



Coordenação Geral de Acreditação

ORIENTAÇÃO PARA AMOSTRAGEM DE MATRIZES AMBIENTAIS

Documento de caráter orientativo

DOQ-CGCRE-091

Revisão 00 – SET/2019



SUMÁRIO

- 1 **Objetivo**
- 2 **Campo de aplicação**
- 3 **Responsabilidade**
- 4 **Histórico da Revisão**
- 5 **Documentos de Referência**
- 6 **Documentos Complementares**
- 7 **Siglas**
- 8 **Terminologias e definições**
- 9 **Requisitos gerais de amostragem**
- 10 **Águas subterrâneas**
- 11 **Águas superficiais**
- 12 **Efluentes líquidos**
- 13 **Solos**
- 14 **Sedimentos**

ANEXO A - Orientações gerais para seleção de metodologias analíticas, conferência e interpretação dos resultados analíticos

1 OBJETIVO

Este documento apresenta orientações para a realização de amostragem de matrizes ambientais. O documento é direcionado à amostragem das seguintes matrizes ambientais: águas subterrâneas e superficiais, efluentes líquidos, solos e sedimentos.

São apresentadas também as orientações gerais para seleção da metodologia analítica a ser prevista no plano da amostragem, conferência, interpretação dos resultados analíticos a serem aplicados em estudos ambientais e para estimativa de incerteza de amostragem. As orientações constantes neste documento não têm o objetivo de modificar os requisitos estabelecidos nas normas de referência (internacionais, regionais, nacionais, publicadas por organizações técnicas respeitáveis, textos ou periódicos científicos pertinentes ou em conformidade pelo fabricante do equipamento). Caso exista alguma divergência entre este documento orientativo e as normas de referência, continua sendo aplicada a norma de referência.

2 CAMPO DE APLICAÇÃO

Este documento aplica-se à Dicla, aos laboratórios de ensaio acreditados e postulantes à acreditação na área ambiental, que exercem atividade de amostragem, e aos avaliadores e especialistas que atuam nos processos de acreditação de laboratórios nesta área.

3 RESPONSABILIDADE

A responsabilidade pela revisão deste documento é da Dicla/Cgcre.

4 HISTÓRICO DA REVISÃO

Revisão	Data	Itens Revisados
00	SET/2019	– Trata-se da primeira versão do documento.



5 DOCUMENTOS DE REFERÊNCIA

Para as referências listadas abaixo, devem ser utilizadas as últimas versões dos documentos, incluindo eventuais emendas. As normas aplicáveis à amostragem ambiental são de caráter orientativo e não se restringem às relacionadas neste DOQ. Outras normas nacional e internacionalmente reconhecidas podem ser aplicáveis.

APHA, AWWA, WEF	Standard methods for examination of water and wastewater, 23rd. ed.(SMEWW) (aplicável à preservação, manuseio de amostras, controle da qualidade na amostragem, conferência e interpretação dos resultados de matrizes aquosas)
ISO 5667-10	Water quality -- Sampling-- Part 10: Guidance on sampling of wastewaters (reviewed and confirmed in 2015) (aplicável a efluentes)
ISO 5667-15	Water quality -- Sampling-- Part 15: Guidance on the preservation and handling of sludge and sediment samples (this standard was last reviewed and confirmed in 2015), 2 nd ed. (aplicável à preservação e manuseio de amostras de sedimento)

6 DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

ASTM D6699-16	Standard Practice for Sampling Liquids Using Bailers (aplicável à amostragem por bailer)
ABNT NBR 15492	Sondagens de reconhecimento para fins de qualidade ambiental (aplicável à matriz solo)
ABNT NBR 15495-1	Poços de monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulares - Parte 1: Projeto e construção, versão 2 (aplicável à instalação e desenvolvimento de poços de monitoramento)
ABNT NBR 15495-2	Poços de monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulares - Parte 2: Desenvolvimento (aplicável à instalação e desenvolvimento de poços de monitoramento)
ABNT NBR 15515-2	Passivo ambiental em solo e água subterrânea Parte 2: Investigação confirmatória (norma complementar)
ABNT NBR 15515-3	Avaliação de passivo ambiental em solo e água subterrânea Parte 3 — Investigação detalhada (norma complementar)
ABNT NBR 15847	Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento - Métodos de purga (aplicável à amostragem por baixa vazão e bailer)
ABNT NBR 16210	Modelo conceitual no gerenciamento de áreas contaminadas – Procedimento (norma complementar)
ABNT NBR 16434	Amostragem de resíduos sólidos, solos e sedimentos - Análise de compostos orgânicos voláteis (COV) – Procedimento 1 ^a versão (aplicável à amostragem de solo e sedimento para análise de VOC)
ABNT NBR 16435	Controle da qualidade na amostragem para fins de investigação de áreas contaminadas – Procedimento, 1 ^a . versão (aplicável à preservação, manuseio de amostras e controle da qualidade na amostragem)
ABNT NBR 9897	Planejamento de amostragem de efluentes e corpos receptores, (aplicável às matrizes efluente e água superficial)
ABNT NBR 9898	Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores (aplicável às matrizes efluente e água superficial)
ABNT NBR ISO/IEC 17025	Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração
CETESB/ANA	Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos / Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; Organizadores: Carlos Jesus Brandão ... [et al.]. -- São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011 (aplicável à amostragem de água superficial, sedimento e efluente)

continua



DOQ-Cgcre-019	Exemplos de estimativa de incerteza de medição – ensaios químicos (aplicável ao cálculo de incerteza da amostragem)
DOQ-Cgcre-020	Definições de Termos utilizados nos Documentos relacionados à Acreditação de Laboratórios, Produtores de Materiais de Referência e Provedores de Ensaios de Proficiência
HEER TGM	Hawaii State Department of Health: Technical Guidance Manual for the Implementation of the Hawai'i State Contingency Plan; Section 4 – Item 4.2 Multi-Increment Sample Collection (amostragem de solo multi-incremento)
ISO 18400-101	Soil quality -- Sampling-- Part 101: Framework for the preparation and application of a sampling plan (aplicável à amostragem de solo);
ISO 18400-102	Soil quality -- Sampling-- Part 2: Guidance on sampling techniques. (aplicável à amostragem de solo)
ISO 5667-12	Water quality -- Sampling-- Part 12: Guidance on sampling of bottom sediments, 1st ed. (amostragem de sedimentos superficiais)
ISO 5667-19	Water quality -- Sampling-- Part 19: Guidance on sampling of marine sediments (this standard was last reviewed and confirmed in 2013), 1st ed. (amostragem de sedimentos marinhos)
ISO 5667-3	Water quality -- Sampling-- Part 3: Guidance on the Preservation and handling of water samples 2 nd ed. (aplicável à preservação e manuseio de amostras de água)
ISO 5667-4	Water quality -- Sampling-- Part 4: Guidance on sampling from lakes, natural and man-made, 2nd. ed. (aplicável à amostragem de lagos naturais e artificiais)
ISO 5667-6	Water quality -- Sampling-- Part 6: Guidance on sampling of rivers and streams, 3rd. ed. (aplicável à amostragem de rios e córregos)
ISO 5667-9	Water quality -- Sampling-- Part 9: Guidance on sampling from marine waters (this standard was last reviewed and confirmed in 2013), 1st ed. (aplicável à amostragem de águas salinas ou marinhas)
NIT-Dicla-057	Critérios para acreditação da amostragem de águas e matrizes ambientais (aplicável à preservação, manuseio de amostras e controle da qualidade na amostragem de matrizes ambientais)
US EPA	<i>Contract Laboratory Program National Functional Guidelines for Data Review. Disponível em: https://www.epa.gov/clp/contract-laboratory-program-national-functional-guidelines-data-review. Acesso em março de 2017. (aplicável à conferência e interpretação dos resultados de amostras ambientais)</i>

