

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**ESCOLA POLITÉCNICA**

**LISINDO ROBERTO COPPOLI**

**FATORES QUE AFETAM A QUALIDADE DAS AMOSTRAS DE SOLOS PARA A  
DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS E OS BENEFÍCIOS DA  
ACREDITAÇÃO PELA NORMA ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017**

**São Paulo  
2020**

LISINDO ROBERTO COPPOLI

**FATORES QUE AFETAM A QUALIDADE DAS AMOSTRAS DE SOLOS PARA A  
DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS E OS BENEFÍCIOS DA  
ACREDITAÇÃO PELA NORMA ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017**

**Versão Corrigida**

Monografia apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo como parte dos  
requisitos para a obtenção do título de Especialista  
em Gestão de Áreas Contaminadas,  
Desenvolvimento Urbano Sustentável e  
Revitalização de Brownfields.

Orientador: MSc. Vicente de Aquino Neto

São Paulo  
2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo-na-publicação

Coppoli, Lisindo Roberto

Fatores que afetam a qualidade das amostras de solos para a determinação de compostos orgânicos voláteis e os benefícios da acreditação pela norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 / L. R. Coppoli – São Paulo, 2020.

107 p.

Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Contaminação do solo 2. Compostos Voláteis 3. Garantia da Qualidade 4. Credenciamento ISO I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química. II. t.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Senhor do Universo, a causa primordial de tudo o que existe.

Ao meu orientador, Professor Vicente de Aquino Neto, que também me concede a honra de ser meu colega de trabalho, pela paciência, pelos conselhos, pelas orientações e pelo exemplo de profissional que é.

Aos meus Pais, que me mostraram o caminho e me ajudaram a trilhá-lo.

À minha esposa Adriana, que me ajuda a trilhá-lo até hoje.

A todos os demais Professores, que enriqueceram este período com incontáveis ensinamentos, conselhos e orientações, e que sempre estiveram a nossa disposição para os esclarecimentos e ajuda de que necessitássemos.

À Equipe suporte e DI-MBA-GAC, na pessoa das professoras Marilda, Tânia, Luisa, Itana e Patrícia, que souberam compreender nossas dificuldades e tudo fizeram para que levássemos a bom termo esta jornada de aprendizado.

Ao amigo Carlos Roberto dos Santos, que me emprestou seu enorme conhecimento no assunto na forma de preciosas sugestões na elaboração deste trabalho.

À amiga Renata Borges, por suas pertinentes e importantes sugestões.

Não poderia também deixar de agradecer a todos os meus colegas de curso, que nas horas difíceis souberam manter a unidade do grupo para buscar sempre as melhores soluções, e que fizeram com que o percurso fosse muito mais fácil. A vocês, minha eterna amizade.

Deixo a todos meu muito obrigado e meu sincero reconhecimento.

## RESUMO

COPPOLI, Lisindo Roberto. Fatores que afetam a qualidade das amostras de solos para a determinação de compostos orgânicos voláteis e os benefícios da acreditação pela norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017. 2020. 107 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Compostos orgânicos voláteis (COVs) são compostos com papel importante na química do meio ambiente, sejam de origem antropogênica, sejam de origem natural. O conhecimento das concentrações destas substâncias com a maior exatidão possível é fundamental para a tomada de decisões em relação ao gerenciamento de áreas contaminadas. A amostragem é parte integrante do processo analítico que fornecerá estes resultados, tendo assim interferência direta na qualidade dos dados obtidos. Devido às propriedades dos COVs, a amostragem de solos para a determinação destes compostos apresenta uma série de fatores que, se não controlados, podem causar alterações significativas nas concentrações de COVs das amostras coletadas. A confiança, portanto, nas entidades que realizam estas atividades de amostragem é fundamental e reduz o dispêndio de recursos na garantia da qualidade dos dados obtidos. O presente trabalho avalia o papel das operações de amostragem no processo de Objetivos da Qualidade dos Dados (OQD), estabelecido pela EPA para garantir a eficiente aplicação de recursos na obtenção de dados para tomada de decisões ou para avaliação de condições. Realiza também uma análise crítica das normas ABNT NBR 16434:2015, ABNT NBR 16435:2015, ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 e outros documentos normativos da CGCRE pertinentes, procurando estabelecer relações entre eles. Avalia ainda os principais fatores que podem afetar a qualidade das amostras de solos destinadas à determinação de COVs, analisa criticamente os procedimentos de controle de qualidade indicados, e discute e avalia se estes procedimentos são suficientes para garantir a confiabilidade e qualidade das amostras coletadas. Finalmente, o estudo procura estabelecer o valor agregado resultante de uma acreditação na norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 das entidades que executam a amostragem, seguida ou não dos ensaios químicos.

**Palavras-chave:** Contaminação do solo. Compostos voláteis. Garantia da qualidade. Credenciamento ISO.

## ABSTRACTS

COPPOLI, Lisindo Roberto. Factors that affect the quality of soil samples for the determination of volatile organic compounds and the benefits of accreditation by ABNT NBR ISO/IEC17025:2017. 2020. 107 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

VOCs are compounds that play an important role in environmental chemistry, whether from anthropogenic or natural sources. To know the concentrations of these substances with the greatest possible accuracy is essential for making decisions regarding the management of contaminated areas. Sampling is an integral part of the analytical process that will provide these results, thus having direct interference on the quality of the obtained data. Due to the properties of VOCs, soil sampling for the determination of these compounds presents a series of factors that, if not controlled, may cause significant changes in the concentrations of VOCs in the collected samples. Therefore, reliability in the entities that carry out these sampling tasks is fundamental and reduces the expenditure of resources in guaranteeing the quality of the data obtained. This paper evaluates the role of sampling operations in the Data Quality Objectives (OQD) process, established by the EPA to ensure the efficient application of resources in obtaining data for decision making or condition assessment. It also performs a critical analysis of the standards ABNT NBR 16434: 2015, ABNT NBR 16435:2015, ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 and other relevant CGCRE normative documents, trying to establish relationships between them. It also assesses the main factors that may affect the quality of soil samples for the determination of VOCs, critically analyzes the indicated quality control procedures, and discusses and evaluates whether these procedures are sufficient to ensure the reliability and quality of the collected samples. Finally, the study seeks to establish the added value resulting from an accreditation in the ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 standard of the entities that perform the sampling, whether or not followed by chemical tests.

**Key words:** Soil contamination. Volatile compounds. Quality Assurance. ISO Accreditation.

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Fatores que podem afetar a incerteza da amostragem. ....	41
---	----

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - O Processo dos Objetivos de Qualidade dos Dados.....	15
Figura 2 - Técnica de “ <i>Single Tube Direct Push</i> ”.....	26
Figura 3 - “Direct Push” – Técnica de “ <i>Dual Tube</i> ”.....	27
Figura 4 - “Direct Push” – Técnica de “ <i>Piston Sampler</i> ” .....	27
Figura 5 - Ferramenta de corte para perfuração do “ <i>liner</i> ” e coleta de amostras.....	28
Figura 6 - Opções de manuseio de amostras de materiais coesos.....	31
Figura 7 - Seringa cortada utilizada como mini-amostrador manual.....	32
Figura 8 - Mini-amostrador que permite o armazenamento de amostras (En Core®).....	32
Figura 9 - Opções de manuseio de amostras de materiais não coesos e cimentados.....	36
Figura 10 - Evolução da Qualidade.....	59



## **LISTA DE SIGLAS**

**ABNT** – Associação Brasileira de Normas Técnicas

**CGCRE** – Coordenação Geral de Acreditação

**CONM** – Compostos orgânicos não metano

**COVs** – Compostos Orgânicos Voláteis

**DICLA** – Divisão de Acreditação de Laboratórios

**IEC** – International Electrotechnical Commission

**INMETRO** – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

**ISO** – International Organization for Standardization

**NBR** – Norma Brasileira

**OQD** – Objetivos de Qualidade dos Dados

**RBC** – Rede Brasileira de Calibração

**SEAQUA** – Sistema Estadual de Administração da Qualidade Ambiental, Proteção, Controle e Desenvolvimento do Meio Ambiente e Uso Adequado dos Recursos Naturais.

**SMA** – Secretaria de Infraestrutura e Meio Ambiente do Estado de São Paulo

**SMEWW** – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

**SQI** – Substância Química de Interesse

**USEPA** – U.S. Environmental Protection Agency

**VIM** – Vocabulário Internacional de Metrologia

## ÍNDICE

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2. OBJETIVO .....</b>	<b>16</b>
<b>3. PROPOSTA .....</b>	<b>16</b>
<b>4. METODOLOGIA E DOCUMENTOS UTILIZADOS.....</b>	<b>17</b>
<b>5. AMOSTRAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS, SOLOS E SEDIMENTOS PARA A DETERMINAÇÃO DE COVs – NORMA ABNT 16434.....</b>	<b>19</b>
5.1. Considerações iniciais.....	19
5.2. Métodos de Preparação da Amostra.....	20
5.2.1. Extração com Metanol.....	20
5.2.2. Particionamento para o vapor.....	21
5.3. Materiais e equipamentos utilizados na coleta.....	22
5.4. Procedimentos de Coleta .....	25
5.4.1. Obtenção do testemunho, sequência do procedimento de sub-amostragem e cuidados gerais	25
5.4.2. Material coeso, mas não cimentado .....	31
5.4.3. Material cimentado .....	33
5.4.4. Material não coeso .....	35
5.4.5. Características físicas do local de amostragem .....	36
5.5. Armazenamento, transporte e preservação da amostra .....	37
5.6. Preparação das amostras .....	38
5.6.1. Extração por metanol .....	38
5.6.2. Particionamento de vapor .....	39
5.7. Fatores que podem afetar a incerteza da amostragem .....	40
<b>6. CONTROLE DA QUALIDADE NA AMOSTRAGEM PARA FINS DE INVESTIGAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS - PROCEDIMENTO – NORMA ABNT 16435.....</b>	<b>43</b>
6.1. Considerações iniciais.....	43
6.2. Práticas recomendadas para garantir a qualidade na amostragem.....	44
6.3. Interpretação de resultados de amostras de controle de qualidade .....	49
6.3.1. Branco do equipamento .....	49
6.3.2. Branco de campo .....	50
6.3.3. Branco de viagem .....	50
6.3.4. Branco de temperatura .....	50
6.3.5. Amostras adicionais de controle de qualidade .....	50

6.4.	Procedimentos para amostragem de solo e seu controle.....	53
6.4.1.	Temperatura.....	53
6.4.2.	Acondicionamento e preservação.....	54
6.4.3.	Interpretação de resultados obtidos com amostras de controle de qualidade.....	54
6.4.4.	Registros de amostragem e Identificação das amostras.....	55
6.4.5.	Cadeia de custódia.....	55
6.5.	Laudos, boletim e relatórios de ensaio .....	56
<b>7.</b>	<b>A NORMA ABNT NBR ISO/IEC 17025 E A ACREDITAÇÃO DE LABORATÓRIOS....</b>	<b>59</b>
7.1.	A origem da acreditação.....	59
7.2.	A norma ABNT NBR ISO/IEC 17.025:2017 .....	61
7.2.1.	Seção 1 – escopo .....	64
7.2.2.	Seção 2 – referências normativas.....	64
7.2.3.	Seção 3 – termos e definições .....	64
7.2.4.	Seção 4 - requisitos gerais .....	65
7.2.5.	Seção 5 – requisitos de estrutura .....	65
7.2.6.	Seção 6 – requisitos de recursos .....	66
7.2.7.	Seção 7 – requisitos de processo.....	67
7.2.7.1.	Item 7.1 - análise crítica de pedidos, propostas e contratos.....	67
7.2.7.2.	Item 7.2 - seleção, verificação e validação de métodos.....	67
7.2.7.3.	Item 7.3 – amostragem .....	68
7.2.7.4.	Item 7.4 – manuseio de itens de ensaio ou calibração .....	69
7.2.7.5.	Item 7.5 – registros técnicos.....	71
7.2.7.6.	Item 7.6 – avaliação da incerteza de medição.....	72
7.2.7.7.	Item 7.7 – garantia da validade dos resultados.....	73
7.2.7.8.	Item 7.8 – relato de resultados .....	74
7.2.7.9.	Item 7.9 – reclamações.....	76
7.2.7.10.	Item 7.10 – trabalho não conforme .....	77
7.2.7.11.	Item 7.11 – controle de dados e gestão da informação.....	78
7.2.8.	Seção 8 - requisitos do sistema de gestão.....	80
7.2.8.1.	Item 8.1 – opções .....	80
7.2.8.2.	Item 8.2 – documentação do sistema de gestão.....	81
7.2.8.3.	Item 8.3 – controle de documentos do sistema de gestão .....	82
7.2.8.4.	Item 8.4 – controle de registros .....	82
7.2.8.5.	Item 8.5 – ações para abordar riscos e oportunidades .....	83

7.2.8.6.	Item 8.6 – melhoria .....	84
7.2.8.7.	Item 8.7 – ações corretivas.....	84
7.2.8.8.	Item 8.8 – auditorias internas.....	85
7.2.8.9.	Item 8.9 – análises críticas pela gerência .....	85
7.2.8.10.	Anexos .....	86
7.3.	O NIT-DICLA-57 .....	87
7.4.	O DOQ-CGCRE-091 .....	93
7.5.	A Resolução SMA 100, sua origem e história .....	94
<b>8.</b>	<b>DISCUSSÃO.....</b>	<b>97</b>
8.1.	Norma ABNT NBR 16434 .....	97
8.2.	Norma ABNT NBR 16435 .....	97
8.3.	Norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 .....	99
<b>9.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>102</b>
<b>10.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>104</b>

## **FATORES QUE AFETAM A QUALIDADE DAS AMOSTRAS DE SOLOS PARA A DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS E OS BENEFÍCIOS DA ACREDITAÇÃO PELA NORMA ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017**

**Lisindo Roberto Coppoli**

### **1. INTRODUÇÃO**

COVs são compostos químicos orgânicos cuja composição e estrutura possibilita sua vaporização em condições normais de temperatura e pressão. Esta é a definição geral de COV utilizada na literatura científica, e é consistente com a definição usada para a qualidade do ar em ambiente interno. Uma vez que a volatilidade de um composto é geralmente tanto mais alta quanto menor for sua temperatura de ebulição, a volatilidade de compostos orgânicos pode ser definida e classificada por seus pontos de ebulição. Adotando-se este critério, podemos dizer que COV é um composto orgânico cujo ponto de ebulição seja menor ou igual a 250°C, sob uma pressão atmosférica normal (101,3 kPa).

Os COVs são divididos em duas classes: a primeira, de compostos orgânicos não metano (CONMs), na qual se incluem os compostos orgânicos oxigenados, os halogenados e os hidrocarbonetos, e a segunda classe, da qual o metano não faz parte. Ele é estudado separadamente, por ser o hidrocarboneto mais abundante na atmosfera (Aquino, 2006), (Orlando, 2008).

Denomina-se também “Composto Orgânico Volátil” (COV) qualquer composto de carbono que participa de reações fotoquímicas na atmosfera, exceto aqueles designados pela U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) como tendo reatividade atmosférica desprezível. Excluem-se monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbônico, carbeto metálicos ou carbonatos e carbonato de amônio.

Muitos estudos demonstram que os COVs de origem biogênica contribuem com 90% do total de emissão de COVs (Atkinson, 2000), enquanto as fontes antropogênicas tais como atividade industrial, solventes, transporte, etc., contribuem somente com 10% deste total. Entre as mais importantes fontes biogênicas de COVs estão as plantas vivas (Harrison et al., 2013). Tem sido mostrado que o solo e a cobertura morta podem liberar de 12 a 136% de monoterpenos se comparados à emissão da cobertura viva na primavera e outono (Faiola et al., 2014).

Alguns COVs geram efeitos adversos sobre a saúde humana, que podem incluir diminuição da visibilidade, devido à formação de névoa, irritação aos olhos e ao trato respiratório superior. Também apresentam efeito carcinogênico. Além disso, contribuem para a formação de ozônio na troposfera, que por sua vez é responsável por diversos efeitos adversos à saúde humana e ao ambiente. (Rodrigues et al., 2007). Uma fonte importante de COVs são os materiais de construção, em particular os de revestimento e, também, os próprios sistemas de ventilação. (Silva, 2000)

Diversos fatores devem ser observados de modo a garantir que as amostras coletadas em um determinado local sejam representativas da área de decisão. A amostragem pode ser considerada parte do procedimento de ensaio de um parâmetro, já que sua execução influi diretamente na qualidade dos dados que serão obtidos a partir das amostras coletadas. Devido às propriedades físico-químicas dos COVs, a amostragem para a sua determinação envolve uma série de cuidados específicos, de modo a garantir esta qualidade. Estes cuidados estão descritos e recomendados nas normas que tratam do assunto. Porém, será que apenas estes cuidados são suficientes? Ou é possível se adotar medidas adicionais para aumentar a confiança dos gestores de um projeto nas entidades que realizaram a coleta de amostras?

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (USEPA) estabeleceu um processo denominado “Objetivos de Qualidade dos Dados” (OQD). O Processo OQD consiste em sete passos interativos, que, embora sequenciais, podem ser revistos na medida em que se obtêm mais informações sobre o problema. São passos lógicos que conduzem os gerentes ou a equipe a um plano para a obtenção de dados ambientais de qualidade, com aplicação eficiente dos recursos. Trata-se de um processo flexível e interativo e se aplica tanto à tomada de decisões (p. ex., conformidade/não conformidade a uma norma) quanto à avaliação (p. ex., verificar o nível médio de concentração de um contaminante). O Processo OQD é utilizado para estabelecer critérios de desempenho e aceitação que servem de base para projetar um plano de coleta de dados com qualidade e em quantidade suficiente para fundamentar o objetivo do estudo. O uso do processo OQD leva a um dispêndio eficiente e eficaz dos recursos; ao consenso sobre o tipo, a qualidade e a quantidade dos dados necessários para cumprir o objetivo do projeto; e à documentação integral das ações adotadas durante o desenvolvimento do projeto. (USEPA, 2006)

Compete à equipe gestora do projeto verificar se os requisitos do processo OQD estão sendo cumpridos pelas entidades participantes. Um conjunto de requisitos refere-se à amostragem. Estes requisitos estão inseridos no passo 7, que é a etapa na qual se desenvolve o plano para obtenção dos dados.

A equipe gestora deve assegurar que o plano para obtenção dos dados seja adequado aos propósitos do estudo e seja conduzido dentro dos recursos disponíveis, porém com a qualidade e a representatividade necessárias. Nem sempre é possível, com as informações disponíveis, assegurar que uma entidade realizará a contento sua parte do projeto. Neste caso, uma fase mal executada pode colocar a perder todo o objetivo do projeto, levando ao dispêndio de recursos na obtenção de dados que depois não poderão ser utilizados. Ou pior, se vierem a ser utilizados, levarão a decisões ou avaliações equivocadas.

Os passos do processo OQD podem ser sintetizados no seguinte diagrama:

Figura 1 - O Processo dos Objetivos de Qualidade dos Dados



Fonte: Orientações para o Planejamento Sistemático Utilizando o Processo dos Objetivos de Qualidade dos Dados - USEPA QA/G-4, p14.



