida

Pacheco <anderson.pacheco@fundacaorenova.org>; Emilia Brito

<emilia.brito@iema.es.gov.br>

Assunto: Fwd: Vistoria ao Tommasi - Dúvidas

Olá, bom dia!

07/01/2022 14:57

Zimbra

Vocês já tem alguma informação sobre os esclarecimentos solicitados? Estamos no aguardo, desde já agradeço.

Att,

De: "Emilia Brito" <emilia.brito@iema.es.gov.br>

Para: "Fernanda Caliman Passamani" <fernanda.passamani@fundacaorenova.org>, "Brigida Gusso Maioli" <brigida.maioli@fundacaorenova.org>, "Ana Kelly Simoes Rocha" <ana.rocha@iema.es.gov.br>, "apfermandez" <apfermandez@terra.com.br>, "gtpmqqs" <gtpmqqs@gmail.com>, "maurrem" <maurrem@ana.gov.br>, "Anderson Almeida Pacheco" <anderson.pacheco@fundacaorenova.org>

Enviadas: Segunda-feira, 6 de dezembro de 2021 15:37:54

Assunto: Vistoria ao Tommasi - Dúvidas

Olá, boa tarde!

Na semana passada o GTA-PMQQS fez uma vistoria ao laboratório Tommasi ambiental e acompanhou as análises dos metais em amostras de sedimentos do PMQQS. No entanto, alguns pontos relacionados ao controle de qualidade não ficaram claros, sendo estes: a) a porcentagem considerada válida do material de referência certificado (MRC) (Comparação do valor do analito certificado e o analito na matriz analisada); b) a porcentagem considerada válida de recuperação dos analitos nas amostras fortificadas; c) o desvio padrão relativo considerado para cada leitura em triplicata das amostras; e, d) quantas leituras do branco são consideradas para o cálculo do LD e LQ. Gostaria de um feedback das situações expostas acima e, caso haja alguma necessidade, podemos marcar uma reunião para melhor esclarecimento dessas dúvidas a medida do possível. O GTA-PMQQS também solicita o laudo/resultados das análises realizadas no dia da vistoria, incluindo o resultado do MRC.

Atenciosamente,

—

Emilia Brito
ADARH - Eng. Ambiental / IEMA

. AVISO - Esta mensagem contém informação para uso exclusivo do nome endereçado acima. Ela pode ser reservada, confidencial ou altamente confidencial. Se você recebeu esta mensagem por engano, comunicamos que a disseminação, distribuição, cópia, revisão ou outro uso desta mensagem, incluindo anexos, é proibida. Favor avisar-nos retornando este e-mail e destruindo esta mensagem, incluindo anexos. NOTICE - This message is intended only for the use of the addressee(s) named herein. It may be reserved, confidential or highly confidential. Unauthorized review, dissemination, distribution, copying or other use of this message, including all attachments, is prohibited and may be unlawful. If you have received this message in error, please notify us immediately by return e-mail and destroy this message and all copies, including attachments."

. AVISO - Esta mensagem contém informação para uso exclusivo do nome endereçado acima. Ela pode ser reservada, confidencial ou altamente confidencial. Se você recebeu esta mensagem por engano, comunicamos que a disseminação, distribuição, cópia, revisão ou outro uso desta mensagem, incluindo anexos, é proibida. Favor avisar-nos retornando este e-mail e destruindo esta mensagem, incluindo anexos. NOTICE - This message is intended only for the use of the addressee(s) named herein. It may be reserved, confidential or highly confidential. Unauthorized review, dissemination, distribution, copying or other use of this message, including all attachments, is prohibited and may be unlawful. If you have received this message in error, please notify us immediately by return e-mail and destroy this message and all copies, including attachments."