7 SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CETESB/ANA	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo/ Agência Nacional de Águas
Cgcre	Coordenação Geral de Acreditação
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
Dicla	Divisão de Acreditação de Laboratórios
DOQ	Documento Orientativo
DQO	Demanda química de oxigênio
GC/HRMS (ou CG/EMAR)	Cromatógrafo a gás acoplado a espectrometria de massas de alta resolução
IEC	<i>International Electrotechnical Commission (Comissão Eletrotécnica Internacional)</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization (Organização Internacional para Normalização)</i>
LQ	Limite de quantificação
continua	



MCNR	Mistura complexa não resolvida
NBR	Norma Brasileira
NIT	Norma Inmetro Técnica
OD	Oxigênio dissolvido
SIM	Sistema Internacional de Medidas
SMEWW	<i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Métodos Padrão para o Exame de Água e Águas Residuais)</i>
SMWW	<i>Sports Management Worldwide (Gestão Mundial de Esportes)</i>
SVOC (ou COSV)	Compostos orgânicos Semivoláteis
TOC (ou COT)	Carbono orgânico total
TPH (ou HTP)	Hidrocarbonetos totais do petróleo
UD	Unidade de Decisão
US EPA	<i>US Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental dos EUA)</i>
VIM	Vocabulário Internacional de Metrologia
VOC (ou COV)	Compostos Orgânicos Voláteis

8 TERMINOLOGIAS E DEFINIÇÕES

Para fins deste documento, aplicam-se as definições constantes no Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM), no Sistema Internacional de Medidas (SI), na norma NIT-Dicla-057, no DOQ-Cgcre-020, além das seguintes:

Amostras compostas: Obtidas pela combinação de múltiplas amostras simples ou pelo uso de dispositivos de amostragem automática especialmente concebidos para este fim. Propiciam uma amostra mais representativa de matrizes heterogêneas nas quais a concentração dos analitos-alvo pode variar em função do tempo e/ou do espaço (SMEWW 23ª ed, p. 1-39 ou SMEWW 23ª ed. Método 1060).

CETESB, ANA, 2011. Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos / Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; Organizadores: Carlos Jesus Brandão... [et al.]. -- São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011. (aplicável à amostragem de água superficial, sedimento e efluente)

Modelo conceitual: representação escrita ou gráfica de um sistema ambiental e os processos biológicos, químicos e físicos, que determinam o transporte dos contaminantes a partir das fontes, através dos meios, até os receptores envolvidos. É utilizado para integrar todas as informações da área objeto de estudo e verificar a necessidade ou não de buscar a complementação das informações disponíveis. (ABNT NBR 16210).

Multi-incremento ou multialíquota: técnica de amostragem composta de solo que, a partir de, no mínimo, 30 alíquotas obtidas de localizações aleatórias ou estratificadas de uma UD, propicia menor variabilidade dos dados em comparação às estratégias convencionais de amostragem pontual. Assim, esta técnica fornece uma estimativa mais representativa da média de concentração de analitos dentro de uma dada UD e normalmente revela uma maior concentração média de contaminantes em comparação com um número limitado de amostras pontuais tomadas da mesma UD. (HEER TGM, 2008).

Purga: Prática de se remover água existente no interior de um poço de monitoramento, com o objetivo de obter água representativa da formação (ABNT NBR 15847).

Solo superficial: intervalo de solo compreendido desde a superfície do terreno até o limite do solo subsuperficial (ABNT NBR 15515-3).



Solo subsuperficial: solo situado abaixo de uma profundidade preestabelecida, desde que limitada à profundidade de 1 m a partir da superfície do terreno (ABNT NBR 15515-3).

Técnicas de resposta rápida: técnicas aplicadas em campo ou não, que permitem um aumento significativo na densidade de informações, possibilitando um refinamento do modelo conceitual, simultaneamente aos trabalhos que estão sendo realizados (ABNT NBR 15515-3).

Unidade de decisão: uma área em que uma decisão deve ser feita a respeito da extensão e magnitude de contaminantes no que diz respeito aos riscos ambientais potenciais decorrentes da exposição existente ou antecipada exposição futura aos contaminantes (HEER TGM, 2008).

9 REQUISITOS GERAIS DE AMOSTRAGEM

A amostragem é uma etapa crítica de um de estudo, monitoramento ou diagnóstico ambiental, pois o material coletado deve representar, de maneira fiel, as características do local amostrado. Desta forma, considerando a amostragem como a primeira etapa do ensaio, caso não seja bem executada, pode-se conduzir a resultados errôneos e, por consequência, tomadas de decisão inapropriadas.

Por exemplo, em um processo de investigação ou remediação de uma área, a determinação da pluma de um dado contaminante é definida pelos seus resultados analíticos na água subterrânea da área de interesse. Se o procedimento de amostragem não for seguido corretamente (conforme ABNT NBR 15847), a retirada de amostras poderá ser de água estagnada, não representativa da formação do aquífero e os resultados não serão representativos. É válido destacar que não se define se uma área está contaminada com apenas uma campanha amostral, e sim em diversas etapas de investigação, as quais permitem o mapeamento da contaminação na área e a definição de diretrizes para o encaminhamento de uma possível remediação da área impactada. Portanto, a quantidade de resultados analíticos gerada ao final do processo de investigação será suficiente para garantir a representatividade das amostragens realizadas ao longo do estudo.

Vale ressaltar que um resultado analítico confiável, utilizado nas decisões de um estudo ambiental, depende de um sistema de gestão de qualidade bem implementado, o qual deve prever procedimentos de amostragem bem definidos, com base em normas e documentos nacional e internacionalmente reconhecidos, que contemplem amostras de controle de qualidade e sejam executadas por equipe técnica devidamente capacitada.