## **2. OBJETIVO**

Contribuir para a aplicação do processo OQD na obtenção de dados representativos e de qualidade. Contribuir também para o entendimento dos fatores que afetam a qualidade das amostras de solo para determinação de compostos orgânicos voláteis (COVs), das possíveis alterações destas amostras durante os procedimentos de amostragem e das vantagens da acreditação pela norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017, para as entidades que executam a amostragem.

## **3. PROPOSTA**

Identificar os principais fatores que podem afetar a qualidade das amostras coletadas segundo os procedimentos indicados pela norma ABNT NBR 16434 para determinação de compostos orgânicos voláteis (COVs), analisar criticamente a eficácia dos procedimentos indicados pela norma ABNT NBR 16435 para assegurar a qualidade e representatividade destas amostras, e avaliar se a acreditação pela norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 das entidades que realizam a amostragem pode trazer algum valor agregado aos dados obtidos a partir das amostras coletadas.

#### 4. METODOLOGIA E DOCUMENTOS UTILIZADOS

O documento que estabelece o procedimento de amostragem para a determinação de COVs em resíduos sólidos, solos e sedimentos é a norma ABNT NBR 16434, “Amostragem de Resíduos Sólidos, Solos e Sedimentos – Análise de Compostos Orgânicos Voláteis (COV) – Procedimento”, atualmente em sua primeira edição, datada de 01/09/2015 e com vigência a partir de 01/10/2015. O escopo desta norma é o seguinte:

*“Esta norma descreve procedimentos recomendados para a coleta, manuseio e preparação de amostras de resíduos sólidos, solo e de sedimentos, para a análise de substâncias orgânicas voláteis (COV). Esta classe de substâncias inclui hidrocarbonetos aromáticos de baixo peso molecular, hidrocarbonetos halogenados, cetonas, acetatos, nitrilos, acrilatos, éteres, sulfetos, com ponto de ebulição menor que 200 °C, insolúveis ou pouco solúveis na água”. (ABNT, NBR 16434:2015)*

Ela descreve ainda os fatores que podem afetar as amostras coletadas, de modo a que estas não sejam representativas da população-alvo à qual os resultados se destinam. Assim, o passo inicial para entendermos as incertezas e possibilidades de erros inerentes ao processo de amostragem é levantar os procedimentos prescritos para a coleta, e também os métodos de ensaio para os quais as amostras se destinam, já que cada método analítico possui suas próprias peculiaridades e requisitos. Muitos dos cuidados que devem ser observados durante o processo de amostragem também deverão ser observados na próxima etapa, quando as amostras passam para a custódia do laboratório, de forma a garantir a obtenção de resultados confiáveis. O laboratório enfrentará também problemas adicionais referentes ao seu próprio desempenho, e é interessante um contato íntimo entre todos os envolvidos para que as tarefas se complementem sem intercorrências prejudiciais. Contudo, a princípio a responsabilidade da equipe de campo que realizou a coleta termina quando a amostra é recebida em condições pelo laboratório. Veremos que é interessante uma inspeção por parte deste último por ocasião do recebimento, de modo a assegurar a conformidade da amostra recebida.

Os COV são substâncias que geralmente coexistem em fase gasosa, líquida e sólida, devido às suas propriedades físico-químicas, às propriedades dos materiais e às variáveis ambientais. Perdas não contabilizadas de analito podem ocorrer a partir de qualquer fase, tornando os resultados obtidos com as amostras não representativos do material que as originaram. Assim, é importante realizar as operações de coleta, manuseio, transporte e análise das amostras

dentro de condições que garantam a integridade de todas as fases e previnam ao máximo a perda de analito (ABNT, NBR 16434:2015).

Outro documento relacionado aos objetivos deste trabalho é a norma ABNT NBR 16435, “Controle da Qualidade na Amostragem Para Fins de Investigação de Áreas Contaminadas – Procedimento”, emitida e válida a partir das mesmas datas da norma NBR 16434 e também em sua primeira edição. Seu escopo é o seguinte:

*“1. Esta norma estabelece as orientações técnicas de controle de qualidade relacionadas à amostragem de solo e água subterrânea para fins de investigação de áreas contaminadas.”*

*“2. Esta norma fornece os critérios mínimos para a garantia da qualidade dos procedimentos de amostragem, incluindo a qualificação e capacitação do especialista em amostragem. A quantidade de amostras de controle de qualidade propostas nesta norma segue as normas e métodos vigentes, reconhecidos nacional e internacionalmente. Quaisquer alterações destes critérios podem ser propostas, desde que tecnicamente justificáveis”. (ABNT, NBR 16435:2015)*

O interessante no disposto nesse documento é que ele estabelece ligação entre as normas de amostragem e a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, que é a norma que regulamenta a acreditação de laboratórios de ensaio e calibração. Este documento também está intimamente relacionado aos objetivos deste trabalho. Esta relação será tratada mais adiante.

Será feita inicialmente uma leitura crítica da norma ABNT NBR 16434, procurando-se identificar os possíveis fatores que podem causar desvios nos resultados obtidos a partir de amostras coletadas pelos procedimentos recomendados no documento. Em seguida, será realizada a mesma leitura crítica da norma ABNT NBR 16435, verificando se os procedimentos indicados nela realmente são adequados e aderentes aos procedimentos descritos na norma ABNT NBR 16434. Em seguida, será realizada uma descrição dos requisitos estabelecidos pela norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 e na NIT-DICLA-057, documento normativo da Coordenação Geral de Acreditação (CGCRE) e do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO). Serão também abordados os demais documentos normativos e orientativos da CGCRE/INMETRO pertinentes, entre eles o DOQ-CGCRE-091, que está diretamente relacionado com a amostragem, e as legislações do Estado de São Paulo diretamente relacionadas à acreditação. Com isso julga-se que será possível avaliar se a acreditação pela norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 pode agregar valor à atividade de amostragem de solos para determinação de COVs e qual a relação custo-benefício desta acreditação.

## **5. AMOSTRAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS, SOLOS E SEDIMENTOS PARA A DETERMINAÇÃO DE COVs – NORMA ABNT 16434**

### **5.1. Considerações iniciais**

A norma ABNT NBR 16434 define o uso de ferramentas para a coleta, transferência, condições de armazenamento e preservação de amostras a serem analisadas para a determinação de COVs. A amostra coletada e posteriormente analisada deve ser representativa da matriz do material amostrado. Diversos detalhes devem ser observados para limitar a perda dos analitos por volatilização e biodegradação, que são os principais mecanismos de perda de COV durante os procedimentos de amostragem.

A suscetibilidade dos diversos compostos classificados como COV a estes dois mecanismos de perda é específica de cada composto e do tipo de matriz. De modo geral, quando mais alta a pressão de vapor de um composto, mais suscetível ele é às perdas por volatilização, que ocorrem sempre que moléculas gasosas, com coeficiente de difusão até quatro ordens de grandeza maior do que os coeficientes de difusão de líquidos circulam livremente. Portanto, sempre que uma nova superfície é exposta, ocorrem perdas de COV, cujo montante dependerá da área exposta, da pressão de vapor do analito considerado, do tempo de exposição, da porosidade da matriz e, em alguns casos, das condições meteorológicas.

Compostos mais sujeitos à degradação em meio aeróbico estão mais suscetíveis à biodegradação do que compostos que se degradam mais facilmente em meios anaeróbicos. Tais fatos são relevantes, pois na coleta de amostras de solo de sub-superfície, ocorrerá a exposição do material à atmosfera. A taxa dessa biodegradação depende também de vários fatores, que incluem a população microbológica endógena, as propriedades químicas do analito de interesse e a temperatura. Indiretamente, a biodegradação dependerá também das condições necessárias para que os microrganismos endógenos atuem: presença de receptores de elétrons, nutrientes e umidade em quantidade suficiente. Essa biodegradação prosseguirá mesmo com as amostras armazenadas a 4 °C, e afetará especialmente compostos aromáticos não halogenados. Pode ser inibida por imersão das amostras em metanol, congelamento ou acidificação a  $\text{pH} \leq 2,0$ . A biodegradação pode levar à formação de novos compostos que não estavam presentes originalmente na amostra. Estas alterações

na amostra, seja por volatilização ou biodegradação, levarão a uma não representatividade do material original, culminando na obtenção de dados analíticos incorretos, que não representarão a situação em campo.

Ao efetuarmos a coleta de amostras para determinação de COV, devemos atentar para que os procedimentos utilizados sejam compatíveis com o método de preparação, o método de ensaio que será utilizado e com os objetivos de qualidade dos dados que foram definidos para o projeto. Podemos considerar que a amostragem faz parte do método analítico, e é tão importante quanto este, já que erros nestes procedimentos prévios afetarão os resultados obtidos no laboratório. Assim, é recomendável que o coletor, além de treinado nos procedimentos de amostragem, conheça com detalhes o método analítico que será utilizado no laboratório. A norma preconiza que a coleta, o manuseio e os métodos de preservação de amostras sejam compatíveis com o método usado para a sua preparação para a determinação de COV (ABNT, 2015). Além disso, devem atender também ao que foi estabelecido nos objetivos de qualidade dos dados, para garantir que os dados obtidos atendam às necessidades do projeto.

## 5.2. Métodos de Preparação da Amostra

### 5.2.1. Extração com Metanol

Neste método a amostra coletada em campo em um amostrador tubular provido de “*liner*”, é reamostrado, e a sub-amostra é colocada em um frasco contendo metanol, pré-pesado. O princípio deste método consiste na extração de COV com metanol em campo. No laboratório será realizada a transferência de uma alíquota do extrato para meio aquoso, realizando a determinação através dos ensaios por purga e captura (“*purge and trap*”) ou pela volatilização para o espaço superior do frasco (“*headspace*”).

As vantagens deste tipo de preparação da amostra é a possibilidade de se coletar um número maior de amostras no “*liner*”, formar uma amostra composta e inibir a biodegradação. Outra vantagem é que pelo fato de o metanol ter grande afinidade por estes compostos, pode-se alcançar uma extração de COV extremamente eficaz. É possível reanalisar diversas vezes uma sub-amostra, e os extratos das amostras

podem ser armazenados, uma vez verificado que não ocorreram perdas de COV. Este tipo de preparação permite um prazo de espera para realização da análise química maior, até 14 dias.

As desvantagens são as seguintes: o metanol é um líquido tóxico e inflamável, o que pode acarretar problemas no manuseio e no despacho das amostras, dependendo da quantidade de solvente presente. Uma vez que a amostra sofre diluição, os limites de detecção são maiores. O metanol pode interferir com os COV de interesse, bem como pode impactar o desempenho de certos gases nos cromatógrafos e sistemas de detecção. A disposição final de amostras contendo metanol está sujeita às regulamentações vigentes. Este método também exige que se conheçam previamente os níveis de concentrações de COV na amostra, o que nem sempre é possível.

A norma apresenta um procedimento alternativo, para o caso de problemas logísticos impedirem a execução do procedimento de preparação/extração em campo. As amostras podem ser coletadas e acondicionadas em um frasco hermético, transportadas ao laboratório e lá se realizar a extração com metanol em um prazo de até 48 horas.

#### 5.2.2. Particionamento para o vapor

Neste método a amostra coletada em campo em um amostrador tubular provido de liner, é reamostrada, e a sub-amostra é colocada em um frasco contendo água ou água acidificada, para sua preservação, pré-pesado. Realiza-se a determinação direta de COVs na amostra também por purga e captura (*“purge and trap”*) ou *“headspace”*. O vapor será removido sem a abertura do frasco.

Este método apresenta as vantagens de tornar possível alcançar limites de detecção e quantificação mais baixos, uma vez que as amostras não sofrem diluição. Como não se utilizam solventes orgânicos, não ocorrem interferências devidas a estes solventes, nem há preocupação com a manipulação, transporte ou descarte da amostra.

Suas desvantagens são que os frascos utilizados devem ser compatíveis com os equipamentos automatizados para determinação de COV por purga e captura ou

“*headspace*”, ou será preciso utilizar um adaptador. O tamanho da amostra é limitado (igual ou menor a 10 gramas) nos sistemas automatizados, e pode ser necessário preservar a matriz com métodos adequados. Além disso, há uma redução na eficiência do particionamento para o vapor de alguns COV, e quando se utiliza o método de purga e captura, somente uma única análise pode ser feita numa mesma amostra. O mesmo ocorre quando se usa o método do “*headspace*”, exceto se for utilizado um pequeno volume da amostra. A limitação em relação ao número de análises que podem ser feitas por amostra pode ser contornada com a coleta de amostras em replicata. Similarmente ao método anterior, aqui também a norma indica o mesmo procedimento alternativo, caso problemas logísticos impeçam a preparação das amostras em campo. O tempo de preservação é variável. Com a utilização de água é de apenas 48 horas. Utilizando-se água acidificada, pode ser estendido até 14 dias.

### 5.3. Materiais e equipamentos utilizados na coleta

As amostras para determinação de COV são obtidas por amostradores tubulares, que possuem um recipiente plástico descartável (“*liner*”). Esses amostradores são desenhados para obterem testemunhos cilíndricos do material, com a menor deformação possível. Podem variar de 2,5 cm a 10,0 cm de diâmetro, e 30 cm ou mais de comprimento (ABNT, 2007). As amostras coletadas com o uso do “*liner*” não podem nele permanecer se se destinam à determinação de COV, já que este recipiente não garante uma vedação hermética. Portanto, o recipiente deve ser trazido à superfície o mais rapidamente possível após a coleta. O “*liner*” deve ser mantido intacto, sem perturbações, e sem ser exposto ao sol, até a reamostragem. Esta deve ser realizada imediatamente após o “*liner*” ter sido trazido à superfície, dado o risco de se perder COV para a atmosfera. O procedimento de recobrir os “*liners*” com folhas de teflon ou alumínio para o transporte e armazenamento das amostras não é recomendável, porque estas barreiras não garantem a selagem hermética do conteúdo. O teflon é permeável aos COV. No caso do papel alumínio, ao ser dobrado ele pode ocasionar fissuras, e sua corrosão pode ocasionar a formação de orifícios que deixariam passar os analitos de interesse. Alguns materiais também contêm adesivos que são fontes de COV, e podem assim contaminar as amostras.

Assim, percebe-se que a eficácia da amostragem e a representatividade dos resultados dependem de como os procedimentos são executados, ou seja, do treinamento e da experiência da equipe que executa os trabalhos de campo. A norma traz, em seu anexo 3, sugestões de técnicas de amostragem que reduzem a exposição do material coletado à atmosfera, dada a influência que isto pode trazer à incerteza e representatividade da amostra.

Além dos equipamentos de sondagem, que retiram grande volume de material, podem ser utilizados instrumentos pequenos, para a coleta de amostras de pequeno volume, o necessário para se proceder às determinações necessárias. Geralmente trata-se de amostras cujo volume varia de 3 a 30 cm<sup>3</sup>. Independente do equipamento utilizado, a porção do mesmo que entrará em contato com a amostra deve ser constituída de materiais inertes. Devem também possuir uma boa vedação, limitando a adsorção ou a penetração de COV, se a amostra for mantida no instrumento. Caso a amostra seja transferida do instrumento logo após a coleta do material, os requisitos podem ser um pouco menos restritivos, porém suficientes para que não ocorram variações significativas nas concentrações de COV.

Qualquer frasco utilizado para armazenamento e preparação de amostras destinadas à determinação de COV deve ser de vidro, e ter a possibilidade de ser vedado de maneira hermética. Em função do método utilizado para a amostragem, o frasco pode conter um solvente ou água isenta de COV, e em alguns casos uma barra de homogeneização, revestida de material inerte. O conjunto deve ser pesado antes de se realizar a amostragem.

Para extração com metanol, deve-se adicionar o volume apropriado de metanol (grau pesticida ou HPLC) ao frasco livre de orgânicos. Isto pode ser feito pelo laboratório ou pelo responsável pela amostragem. Quem realizar esta operação deve também ser responsável pela disponibilização do branco de viagem. Uma vez em campo, o recipiente deve ser aberto apenas para a adição da amostra em seu interior. A massa de amostra introduzida deve ser igual ou menor ao volume de metanol contido no frasco. A razão volumétrica, portanto, entre os dois componentes, deve estar entre uma a dez partes de metanol para uma parte de material introduzido. A operação, depois da homogeneização, deve resultar numa camada de metanol visível acima da amostra. A diferença na massa antes e depois da introdução do material indicará a massa de amostra úmida utilizada. A água presente em grande parte das amostras coletadas, na forma de umidade, exige que se leve em conta esta fonte de diluição.



Se a técnica escolhida for determinação por partição de vapor, purga e captura (“*purge and trap*”) ou volatilização para o espaço superior do frasco (“*headspace*”), a amostra é colocada num frasco para análise de COV, do qual o vapor é coletado sem que o frasco seja aberto. Pode ser necessária a presença de água e de uma barra para agitação, revestida de material inerte. A diferença da massa do frasco antes e depois de introduzida a amostra é usada para determinar a massa de amostra úmida utilizada.

Se as amostras forem mantidas em um frasco de análise, pode-se adicionar a ele metanol através do septo. Para um frasco cujo volume da amostra seja de 10 a 15% do volume do frasco, a mesma quantidade de metanol pode ser adicionada, sem causar aumento significativo da pressão interna do frasco. Porém, se a quantidade de amostra for maior, é conveniente a realização de testes para determinar o volume de metanol que pode ser adicionado sem comprometer a integridade do selo do frasco. Para adições manuais, a norma fixa o diâmetro exterior e interno da agulha a ser utilizada. A amostra deve ser dispersa no volume de metanol adicionado. O metanol presente reduz a possibilidade de perda de COV durante a introdução da amostra coletada no frasco. Se for necessário substituir a tampa do frasco ou transferir alíquotas do metanol nele contido, a norma recomenda a refrigeração do frasco a  $4 \pm 2$  °C. Isto reduzirá a pressão de vapor dos COV de interesse e também a do metanol. A operação deve ser realizada o mais rapidamente possível.

O septo é um ponto fraco no processo. Assim, se as amostras tiverem que ser mantidas por prazo superior ao recomendado nos frascos, recomenda-se a substituição do septo perfurado por um intacto. O mesmo deve ser feito se o método de determinação utilizar temperatura elevada ou ultrassom.