Na tabela 1, a seguir, são apresentados exemplos de amostras de controle de qualidade referenciadas na literatura apresentada e o tipo de instalação em que são preparadas:



Tabela 1 - Exemplos de Amostras de Controle de Qualidade

Instalação de cliente (campo)	Instalação permanente (laboratório)**
*Branco de viagem ***	Branco do método
*Branco de campo	
*Branco de equipamento	Branco fortificado (<i>blank spike</i>)
Replicata dos ensaios realizados em campo	Amostra fortificada (<i>matriz spike</i>)
Duplicata de campo	Duplicata (de laboratório)

*Trata-se de matrizes aquosas

**Controles adicionais são requeridos conforme metodologia aplicável ao analito-alvo

*** O branco de viagem deve ser preparado pelo laboratório que realizará as análises de VOC e ser transportado em cada uma das caixas térmicas contendo os frascos para armazenamento das amostras para VOC

Nota - Os brancos da etapa de campo não são aplicáveis a testes ecotoxicológicos.

As principais etapas que devem ser observadas na elaboração do plano de amostragem de matrizes ambientais são:

(i) Discussão prévia com o laboratório (quando a etapa analítica não é conduzida pelo mesmo laboratório que realiza a etapa de amostragem).

(ii) Metodologias analíticas previamente definidas, pois impactam na amostragem e no resultado final, já que os LQ devem ser compatíveis com os valores orientadores ou com os padrões de qualidade das legislações aplicáveis, assim como as características intrínsecas da matriz podem impactar na seleção dos parâmetros analíticos (químicos e biológicos). Maiores detalhes no Anexo A.

(iii) Equipe técnica bem treinada em todas as etapas da amostragem como:

- Prazo de validade e preservação das amostras (item 9.1)
- Manuseio da amostra (item 9.2)
- Acondicionamento, transporte e armazenamento de amostras (item 9.3)
- Sequência de retirada das amostras (iniciando-se dos locais menos para mais contaminados) e de preenchimento dos frascos (conforme item 9.4), conhecendo-se o volume mínimo a ser amostrado;
- Procedimento de limpeza dos equipamentos de amostragem (item 9.5).
- Medições em campo: os ensaios que serão requeridos em campo variam em função da matriz e do modelo conceitual (item 9.6).

As normas ABNT NBR 15515-2 e NIT-Dicla-057 apresentam exemplos de conteúdo mínimo do plano de amostragem.



9.1 Validade das amostras

Todos os parâmetros analíticos têm um prazo de validade, devendo ser levados em consideração no planejamento da amostragem, de forma a assegurar que parâmetros de prazo de validade imediato, como cloro residual, pH e potencial de oxidorredução, por exemplo, sejam analisados em campo e para evitar que amostras cheguem às instalações permanentes com o prazo vencido ou próximo ao vencimento, impossibilitando sua análise dentro do prazo de validade técnico. Deve-se levar em consideração a logística de transporte no planejamento (áreas de estudo muito distantes das instalações permanentes podem impossibilitar a análise de parâmetros com validade de 24 ou 48 horas).

As normas de referência indicam formas minimizar as perdas analíticas e de prolongamento do prazo de validade em função da preservação química e/ou física adotada. Assim, como exemplo, CrVI pode ter o prazo estendido de 24 h (prazo convencional) para 28 dias, se a amostra for preservada quimicamente (elevação de pH) e VOC em solo pode ter também o prazo prolongado (48h para 14 dias) com a preservação física (redução da temperatura) e química (preservação com metanol).

Deve-se atentar que a preservação recomendada não depende somente de parâmetro, matriz e método a ser empregado para assegurar a validade das amostras, mas também de potenciais interferentes presentes na amostra que podem requerer maior quantidade de preservantes e até mesmo preservantes adicionais para garantir a integridade da mesma. Um exemplo típico é a amostragem para VOC em cavaletes ou em áreas que se tenha conhecimento prévio de que as águas contenham alto teor de cloro; o mesmo deve ser eliminado para evitar alteração dos compostos.

Tanto a preservação química, quanto a física, devem ser feitas imediatamente após a retirada da amostra. SMEWW 23ª ed, ISO5667-3 e CETESB/ANA (2011) apresentam orientações de preservação e de prazos de validade para amostras ambientais. A norma ABNT NBR 16434 apresenta orientações para preservação de amostras de solo para análise de VOC.

Os laboratórios que realizam amostragem e parte dos ensaios em instalação de cliente e subcontratam os ensaios realizados em instalações permanentes devem consultar o laboratório que será responsável por esta etapa, para confirmar a forma de preservação e o prazo de validade do parâmetro em função da metodologia analítica a ser empregada.

9.2 Manuseio das amostras

SMEWW 23ª ed, ISO5667-3, CETESB/ANA (2011), NIT-Dicla-057 e ABNT NBR 16435 apresentam orientações gerais de manuseio das amostras. ABNT NBR 16434 traz orientações para manuseio de amostras de solo e sedimento para VOC e HEER TGM traz orientações para manuseio de amostras multi-incremento.

Dentre as orientações, inclui-se a necessidade de filtração em campo (filtro de 0,45 µm de diâmetro de poros) de amostras aquosas para determinação analítica da fração dissolvida para metais. No planejamento da amostragem, deve-se avaliar a necessidade de filtração de outros parâmetros em campo.



Cuidados especiais, como os listados, a seguir, são requeridos quando o analito-alvo são compostos VOC:

- Para amostras de água, as normas recomendam evitar a aeração das mesmas para análise de VOC. Para água subterrânea, deve-se utilizar preferencialmente bomba bexiga no lugar de peristáltica ou amostrador por captura (*bailer*), a uma vazão máxima de 250 ml/min. Para águas superficiais, devem ser utilizados preferencialmente batiscafos. A água deve entrar devagar no frasco, de preferência escorrendo pelas paredes do mesmo. Todo o processo de preenchimento deve ser ágil para evitar que a amostra fique muito tempo exposta.

- Para amostras de solo e sedimentos, a norma ABNT NBR 16434 recomenda tanto o uso de metanol¹ como também de dispositivo hermético com vapor selante (tipo Encore^{®2}) para preservação e transporte para o laboratório. Seringa pode ser utilizada para a retirada da amostra, porém não pode ser utilizada para o armazenamento e transporte da amostra para o laboratório. Adicionalmente, a seleção da alíquota de amostra para análise laboratorial deve ser feita a partir de medidas, em campo, com detector de fotoionização equipado com lâmpadas com potencial de fotoionização adequado ao analito-alvo.

Nota 1 - O uso do metanol pode ser uma etapa crítica do ensaio pois pode interferir na análise cromatográfica, com potenciais impurezas presentes no solvente e inclusive aumentar os limites de quantificação da amostra, podendo torná-los incompatíveis com os valores orientadores da legislação.

Nota 2 - Encore[®] é nome comercial de um produto. Esta informação é usada para facilitar os usuários deste DOQ e não constitui um endosso por parte da Cgcre ao produto citado. Podem ser utilizados produtos equivalentes, desde que conduzam aos mesmos resultados.