## 5.4. Procedimentos de Coleta

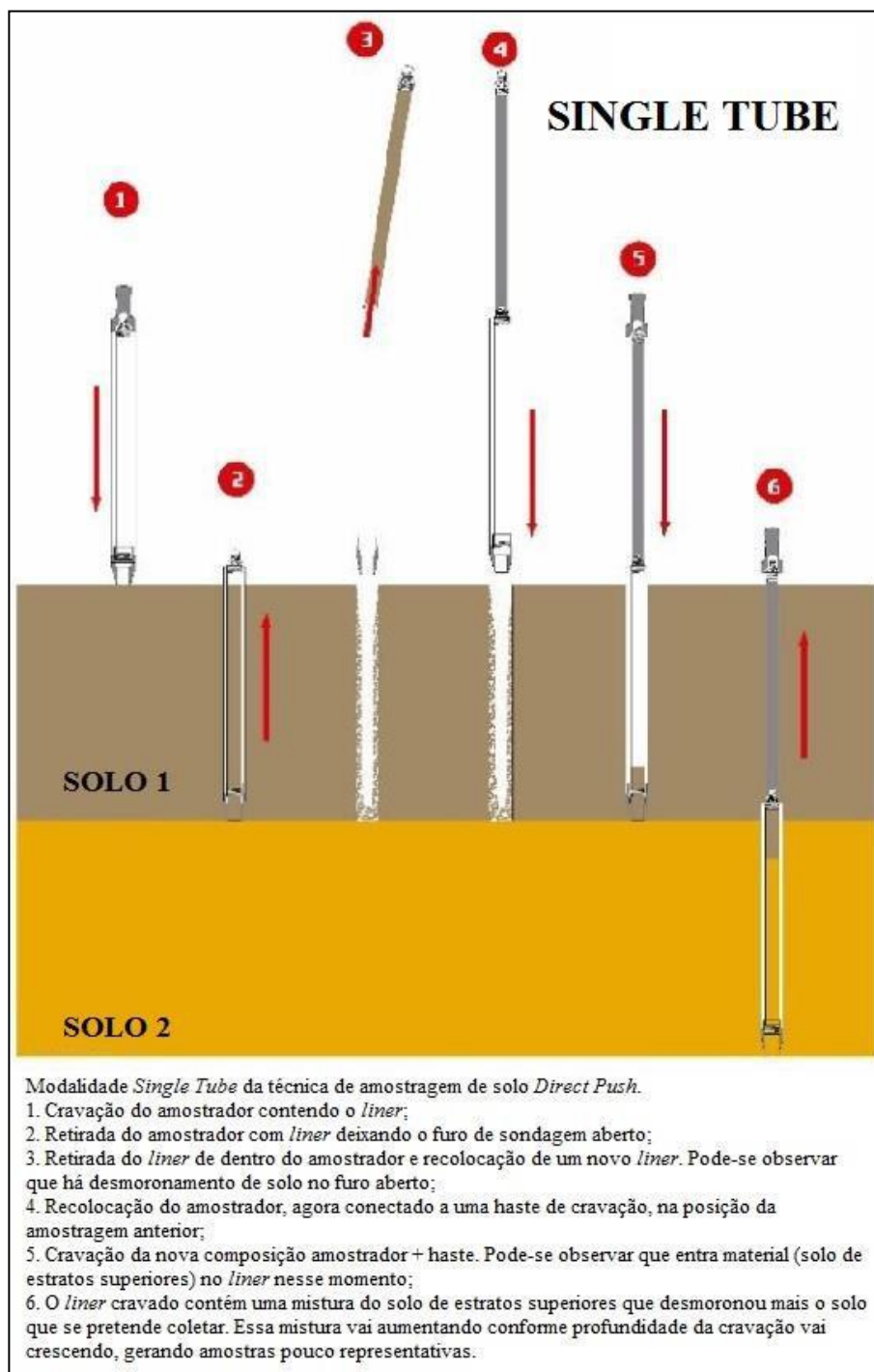
### 5.4.1. Obtenção do testemunho, sequência do procedimento de sub-amostragem e cuidados gerais

A sequência a ser adotada é a seguinte:

- Obtenção da amostra através da técnica “*direct push*”, com “*liner*” tubular no caso de material coeso, mas não cimentado; por fragmentação de uma porção do material com uma talhadeira esterilizada no caso de material cimentado; coleta com uma espátula ou colher esterilizadas no caso de material não coeso.
- Sub-amostragem realizada a pontos com espaçamentos determinados, tratando-se de varredura, ou nos pontos correspondentes às profundidades desejadas.
- Transferência da amostra para os frascos previamente preparados para transporte ao laboratório, ou acondicionamento no próprio mini-amostrador, se este for apropriado para o armazenamento da amostra em seu interior. Neste caso, a transferência para o frasco de análise será realizada pelo laboratório.
- Armazenamento e transporte, nas condições necessárias para que as amostras não sofram alterações ou perdas dos analitos de interesse.

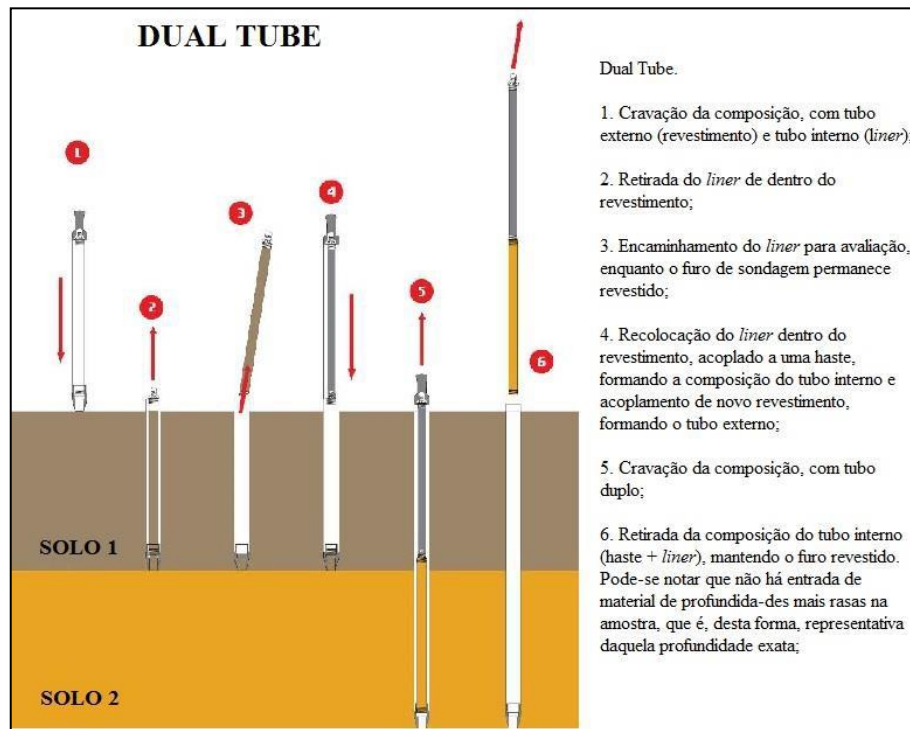
A coleta de solo para determinação de compostos voláteis é realizada através de amostradores tubulares, pela técnica de “*direct push*”. A norma ABNT NBR 16434, em seu anexo 3, traz uma sequência de operação que visa fornecer meios para a triagem e sub-amostragem de amostras de solo coletadas pela técnica “*direct push*”, que é a recomendada. Entre as modalidades disponíveis de “*direct push*”, a técnica do “*single tube*” não é indicada, uma vez que pode causar deformações no testemunho, ao arrastar material para camadas inferiores e permitir desmoronamentos da parede do furo, especialmente em amostragens em profundidades maiores que um único “*liner*”. Deve-se optar, portanto, pelas técnicas de “*Dual Tube*” ou “*Piston Sampler*”.

Figura 2 – Técnica de “Single Tube Direct Push”



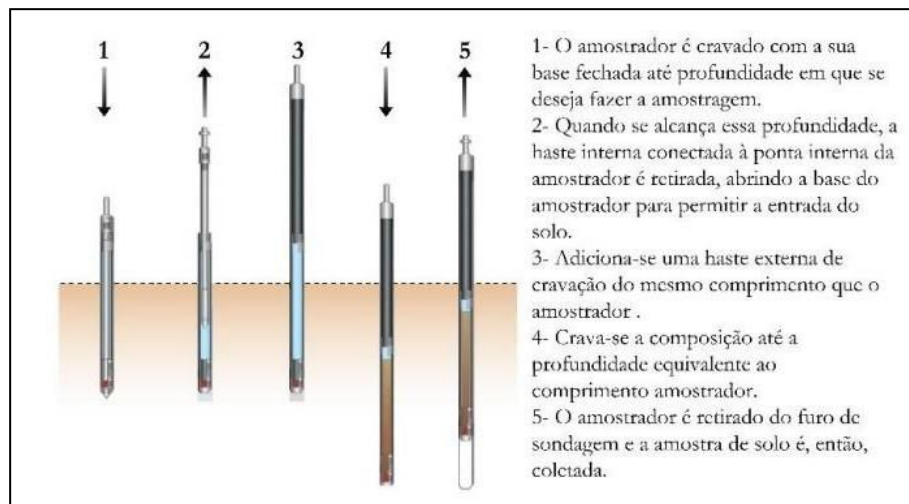
Fonte: RIYIS, Marcos Tanaka et al. 2019

Figura 3 – “Direct Push” – Técnica de “Dual Tube”



Fonte: RIYIS, Marcos Tanaka et al. 2019

Figura 4 – “Direct Push” – Técnica de “Piston Sampler”



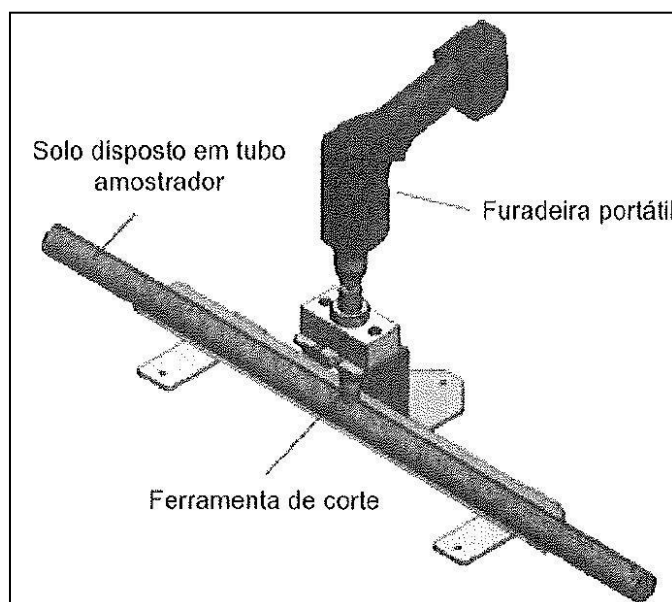
Fonte: RIYIS, Marcos Tanaka et al. 2019

É crucial que o plano de amostragem tenha sido elaborado levando-se em conta o Objetivo da Qualidade dos Dados (OQD), o modelo conceitual e a litologia do local. Contudo, intercorrências em campo podem levar a alterações no plano. Como exemplo, podemos citar a inacessibilidade a algum ponto de coleta ou o encontro de litologia diferente da esperada. Essas intercorrências são praticamente eliminadas com

uma visita prévia e um mapeamento do local durante a elaboração do modelo conceitual e do plano de amostragem. Não obstante, se ocorrerem, precisam ser registradas no relatório de amostragem.

Obtido o testemunho, ele deve ser trazido o mais rapidamente possível à superfície, e imediatamente transferido para um local abrigado, de modo que não fique exposto ao sol, e imediatamente sub-amostrado. Para tanto, é colocado em um suporte de metal com perfil em “V”, de modo a garantir sua estabilidade durante a sub-amostragem. Utiliza-se então uma ferramenta de corte, acoplada a uma furadeira portátil, com a qual se cortam círculos no “*liner*”.

Figura 5 – Ferramenta de corte para perfuração do “*liner*” e coleta de amostras



Fonte: Norma ABNT NBR 16434:2015

A norma especifica as seguintes características para a ferramenta: deve ser de aço inoxidável, diâmetro de 2,1 cm e extensão de 2,9 cm (definido em função do diâmetro do amostrador manual). A extremidade de corte deve ser oca, sem broca-guia central, e possuir a extremidade chanfrada para ter um corte afiado e permitir a perfuração do invólucro sem perfurar o solo. (ABNT NBR 16434:2015, p. 17).

Perfurações são feitas ao longo do “*liner*” a espaços definidos no plano ou protocolo de amostragem, ou baseados nas observações e informações colhidas no campo, e

também na experiência. A norma recomenda que sejam feitas perfurações distintas para fazer a medição de COV e para coletar as amostras, o mais próximo possível uma da outra. A parte do “*liner*” que não se encontrar completamente preenchida com solo não pode ser utilizada para a varredura. O diâmetro da perfuração deve ser o necessário para que o dispositivo de sub-amostragem (amostrador tubular) ou o dispositivo de medição de COV sejam facilmente introduzidos. O espaço acima do solo exposto pela perfuração pode ser utilizado para uma varredura de COV utilizando-se um analisador portátil PID ou FID. Assim, determina-se qual o ponto mais apropriado do “*liner*” para a coleta das sub-amostras. Deve-se coletar uma sub-amostra a no máximo 2 cm de distância da perfuração na qual foi coletada a sub-amostra para a determinação de COVs. Esta segunda sub-amostra servirá para a determinação do teor de umidade, da cor, da textura, do teor em matéria orgânica, da granulometria e de qualquer outro parâmetro de interesse, e deve ser coletada após a coleta da sub-amostra destinada à análise de COV.

Realiza-se a coleta introduzindo-se o sub-amostrador manual rapidamente no furo. Como o “*liner*” tem aproximadamente 1 mm de espessura, a quantidade de material de corte gerada é mínima, e tende a se acumular fora do testemunho. Porém, se algum fragmento do corte cair no solo exposto, deve ser removido rapidamente antes de se proceder à coleta.

Outra possibilidade que a norma sugere é efetuar um corte transversal do “*liner*” na posição selecionada para sub-amostragem após a varredura, cortar o testemunho de solo utilizando-se um fio de nylon, e realizar a coleta rapidamente na parte central do testemunho, desde que este não tenha sofrido deformações na sua estrutura. Qualquer que seja a metodologia adotada, a rapidez é fundamental para se evitar perdas dos analitos de interesse.

Sub-amostras coletadas em amostradores manuais devem ser transferidas imediatamente para os frascos selecionados e preparados para o armazenamento e transporte ao laboratório. Se a coleta for realizada com sub-amostrador manual apropriado para armazenamento e transporte no próprio dispositivo, este deve ser imediatamente tampado, assegurando que a superfície de selamento está limpa. Como

mini-amostrador manual, utilizam-se seringas hipodérmicas cortadas ou mini-amostradores adequados para o armazenamento de amostras, tipo “*En Core®*”

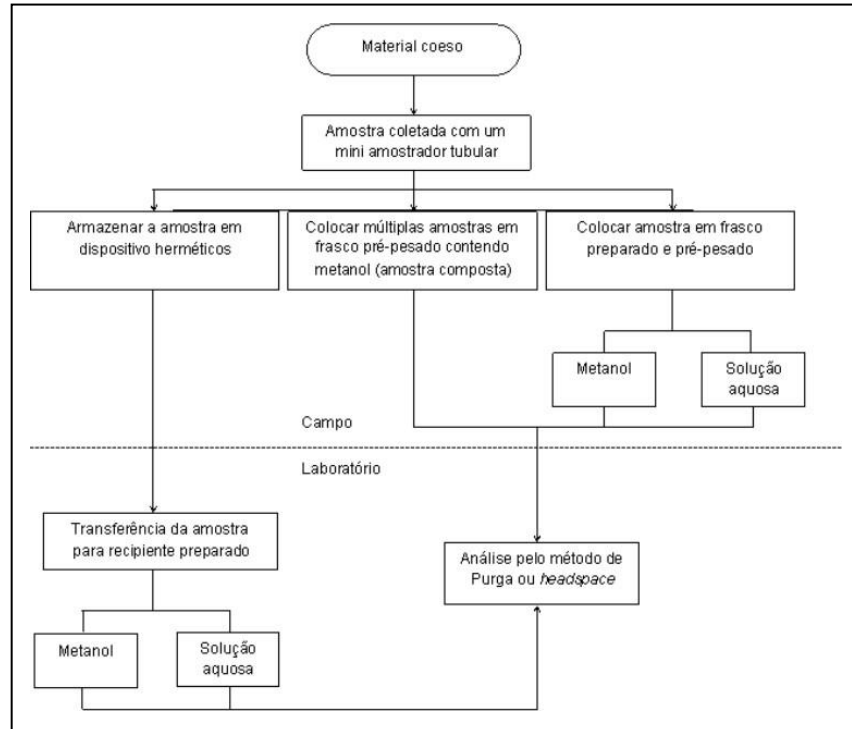
O procedimento estabelecido pela norma procura contornar algumas dificuldades que podem ocorrer devido às características do solo amostrado, à sua textura e composição, e à manutenção da estrutura do testemunho.

A norma prescreve que a sub-amostragem seja feita através de um instrumento de perfuração apropriado, e que as amostras, provenientes de superfícies de solo ou de resíduos recentemente expostos, sejam coletadas com um mínimo de deformação. Destes testemunhos indeformados serão selecionadas e coletadas as amostras a serem enviadas para análise química.

No momento da sub-amostragem, o “*liner*” plástico será aberto na posição selecionada, removem-se alguns centímetros do solo, para expor uma região mais interna do testemunho, e reduzir assim a possibilidade de perda dos COV de interesse, e é feita a reamostragem, utilizando-se um amostrador tubular de menor diâmetro. Alguns fatores que devem ser considerados para se determinar o diâmetro adequado do instrumento de reamostragem: tamanho da abertura do frasco onde as amostras serão introduzidas, granulometria do material sólido e volume requerido para as determinações. O instrumento de reamostragem deve se ajustar à boca dos frascos, para facilitar a transferência rápida do material. Se a granulometria for grossa, pode ser necessário o uso de um instrumento maior, de modo a não segregar partículas e manter a representatividade. De modo geral, quanto maior a heterogeneidade do material, maior será a quantidade de amostra requerida.

#### 5.4.2. Material coeso, mas não cimentado

Figura 6 – Opções de manuseio de amostras de materiais coesos

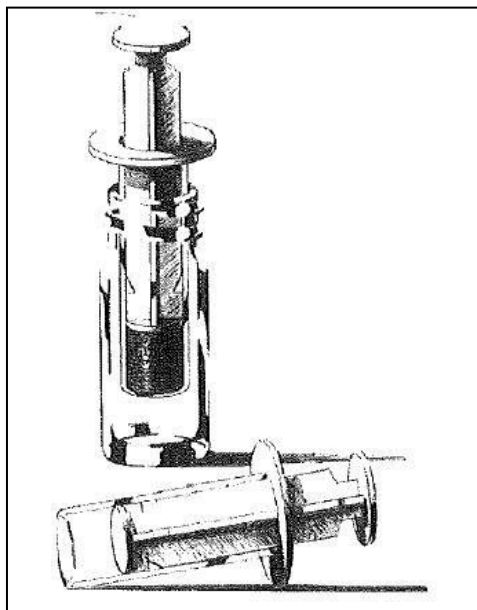


Fonte: ABNT NBR 16434:2015

Coleta-se uma quantidade de amostra suficiente para as determinações, usando-se um mini-amostrador tubular. Pode-se utilizar uma seringa descartável, cortando-se a ponta onde a agulha é fixada, e removendo-se o êmbolo de borracha. Este dispositivo ajuda a manter a estrutura da amostra, porém não permite o armazenamento da amostra em seu interior. Logo após a coleta, o material deve ser transferido para um frasco de análise de COV ou um frasco maior (EPA/600/R-00/66, 2000). Deve-se tomar cuidado com a inserção de um instrumento limpo dentro de uma superfície recém-exposta, para que não ocorra aprisionamento de ar atrás da amostra. Isto poderia fazer com que o ar passasse através da amostra, causando a perda de COV, ou fazer com que a amostra seja empurrada prematuramente do instrumento de amostragem. O instrumento pode ter a borda frontal afiada, para facilitar a sua inserção.



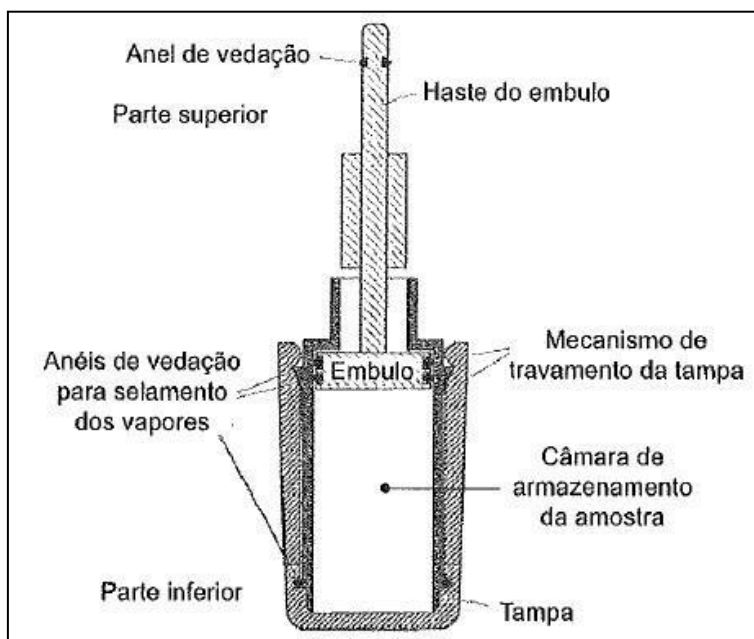
Figura 7 – Seringa cortada utilizada como mini-amostrador manual



Fonte: ABNT NBR 16434:2015

Assim, procede-se à inserção, pressionando-se o instrumento para dentro da superfície recém-exposta, e após o preenchimento do volume necessário, remove-se o instrumento. Se limpa o exterior com uma toalha descartável. Se o instrumento de reamostragem for ser utilizado também para o armazenamento da amostras, tampa-se a abertura frontal, e se verifica se as superfícies do selo estão limpas.

Figura 8 – Mini-amostrador que permite o armazenamento de amostras (En Core®)



Fonte: ABNT NBR 16434:2015

Se o instrumento estiver sendo utilizado apenas para a coleta do material, mas não para seu armazenamento, transfere-se imediatamente a amostra para um frasco de análise de COV, pressionando-se o êmbolo do instrumento. Durante esta operação, deve-se evitar que a superfície da amostra entre em contato com o septo do frasco, para garantir que o selamento ocorra de maneira hermética. O volume de material coletado deve ser tal que não cause excessiva tensão no instrumento quando este é inserido na superfície na qual se realiza a coleta, e o instrumento também não pode ser muito largo, para que não ocorram perdas de material durante a extrusão. O procedimento de obtenção e transferência da amostra deve ser executado rapidamente, para prevenir a perda dos analitos por volatilização. O frasco que contiver metanol ou água acidificada deve ser inclinado, para evitar perdas por respingos. Ao final da transferência, examinam-se visualmente as bordas do frasco, e se houver qualquer material aderido, ele deve ser removido com uma toalha descartável de papel antes de se colocar a tampa, permitindo uma perfeita vedação.

#### 5.4.3. Material cimentado

Materiais duros ou cimentados, que não permitem a introdução de um instrumento de coleta, podem ser fragmentados usando-se uma talhadeira esterilizada. Os fragmentos obtidos devem ser de tamanho tal que possam caber no frasco de coleta. São necessárias precauções durante a transferência dos fragmentos para prevenir o comprometimento das superfícies selantes e a integridade da rosca do frasco.

Dependendo do local na amostra onde estejam presentes os COV, é praticamente impossível evitar alguma perda, portanto os resultados obtidos devem ser avaliados com cuidado. Se os COV estiverem localizados na parte mais interior dos fragmentos, a perda é menos significativa. Pode ser conveniente transportar um pedaço maior ao laboratório, e lá proceder à fragmentação para a coleta do material, especialmente quando se conhece previamente a distribuição dos COV no material. A coleta, a fragmentação e a adição da amostra ao frasco de análise de COVs devem ser realizadas o mais rapidamente possível.

Lima (2018) descreve uma situação ocorrida na região do canal do Jurubatuba, em São Paulo, em que foram encontradas camadas litológicas de grande dureza, que exigiram

técnicas especiais de perfuração. Trata-se de um aquífero cristalino fraturado e intemperizado. O local apresenta alternância de camadas moles e duras de solo, e exigiu uma perfuração com broca rotativa diamantada, de modo a se obter testemunhos com boa resolução, já que uma perfuração prévia não conseguiu. Uma boa recuperação destas camadas. Uma vez obtido o testemunho, o solo aluvionar e solo residual/alterado foram amostrados utilizando-se seringas cortadas. As amostras de rocha foram quebradas com uma marreta, eliminando-se suas porções externas, e as porções internas, menos sujeitas a interferentes, contaminação e perdas, trituradas em um triturador hidráulico, consistindo de dois discos que trituram em segundos estas porções, sendo o triturado transferido com espátula para o frasco contendo metanol. (Lima, 2018).

Percebe-se aqui a importância de uma identificação e uma descrição litológica consistente do local onde a amostragem será realizada, importância que cresce com a heterogeneidade das camadas encontradas. Especial atenção deve ser prestada às zonas de contraste e à presença de trechos que podem acumular e reter contaminantes, como trechos com predominância de argilas, por exemplo. Nestes trechos é recomendável realizar a sub-amostragem com um espaçamento menor. Como no caso descrito, foi necessária uma nova campanha de perfuração

#### 5.4.4. Material não coeso

Quando se realiza a amostragem de materiais duros, porém não coesos, como cascalho ou material em pelotas ou “*pellets*” pequenos, e que sejam constituídos de uma mistura de frações de diferentes granulometrias, o que impossibilita a utilização de um instrumento de perfuração e amostragem, pode-se transferir rapidamente uma amostra, como último recurso, a um frasco de análise de COV, utilizando-se uma espátula ou colher esterilizadas. Se o frasco contiver metanol ou uma solução aquosa, deve-se transferir o material prevenindo-se o contato entre o líquido e a espátula ou colher e a ocorrência de respingos. Também se deve evitar qualquer aderência de partículas à borda do frasco, de modo a não comprometer a vedação do septo. Materiais não coesos e com granulometria menor e variada apresentam maior superfície de contato com a atmosfera, o que favorece a perda de COV para o ambiente. Portanto, dados obtidos com esta técnica de amostragem e para materiais deste tipo devem ser utilizados com cuidado. Outro problema com o qual se defronta neste tipo de material é a segregação de porções de diferentes granulometrias, o que pode levar à obtenção não representativa do material “*in situ*”.

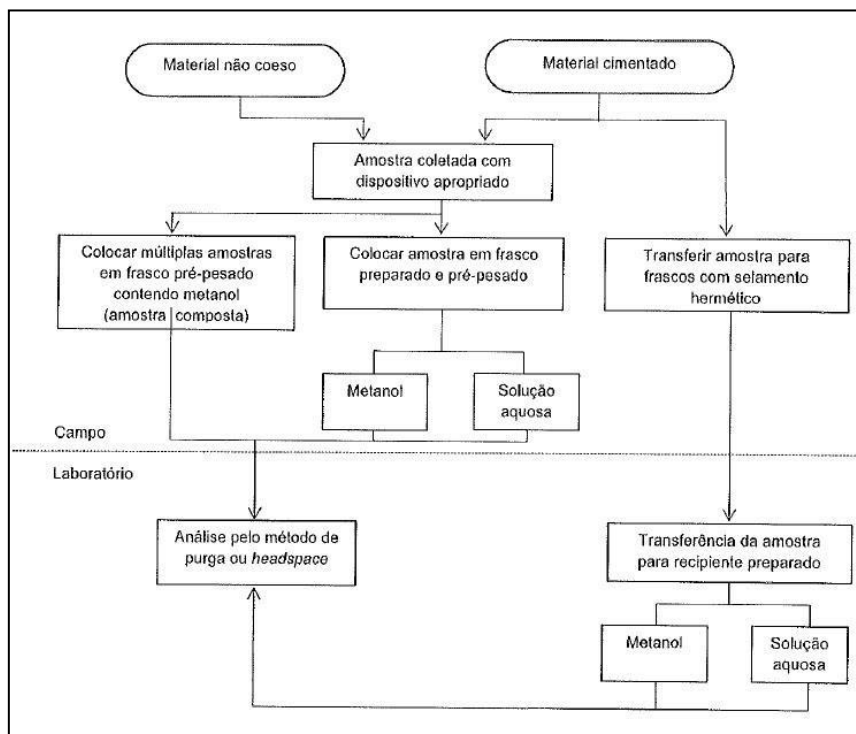
É importante frisar que este método de coleta não consegue garantir a integridade das amostras para análise de COV. Não é possível controlar a exposição da área superficial do material coletado e transferido com espátulas ou colheres. Outro problema é o enchimento dos frascos, que acarreta depósito de sujeira nas superfícies de vedação, que ficam assim com sua eficiência comprometida. Considera-se que este procedimento pode-se obter reduções a valores abaixo de 10% da real contaminação “*in situ*”.

Assim, os procedimentos que a norma recomenda foram projetados para que as perdas por volatilização e biodegradação sejam reduzidas, através dos seguintes procedimentos:

- a) As amostras devem ser coletadas a partir de superfícies recém-expostas;
- b) a coleta e a transferência devem ser realizadas de forma rápida e com o mínimo de perturbação de seu estado físico;

- c) as amostras devem ser mantidas em condições que assegurem a retenção dos analitos de interesse;
- d) deve-se garantir que a vedação hermética do frasco não esteja comprometida nem seja violada antes da análise.

Figura 9 – Opções de manuseio de amostras de materiais não coesos e cimentados



Fonte: ABNT NBR 16434:2015

#### 5.4.5. Características físicas do local de amostragem

Considerando-se o grande número de fatores que podem interferir na qualidade dos dados obtidos a partir das amostragens realizadas, é conveniente realizar uma minuciosa inspeção no local da amostragem. Alguns fatores já deveriam ter sido considerados previamente, durante o planejamento, conforme o processo OQD (Objetivo da Qualidade dos Dados) recomenda. Outros só podem ser avaliados localmente, seja em inspeção prévia, seja no momento da amostragem, o que se considera mais seguro, pois alguns fatores podem ser momentâneos ou ocasionais. As características do local devem ser registradas, especialmente as que possam eventualmente aumentar a incerteza nos resultados obtidos a partir das amostras coletadas. Aparência geral, cor, presença de óleo, distribuição granulométrica, conteúdo de carbono orgânico, são alguns dos fatores que a norma recomenda que sejam observados. Outra amostra deve ser coletada

separadamente, dentro de um raio de 2 cm e da mesma camada de onde se retirou a amostra para a determinação química. Nesta amostra será determinado o percentual de umidade do material, e/ou análise granulométrica, por exemplo

#### 5.5. Armazenamento, transporte e preservação da amostra

As amostras destinadas à determinação de COV deverão ser mantidas durante as primeiras 48 horas em frascos hermeticamente fechados, e resfriadas a pelo menos  $4 \pm 2$  °C. Não se recomenda que as amostras sejam mantidas por prazo superior a 48 horas. Se os frascos forem mantidos por períodos maiores, devem conter preservantes químicos ou ser armazenados em condições que garantam a retenção dos analitos de interesse. Deve ser possível demonstrar, neste caso, que as concentrações de COV não são alteradas, ou que a qualidade dos dados gerados esteja de acordo com os parâmetros estabelecidos pelo OQD. A preservação das amostras pode iniciar-se no momento da coleta das amostras ou após seu recebimento no laboratório. Dois métodos de preservação podem ser utilizados, físicos ou químicos.

Na preservação física, o objetivo é o congelamento da amostra, que é armazenada em “freezer” a  $-12 \pm 5$  °C, ou refrigerada temporariamente em campo e no transporte numa mistura de gelo e sal ou gelo seco, que permitam o rebaixamento da temperatura ao nível semelhante ao mencionado anteriormente. Nestas condições, o armazenamento pode se estender por até 14 dias. O armazenamento por tempos maiores é possível, desde que se possa demonstrar que não há alteração nas concentrações de COV ou que a qualidade dos resultados atenda ao estabelecido pelo OQD. Quando se utiliza este método de preservação para amostras que serão destinadas à determinação de COV por particionamento de vapor, pode ser que seja necessária a inserção de uma barra de agitação revestida de vidro ou de um material inerte, que deve ser colocada no frasco antes da adição da amostra. Na prática, porém, essa barra nunca é utilizada. Deve-se atentar para o posicionamento do frasco que contém a amostra, se ele for de capacidade inferior a 40 mL, ou se mais de 5 mL de volume estiver presente, pois pode ocorrer formação de gelo e a consequente quebra do frasco. Se a técnica utilizada for a extração por metanol, pode-se adicionar este solvente através do septo, após a amostra ter sido refrigerada. Devem-se examinar cuidadosamente as tampas, e apertá-las, se necessário. Se for utilizado um amostrador que não aceite o frasco original, a amostra deve ser transferida para o frasco também após a refrigeração.

Este método de preservação oferece algumas vantagens sobre o método de preservação química: nenhum conhecimento prévio das concentrações de COV nas amostras é necessário, evita as restrições no transporte de amostras que contenham material inflamável, o pessoal de campo não precisa pesar as amostras ou lidar com soluções químicas, e evita o problema da adição de soluções ácidas a solos carbonáticos, eliminando assim a consequente ocorrência de efervescência e formação de acetona, observada em algumas amostras de solo. O anexo 2 da norma relaciona as precauções que devem ser tomadas para a utilização de métodos de refrigeração a baixas temperaturas.

Na preservação química, as amostras devem ser imersas em metanol e mantidas refrigeradas a  $4 \pm 2$  °C. Nesta condição, o período de armazenamento pode se estender por até 14 dias. Do mesmo modo que na preservação física, períodos maiores de armazenamento podem ser utilizados, desde que seja possível demonstrar que não ocorrem alteração nas concentrações de COV ou que os dados obtidos das amostras atendem ao estabelecido no OQD. Outro método de preservação química para amostras que serão analisadas pela técnica de particionamento de vapor é a acidificação a  $\text{pH} \leq 2,0$ , com bissulfato de sódio ou ácido clorídrico. Se a amostra contiver carbonatos, não deve sofrer adição de ácido, devido à efervescência produzida pela formação de dióxido de carbono, que poderia concorrer para a perda de COV e para o aumento de pressão dentro do frasco de amostragem, comprometendo sua estanqueidade. O anexo 4 da norma traz um procedimento para testar a amostra e verificar se ela possui ou não carbonatos, e se pode ou não ser acidificada. Também é preciso considerar que determinados compostos, tais como olefinas, cetonas, ésteres, éteres e sulfetos são reativos em pH baixo. Amostras acidificadas podem ter o armazenamento estendido por até 14 dias. O armazenamento por tempos maiores é possível, desde que se possa demonstrar que não há alteração nas concentrações de COV ou que a qualidade dos resultados atenda ao estabelecido pelo OQD.

## 5.6. Preparação das amostras

### 5.6.1. Extração por metanol

As amostras devem estar completamente dispersas em metanol. Isso se consegue por agitação, vortex ou ultrassom. Após deposição das partículas em suspensão, deve

resultar um líquido sobrenadante límpido, de forma que possa se remover uma alíquota para análise. A liberação de COV para o metanol pode ser lenta para alguns materiais, o que significa que a concentração deles pode aumentar com o tempo de extração. Isso pode ocorrer particularmente com materiais cimentantes, ou materiais que possuam afinidade com compostos orgânicos voláteis, absorvendo-os fortemente. A alíquota deve ser retirada perfurando-se o septo com uma seringa de cromatografia, limpa e construída de material que não permita a passagem de COV, por exemplo, vidro, metal ou teflon.

Se for necessário, pode-se retirar a tampa do frasco e coletar a alíquota com uma seringa ou micropipeta. Porém, deve-se ter em mente que o tempo que o recipiente permanece destampado deve ser o menor possível, de modo a limitar as perdas por volatilização, tanto do solvente quanto dos compostos orgânicos voláteis. Se a técnica utilizada para a análise for a de purga e captura (*“purge and trap”*), alíquotas de metanol com volume menores que 0,2 mL são normalmente transferidas para um recipiente que contenha 5 mL de água livre de compostos orgânicos. Quando houver possibilidade de uma reanálise, uma alíquota do extrato deve ser retida, transferindo-a para um frasco vedado com tampa com septo de teflon.

#### 5.6.2. Particionamento de vapor

As amostras devem ser completamente dispersas em água, utilizando-se agitação, vortex ou ultrassom. Esta mistura dos sólidos presentes com a solução aquosa tem por finalidade ajudar a evitar entupimentos na agulha utilizada pelo amostrador para aspergir a amostra e obter um estado de equilíbrio por meio da completa exposição da amostra à solução de particionamento. A fim de aumentar a partição para a fase de vapor, os sistemas automáticos de análise aquecem a amostra a uma temperatura selecionada, geralmente 40 °C para purga e captura (*“purge and trap”*) e 40 °C ou mais para volatilização para o espaço superior do frasco (*“headspace”*), antes da retirada de vapores para a análise.

Uma fonte adicional de imprecisão nas análises de COV é a ocorrência de uma extração incompleta dos analitos de interesse do material amostrado. Isso pode levar a uma subestimação da concentração de COV na amostra, que pode chegar a uma ordem de



grandeza. Este erro pode ter como fonte tanto as diferenças entre os métodos de preparação de amostras (metanol versus partição de vapor) ou pela cinética dos processos de dessorção, que consiste na transferência da massa dos analitos de interesse para o solvente ou para a fase de vapor.

De um modo geral, para um maior conteúdo de carbono orgânico total do endógeno em uma matriz, as recuperações utilizando métodos de partição de vapor tendem a ser menores, quando comparadas às oriundas de métodos de extração por metanol, especialmente para analitos mais hidrofóbicos. Calor e ultrassom ou ambos aceleram os processos de dessorção, portanto devem ser considerados quando se pretende que estes processos extraiam a totalidade dos analitos de interesse.

#### 5.7. Fatores que podem afetar a incerteza da amostragem

Realizada a leitura crítica da norma, foram identificados diversos fatores que podem afetar em maior ou menor grau a incerteza da amostragem, e consequentemente interferir na qualidade dos resultados obtidos com estas amostras e a representatividade em relação ao local de onde foram retiradas. Os fatores foram divididos nas seguintes categorias:

- a) Fatores genéricos – fatores que dependem de circunstâncias gerais, logística, inspeção prévia, dificuldades devidas à localização e geografia da área, etc.;
- b) fatores químicos – Fatores que derivam das propriedades químicas dos COV e de outras substâncias utilizadas no processo;
- c) fatores físicos – Fatores que são originários das propriedades físicas da amostra e dos COV de interesse: temperatura, pressão de vapor, condições ambientais, etc.;
- d) fatores biológicos – são os relacionados à biodegradação e contaminação das amostras;
- e) fatores operacionais – São os que dependem diretamente da habilidade, experiência e treinamento do operador que executa a coleta e as demais etapas do processo, incluindo as prévias.