No caso específico de manuseio de amostras multi-incrementos, destacam-se as seguintes observações descritas no guia HEER TGM:

- O número de alíquotas depende do tamanho de cada UD, devendo a amostra ser composta de, pelo menos, trinta alíquotas;
- As alíquotas para composição da amostra devem ser de pontos distribuídos de forma aproximadamente igual por toda a UD;
- As amostras compostas podem ser peneiradas em campo, até o tamanho de partículas < 2 mm, a fim de remover as partículas maiores e diminuir a massa das amostras, porém é recomendável que este processo de preparação das amostras seja realizado em instalação permanente, permitindo a secagem da amostra de forma controlada e posterior peneiramento. Após secagem à temperatura ambiente e peneiramento, a amostra deve ser espalhada em uma camada fina, de aproximadamente 0,6 cm de espessura, e sub-amostrada em outras 30 alíquotas, que devem ser acondicionadas em um único frasco, formando, então, a amostra que será submetida ao ensaio analítico.

9.3 Acondicionamento, Transporte e Armazenamento de amostra

SMEWW 23^a ed, ISO5667-3, CETESB/ANA (2011), NIT-Dicla-057 e ABNT NBR 16435 apresentam orientações de acondicionamento, transporte e armazenamento de amostra.

É importante verificar previamente as condições de limpeza e estrutura das caixas térmicas que serão utilizadas no transporte das amostras. Recomenda-se que não sejam armazenadas na mesma caixa térmica amostras de matrizes diferentes. Garantir que os frascos sejam transportados em pé e protegidos contra atritos ou choques, principalmente em caso de frascos de vidro.



As amostras devem ser armazenadas em caixas térmicas a temperaturas compatíveis com o escopo analítico, conforme indicado nas normas técnicas. Deve-se garantir que o ambiente da caixa em que as amostras estão armazenadas é capaz de alcançar a temperatura necessária para a preservação das mesmas; no entanto, se a distância entre o local de amostragem e o laboratório for curta, pode ocorrer de as amostras chegarem ao laboratório a temperaturas acima das recomendadas pela literatura, em função de tempo insuficiente para o atingimento da temperatura ideal.

Cabe destacar que o veículo que será utilizado para transporte dos materiais, equipamentos e amostras deve ser previamente inspecionado antes da atividade de campo, de forma a garantir que esteja devidamente higienizado e organizado para as atividades de campo.

Caso o estudo seja direcionado ao gerenciamento de áreas contaminadas, para a rastreabilidade do controle da temperatura das amostras, recomenda-se seguir as orientações da norma ABNT NBR 16435.

9.3.1 Frascos e recipientes para armazenamento das amostras

SMEWW 23^a ed, ISO 5667-3 e CETESB/ANA (2011) apresentam orientações de natureza de frascos e recipientes para o armazenamento de amostra de acordo com a matriz, procedimento de descontaminação e forma de preenchimento. Estas devem ser seguidas tendo em vista que poderá haver alteração da composição da amostra em função de reação/interação de alguns analitos-alvo presentes na matriz com o mesmo.

Idealmente, recomenda-se o uso de frascos novos, ou seja, sem utilização prévia. O laboratório responsável pelo fornecimento da frascaria deve garantir sua qualidade, com isenção de analitos-alvo. Caso sejam reutilizados, atentar aos procedimentos de descontaminação e controles de qualidade recomendados pelas literaturas supracitadas.

Os laboratórios que realizam amostragem e parte dos ensaios em instalação de cliente e subcontratam os ensaios realizados em instalações permanentes, devem consultar o laboratório que será responsável por esta etapa para confirmar volumes, frascos e recipientes para armazenamento das amostras em função da metodologia analítica a ser empregada.

9.4 Sequência de prioridade na amostragem de acordo com os parâmetros de interesse

A sequência de amostragem dos parâmetros de interesse deve levar em consideração a instabilidade do parâmetro analítico. Como orientação, a seguir é apresentada sequência para amostras de água:

1 Bacteriológicos*	9 Sulfetos	17 Sulfatos
2 VOC*	10 Série nitrogenada*	18 Fosfato
3 TPH (faixa gasolina)*	11 DBO	19 Cromo VI*
4 TPH (faixa diesel)*	12 DQO	20 Metais (incluindo Hg)
5 Óleos e graxas*	13 COT	21 Resíduo Sedimentável
6 SVOC	14 Cianetos	22 Dureza
7 Fenóis	15 Cloretos	23 Acidez*
8 Oxigênio consumido	16 Fluoretos	24 Alcalinidade*

*Não é possível fazer amostra composta; para série nitrogenada, aplica-se a nitrito (SMEWW – pg. 1-38)



Além de levar em consideração a instabilidade dos parâmetros analíticos de interesse para definir a sequência de amostragem, é importante observar que os preservantes manipulados em campo são potenciais fontes de contaminação cruzada, podendo interferir com falsos positivos nos resultados de analitos-alvo do estudo, principalmente para amostras líquidas. Portanto, o procedimento de amostragem deve assegurar correta e criteriosa manipulação dos preservantes em campo.

9.5 Descontaminação dos equipamentos

SMEWW 23^a. ed, ISO 5667 e CETESB/ANA (2011) apresentam orientações de descontaminação dos equipamentos e materiais (não descartáveis), os quais devem passar por um procedimento de descontaminação de equipamentos entre cada ponto de coleta, para evitar contaminação cruzada.

O procedimento de limpeza pode variar em função da matriz, analito-alvo e nível de concentração. Deve-se garantir que os reagentes utilizados na descontaminação não introduzirão falsos positivos nas amostras. A eficiência deste procedimento será demonstrada pelos resultados de brancos de equipamento.

9.6 Medições de campo

A norma NIT-Dicla-057 cita alguns exemplos de medições de campo que devem ser realizadas em função do exigido pelo método de amostragem. No caso de águas subterrâneas, a norma ABNT NBR 15847 apresenta os parâmetros que obrigatoriamente devem ser analisados em campo.

Alguns cuidados nas medições em campo são recomendados para aumento da garantia da qualidade dos resultados:

- Para medição dos parâmetros físico-químicos em campo (pH, condutividade, salinidade, oxigênio dissolvido, turbidez, potencial de oxirredução e/ou temperatura), recomenda-se medi-los diretamente no corpo d'água superficial, usando um medidor multiparâmetros (ou equipamentos de medição individual) com cabo de comprimento suficiente para alcançar as profundidades desejadas e com o uso da capa de proteção dos eletrodos.
- Caso seja necessária a retirada de uma alíquota de amostra para medição (como no caso de torneiras, cavaletes) deve-se medi-los dentro do "holding time" dos parâmetros, ou seja, 15 minutos para os mais restritivos (Cloro, pH, OD, Temperatura).
- Para amostras de sedimento superficial, parâmetros físico-químicos, como potencial de oxidorredução, devem ser analisados com a amostra ainda na draga coletora, a fim de evitar o contato da amostra com o oxigênio atmosférico e consequente alteração dos resultados.