São os seguintes os fatores identificados através da leitura crítica da norma:

Tabela 1 – Fatores que podem afetar a incerteza da amostragem

<b>FATORES</b>	<b>Genéricos</b>	<b>Físicos</b>	<b>Químicos</b>	<b>Biológicos</b>	<b>Operacionais</b>
Perdas de COV pela exposição de uma nova superfície.		X	X		X
Biodegradação e volatilização pela exposição do material à atmosfera, causando perda de COV ou alterações químicas, formando outros compostos.		X	X	X	X
Não considerar a diluição no cálculo do Limite de Detecção.					X
Interferência do metanol com os COV de interesse, afetando o desempenho dos instrumentos analíticos.			X		
Manter as amostras no “ <i>liner</i> ” por muito tempo ou não observar as condições a que deve ser submetido o “ <i>liner</i> ”.					X
Utilização de instrumentos para a amostragem que não garantam a vedação adequada.					X
Utilização de solvente ou água contaminados ou não adequados.			X		X
Introdução de quantidade excessiva de amostra no frasco de análise.					X
Abertura acidental de frascos de análise		X			X
Excesso de solvente adicionado, comprometendo a integridade do selo do frasco.					X
Não refrigerar a amostra ao substituir a tampa do frasco, não substituir a tampa se o frasco for mantido por período maior que o recomendado ou se for utilizada temperatura ou ultrassom para extração.					X
Realizar a sub-amostragem sem expor uma região mais interna do testemunho.					X
Aeração da amostra durante a transferência da sub-amostra coletada com seringa por não remover o embolo, ocasionando o aprisionamento de ar atrás da amostra.					X
Não verificar a integridade do selo ou sistema de vedação.					X
Não limpar o frasco, ou não garantir uma perfeita vedação e a integridade do selo.					X

Tabela 1 – Fatores que podem afetar a incerteza da amostragem (cont.)

FATORES QUE PODEM AFETAR A INCERTEZA DA AMOSTRAGEM	Genéricos	Físicos	Químicos	Biológicos	Operacionais
Coleta, fragmentação, e adição da amostra demorada demais.					X
Transferência utilizando-se espátula ou colher.					X
Perdas de COV devida à granulometria irregular e à coesão do material			X		
Não considerar as incertezas ocorridas na amostragem na interpretação dos resultados , à luz dos objetivos de qualidade dos dados.					X
Não considerar as condições do local de amostragem, não registrar possíveis indícios observados durante a inspeção, não realiza-la ou realiza-la de maneira descuidada.	X				X
Não manter as amostras nas condições recomendadas, mantê-las em frascos não vedados ou por prazo superior a 48 horas (amostras sem preservação)		X			X
Não preservar as amostras mantidas por mais de 48 horas.			X		X
Não testar a amostra previamente para presença de carbonatos, acidificando-a para preservação.			X		X
Demora na transferência de alíquotas de um frasco para outro durante a coleta de alíquotas para análise.		X			X
Extração incompleta dos COV da amostra durante o ensaio.			X		X

Fonte: produção própria.

Analisando os fatores encontrados, verifica-se que a grande maioria será resultado da exposição das amostras, mas sempre causada por fatores operacionais. Ou seja, a norma define procedimentos que minimizam a influência dos demais fatores, mas que dependem de um treinamento adequado da equipe que realiza a coleta, da sua experiência e conscientização, e da garantia de que a equipe dispõe dos materiais adequados para a coleta. Alguns fatores se encaixam em mais de uma classificação, porém estes casos todos possuem a vertente operacional. Assim, embora a qualidade do trabalho dependa de vários fatores, o principal sem sombra de dúvida é o operacional.

## **6. CONTROLE DA QUALIDADE NA AMOSTRAGEM PARA FINS DE INVESTIGAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS - PROCEDIMENTO – NORMA ABNT 16435**

### **6.1. Considerações iniciais**

A norma ABNT NBR 16435 tem caráter orientativo, e recomenda procedimentos para garantir a qualidade das operações de amostragem de solo e de águas subterrâneas, para fins de investigação de áreas contaminadas. Ela fornece critérios mínimos de garantia da qualidade dos procedimentos de amostragem, incluindo a qualificação e treinamento dos técnicos que realizam estes procedimentos.

O número de amostras para controle de qualidade é um tema controverso. Um número excessivo de amostras de controle de qualidade onera demasiadamente a operação de amostragem, às vezes sem fornecer subsídios que compensem o aumento do custo. Por outro lado, um número insuficiente destes controles reduz significativamente o custo direto e indireto da operação de amostragem, contudo pode não assegurar a contento uma avaliação e comprovação da qualidade dos resultados obtidos. Assim, é necessário atingir um equilíbrio, que nem sempre é um consenso fácil de obter, tendo-se de um lado os órgãos fiscalizadores e do outro as entidades que prestam este tipo de serviço.

A importância deste equilíbrio fica demonstrada quando a norma, em seu escopo, relata que o número de amostras para controle da qualidade proposto por ela segue os métodos e padrões existentes e reconhecidos nacional e internacionalmente. Informa também que qualquer mudança nestes critérios pode ser proposta, desde que tecnicamente justificável.

A norma cita em suas referências a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, “Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração”, cuja edição atual foi publicada em 2017. Um dos nossos objetivos com este trabalho é exatamente determinar se é ou não vantajosa a acreditação nesta norma, pois como ela é citada como referência, muitas orientações citadas na norma ABNT NBR 16435 possuem respaldo na norma ABNT NBR ISO/IEC 17025. É possível até que uma nova orientação tenha que ser adotada pela norma ABNT NBR 16435, uma vez que a revisão de 2017 da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025

alterou significativamente alguns conceitos e inseriu outros, em especial os conceitos de abordagem de risco e oportunidades, e os conceitos de imparcialidade e confidencialidade.

A norma ABNT NBR 16435 apresenta em seu item 3 termos e definições aplicáveis ao que está disposto nela. Alguns termos tiveram seu significado alterado ou mais bem definido na revisão atual da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 em relação à revisão de 2005. Termos como “verificação”, “checagem” e “validação” foram claramente definidos. Este assunto será visto mais adiante, quando for abordada a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025.

## 6.2. Práticas recomendadas para garantir a qualidade na amostragem

A norma ABNT NBR 16435, em seu item quatro, traz um rol de práticas que, se adotadas, tornam possível atingir e garantir a qualidade na amostragem. Elas serão citadas e analisadas uma a uma:

*a) “Discussão entre todas as partes envolvidas no processo, por exemplo, laboratório analítico, responsável pela coleta e pelo projeto, para a verificação do atendimento às determinações requeridas para a amostra”.*

A realização de uma discussão entre todas as partes envolvidas no processo, no mínimo o responsável pelo projeto, o responsável pela coleta e o laboratório analítico, é de suma importância, considerando que o processo OQD é composto de fases que estão interligadas. Assim, é importante que o responsável pela operação de amostragem conheça o plano como um todo, mesmo porque a qualidade depende da correta execução deste. Do mesmo modo, a amostragem pode ser considerada como parte do ensaio analítico, por duas razões principais. A primeira é que ensaios específicos vão requerer também procedimentos específicos, como ficou evidenciado pelo disposto na norma ABNT NBR 16434. A segunda é que erros cometidos na coleta levarão a resultados laboratoriais errados ou com uma incerteza muito alta, que impedirão sua utilização, ou pior, que levarão a decisões erradas.

*b) “Treinamento e capacitação da equipe”.*

A importância desta prática é indiscutível. Aqui cita-se também a experiência, que deve estar incluída no item capacitação. Foi identificado, no levantamento de possíveis fatores que poderiam afetar a qualidade da amostragem, que em todos eles o viés operacional está

presente. Assim, esta prática sem dúvida é fundamental para se obter qualidade, e neste treinamento, devemos deixar claro à equipe, como cada procedimento pode alterar a qualidade da amostra.

*c) “Seleção prévia de equipamentos e materiais adequados considerando o modelo conceitual de investigação da área e as melhores práticas aplicáveis”.*

Sem dúvida o modelo conceitual da área sob investigação deve ser levado em conta, ao selecionar os equipamentos. Porém, a equipe deve ter à sua disposição os equipamentos e materiais adequados, o que nos leva a itens que a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 também aborda.

*d) “Calibrar os equipamentos em Laboratórios de calibração acreditados pela Coordenação Geral de Acreditação (CGCRE) do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO). A periodicidade das calibrações dos equipamentos deve ser estabelecida conforme procedimentos internos”.*

Os laboratórios acreditados pela CGCRE/INMETRO pertencem à Rede Brasileira de Calibração. Significa que instrumentos por eles calibrados possuem rastreabilidade à RBC, e consequentemente aos padrões metrológicos internacionais, e esta rastreabilidade é transmitida às medições efetuadas por estes equipamentos. Deve também ser definida uma periodicidade de calibração que garanta a manutenção da rastreabilidade metrológica e da qualidade das medições. Esta periodicidade pode ser espaçada em alguns casos, reduzindo-se custos, desde que seja possível comprovar que tal espaçamento não comprometerá a qualidade das medições. Esta é uma tendência atual, já que o custo da calibração dos equipamentos costuma ser elevado.

*e) “O ajuste intermediário dos equipamentos deve ser feito com uso de materiais de referência. A periodicidade dos ajustes dos equipamentos deve ser estabelecida conforme procedimentos internos”.*

O ajuste intermediário de instrumentos utilizando-se materiais de referência certificados é exigido por documento normativo da CGCRE, a Coordenação Geral de Acreditação do INMETRO. Do mesmo modo que a calibração, também este ajuste deve ter uma periodicidade definida, num intervalo que garanta a qualidade das medições e operações por eles executadas. Além disso, o propósito deste procedimento é garantir a rastreabilidade metrológica das medições obtidas com estes equipamentos. O item seguinte (“f”) estabelece quais equipamentos precisam atender a este requisito.

*f) “A verificação dos equipamentos deve ser feita com materiais de referência e seguir cronograma e procedimentos internos. Os equipamentos, quando em uso, devem ser verificados diariamente”.*

Prática importante para garantir que os instrumentos forneçam sempre informações confiáveis. Pode-se complementar dizendo que a frequência de verificação pode ser até reduzida, se os instrumentos forem utilizados em condições severas, o que é comum em trabalhos de campo. Também devem ser segregados os instrumentos que não estiverem em condições de uso, seja por defeito ou calibração vencida, e claramente identificados, a fim de se evitar seu uso inadvertido. Os equipamentos utilizados em campo que necessitam de calibração ou verificação são aqueles que apresentam influência sobre os resultados da amostragem. Para equipamentos utilizados em ensaios de campo, por exemplo, medidores de pH, turbidímetros, sondas multiparamétricas, fica evidente esta condição, já que os próprios equipamentos produzem resultados que são expressos no relatório de ensaio. Portanto precisam de uma calibração, ou de uma verificação com material de referência certificado. Já para os equipamentos que não produzem resultados que serão diretamente relatados ao cliente, a situação pode ficar um tanto quanto dúbia. Precisam eles ser calibrados ou verificados com material de referência certificados? A resposta é sim, embora cada caso tenha que ser analisado. Assim, medidores PID, FID, e balanças de campo, embora não produzam resultados que serão diretamente relatados ao cliente, seu desempenho influi na qualidade da amostragem, e consequentemente de todo o processo subsequente. Portanto, devem sim ser periodicamente calibrados ou verificados com material de referência certificado, de modo a garantir a confiabilidade dos dados obtidos com estes instrumentos, além de sua rastreabilidade metrológica. Instrumentos cujo desempenho não afetam a qualidade da amostragem e dos dados gerados a partir dela não precisam de calibração ou verificação, tão somente de manutenção preventiva e corretiva. Os instrumentos utilizados em campo podem compreender balanças de campo, medidores PID, FID ou qualquer outro instrumento que forneça uma medição. No caso de seringas e amostradores, como não são volumétricos no sentido de fornecerem uma medida precisa ou necessitarem ter seu volume definido de modo volumétrico, não é necessário que sejam calibrados. Mesmo no caso dos medidores portáteis de COV, se não houver necessidade de medições com alta resolução, sua necessidade de calibração pode ser questionada, pois as calibrações de equipamentos geralmente adicionam um custo considerável às atividades de laboratório.

*g) “Avaliação da acessibilidade aos pontos de amostragem”.*

Os pontos nos quais será a realizada a amostragem devem ser avaliados previamente quanto à acessibilidade, de preferência durante o planejamento no processo OQD. Isso evita que pontos inadequados ou inacessíveis sejam selecionados e as amostras não possam ser coletadas, o que acarretaria uma redução na quantidade de dados para o projeto. Os pontos selecionados devem garantir a representatividade das amostras em relação ao local e às informações desejadas pelo projeto. Assim, em alguns casos, deverá ser feita uma análise de risco em relação ao efeito da substituição de pontos de amostragem na representatividade dos dados, de modo a certificar-se de que ao final desta etapa do projeto os dados poderão ser utilizados. Esta análise de risco deve ser registrada e fazer parte da documentação do projeto. Em alguns casos, pode ocorrer que seja impossível de obter uma amostra representativa de determinado local em função de sua acessibilidade. Neste caso, talvez seja necessário utilizar técnicas geoestatísticas para melhorar a qualidade dos dados. Todo o cuidado deve ser tomado para que todos os pontos estabelecidos para amostragem sejam efetivamente utilizados, de modo a se garantir a representatividade da amostra em relação ao local. Novamente frisa-se aqui a necessidade de visitas prévias ao local, de se levar em conta o modelo conceitual, de um mapeamento minucioso e de um levantamento das necessidades logísticas, de modo a eliminar o risco deste tipo de ocorrência, que poderia levar à perda da representatividade dos dados, ao impedimento de sua utilização pelo projeto, e ao desperdício de recursos.

Veremos mais adiante que além da norma ABNT NBR 16434, documentos normativos da CGCRE estabelecem que é interessante a realização de inspeção prévia nos locais de amostragem, inclusive com a realização de ensaios quantitativos prévios a fim de se estabelecer o nível de contaminação do local e a ocorrência de interferência de matriz nas análises que serão realizadas.

*h) “Avaliação e implantação de logística adequada de armazenamento e transporte dos equipamentos”.*

Importante, principalmente em campo, onde se deve dispor de locais adequados para que os equipamentos permaneçam, sem risco de danos ou alterações em suas condições de utilização, e para que as diversas operações sejam realizadas sem intercorrências e em condições adequadas. Por exemplo, a sub-amostragem de “liners” trazidos à superfície, que deve ser realizada rapidamente.

*i) “Avaliação prévia da infraestrutura disponível”.*



Muito importante também para saber-se previamente se haverá a necessidade de se instalar estruturas no local, e se haverá disponibilidade de todos os recursos necessários. Esta avaliação prévia pode ser realizada juntamente com o a inspeção prévia descrita no item “g”, como forma de reduzir custos.

*j) “Uso de condições adequadas de limpeza, descontaminação, uso e manutenção dos equipamentos e recipientes”.*

Esta prática poderia ser enquadrada no item i, como fazendo parte da infraestrutura necessária e disponível. Porém, a sua importância e influência direta na qualidade das amostras coletadas pode ter sido a razão para que tenha constituído item à parte. Todo o material utilizado na amostragem deve estar em perfeitas condições de limpeza e descontaminação, principalmente quando se trabalha com quantidades de contaminantes próximas aos limites de quantificação. Isso inclui instrumentos, equipamentos e frascos de análise, além do próprio local onde estas operações forem levadas a cabo. O controle destas condições será monitorado pelos brancos, como veremos a seguir.

*k) “A descontaminação dos equipamentos deve sempre ser feita antes de cada coleta, utilizando materiais apropriados, empregando para a lavagem água isenta de contaminantes e detergentes não fosfatados, objetivando evitar a contaminação oriunda de outra fonte que não da amostra”.*

Equipamentos, instrumentos e demais materiais utilizados na amostragem devem estar limpos e descontaminados o suficiente para que não haja possibilidade de introduzirem impurezas e contaminantes nas amostras, muitas vezes os próprios contaminantes que se quer identificar e quantificar. Assim sendo, é fundamental monitorar os procedimentos de limpeza, desinfecção e descontaminação dos equipamentos e materiais, com a realização de brancos. Aqui se pode trabalhar com um processo de validação de procedimentos, de modo a reduzir o número de controles a serem realizados, sempre mediante estudos que comprovem a eficácia dos processos adotados. Uma estratégia eficiente para reduzir o risco de contaminação cruzada e reduzir também o trabalho de limpeza e descontaminação, nem sempre eficientes dependendo do tipo de material, é substituir aqueles materiais que tem contato com a amostra por materiais descartáveis, sempre que possível. Para isto é preciso realizar uma análise de riscos e oportunidades, levando em conta que o uso de materiais descartáveis não é também composto apenas de vantagens. Entre algumas desvantagens, podemos citar o custo e o descarte dos materiais utilizados, alguns podendo ser classificados como materiais contaminados, o que torna ainda mais complicado o

descarte. Contudo, uma análise bem feita pode indicar alternativas muito interessantes. Essa análise deve ser revisada de tempos em tempos, pois novos materiais e equipamentos podem aparecer no mercado, ou ter seu custo reduzido.

Os trabalhos de sondagem também devem atender aos requisitos mínimos para a garantia da qualidade, como, por exemplo, treinamento da equipe envolvida, o uso de equipamentos apropriados, a limpeza e manutenção dos materiais e equipamentos, o acompanhamento da equipe de campo por um técnico responsável.

A norma ABNT NBR 16435 faz outras recomendações especificamente para a amostragem de água subterrânea, procedimento para purga para coleta nos poços, filtração das amostras em campo, acondicionamento, transporte e armazenamento das amostras. Não entraremos em detalhe nestas recomendações específicas para água, uma vez que o foco deste trabalho constitui-se de solos, resíduos sólidos e sedimentos. No entanto, as recomendações são muito semelhantes para todas as matrizes.

Uma recomendação importante é que amostras de matrizes sólidas não sejam acondicionadas na mesma caixa térmica com amostras de matrizes líquidas. Efluentes e resíduos também devem ser armazenados separadamente. Também devem ser segregadas as amostras Com alto nível de contaminação. Desta forma se previne a ocorrência de contaminação cruzada entre as amostras. As amostras devem ser armazenadas de modo a garantir as condições de temperatura durante todo o trajeto para o laboratório, e deve ser possível rastrear estas condições.

### 6.3. Interpretação de resultados de amostras de controle de qualidade

A norma ABNT NBR 16435, em seu item 4.1.5, define os brancos que devem ser utilizados, e caracteriza sua utilidade na detecção de não conformidades no processo de amostragem. Os brancos definidos são os seguintes:

#### 6.3.1. Branco do equipamento

Após a lavagem do equipamento, a última água de enxágue deve ser recolhida e analisada. A lavagem deve ser realizada com detergentes não fosfatados, e o enxágue

com água isenta das substâncias de interesse. A norma recomenda um branco de equipamento por matriz a cada dia, limitado a 20 amostras diárias.

#### 6.3.2. Branco de campo

Constitui-se de um frasco aberto, contendo água isenta das substâncias de interesse, submetido ao ambiente da amostragem. Recomenda-se no mínimo um branco de campo por dia, principalmente quando as substâncias de interesse forem COV. A função deste branco é identificar anomalias no local de amostragem.

#### 6.3.3. Branco de viagem

Recomendado especificamente para amostragem de amostras para análise de COV, constitui-se de uma amostra limpa, transportada do laboratório até o local da amostragem e transportada de volta ao laboratório, sem ter sido exposta aos procedimentos de amostragem.

#### 6.3.4. Branco de temperatura

Sua finalidade é garantir que as amostras foram submetidas às condições de temperatura adequadas para sua preservação. Cada caixa térmica deve conter um branco de temperatura, que pode ser substituído por um termógrafo ou termômetro de máxima e mínima.

#### 6.3.5. Amostras adicionais de controle de qualidade

Além das amostras de controle de qualidade citadas acima, todas previstas no texto da norma, julga-se interessante introduzir também a realização de amostras de adição de padrão ou fortificação. Este é um assunto controverso, que tem gerado muita polêmica nas comissões técnicas constituídas para discutir o tema amostragem.

O ensaio de fortificação consiste na adição de uma quantidade conhecida de substância química de interesse a uma amostra cuja concentração original desta substância seja desconhecida. Analisa-se a amostra fortificada e a amostra original. A diferença na

concentração da substância de interesse nas duas amostras analisadas deve corresponder exatamente à quantidade adicionada. Diz-se que se deve recuperar a mesma quantidade de substância que foi adicionada, e assim chama-se a esta relação “recuperação”.

O ideal é que esta recuperação fosse de 100%. Na prática isto não ocorre, tanto devido a desvios nos resultados, inerentes a qualquer método analítico, quanto à interferências no ensaio geradas pelo tipo de matriz. Assim, define-se na prática a faixa de recuperação considerada aceitável. Para ensaios em matrizes ambientais, é comum trabalharmos com a faixa de 80 a 120% de recuperação, que leva em conta os diversos desvios inerentes aos métodos e procedimentos utilizados.

A realização de ensaios de fortificação em campo requer a utilização de alguns instrumentos delicados, tais como balões volumétricos e micropipetas. Estes instrumentos devem ser checados e verificados, e serem calibrados em laboratório pertencente à Rede Brasileira de Calibração (RBC). Também devem ser utilizados padrões de referência certificados, que muitas vezes devem ser mantidos em condições de armazenamento que garantam sua integridade. Além disso, requer um treinamento específico da equipe. Isso aumenta bastante o custo deste tipo de controle de qualidade, e é um dos motivos da resistência de muitos membros de comissões quanto à sua realização.

A principal controvérsia é se a realização deste tipo de controle é justificável pela sua relação custo-benefício. Contudo, há aqui certo viés que precisa ser esclarecido. A realização deste tipo de controle a cada viagem ou a cada operação de amostragem realmente acarreta um aumento de custo que pode não ser justificado pelos benefícios dos resultados obtidos com ele. Portanto, é possível que a melhor solução neste caso seja um consenso num meio termo.

A utilidade deste controle é indiscutível quando se quer conhecer o comportamento específico de uma substância em relação à matriz na qual ela se encontra, e qual a interferência que esta matriz terá no resultado do ensaio no laboratório. Assim, certas condições podem ser estabelecidas para que seja ou não indicada a realização de um ensaio de fortificação.

O solo é um meio heterogêneo, o que dificulta obter uma amostra que possa ser considerada representativa. O conhecimento da geologia local é útil para prever interferentes nas análises químicas, porém quanto mais complexa a composição geológica do local, maior a dificuldade em prever as interferências possíveis de ocorrer.

Quando se executa um levantamento prévio numa área na qual não se tem certeza sobre o efeito de matriz que as amostras ali coletadas podem apresentar, por exemplo, uma área de composição geológica irregular, um ensaio de fortificação que oriente o laboratório sobre possíveis interferências analíticas é de muito interesse. Uma vez conhecido o comportamento das amostras coletadas no local, não seria de interesse prosseguir nestes ensaios, que serviriam para aumentar o custo das operações de amostragem.

Assim, nossa sugestão é que estes ensaios de fortificação sejam executados durante a fase de estudos e levantamentos da área sob investigação, e baseado nestes resultados, elabora-se o plano de amostragem. As informações obtidas também serão úteis no sentido de orientar o laboratório quanto à ocorrência de interferências que possam alterar os resultados. A coleta pode ser feita em áreas de diferentes composições, baseado na geologia do local e no modelo conceitual.

Para que estes ensaios de controle de qualidade sejam eficazes e forneçam informação relevante, devem ser orientados pela experiência adquirida durante as etapas de elaboração do modelo conceitual e de investigação prévia. Assim, sua utilidade seria bem maior na etapa de investigação confirmatória, ou quando se deseja um conhecimento mais rigoroso da concentração e localização das SQIs.

Se forem identificadas substâncias de interesse nos brancos realizados durante a amostragem, é imprescindível a realização de uma análise crítica consistente, que justifique a presença destas substâncias. Estas concentrações encontradas devem ser reportadas e justificadas, porém em hipótese alguma descontadas dos resultados obtidos nas amostras.

#### 6.4. Procedimentos para amostragem de solo e seu controle

Diversos fatores devem ser considerados quando se realiza um programa de amostragem numa área sob investigação. A intenção, claro, é obter resultados que representem o mais precisamente possível as características da área. É necessário um planejamento cuidadoso, de modo a determinar exatamente o que fazer e onde fazer. Assim, devemos utilizar o modelo conceitual elaborado para aquela área e outras informações disponíveis, como inspeções do local, sondagens prévias, histórico de utilização da área, etc.

Também a etapa em que a área se encontra dentro do processo de gerenciamento deve ser considerada na elaboração do programa de amostragem. Dela dependerão alguns parâmetros a serem considerados: a densidade da amostragem, ou seja, o número de pontos que serão amostrados, a localização destes pontos, os procedimentos de amostragem selecionados, a logística para manuseio e armazenamento dessas amostras, a infraestrutura que será necessária no local e quais os ensaios químicos que serão requeridos. Também se deve considerar os cenários de exposição definidos no modelo conceitual da avaliação de risco para definir/complementar o programa de amostragem

É importante a utilização de métodos de varredura, para que se obtenham indícios da localização, dentro da área considerada, dos pontos onde há a ocorrência de maior concentração das substâncias químicas de interesse. Baseando-se nessas varreduras e no modelo conceitual, podemos determinar os locais e as profundidades onde as amostras serão coletadas, e quais as substâncias de interesse que serão determinadas.

Definido o plano de amostragem, é necessário desenvolver as operações de modo a garantir a qualidade destas amostras, durante e após os procedimentos de coleta. Assim, diversos fatores devem ser controlados. Os fatores principais que podem afetar severamente a qualidade das amostras são os seguintes:

##### 6.4.1. Temperatura

Tratando-se de compostos orgânicos voláteis, o primeiro parâmetro a ser controlado é evidentemente a temperatura. O controle de temperatura deveria ser feito durante todo o

processo de manuseio, armazenamento e transporte das amostras. Contudo, na prática torna-se difícil ou quase impossível de se fazer este controle em campo. Pode-se no máximo evitar períodos de muito calor. Em determinadas situações, é possível controlar a temperatura durante o armazenamento e transporte das amostras ao laboratório. Quando possível, elas devem ser refrigeradas, e assim mantidas até sua entrega ao laboratório. Pode-se utilizar um termógrafo ou um termômetro de máxima e mínima na caixa de transporte, de modo a registrar a temperatura todo o tempo, ou utilizar um “branco de temperatura”. Este branco consiste num frasco contendo água, que é mantido nas mesmas condições que as amostras, dentro das caixas de transporte, e ao chegar ao laboratório a temperatura deste branco é medida, garantindo-se assim que as amostras em nenhum momento foram submetidas a condições que possam causar perda dos analitos de interesse. Recomenda-se que o frasco no qual se acondiciona o branco de temperatura seja de formato e volume semelhante aos que serão utilizados para acondicionamento das amostras.

#### 6.4.2. Acondicionamento e preservação

Os frascos utilizados para acondicionamento das amostras devem ser compatíveis com o método analítico que será utilizado pelo laboratório, assim como a preservação. A norma recomenda que amostras oriundas de diferentes matrizes sejam acondicionadas em caixas diferentes. Também recomenda que amostras que se saiba que o conteúdo de contaminantes é elevado sejam acondicionadas separadamente.

#### 6.4.3. Interpretação de resultados obtidos com amostras de controle de qualidade

Este assunto foi abordado no item 5.3, motivo pelo qual não será repetido aqui. É interessante apenas ressaltar que especial atenção deve ser dada ao branco de viagem, descrito no item 5.3.3. Este branco detecta as interferências, especialmente contaminação, que podem ocorrer durante o armazenamento e transporte das amostras. Lembremos que as amostras são conduzidas por veículos automotores, que podem apresentar em seu interior gases resultantes da queima do combustível ou exalados pelos materiais internos de acabamento do veículo. Carros novos podem emitir grande quantidade de benzeno e outros COVs (Alves Jr., 2020). Esses gases podem contaminar as amostras durante o transporte. Esta contaminação é detectada pelo branco de viagem.

#### 6.4.4. Registros de amostragem e Identificação das amostras –

A norma ABNT NBR 16435 recomenda que todos os dados obtidos durante o procedimento de amostragem devem estar registrados, preferencialmente em formulários, impressos ou eletrônicos. Os dados devem ser registrados no momento em que foram obtidos no campo, portanto o formulário deve possuir os campos necessários para contemplar qualquer anotação requerida, e espaço para dados oriundos de constatações não rotineiras.

Os registros também devem indicar a equipe responsável pela coleta, os terceiros envolvidos nas operações, os equipamentos utilizados e os resultados de suas verificações e ajustes, quando aplicável. Também se deve registrar o número do lote dos reagentes e padrões utilizados. Acrescenta-se que no caso específico dos equipamentos, é interessante a possibilidade de rastrear todos os processos de limpeza e descontaminação, inclusive a identificação de quem executou tais processos. Para equipamentos que necessitem de calibração, também é importante poder rastrear as calibrações, e as datas de validade das mesmas.

Os frascos devem ser identificados, segundo a norma, com rótulos que contenham no mínimo as seguintes informações: identificação do projeto, identificação da amostra, identificação da matriz a ser analisada, grupos de analitos de interesse a serem analisados, quando couber, especificação dos preservantes eventualmente utilizados, data e horário da amostragem. É importantíssima a identificação inequívoca da amostra, de modo a se garantir que os resultados não possam de forma alguma ser trocados. Isto evitará o descarte posterior de dados.

A norma recomenda que os rótulos sejam resistentes à umidade e que haja a garantia de que chegarão íntegros ao laboratório. Recomenda também que sejam preenchidos de forma legível, de modo a evitar erros na identificação das amostras.

#### 6.4.5. Cadeia de custódia



A norma define este documento como sendo o mais importante no trâmite das amostras. Recomenda que ele contenha dados que garantam a rastreabilidade das amostras, desde o momento da coleta até seu recebimento no laboratório. Deve ser original e se informações forem alteradas, estas alterações devem estar claramente marcadas, rubricadas por quem a realizou e datadas. Recomenda-se que ele contenha no mínimo as seguintes informações: identificação do projeto, nome e endereço da área de interesse, empresa responsável pela coleta, identificação e assinatura do técnico responsável pela coleta, identificação e assinatura do responsável pelo transporte, identificação e assinatura do técnico responsável pelo recebimento das amostras no laboratório, identificação da amostra, identificação da matriz a ser analisada, parâmetros de interesse a ser analisados, quantidades de frasco utilizados por amostra, especificação dos preservantes eventualmente utilizados, data e horário da amostragem, data e horário de entrega ao laboratório, temperatura de chegada ao laboratório. A importância deste documento é tal que a norma recomenda que a validação dos dados analíticos considere os dados nele contidos, e que laudos analíticos que não venham acompanhados da cadeia de custódia sejam descartados.

#### 6.5. Laudos, boletim e relatórios de ensaio

A norma ABNT NBR 16435 recomenda que os laboratórios de análises físico-químicas dos parâmetros de interesse obedeçam aos requisitos da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, atualmente na edição de 2017. Isso equivale a recomendar que os laboratórios sejam acreditados pela CGCRE nesta norma. Este é um dos objetivos deste trabalho, verificar até que ponto esta acreditação é desejável. Supõe-se que para que a norma seja efetivamente aplicada, caberia a uma ou a várias entidades envolvidas verificar a aderência do laboratório aos requisitos da norma 17025. Esta verificação pode ser feita através de uma inspeção, que requer critérios bem definidos e complexos, através da própria norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 e da norma ABNT NBR ISO 19011:2018, edição corrigida de 2019 (ABNT, 2019). Não é de nosso conhecimento que esta inspeção seja realizada nos laboratórios que realizarão as análises. Este é um ponto importante, pois se identifica aqui uma falha no cumprimento no disposto na norma ABNT NBR 16435. Ainda que esta norma seja orientadora e não regulamentadora, considera-se de fundamental importância atender a todos os seus requisitos para garantir a qualidade das operações de amostragem.

A norma recomenda também que as amostras sejam analisadas dentro do prazo de validade específico de cada analito de interesse, e que caso isso não ocorra, que estes resultados sejam descartados e seja realizada uma nova amostragem. Lembra-se aqui que o prazo de validade depende também da metodologia selecionada para cada analito de interesse, e que a norma de amostragem de solos para determinação de COVs permite estender os prazos de validade, desde que se demonstre que a amostra não sofre alterações.

Outra recomendação é que os laudos analíticos estejam acompanhados da cadeia de custódia e do relatório de recebimento das amostras, o que permitirá controlar e assegurar a qualidade e a rastreabilidade das amostras.

A norma recomenda ainda que os laudos analíticos estejam de acordo com todos os requisitos estabelecidos na norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, com destaque para as seguintes informações: identificação do projeto, nome e endereço da área de interesse, identificação da amostra, de modo a possibilitar a sua rastreabilidade e do ponto de amostragem, além de especificar a matriz, data de coleta, data de recebimento, data de preparo e data de análise das amostras, metodologia analítica, unidade de medida da concentração obtida na análise química, a qual deve ser coerente com a matriz amostrada, resultado das amostras de matriz sólida em base seca, incluindo a porcentagem de sólidos, o limite de quantificação da amostra, considerando-se o fator de diluição. A acreditação da entidade que executou a amostragem, se exigida futuramente, pode ser comprovada através de observação inserida no laudo analítico, contendo o número de acreditação desta entidade. O certificado de acreditação, documento comprobatório, pode ser anexado aos documentos do projeto, e pode ser disponibilizado ao cliente. Seria interessante comunicar previamente ao cliente a contratação da entidade e solicitar sua aprovação.

Estabelece também que na avaliação dos limites de quantificação as seguintes situações sejam consideradas: os limites de quantificação devem ser iguais ou inferiores aos valores legais aplicáveis estabelecidos pelo órgão competente e, na ausência de padrões nacionais, podem ser adotados padrões internacionais de referência. Informa que existem situações que podem aumentar o limite de quantificação para a amostra (fator de diluição, porcentagem de sólidos, entre outros). Se o resultado do analito de interesse estiver abaixo do valor do limite de quantificação e este estiver acima do valor de intervenção, deve ser proposta uma alternativa, seja definindo-se uma nova amostragem, seja definindo-se a

próxima etapa de investigação ou ainda utilizar-se o valor do limite de quantificação para cálculo do risco.

A norma ainda recomenda que estejam disponíveis os valores de recuperação de traçadores (“*surrogates*”), os valores adicionados e recuperados no branco fortificado de laboratório (“*spike*”) com a respectiva unidade, a incerteza de medição para cada resultado reportado e o branco do método, que deve ser inferior ao limite de quantificação.

Destaca-se que embora a norma se refira ao branco fortificado de laboratório, não o define entre os brancos. Isso se deve ao fato de se tratar aqui de um branco realizado pelo laboratório durante os ensaios, e não de um branco de coleta. Esta é mais uma razão pela qual se sugere no item 5.3.5 a inserção de um controle adicional, um ensaio de fortificação, que corresponderia ao “*spike*” realizado pelo laboratório, porém realizado em campo, submetendo-se a amostra a todos os passos a partir de sua coleta. Naquele item dissemos também que não deveria ser um controle de qualidade rotineiro, porém necessário em algumas situações, como, por exemplo, no reconhecimento prévio do local onde serão feitas as amostragens.

## 7. A NORMA ABNT NBR ISO/IEC 17025 E A ACREDITAÇÃO DE LABORATÓRIOS

### 7.1. A origem da acreditação

Na conceituação moderna do termo, qualidade significa adequação ao uso. É o atendimento aos desejos e às aspirações dos consumidores, incluindo os aspectos econômicos, de segurança e desempenho. O conceito refere-se ao mais apropriado e não ao melhor ou ao mais caro (Fernandes, 2011). Não é nossa intenção aqui se aprofundar no conceito histórico de qualidade, que pode ser aplicado a produtos e serviços. Apenas abordaremos o suficiente para entender como se originou a acreditação de laboratórios.

Figura 10 – Evolução da Qualidade



Fonte: Fernandes, W. A. - O Movimento da Qualidade no Brasil, p.14

Durante a Segunda Guerra Mundial, os países, beligerantes ou não, sentiram a necessidade premente de manufaturar produtos confiáveis, dentro de variações pequenas de especificações. Isso se aplicava especialmente aos produtos que seriam utilizados diretamente no conflito, tais como armas, munições, peças de aeronaves, etc. Necessidade

compreensível, já que uma falha num destes produtos podia significar a morte de um ou vários combatentes. Com isso, desenvolveu-se um rígido sistema de controle estatístico de qualidade.

A partir da segunda metade do século XX, o conceito de qualidade foi ampliado. Já não se tratava mais do simples controle estatístico, e sim de um conceito mais amplo, que visava garantir a qualidade de todo o processo, incluindo matérias primas, mão de obra, operações e controles. O simples controle estatístico tornou-se o Controle Total da Qualidade. Com o passar do tempo este conceito estendeu-se mais ainda, e a abordagem tornou-se sistêmica, originando os Sistemas de Garantia de Qualidade, que incluíam também os aspectos gerenciais do trabalho.

O desenvolvimento destes conceitos gerenciais e a globalização, no final da década de 80, trouxeram a necessidade de uma padronização dos Sistemas de Gestão da Qualidade, que atendesse aos diversos mercados mundiais. Estes desenvolvimentos e necessidades culminaram na criação, pela ISO (International Organization for Standardization), das normas da série 9000. Chega-se então à Gestão da Qualidade, em que se foca nos detalhes de como o processo é executado, de modo que o resultado final seja garantido. As empresas passaram a trabalhar com Sistemas de Gestão da Qualidade baseados nas normas internacionais recém-criadas.

Em 01 de outubro de 1978, a ISO emitiu um documento denominado “ISO Guide 25: Guidelines for assessing the technical competence of testing laboratories” (ISO, 1978). Este documento descrevia a estrutura de um Sistema de Gestão da Qualidade aplicado a laboratórios de ensaio, contendo os requisitos mínimos para que o laboratório pudesse ter a sua competência reconhecida por um organismo. Requisitos mínimos porque a organização responsável por conceder o reconhecimento poderia estabelecer critérios adicionais que deveriam também ser atendidos pelo laboratório postulante.

Em 12 de dezembro de 1982, este guia foi substituído pelo “ISO/IEC Guide 25: General Requirements for the Technical Competence of Testing Laboratories” (ISO, 1982). Tornou-se assim um documento também da International Electrotechnical Commission (IEC), mas ainda aplicável apenas a laboratórios de ensaio.