Adicionalmente às técnicas analíticas obrigatórias a serem realizadas em campo, outras, de resposta rápida, podem ser aplicadas permitindo um aprimoramento do modelo conceitual. A norma ABNT NBR 15515-2 apresenta, no item 7.1.2, exemplos de métodos analíticos de resposta rápida, detalhando a sua aplicabilidade e fatores limitantes.



9.7 Incerteza de amostragem

O cálculo de incerteza de amostragem deverá ser realizado para os parâmetros contemplados no escopo de acreditação do laboratório.

Assim, para laboratórios que realizam ensaios em instalação de cliente (campo), as variáveis da incerteza de amostragem deverão ser associadas aos ensaios *in situ*, seguindo orientações do DOQ-Cgcre-019.

10 ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Uma amostragem representativa inicia-se na verificação da correta instalação e da integridade do poço de monitoramento a ser amostrado, no que diz respeito, inclusive, à técnica e material utilizado, técnica de desenvolvimento e localização do poço de monitoramento (onde foi ou será instalado e com qual objetivo).

Anteriormente a qualquer etapa de amostragem, recomenda-se que se faça uma inspeção dos poços para verificação quanto à integridade dos mesmos como, por exemplo: compatibilidade das medidas de nível d'água e profundidade com o perfil construtivo, presença de sedimentos no fundo, rachaduras visíveis no revestimento; problemas no acabamento; proteção (cadeado e tampa); falta de limpeza; visando avaliar a necessidade ou não de um redesenvolvimento do poço, necessidade de tamponamento e exclusão do mesmo da relação de poços a serem amostrados devido à falta de integridade, assim como a necessidade de instalação de um poço em substituição ao mesmo.

Recomenda-se que a medição do nível d'água seja feita em todos os poços (antes da amostragem), preferencialmente todos no mesmo dia, ou, em casos de áreas com grande quantidade de poços, proceder à medição do nível d'água em todos os poços em um curto espaço de tempo.

Em caso de amostragem em áreas com influência de maré, garantir que esta medição em todos os poços seja feita em período de maré de vazante e nunca em maré de sizígia ou maré cheia.

Nota - embora a instalação de poço não seja uma etapa auditada com base na norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, trata-se de uma etapa crítica para a obtenção de resultados representativos do aquífero subterrâneo. A instalação do poço deve seguir as orientações descritas nas normas técnicas ABNT NBR 15495-1 e ABNT NBR 15495-2.

10.1 Amostragem

É importante que a sequência de amostragem seja seguida, tanto no que diz respeito à sequência de amostragem dos poços, quanto à sequência de coleta dos parâmetros de interesse (conforme item 9.4). Em relação à sequência de amostragem dos poços, recomenda-se iniciar a amostragem do poço menos para o mais contaminado (quando se tem informação prévia da concentração dos compostos de interesse nos poços), ou na ausência desta informação, avaliar a possibilidade de amostrar por áreas, deixando-se a área fonte (suspeita de mais contaminada) por último.

Para a amostragem de águas subterrâneas com bombas de baixa vazão (micro purgas), a vazão de coleta não deve ser superior a 250 mL/min para substâncias orgânicas e 500 mL/min para substâncias inorgânicas.



Em caso de necessidade de retirada de amostras por amostradores de captura (*bailers*), este deve ser inserido no poço cuidadosamente, evitando agitar a água do poço.

A norma ABNT NBR 15847 descreve as orientações sobre os procedimentos de amostragem pelo método de baixa vazão e por volume determinado, assim como purga mínima e amostragem passiva sem purga. A norma ASTM D6699-16 descreve as orientações para amostradores de captura.

11 ÁGUAS SUPERFICIAIS

O guia nacional da CETESB/ANA (2011) e a norma ISO 5667 (Parte 4: lagos; Parte 6: rios e córregos; Parte 9: águas marinhas) fornecem orientações e procedimento de amostragem de águas superficiais. Algumas informações relevantes que devem ser observadas na amostragem de águas superficiais, extraídas de CETESB e ANA (2011), estão a seguir.

Os equipamentos necessários para amostragem de águas superficiais variam em função do modelo conceitual do projeto, podendo ser previstas amostras em superfície ou em profundidade (coluna d'água).

Deve-se ter conhecimento prévio do corpo d'água a ser amostrado de forma a planejar o acesso aos pontos de interesse (acesso a pontes, uso de barco). Ainda, para localização dos pontos de amostragem definidos no plano, poderá ser necessário o auxílio de aparelho GPS.

No local exato onde for realizada a retirada de amostras, devem-se registrar as coordenadas georreferenciadas reais, as quais devem estar dentro de um limite de aceitação em relação às coordenadas descritas no plano, de forma que não comprometam o estudo ambiental em questão.

Caso o objetivo seja a obtenção de amostras em superfície, podem ser utilizados baldes de aço inox (aço 316L), imersão direta dos frascos ou garrafas coletoras como Niskin e van Dorn. O material deve ser compatível com os parâmetros-alvo do estudo. Não deve ser usado o balde de inox para amostragem em profundidades.

Quando o objetivo da amostragem for o perfil da coluna d'água, com obtenção de amostras em diferentes profundidades, deve-se descontar um metro do fundo (para que o equipamento não promova a suspensão de sedimentos).

A capacidade (em volume) dos equipamentos de coleta deve ser coerente com o volume total necessário para análise da amostra. Caso a capacidade seja inferior a este volume, deve-se distribuir o seu volume uniformemente nos diversos frascos destinados aos ensaios; o procedimento deve ser repetido até que os frascos estejam apropriadamente preenchidos. Para parâmetros que não podem sofrer aeração, como bacteriológicos, VOC e fenóis, quando aplicável, poderão ser utilizadas garrafas de fluxo horizontal ou batiscafo.

A sequência de retirada de amostras em profundidade deve ser da superfície para o fundo. A amostragem das águas superficiais deve ser anterior a de sedimentos.

12 EFLUENTES LÍQUIDOS

As normas ABNT NBR 9897 e ABNT NBR 9898, o Guia Nacional da CETESB/ANA (2011), SMWW (2017) apresentam diretrizes de planejamento e técnicas de amostragem, equipamentos e preservação de amostras de efluentes.



12.1 Planejamento

O planejamento da amostragem de efluentes deve considerar:

- (i) disponibilidade dos recursos (humanos, como pessoal qualificado, e físicos), como equipamentos a serem utilizados em campo),
- (ii) características do efluente a ser amostrado (vazão; regime de lançamento -contínuo, descontínuo, uniforme, variável; origem – sanitário, industrial e
- (iii) objetivos, o qual define o tipo de amostragem (simples ou composta) e a localização geográfica dos pontos de coleta, poderá ser confirmada através de georreferenciamento ou levantamento fotográfico.

É importante atentar que, conforme o parâmetro analítico a ser determinado, amostra composta poderá não ser aplicável (mais detalhes no item 9.4).

Inspeções e reconhecimento em campo são importantes para verificar a conformidade com os dados existentes, verificar vias de acesso, acessibilidade aos pontos de coleta e etc.