A terceira edição desse documento foi emitida em 1990, intitulada “ISO/IEC Guide 25: General Requirements for the Competence of Calibration and Testing Laboratories” (ISO/IEC, 1990), tendo sua aplicação estendida aos laboratórios de calibração. Pela primeira vez o documento foi traduzido, em 1993, para o português, e publicado com o título “ABNT ISO/IEC Guia 25: Requisitos gerais para a capacitação de laboratórios de calibração e de ensaios” (ABNT, 1993). Ficou estabelecido também que os laboratórios que atendessem a este documento também estariam atendendo os requisitos da norma ABNT NBR ISO9001.

Em 1999 o documento foi transformado em norma, intitulada “ISO/IEC 17025: General requirements for the competence of testing and calibration laboratories”, cuja edição em português foi emitida em janeiro de 2001 com o título “NBR ISO/IEC 17025: Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração” (ABNT, 2001).

A norma passou por uma revisão em 2005, e seus conceitos foram alinhados com a norma ABNT NBR ISO 9001:2000 (ABNT, 2005).

Em 2017, a norma foi novamente revisada. Nesta revisão houve uma mudança de abordagem, que passou a focar o processo com base em seus resultados, e não mais nos detalhes de como é realizado. Além disso, incluiu requisitos relativos ao gerenciamento de riscos e à tecnologia da informação, cada vez mais presente no dia a dia dos laboratórios. Preocupou-se ainda com laboratórios de pequeno porte, que tinham dificuldades em atender alguns dos requisitos. Em dezembro deste ano, a norma foi publicada com o mesmo título (ABNT, 2017).

Assim, após este breve histórico, podemos ter uma noção de como este documento evoluiu no sentido de atender à necessidade de estabelecer competência para laboratórios de ensaio e calibrações.

## 7.2. A norma ABNT NBR ISO/IEC 17.025:2017

O Sistema de Gestão normalmente utilizado por laboratórios de calibração e ensaio, proposto pela norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017, traz requisitos que devem ser atendidos para demonstrar sua competência técnica para a realização de atividades de laboratório. Esse sistema permite demonstrar que os laboratórios possuem um sistema de

gestão da qualidade aderente à norma ABNT NBR ISO 9001 e que são tecnicamente competentes para produzir resultados válidos (Santos e Mainier, 2010). Dizadji e Anklam (2004) comentam que “esta norma tem fundamental e poderosa função no nivelamento da normalização internacional e na harmonização de práticas de laboratório”.

É fato histórico que um dos grandes problemas dos laboratórios analíticos no passado era a falta de harmonização das suas práticas técnicas, de modo que ensaios pudessem ser reproduzidos nas mesmas condições em qualquer instalação, independente da sua localização. Diversos fatores contribuíam para esta situação. Diferenças nas instalações, nos equipamentos utilizados, adaptações que eram realizadas nos métodos de referência e os diversos resultados desejados eram algumas delas. Mesmo com todo o rigor na descrição da metodologia consagrada, os técnicos nestes diferentes laboratórios adaptavam estes métodos à sua realidade técnica e sua necessidade. Por extensão, considerando-se que a amostragem pode ser considerada parte do ensaio, a ela também se aplicava esta situação.

O grande problema com estas adaptações é que elas eram realizadas por um indivíduo, muitas vezes para adequar o método às suas condições de trabalho, e permaneciam desconhecidas dos demais usuários destes métodos. A consequência mais imediata disso é que os resultados obtidos pelos diversos laboratórios em geral não eram comparáveis, embora pudessem até ser idênticos ou muito próximos. Também não havia um tratamento estatístico adequado destes dados, nem ferramentas que permitissem avaliar o desempenho técnico do laboratório em questão.

Do mesmo modo que o ocorrido com a qualidade em relação aos produtos, também os serviços de laboratório precisavam de controles que garantissem a uniformidade de resultados. Assim, o estado de coisas foi se modificando lentamente com a introdução do controle da qualidade analítica, composto de ferramentas técnicas e estatísticas que permitiam avaliar e controlar a qualidade dos resultados emitidos pelo laboratório.

A norma em si não consegue, naturalmente, regulamentar a totalidade das políticas e procedimentos utilizados por um laboratório analítico. Porém, estabelece diretrizes gerais de competência que, direta e indiretamente, asseguram a qualidade e confiabilidade das atividades de laboratório.

É importante ressaltar que a CGCRE, vinculada ao INMETRO, ainda não concede a acreditação a laboratórios que executem apenas a amostragem. O laboratório precisa executar também algum ensaio na amostra coletada, ainda que seja um ensaio de campo, realizado nas instalações do cliente. Há presentemente uma comissão instalada pela CGCRE para avaliar a possibilidade de realizar a acreditação apenas para a amostragem, avaliando quais os itens da norma que se aplicariam apenas a esta atividade.

A atual edição da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 passou por uma mudança de abordagem em relação à edição de 2005. O foco passou a ser no processo em si e seu resultado. Com isso, sua aplicação tornou-se mais fácil em laboratórios de pequeno porte, que não dispõem de estrutura elaborada ou numerosa. Por outro lado, a revisão procurou fazer com que a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 tivesse maior aderência às normas da série 9000, e procurou resolver algumas situações criadas com o uso da tecnologia e da automação nos laboratórios. As mudanças foram tão significativas que a CGCRE emitiu um documento, o DQ-CGCRE-087, intitulado “Orientações gerais sobre os requisitos da ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017”, atualmente na sua primeira edição, que esclarece as alterações realizadas e o novo entendimento em relação a alguns itens (ABNT, 2018).

A norma é dividida em seções, numeradas de 1 a 8. Cada seção trata de um conjunto específico de requisitos, agrupados em função de sua participação no processo de acreditação. As seções se subdividem em itens, agrupados por sua similaridade de aplicação. As seções e itens especificam os requisitos necessários para que o laboratório execute suas atividades com qualidade e emita resultados confiáveis. São as seguintes as seções:

- a) Seção 1 – escopo
- b) Seção 2 – referências normativas
- c) Seção 3 – termos e definições
- d) Seção 4 – requisitos gerais: imparcialidade e confidencialidade
- e) Seção 5 – requisitos de estrutura: organização e administração do trabalho
- f) Seção 6 – requisitos de recursos: pessoal, equipamentos, instalações, sistemas e serviços.
- g) Seção 7 – requisitos de processo: diretamente relacionados à execução das atividades de laboratório



- h) Seção 8 – requisitos do sistema de gestão: controle de documentos e registros, ações para abordar riscos e oportunidades, ações de melhoria, ações corretivas, tratamento do trabalho nãoconforme, auditoria interna e análise crítica do sistema da qualidade (ABNT, 2017).

#### 7.2.1. Seção 1 – escopo

O escopo da norma é estabelecer requisitos gerais para a competência, imparcialidade e operação consistente de laboratórios. A norma aplica-se a todas as organizações que realizam atividades de laboratório, independentemente do número de pessoas. Ela pode ser usada por clientes do laboratório, autoridades regulamentadoras, organizações e outros para confirmar ou reconhecer a competência de laboratórios (ABNT, 2017). No item 3.6 da norma foi incluída uma definição de “laboratório”.

#### 7.2.2. Seção 2 – referências normativas

Esta seção cita dois documentos que são requisitos para a aplicação da norma. São eles o “ABNT ISO/IEC Guia 99, Vocabulário Internacional de Metrologia – Conceitos fundamentais e gerais e termos associados” e o “ABNT NBR ISO/IEC 17000 - Avaliação da conformidade – Vocabulário e princípios gerais”.

#### 7.2.3. Seção 3 – termos e definições

Nesta seção são definidos os termos que se aplicam à sua utilização na avaliação de conformidade, incluindo aqueles definidos pelos documentos citados na seção 2. Foi incluído o item 3.6, que define “laboratório” como uma organização que realiza uma ou mais das seguintes atividades: ensaio, calibração e amostragem associada com ensaio e calibração subsequente. Esta definição é importante, porque estabelece que a amostragem não pode ser acreditada se o laboratório não realizar um ensaio ou calibração subsequente. Esta restrição está sendo revista, como já dissemos anteriormente.

A CGCRE aceita os ensaios realizados em campo, nas instalações do cliente, ou nas instalações permanentes, que estejam associados à amostragem, e concede a acreditação

ao laboratório no conjunto de atividades de laboratório. Contudo, o escopo do laboratório acreditado, disponível no site do INMETRO, traz as amostragens também, além dos ensaios de campo ou realizados nas instalações permanentes a ela associados. Assim, cria-se uma situação singular, e uma dificuldade para alguns tipos de amostragem, nas quais não é necessária a realização de ensaios de campo ou nas instalações permanentes.

#### 7.2.4. Seção 4 - requisitos gerais

Esta seção inclui dois itens, que tratam de imparcialidade (4.1) e confidencialidade (4.2). São pontos que se tornaram importantes em função da aderência à norma ABNT NBR ISO9001 e à introdução da análise de risco, a ponto de merecerem uma seção separada. O DOQ-CGCRE-087 esclarece que a abordagem é totalmente nova, utilizando o texto obrigatório que consta em todas as normas da série 17000 (ABNT, 2018). O item 8.5 também aborda “riscos”, porém de maneira diferente. Os riscos em 4.1 devem ser identificados de forma contínua e devem ser eliminados ou mitigados. O item 8.5 aborda outro tipo de riscos, relacionados diretamente às atividades de laboratório, e podem ser identificados e tratados periodicamente. A confidencialidade consiste na necessidade do laboratório proteger as informações de seus clientes. Alguns requisitos aqui estabelecidos são: a necessidade de o laboratório obter a autorização do cliente para divulgar informações; e a necessidade de informar ao cliente se o laboratório for obrigado, por lei ou por compromissos contratuais, a divulgar informações (ABNT, 2017).

#### 7.2.5. Seção 5 – requisitos de estrutura

Nesta seção aborda-se a estrutura legal, administrativa e organizacional necessária para a realização das atividades de laboratório. Estabelece que o laboratório deva ser uma entidade ou parte de uma entidade legalmente constituída, que possam responsabilizar-se legalmente pelas atividades de laboratório que executa (5.1). Deve ser identificada uma gerência com responsabilidade geral pelo laboratório (5.2). O conjunto de atividades de laboratório que estão em conformidade com a norma deve ser declarado (5.3). O item 5.4 define que as atividades de laboratório devem atender aos requisitos deste documento, e também aos requisitos dos clientes, das autoridades

regulamentadoras e organizações que fornecem reconhecimento. Isto é importante porque estabelece que o laboratório precisa atender também ao estabelecido nos documentos normativos da CGCRE. E esta conformidade deve abranger todas as instalações do laboratório, as permanentes, locais fora das instalações permanentes, em instalações móveis e instalações de clientes. Estes requisitos também são importantes, porque atividades de laboratório realizadas em instalações temporárias em campo, que incluem a amostragem, também devem atendê-los.

O laboratório precisa também definir a estrutura organizacional e gerencial do laboratório, o seu lugar na organização principal, e as relações entre a gerência, as operações técnicas e os serviços de apoio. Precisa especificar a responsabilidade, a autoridade e o inter-relacionamento de todo o pessoal que gerencia, realiza ou verifica trabalhos que afetem os resultados das atividades de laboratório. Precisa ainda documentar seus procedimentos na extensão necessária para assegurar a aplicação consistente de suas atividades de laboratório e a validade dos resultados (5.5) (ABNT, 2017).

A norma estabelece também que o laboratório deve ter pessoal com autoridade e recursos para a implementação, manutenção e melhoria do sistema de gestão, a identificação de desvios do sistema de gestão ou dos procedimentos para a realização das atividades de laboratório, para iniciar ações para evitar ou minimizar tais desvios, para relatar à gerência do Laboratório sobre o desempenho do sistema de gestão e quaisquer necessidades de melhoria e garantir a eficácia das atividades de laboratório (5.6) (ABNT, 2017).

A seção 5 estabelece ainda que a gerência do laboratório deve assegurar que haja comunicação a respeito da eficácia do sistema de gestão e sobre a importância de atender aos requisitos dos clientes e outros requisitos, e que a integridade do sistema de gestão seja mantida quando forem planejadas e implementadas mudanças no sistema de gestão (5.7) (ABNT, 2017).

#### 7.2.6. Seção 6 – requisitos de recursos

Esta seção estabelece que o laboratório deve dispor de pessoal, instalações, equipamentos, sistemas e serviços de apoio necessários para gerenciar e realizar suas atividades de laboratório. Estabelece requisitos relativos ao treinamento, monitoramento, capacitação, requisitos de competência, autorizações, imparcialidade e confidencialidade para o pessoal (6.2), as instalações e condições ambientais, inclusive quando tarefas forem realizadas em locais fora das instalações permanentes, como é o caso da amostragem, controle de acesso às instalações (6.3), equipamentos necessários, sua manutenção e controle (6.4), rastreabilidade metrológica e como o laboratório deve assegurá-la (6.5), e produtos e serviços providos externamente (6.6). Nesta seção, todos os itens são importantes e se aplicam aos laboratórios que realizam amostragens.

No caso da rastreabilidade, ela engloba todas as medições efetuadas durante o processo de amostragem, inclusive se necessário o controle ambiental do local onde as operações estão sendo efetuadas. O item referente a equipamentos também é importante, frisando-se que nesta nova edição, a norma considera como equipamentos os reagentes, consumíveis e padrões de referência, não apenas os instrumentos propriamente ditos (ABNT, 2017).

#### 7.2.7. Seção 7 – requisitos de processo

Esta seção lista aqueles requisitos que estão diretamente envolvidos no processo como um todo, com início, meio e fim. São os seguintes os itens nela agrupados:

##### 7.2.7.1. Item 7.1 - análise crítica de pedidos, propostas e contratos

Estabelece que os requisitos do cliente sejam definidos, documentados e entendidos, que o laboratório possua a capacidade e recursos para atender ao pedido, como deve ser feito o contato com o cliente quando houver alterações, quando o método proposto pelo cliente não for considerado adequado, como são resolvidas as diferenças entre o pedido e o contrato, e a cooperação com o cliente durante a execução do pedido (ABNT, 2017).

##### 7.2.7.2. Item 7.2 - seleção, verificação e validação de métodos

Trata dos métodos utilizados para realizar as atividades de laboratório. Estabelece que o laboratório deve utilizar métodos adequados e sempre atualizados, tanto para as atividades de laboratório quanto para a avaliação da incerteza de medição. Recomenda-se a utilização de métodos normatizados, mas métodos modificados ou desenvolvidos pelo próprio laboratório podem ser utilizados, desde que devidamente validados. Descreve como deve ser realizado o desenvolvimento de um método, e quais as técnicas que podem ser utilizadas para isso. Traz uma nota interessante, estabelecendo que a validação pode incluir procedimentos para amostragem, manuseio e transporte de itens de ensaio ou calibração. O laboratório deve reter registros da verificação ou validação (ABNT, 2017).

#### 7.2.7.3. Item 7.3 – amostragem

Este item está diretamente relacionado ao objetivo deste trabalho, assim o examinaremos com mais profundidade. Ele traz os seguintes requisitos: no subitem 7.3.1, estabelece que “O laboratório deve ter um plano e um método de amostragem, quando realiza amostragem de substâncias, materiais ou produtos para ensaio ou calibração subsequente. O método de amostragem deve abordar os fatores a serem controlados, para assegurar a validade dos resultados de ensaio e calibração subsequentes. O plano e o método de amostragem devem estar disponíveis no local onde a amostragem for realizada. Planos de amostragem devem, sempre que razoável, ser baseados em métodos estatísticos apropriados.” (ABNT, 2017)

O primeiro ponto a ser destacado aqui é a utilização da expressão “ensaio e calibração subsequente”. Ela reforça a política da CGCRE de não conceder acreditação à amostragem, apenas aos ensaios a ela associados. Assim, entidades que realizam apenas a amostragem precisam ter um ensaio qualquer associado a ela para obterem a acreditação. Geralmente, são realizados ensaios no campo: pH, condutividade, temperatura, ORP, turbidez, etc., ou ensaios nas instalações permanentes associados à atividade da amostragem. Portanto, no caso de entidades que realizem amostragem de solos em áreas contaminadas, elas deverão ter obrigatoriamente um ensaio qualquer para solicitarem sua acreditação à CGCRE.

Outros pontos importantes neste subitem são a obrigatoriedade de ter um plano e um método de amostragem, e de identificar e controlar os fatores que podem afetar a qualidade dos dados obtidos. Isto está perfeitamente alinhado com as normas ABNT NBR 16434 e ABNT NBR 16435. O subitem também estabelece que os planos de amostragem sejam baseados em métodos estatísticos, com a finalidade óbvia de obter resultados que sejam representativos da área em investigação.

O subitem 7.3.2 prescreve que o método de amostragem deve descrever a seleção de amostras ou locais, o plano de amostragem e a preparação e o tratamento de amostras de uma substância, material ou produto para produzir o item requerido para ensaio ou calibração subsequente (ABNT, 2017). O subitem traz uma nota que remete ao item 7.4, referente a manuseio adicional da amostra que pode ser requerido antes do ensaio.

O subitem 7.3.3 prescreve os registros referentes aos dados da amostragem que devem ser retidos pelo laboratório. Devem incluir a referência ao método de amostragem utilizado, data e hora da amostragem, dados para identificar e descrever a amostra, identificação do pessoal que realizou a amostragem, identificação do equipamento utilizado, condições ambientais ou de transporte, diagramas ou outros meios equivalentes para identificar o local da amostragem e desvios, adições Ou exclusões do método e do plano de amostragem. Geralmente estes dados constam do plano de amostragem e de uma ficha de coleta que deve acompanhar a amostra (ABNT, 2017).

#### 7.2.7.4. Item 7.4 – manuseio de itens de ensaio ou calibração

Item também de grande relevância para os objetivos deste trabalho, por estar diretamente relacionado com a amostragem. No subitem 7.4.1, estabelece o seguinte: “O laboratório deve ter um procedimento para o transporte, recebimento, manuseio, proteção, armazenamento, retenção e descarte ou retorno dos itens de ensaio ou calibração e para a proteção dos interesses do laboratório e do cliente. Devem ser tomadas precauções para evitar deterioração, contaminação, perda ou dano no item durante o manuseio, transporte, armazenamento/espera e preparação para ensaio ou

calibração. As instruções para manuseio fornecidas com o item devem ser seguidas” (ABNT, 2017).

Sem dúvida nenhuma, uma vez coletada a amostra, ela deve ser mantida íntegra e intacta, de modo que suas propriedades não se alterem até o momento do ensaio, o que nem sempre é uma tarefa fácil, especialmente no transporte, em função da distância e das condições ambientais disponíveis no veículo de transporte. Porém, a proteção aqui estabelecida não se refere apenas à integridade da amostra, mas também à proteção dos interesses do cliente, ou seja, da confidencialidade dos dados relativos à amostra. As normas ABNT NBR 16434 e ABNT NBR 16435 fornecem subsídios adequados para o atendimento a este item, excetuando-se a confidencialidade, já que são focadas na parte operacional. Contudo, se considerarmos que a amostragem faz parte de um processo OQD, a confidencialidade dos dados obtidos provavelmente está contemplada para o projeto como um todo. O laboratório teria apenas de evidenciar para o avaliador como atende a este requisito.