12.2 Amostragem

Independentemente do parâmetro a ser determinado, é importante observar que:

- A escolha dos pontos e o número mínimo de alíquotas deve garantir a representatividade da amostra de efluente;
- A técnica e equipamentos selecionados devem estar de acordo com o objetivo do estudo (coleta manual, em profundidade, amostra simples ou composta, uso de amostradores específicos, uso de barcos).
- O pessoal responsável pela amostragem deve ser apropriadamente treinado para a técnica a ser utilizada conforme o objetivo do estudo;
- A limpeza e estocagem adequadas do material de coleta devem seguir as normas de referência, visando minimizar contaminação cruzada;
- A seleção de frascos e preservantes adequados ao tipo de análise e cuidados no armazenamento e transporte das amostras garantirão a integridade das amostras.
- No caso de uso de um único conjunto de equipamentos na amostragem, a sequência de amostragem deve preferencialmente seguir o gradiente de contaminação esperada, ou seja, iniciar a amostragem pela saída do sistema ou efluente tratado e então realizar a amostragem da entrada ou efluente bruto.

Em determinados sistemas de tratamento, para se garantir a representatividade e coerência entre entrada e saída do sistema, pode ser necessário coletar a entrada, aguardar o tempo de residência do sistema, e só então coletar a saída.

13 SOLOS

As normas ABNT/NBR 15492, ABNT/NBR 16434, ISO 18400-101 e 102 e HEER TGM, 2008 apresentam informações relevantes sobre amostragem de solo.

A amostragem de solo faz parte do processo de investigação ambiental e da instalação do poço (quando requerido); nesta etapa, deve ser feita a descrição litológica do solo por profissionais habilitados. Dada a criticidade desta etapa, é fundamental que seja realizada pela empresa responsável tecnicamente pelo estudo ambiental (por exemplo, gerenciamento de áreas contaminadas).



É importante observar que o equipamento de amostragem a ser utilizado (amostrador tubular ou mecanizado) variará em função do objetivo do estudo (solo deformado superficial, subsuperficial, solo indeformado e/ou multi-incremento). A profundidade de retirada de amostra de solo deve estar de acordo com a camada estratigráfica de interesse definida no modelo conceitual, levando em consideração as vias de transporte e exposição e a mobilidade do parâmetro de interesse.

Técnicas de resposta rápida (como por exemplo, PID para detecção de compostos aromáticos voláteis) auxiliam na definição da alíquota do horizonte do solo a ser analisada.

Assim, é fundamental que no plano de amostragem estejam bem definidas as atividades a serem realizadas em campo de forma que possam ir ao encontro com o modelo conceitual da área.

14 SEDIMENTOS

O guia nacional da CETESB/ANA (2011) e a norma ISO 5667 (Parte 19: sedimentos marinhos, Parte 12: sedimentos superficiais) fornecem procedimento de amostragem de sedimentos.

A amostragem de sedimentos pode ser superficial (correspondentes aos 30 primeiros centímetros da camada sedimentar ativa) ou em profundidade (testemunho). A decisão variará conforme modelo conceitual do projeto.

A amostragem de sedimento superficial é feita com o auxílio de dragas coletoras de fundo em aço inox 316L (Van Veen, Petersen, Birge Ekman e Petit Ponar). CETESB e ANA (2011) oferecem diferentes exemplos de dragas que podem ser utilizadas para este fim.

O número de réplicas a ser obtida por ponto pode ser definido a partir de dados obtidos em amostragem prévia, utilizando-se fórmulas que se baseiam em valores de variância, desvio ou erro padrão. Em geral faz-se de 3 a 5 réplicas de amostras simples ou faz-se amostra composta (desde que a variável em questão permita a sua composição); para este último caso, recomenda-se um mínimo de 3 alíquotas, obtidas em lugares diferentes da embarcação, com o objetivo de tornar a amostra mais representativa. As alíquotas devem ser dispostas em bandejas de aço inox (aço 316L) e homogeneizadas com o auxílio de espátulas, também em aço inox. Após a homogeneização, a amostra deve ser transferida para os frascos apropriados para o parâmetro e preservada sob refrigeração.

Para a coleta de sedimento em profundidades maiores de 30 cm, é utilizado o coletor para testemunho (corer). O material do testemunhador deve levar em consideração o escopo analítico de interesse; assim, não se pode selecionar material em PVC quando o objetivo da amostragem é analisar compostos orgânicos.

Quando o objetivo é a coleta em profundidade de até 1 m, os testemunhadores podem ser utilizados por meio da própria ação da gravidade, sendo lançados na superfície de dentro de uma embarcação. Para profundidades maiores que 1 m, recorre-se a sistema de bate estaca ou vibração, de forma a assegurar a inserção do tubo coletor no ponto amostral.

Para as amostras em testemunho, é feita a determinação das faixas de profundidade com o auxílio de régua em aço inox. A massa de sedimento correspondente à faixa determinada é retirada do testemunhador, acondicionada em bandeja de aço inox (aço 316L) e homogeneizada.

Assim como se procede na amostragem de águas superficiais, em função do objetivo do estudo, para a localização dos pontos de amostragem definidos no plano pode ser requerido o auxílio de aparelho GPS.



15 COMUNIDADES AQUÁTICAS

O Guia Nacional de Coleta da CETESB/ANA (2011) fornece as orientações e procedimentos para a amostragem das comunidades biológicas ou comunidades aquáticas. Algumas opções de equipamentos, conforme o objetivo e o que se pretende avaliar nas comunidades, também está disponível.

O tipo de comunidade aquática para a qual o laboratório está acreditado deve estar claramente especificado no seu escopo de acreditação.

Cada comunidade deve ser avaliada e amostrada usando equipamentos e técnicas específicas, sendo fitoplâncton (incluindo as cianobactérias), zooplâncton e organismos bentônicos (bentos), os grupos mais comumente avaliados em projetos ambientais.

As algas e cianobactérias podem ser caracterizadas por meio de seus pigmentos fotosintetizantes (clorofila *a* e feofitina *a*), onde a seleção do frasco e cuidados e planejamento na etapa de filtração e posterior preservação são fundamentais para garantir a representatividade do parâmetro. No caso da coleta dos organismos para uma análise taxonômica e de estimativa de densidade de indivíduos ou células, podem-se adotar coletas quantitativas, por meio de coletas manuais ou o uso de garrafas de profundidade (tipo van-Dorn ou Niskin), e qualitativas, com o emprego de rede de plâncton, geralmente com uma malha de 20 µm.

Na coleta de zooplâncton, pode-se utilizar redes de plâncton com diferentes tamanhos de abertura malha ou armadilha ou trampa de Schindler Patalas, conforme o tamanho do grupo de interesse a ser amostrado. Um grande volume de água deve ser coletado devido à distribuição agregada do Zooplâncton no ambiente aquático, assim a amostragem pode ser feita por meio de arrastes com redes, armadilhas ou equipamentos de retirada de água para filtração do volume em rede, como bombas ou garrafas de profundidade, e o volume filtrado será utilizado da estimativa de densidade destes organismos.

A amostragem de organismos bentônicos pode ser feita com o uso de variados tipos de pegadores de fundo ou dragas (para a superfície do sedimento: van Veen, Petit-Ponar, Petersen e Eckman), *corer* (perfuração e coleta de sedimento de profundidade), redes ou delimitadores e substratos artificiais, e a seleção da técnica e equipamento varia conforme cada local de amostragem e o que se pretende avaliar. Em amostragem de sedimento de água doce, o reconhecimento dos microhabitats comumente colonizados por estes organismos é um fator crítico para a representatividade dos dados que serão obtidos, e preferencialmente devem ser coletadas réplicas em cada um dos microhabitats encontrados. Para os organismos bentônicos marinhos, antes da amostragem é fundamental estar claro no projeto qual a abrangência da avaliação em termos da comunidade, pois esta é distribuída e classificada em diferentes hábitos de vida (sésseis, cavadores, com locomoção), tamanhos típicos da comunidade (microfauna, meiofauna, macrofauna) e local que habitam (costão rochoso, zona de marés, região profunda), todos fatores que influenciam na técnica e equipamentos que serão utilizados.



ANEXO A - ORIENTAÇÕES GERAIS PARA SELEÇÃO DE METODOLOGIAS ANALÍTICAS, CONFERÊNCIA E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS ANALÍTICOS

1. Seleção dos métodos analíticos no planejamento da amostragem

A escolha dos métodos analíticos deve levar em consideração o objetivo do estudo (modelo conceitual) bem como potenciais interferências de matriz no método analítico e as formas de minimizá-las.

A tabela 1 abaixo apresenta alguns parâmetros analíticos (mas não se limitando a estes) e a particularidade dos métodos relacionados a eles.

Tabela 1 – Parâmetros Analíticos

Parâmetros/ Métodos	Método de análise
Testes ecotoxicológicos/ ABNT	Podem ser realizados testes agudos e/ou crônicos. O tipo de organismo a ser utilizado no teste variará em função da matriz (água, sedimento ou efluente) e ambiente da qual a amostra foi obtida (de água doce ou salobra/salina). Assim, por exemplo, a seleção do anfípoda para realização de ensaios de toxicidade aguda em sedimentos poderá ser <i>Tiburionella viscana</i> ou <i>Leptochierus plumulosus</i> (para sedimentos estuarinos e marinhos) e <i>Hyalella azteca</i> (para sedimentos de água doce). Como organismos-teste de toxicidade crônica, ouriço-do-mar pode ser utilizado para amostras salinas/salobras (sedimento, água, efluente), enquanto que <i>Ceriodaphnia dubia</i> e peixes podem ser utilizados para amostras de água doce (água, efluente). Outros organismos poderão ser utilizados em função do objetivo do estudo, mas é fundamental que os organismos-teste estejam referenciados em norma ABNT. Ajustes de salinidade poderão ser necessárias anteriormente ao teste. Interferentes comuns aos testes como pH, oxigênio dissolvido, temperatura e amônia não ionizável devem ser determinados.
Testes mutagênicos	O mais comum em amostras ambientais é o teste de Ames (com <i>Salmonella typhimurium</i>). A extração é uma etapa crítica para os resultados finais. Assim, tanto a extração como a linhagem para o teste devem ser previamente definidas em conjunto com o órgão ambiental.
Mercúrio por CV AAS (ou EAA GVF)	Cloreto interfere na análise por CV AAS (espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio). Neste método, há oxidação do cloreto a cloro, o qual absorve no mesmo comprimento de onda do Hg. Para amostras salinas e salobras, o laboratório deve assegurar que, caso este método seja utilizado, que o cloro será eliminado antes da última etapa do processo analítico, envolvendo a redução do Hg ²⁺ a Hg ⁰ .
Metais por ICP/OES (ou PIA/EEO)	Em ICP/OES (plasma indutivamente acoplado/espectrometria de emissão ótica), pode haver interferência de um elemento (em particular, os macroelementos como Al, Ca e Mg) no comprimento de onda do outro, como, por exemplo, ferro pode interferir na análise de cádmio. O laboratório deve realizar estudo de interferência interelementar e aplicá-lo no cálculo de concentração das amostras.
Ânions por cromatografia iônica	Amostras com alta condutividade (como salobras e salinas) interferem, gerando a necessidade de alta diluição da amostra, o que pode levar a obter LQ muitas vezes incompatíveis com os valores orientadores ou padrões de qualidade. Tratamentos prévios das amostras, como uso de cartucho de Ag, por exemplo, podem auxiliar na redução da interferência.
TPH por GC_FID (ou HTP por CG-DIC)	TPH é geralmente determinado por GC-FID (cromatógrafo a gás com detector de ionização por chama), por variações no método que envolvem faixas de concentração e formas de quantificação diferentes. O método mais adequado variará em função do modelo conceitual do projeto.
Dioxinas e Furanos	Para alcançar os baixos LQ requeridos pelas referências utilizadas em estudos ambientais, recomenda-se a aplicação de GC/HRMS.

continua



Parâmetros/ Métodos	Método de análise
Pesticidas organoclorados e PCB por GC-MS (ou CG-EM)	GC-MS (cromatografia a gás com espectrometria de massas) pode não permitir alcançar os baixos LQ requeridos para pesticidas por algumas legislações e não permite a separação cromatográfica de cada um dos 7 PCB exigidos em alguns estudos (ocorre coeluição). Assim, CG-DCE (cromatografia a gás com detector de captura de elétrons) pode ser a técnica mais recomendada nestes casos.
Pesticidas organoclorados e PCB por GC-ECD (ou CG-DCE)	Como GC-ECD se trata de técnica sujeita à interferência de compostos que eluem no mesmo tempo de retenção do analito-alvo, a análise deve ser confirmatória com dupla coluna cromatográfica, cada uma com características distintas. Ainda, amostras com alto teor de enxofre, comum na matriz sedimento, pode interferir, sendo necessário <i>clean-up</i> com cobre.
CrVI por espectrofotometria de UV-VIS	A análise de cromo VI em matriz sólidas e líquidas geralmente é feita por espectrofotometria de UV-VIS, empregando-se difenilcarbazida. Em água, a determinação é feita sem tratamento prévio da amostra; portanto, só é possível determinar a fração dissolvida. Para as amostras sólidas, é possível a determinação do CrVI total com digestão alcalina.
Fósforo (diversas formas e métodos)	Cromatografia de íons permite apenas a determinação de ortofosfato solúvel. Para a determinação de fosfato total, requer-se digestão prévia e análise por espectrofotometria de UV/VIS. Fósforo total também pode ser determinado por ICP-OES.

Na seleção do método analítico, é importante atentar a eventuais interferentes que podem ser minimizados com preservantes adicionais ou cuidados especiais que variarão em função do escopo analítico e matriz amostrada. A tabela 2 abaixo apresenta alguns exemplos:

Tabela 2 – Interferentes na Seleção do Método Analítico

Parâmetro de interesse	Matriz	Ação Recomendada
BTXE, TPH (faixa gasolina) cianeto (total e livre)	Água de cavalete ou abastecimento público com presença de cloro livre	Eliminação do cloro através da adição de tiosulfato de sódio na amostra antes da preservação
VOC (halocarbonos e aromáticos por GC/MS)		Eliminação do cloro livre pela adição de ácido ascórbico (25 mg/40 ml) e depois HCl
Cor	Águas em geral	Coletar a amostra em frascos de vidro âmbar pré-lavados com ácido ou frascos plásticos protegidos da luz.
Coliformes totais, termotolerantes, <i>Escherichia coli</i> , contagem padrão de Bactérias Heterotróficas		Para amostras cloradas: acrescentar quantidade maior de tiosulfato. Manter o frasco bem fechado até ser preenchido, evitando contaminação externa. Um agente quelante (como EDTA) deve ser adicionado caso a amostra possa conter metais em concentrações superiores a 0,1 mg/L.
Metais	Águas em geral	Estocar amostras para determinação de prata em frascos que absorvem luz. Usar apenas frascos que tenham sido rinsados com ácido. Verificar o pH (potencial Hidrogeniônico) da amostra em campo para se certificar que está <2.



2 Conferência e interpretação dos resultados analíticos

O SMEWW 23^a. ed (1030E) apresenta orientações para a conferência dos resultados de alguns analitos. Complementarmente recomenda-se avaliar os pontos para os parâmetros a seguir:

- **Metais:** verifica-se se (i) o resultado da fração total é maior ou igual à fração dissolvida; (ii) se há resultados não condizentes com o histórico da área; (iii) se há resultados de metais incomuns de serem quantificados acima do LQ e que podem ser consequência de falsos positivos produzidos pela falta de estudo Inter elementar;

- **Amônia:** as metodologias analíticas só permitem a determinação de nitrogênio amoniacal, o qual refere-se à soma de amônia não-ionizável (NH₃) e o cátion amônio (NH₄⁺). Amônia pode ser calculada a partir do equilíbrio químico entre as espécies e dos dados de pH e temperatura;

- **Fósforo:** embora o fósforo seja um ametal, pode ser determinado pela mesma metodologia de metais (ICP/OES). Verificar se o resultado da fração total é maior ou igual à fração dissolvida. Caso tenham sido determinadas outras formas de fósforo, por espectrofotometria de UV-VIS e/ou cromatografia de íons, verificar se a soma destas não ultrapassa a concentração do fósforo total.

- **Mercúrio:** cuidado adicional deve ser tomado quando se tratar de determinação por CV AAS em amostras salinas, em função da interferência de cloreto. Destaca-se que a determinação por CV AFS (ou EFA GVF) (fluorescência) não está susceptível a esta interferência.

- **CrVI:** na matriz líquida, deve ser menor ou igual ao Cr dissolvido. Na matriz sólida, deve ser menor ou igual ao cromo total (caso a determinação de CrVI tenha sido feita após digestão alcalina).

- **HPA-Hidrocarbonetos poliaromáticos:** para atender aos padrões de qualidade de corpos d'água de classe especial, pode ser requerido maior volume de amostra e análise em modo SIM (Monitoramento de íon selecionado); o modo SCAN pode não propiciar os limites desejáveis para o projeto. No caso do naftaleno, este pode ser determinado também na listagem dos VOC, não passando, portanto, pela etapa de extração com solvente.

- **PCB:** o número de compostos PCB a serem analisados varia de acordo com o modelo conceitual do projeto. Para os casos de sete bifenilas, devem ser determinadas PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180. A concentração de PCB totais, neste caso, será feita a partir da soma destas sete bifenilas. Quando todos os compostos PCB apresentarem resultados abaixo do limite de quantificação, recomenda-se que o LQ dos PCB totais seja a somatória de todos os LQ.

- **TPH:** o método mais comumente utilizado é por GC-FID. Esta análise envolve a extração de todos os compostos orgânicos presentes na amostra (compostos-alvo e não alvo) com solvente e posterior análise cromatográfica. Os compostos-alvo são aqueles de interesse, ou seja, os de origem petrogênica, os compostos não-alvo são aqueles que são quantificados pelo método como sendo TPH mas não são os de interesse, como os de origem biogênica. Embora este método seja o mais largamente empregado para determinação de TPH, a própria USEPA descreve, dentro do método (8015) que "*o detector de ionização por chama (FID) é um detector não seletivo. Há um potencial para muitos compostos não-alvo presentes na amostra interferirem nesta análise.*"



Assim, os métodos baseados em GC-FID podem superestimar as concentrações de TPH devido à detecção de compostos não petrogênicos, já que não separam perfeitamente os hidrocarbonetos do petróleo de material biogênico (óleos e graxas oriundos de restos de plantas são muitas vezes extraídos e quantificados por GC-FID como TPH). Resultados de MCNR, pristano, e fitano podem auxiliar na interpretação dos resultados assim como a análise conjunta de outros ensaios, como BTXE (benzeno, tolueno, xilenos e etilbenzeno) e HPA.

- **DBO/DQO**: O resultado da DQO - Demanda Química de Oxigênio engloba o da DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio. Portanto, DQO deve ser maior ou igual que o resultado da análise de DBO. Relações específicas entre DBO/DQO devem ser avaliadas, de acordo com o objetivo do estudo. Ainda, cloreto é um potencial interferente da análise de DQO, podendo gerar falsos positivos, devendo ser previamente eliminado de amostras com alto teor de cloreto.

- Os resultados de Fitoplâncton e Cianobactérias devem ser interpretados em conjunto com os resultados dos pigmentos Clorofila a e/ou Feoftina a. Embora não haja uma relação numérica precisa, a concentração do pigmento varia com as espécies e grupos de organismos preponderantes.

O laboratório deve estabelecer outras relações entre análises interdependentes e critérios de avaliação de resultados em busca de aperfeiçoar seu critério de controle de qualidade analítico. Qualquer resultado duvidoso deverá ser confirmado antes da emissão do relatório de ensaio.

Para interpretação dos resultados de amostras de controle de qualidade, orientações podem ser obtidas na norma ABNT NBR 16435 (item 4.1.5). Já a avaliação destes dados também pode ser feita através de guias da USEPA, tal como o disponível em:

<https://www.epa.gov/clp/contract-laboratory-program-national-functional-guidelines-data-review>

Estes guias da US EPA apresentam orientações de como avaliar e validar os resultados das amostras de controle de qualidade, como brancos, duplicatas de campo, além de trazer critérios de como avaliar os controles internos adotados pelos laboratórios que analisaram as amostras.

Adicionalmente, dentro do contexto de gerenciamento de áreas contaminadas, os resultados também poderão ser validados ao longo do histórico de resultados das campanhas de monitoramento.