O subitem 7.4.2 estabelece que o laboratório deve manter um sistema de identificação não ambígua da amostra, que deve ser mantido enquanto o item estiver sob responsabilidade do laboratório. Este sistema deve assegurar que as amostras não serão confundidas, seja fisicamente ou quando forem citadas ou referenciadas em registros ou documentos. Esta identificação deve permitir a subdivisão da amostra e sua transferência, por exemplo, nos casos em que porções da amostra são ensaiadas em diferentes locais. Ela geralmente é atribuída à amostra antes mesmo da sua coleta. Geralmente as equipes de amostragem vão a campo já com as etiquetas impressas para as diversas amostras que serão coletadas (ABNT, 2017).

O subitem 7.4.3 prescreve que no recebimento das amostras, seja feito um registro de quaisquer desvios das condições especificadas. Se houver dúvidas sobre as condições da amostra, o cliente deve ser consultado para instruções adicionais antes de se prosseguir, e o resultado desta consulta deve ser registrado. Se o cliente solicitar que o ensaio seja realizado fora das condições especificadas, o laboratório deve reportar esta situação no relatório de ensaio, e indicar quais resultados podem ter sido afetados. (ABNT, 2017).

O subitem 7.4.4 estabelece que se condições ambientais específicas forem necessárias para armazenamento ou condicionamento da amostra, estas condições devem ser mantidas, registradas e monitoradas (ABNT, 2017).

#### 7.2.7.5. Item 7.5 – registros técnicos

Compõe-se de dois subitens. O primeiro (7.5.1) estabelece que o laboratório deve assegurar que os registros técnicos para cada atividade de laboratório contendam os relatórios, o relatório e as informações suficientes para facilitar, se possível, a identificação de fatores que afetem o resultado de medição e sua incerteza de medição associada. Deve também possibilitar a repetição da atividade de laboratório em condições o mais próximo possível das condições originais. Estabelece ainda que os registros técnicos devem incluir a data e a identificação do pessoal responsável por cada atividade de laboratório e pela conferência dos dados e resultados. Finalmente, estabelece que os dados e cálculos originais devem ser registrados no momento em que são realizados (obtidos), e devem ser identificáveis à tarefa específica que se referem. O segundo (7.5.2) prescreve que o laboratório deve assegurar que emendas aos registros técnicos possam ser vinculadas às versões anteriores ou às observações originais. Os dados e arquivos originais e alterados devem ser retidos, incluindo a data da alteração, uma indicação dos aspectos alterados e o pessoal responsável pelas alterações (ABNT, 2017).

Percebe-se claramente a preocupação com a rastreabilidade do trabalho, que não deve ser confundida com a rastreabilidade metrológica. A rastreabilidade metrológica do laboratório garante que as medições efetuadas pelo laboratório possam ser comparadas com as de outro laboratório também rastreado metrologicamente. A rastreabilidade do trabalho garante que qualquer etapa dele possa ter suas características identificadas e, se possível, permitir que esta etapa seja repetida nas mesmas condições. Esta rastreabilidade do trabalho permeia quase a totalidade da norma.



#### 7.2.7.6. Item 7.6 – avaliação da incerteza de medição

A incerteza de medição é definida como “Parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando, com base nas informações utilizadas” (VIM, 2012). No subitem 7.6.1, a norma prescreve que os laboratórios identifiquem as contribuições para a incerteza de medição. Estabelece que “todas as contribuições que sejam significativas, incluindo aquelas oriundas da amostragem, devem ser consideradas utilizando-se métodos de análise apropriados” (ABNT, 2017). O subitem 7.6.2 aplica-se aos laboratórios que realizam calibrações.

Embora a operação de amostragem não resulte num valor mensurável, já que não envolve uma medição e, portanto, não possa a princípio ter sua incerteza de medição calculada matematicamente, alguns protocolos para cálculo da incerteza da amostragem são aplicados. Eles levam em conta que a incerteza total de um ensaio é composta das incertezas oriundas da amostragem e dos procedimentos de ensaio. Estes protocolos estão descritos no “*ISO-GUM 2008*” (INMETRO, 2008). A incerteza de medição deve ser calculada quando se tratar de ensaios de campo ou realizados nas instalações permanentes e associados à amostragem. Neste caso temos uma medição, um valor numérico, e é perfeitamente possível calcular as contribuições para a incerteza total do ensaio.

O subitem 7.6.3 estabelece que um laboratório que realiza ensaio deve avaliar a incerteza de medição. Quando o método de ensaio impossibilitar uma avaliação rigorosa da incerteza de medição, deve ser feita uma estimativa baseada na compreensão dos princípios teóricos do método ou na experiência prática sobre o desempenho do método. Em outras palavras, quando não for possível o cálculo da incerteza de medição, devem-se estimar quais os componentes significativos que vão contribuir para a incerteza de medição, o nível de sua contribuição, e se possível adotar medidas que diminuam ao máximo o efeito destas contribuições. É o caso, por exemplo, de métodos biológicos que não envolvam uma grandeza que possa ser medida, e cujos resultados muitas vezes apresentam certo grau de subjetividade (ABNT, 2017).

Este requisito não se aplica à operação de amostragem propriamente dita porque ela não é até o momento passível de acreditação, pela política atual da CGCRE. Contudo, numa mudança de política que permita a acreditação da amostragem, seria uma saída para estimar sua incerteza e suas contribuições à incerteza total do ensaio.

#### 7.2.7.7. Item 7.7 – garantia da validade dos resultados

No subitem 7.7.1, recomenda que o laboratório tenha um procedimento para monitorar a validade dos resultados.

*“Os dados resultantes devem ser registrados de forma que as tendências sejam detectáveis e, quando praticável, devem ser aplicadas técnicas estatísticas para a análise crítica dos resultados. Este monitoramento deve ser planejado e analisado criticamente, e deve incluir, quando apropriado, mas não estar limitado a: utilização de materiais de referência ou de materiais para controle de qualidade, utilização de instrumentação alternativa calibrada para fornecer resultados rastreáveis, checagens funcionais de equipamentos de medição e ensaio, uso de padrões de checagem ou padrões de trabalho com cartas de controle, checagens intermediárias nos equipamentos de medição, ensaios ou calibrações replicadas, utilizando-se os mesmos métodos ou métodos diferentes, reensaio ou recalibração de itens retidos, correlação de resultados de características diferentes de um item, análise crítica de resultados relatados, comparações intralaboratoriais e ensaios de amostras cegas” (ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017, item 7.7.1).*

Como se vê, um conjunto de técnicas que se aplicadas na sua totalidade, demandaria um tempo e custo inviáveis. Na verdade, algumas dessas técnicas geralmente são aplicadas a todos os parâmetros ensaiados e a cada ensaio realizado. Outras (a grande maioria) são reservadas para os casos em que se realiza um estudo ou quando se quer confirmar a validade de um resultado ou da aplicação de um método a um determinado tipo de matriz. As técnicas comumente empregadas rotineiramente são as cartas de controle, o uso de padrões de referência certificados, o uso de técnicas de adição de padrão e a checagem funcional de equipamentos.

O subitem 7.7.2 prescreve que “o laboratório deve monitorar o seu desempenho por meio de comparação com resultados de outros laboratórios” (ABNT, 2017). Geralmente isto é feito através da contratação de programas de ensaios interlaboratoriais, realizados por provedores específicos. O documento normativo NIT-DICLA-026, emitido pela DICLA/INMETRO, traz requisitos adicionais para a participação em ensaios de proficiência. O subitem 7.7.3 estabelece o seguinte:

*“os dados de atividades de monitoramento devem ser analisados, utilizados para controlar as atividades do laboratório e, se aplicável, para melhorá-las. Se os resultados destas análises de dados estiverem fora dos critérios pré-definidos, ações apropriadas devem ser tomadas para evitar o relato de resultados incorretos” (ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017,7.7.3).*

#### 7.2.7.8. Item 7.8 – relato de resultados

Este item especifica como os resultados devem ser relatados ao cliente. Seus subitens estabelecem que os resultados devam ser analisados criticamente e autorizados antes de sua liberação, que é uma maneira de garantir que alguém com conhecimento possa examinar o conjunto de dados e verificar sua coerência, antes de entregá-los ao cliente. Determina que os resultados devam ser fornecidos com exatidão, clareza, objetividade, sem ambiguidade, em um relatório que deve incluir todas as informações acordadas com o cliente e necessárias para a interpretação dos resultados, além de todas as informações requeridas pelo método utilizado. Os relatórios emitidos são considerados registros técnicos, e como tal devem ser retidos (ABNT, 2017).

Os relatórios podem ser emitidos na forma impressa ou por meios eletrônicos, o que está se tornando comum atualmente. Porém, em qualquer meio os requisitos da norma devem ser atendidos. O item dá a possibilidade de se relatar as informações ou parte delas de modo simplificado, desde que acordado com o cliente (por exemplo, um e-mail contendo apenas o resultado e a unidade). Porém, as informações listadas no item que não tenham sido entregues ao cliente devem estar prontamente disponíveis (ABNT, 2017).

O item lista também as informações que devem estar incluídas no relatório. Um ponto interessante a considerar neste item e que envolve a amostragem é a situação em que um laboratório executa o ensaio, porém não a amostragem. Neste caso, deve estar claro no relatório que os resultados se aplicam à amostra conforme ela foi recebida pelo laboratório. Dados fornecidos pelo cliente também não são, obviamente, responsabilidade do laboratório, e tal situação também deve estar informada no relatório. O item também traz requisitos específicos aplicáveis a relatórios emitidos por laboratórios de ensaio, entre eles a incerteza de medição, que

não deve obrigatoriamente constar do relatório de ensaio, exceto se for pertinente para a validade ou aplicação dos resultados, se for requerido por uma instrução do cliente ou se a incerteza de medição afetar a conformidade a um limite de especificação (ABNT, 2017).

O subitem 7.8.5 aplica-se especificamente a laboratórios que também realizam a amostragem. Além dos requisitos aplicáveis aos relatórios de ensaios, estes devem conter também os seguintes requisitos: data da amostragem, identificação unívoca do item ou material amostrado, o local da amostragem, incluindo quaisquer diagramas, esboços ou fotografias, uma referência ao plano e ao método de amostragem, detalhes sobre quaisquer condições ambientais durante a amostragem que afetem a interpretação dos resultados, e informações requeridas para avaliar a incerteza de medição para ensaio subsequente (ABNT, 2017).

Uma definição que foi introduzida na edição de 2017 da norma foi a de “regra de decisão”. Consiste na descrição de como a incerteza de medição é considerada quando se declara a conformidade de um resultado a uma especificação. Isso deve estar acordado com o cliente, caso seja necessário que o laboratório declare a aderência do resultado a uma especificação, por exemplo, um limite legal ou um valor de intervenção. Esta definição é crítica quando os resultados relatados estão próximos aos limites por pequena diferença, e a incerteza de medição é superior a esta diferença. A regra de decisão adotada deve levar em conta o risco a ela associado. Esta análise de risco não é necessária quando a regra de decisão é prescrita pelo cliente, por documentos regulatórios ou normativos (ABNT, 2017).

“Quando o laboratório relatar uma declaração de conformidade, deverá fazê-lo de modo que seja claramente identificado a quais resultados esta declaração de conformidade se aplica, quais especificações, normas ou partes destas são atendidas ou não atendidas, e qual a regra de decisão aplicada, exceto quando esta regra de decisão for inerente a uma especificação ou a uma norma. A declaração de conformidade é tratada com detalhes adicionais no documento “*ISO/IEC Guide 98-4*” (ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 item 7.8.6.2).

Outra determinação deste item, no subitem 7.8.7, é que quando for necessário o relato de opiniões e interpretações, o laboratório deve assegurar que apenas pessoal autorizado para a expressão de opiniões e interpretações emita a respectiva declaração, e o laboratório deve documentar as bases nas quais as opiniões e interpretações forem elaboradas. Estas são diferentes das declarações de conformidade. Tais opiniões e interpretações expressas no relatório devem ser baseadas nos resultados obtidos a partir do ensaio, e devem claramente ser identificadas como tal. E se tais opiniões e interpretações forem comunicadas de forma oral ao cliente, deve-se manter registro deste diálogo (ABNT, 2017).

Finalmente, no subitem 7.8.8, estabelece-se as diretrizes para a realização de emendas nos relatórios de ensaio. Os pontos principais são que quando um relatório de ensaio precisar ser modificado, submetido a emendas ou reemitido, qualquer alteração de informações deve ser claramente identificada, e, quando apropriado, a razão para a alteração deve ser incluída no relatório. Se for necessária uma emenda a um relatório após este ter sido emitido, esta deve ser feita na forma de um novo documento (ou nova transferência de dados, no caso da emissão de resultados por meios eletrônicos), que inclua a declaração “Emenda ao Relatório”, seguida do número de série ou outra forma de identificação inequívoca do relatório que está sendo substituído, ou outra forma de redação equivalente. As emendas devem atender a todos os requisitos da norma. Se um novo relatório completo for emitido, ele deve ser univocamente identificado e deve conter uma referência ao original que está sendo substituído (ABNT, 2017).

#### 7.2.7.9. Item 7.9 – reclamações

Este item estabelece como devem ser atendidas e tratadas reclamações de clientes. Prescreve que o laboratório tenha um processo documentado para receber, avaliar e tomar decisões sobre reclamações. Uma descrição do processo de tratamento das reclamações deve estar disponível a qualquer parte interessada, quando solicitada (ABNT, 2017).

Ao receber uma reclamação, o laboratório deve primeiramente confirmar se a reclamação está relacionada às atividades de laboratório pelas quais é responsável.

Em caso afirmativo, deve tratá-la, e deve ser responsável por todas as decisões em todos os níveis do processo de tratamento de reclamações. |O processo para tratamento de reclamações precisa incluir, no mínimo, os seguintes elementos e métodos: descrição do processo para receber, validar e investigar a reclamação e decidir quais ações serão tomadas em resposta, monitorar e registrar as reclamações, incluindo as ações tomadas para tratá-las, e assegurar que sejam tomadas a ação ou ações apropriadas. O laboratório que receber a reclamação deve ser responsável por coletar e verificar todas as informações necessárias para validar a reclamação. Sempre que possível, o laboratório deve acusar o recebimento da reclamação e fornecer ao reclamante relato sobre o progresso e conclusão do tratamento (ABNT, 2017).

As conclusões a serem comunicadas ao reclamante devem ser elaboradas por, ou analisadas criticamente e aprovadas por indivíduos que não estejam envolvidos nas atividades de laboratório originais em questão. E sempre que possível o laboratório deve notificar formalmente ao reclamante o término do tratamento da reclamação (ABNT, 2017). Percebe-se neste item uma clara intenção de aumentar a aderência da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 à norma ABNT NBR ISO 9001. O processo de tratamento de reclamações foi consideravelmente ampliado e detalhado, com uma série de requisitos adicionais.

#### 7.2.7.10. Item 7.10 – trabalho não conforme

Neste item estão especificados os requisitos para tratar o trabalho não conforme. Aqui cabe um esclarecimento a respeito deste termo, já que existe muita confusão sobre o assunto entre o pessoal que trabalha em laboratórios acreditados. Trata-se da diferença entre “não conformidade” e “trabalho não conforme”. Sempre que um requisito na norma ou de um procedimento interno do laboratório não for atendido, a consequência é uma não conformidade. Ela tem que ser avaliada e tratada, de acordo com procedimentos próprios. Se esta não conformidade afetar o resultado do ensaio, ela se torna um trabalho não conforme. A principal diferença é que o trabalho não conforme exige uma ação imediata, no sentido de avaliar o grau de sua importância e agir junto ao cliente, no sentido de corrigir o trabalho não conforme.

Assim, “o laboratório deve ter um procedimento que deve ser implementado sempre que qualquer aspecto de suas atividades de laboratório ou os resultados decorrentes dessas atividades não estiverem em conformidade com seus próprios procedimentos ou com os requisitos acordados com o cliente” (ABNT, 2017). Note que nem sempre é possível afirmar que o resultado tenha sido afetado, mas as ações devem ser tomadas considerando-se essa possibilidade. O procedimento deve assegurar que estejam definidas as responsabilidades e autoridades pela gestão destes trabalhos não conformes, que as ações, que podem incluir a interrupção ou repetição do trabalho e a retenção dos relatórios, se necessário, sejam baseadas nos níveis de risco estabelecidos pelo laboratório, e que seja feita uma avaliação da importância do trabalho não conforme, incluindo uma análise do impacto em resultados anteriores. Deve assegurar ainda que uma decisão seja tomada sobre a aceitabilidade do trabalho não conforme, que o cliente seja, se necessário, notificado e o trabalho seja cancelado, e que seja definida a responsabilidade pela autorização da retomada do trabalho. O laboratório deve reter registros dos trabalhos não conformes e das ações tomadas (ABNT, 2017).

Finalmente, um ponto importante: quando a avaliação do trabalho não conforme indicar que ele possa se repetir, ou se existir dúvidas sobre a conformidade das operações do laboratório com seu sistema de gestão, o laboratório deve implementar ação corretiva. Isto significa que após ter corrigido de imediato o trabalho não conforme no que se refere ao cliente, o laboratório deve analisar a não conformidade e tomar ações corretivas que assegurem ou reduzam o risco desta não conformidade se repetir (ABNT, 2017). É o tratamento usual de uma não conformidade, com análise de possíveis causas raiz, seleção de uma ou várias causas mais prováveis e correção destas causas.

#### 7.2.7.11. Item 7.11 – controle de dados e gestão da informação

Neste item são definidos os requisitos relativos aos dados e informações gerados e utilizados pelo laboratório. Este item assumiu muita importância com o avanço da automação dos laboratórios e com a utilização cada vez maior de softwares para a realização de parte ou da totalidade de uma atividade de laboratório. Esta tendência requer uma maior segurança na manipulação e conservação dessas informações. O

item inicia dizendo que o laboratório deve ter acesso aos dados e informações necessários para realizar as atividades de laboratório. Estabelece também que antes de se implantar um sistema de gestão da informação laboratorial utilizado para a coleta, processamento, registro, relato, armazenamento ou recuperação de dados, este deve ser validado pelo laboratório quanto à funcionalidade, incluindo o funcionamento adequado das interfaces do sistema de gestão da informação laboratorial. Se o laboratório promover alterações em configurações ou modificações em softwares comerciais de prateleira, estas devem ser autorizadas, documentadas e validadas antes da implementação (ABNT, 2017).

Um aspecto ao qual deve ser dada atenção é a aquisição direta de dados através de interfaces entre o sistema de gestão e os instrumentos do laboratório. Estas interfaces precisam ser validadas, e é interessante revalidá-las periodicamente, para garantir que o dado obtido pelo instrumento é o mesmo que está sendo recebido e tratado pelo sistema de gestão. A maioria dos laboratórios hoje utiliza, em maior ou menor grau, os sistemas LIMS (Laboratory Information Management System), trazendo com isso uma série de novos riscos que precisam ser tratados. Apesar disso, a norma esclarece que em seu contexto, “sistema de gestão da informação laboratorial” inclui a gestão de dados e informações contidas também nos sistemas não informatizados, o que inclui todo e qualquer registro dentro do laboratório. Esclarece também que softwares de prateleira são considerados suficientemente validados, desde que utilizados dentro do campo de aplicação para o qual foram projetados (ABNT, 2017).

A norma estabelece também que os sistemas de gestão da informação laboratorial devem ser protegidos contra o acesso não autorizado e contra adulteração ou perda, devem ser operados em um ambiente que esteja em conformidade com as especificações do provedor do sistema ou do laboratório, ou, no caso de sistemas não informatizados, as condições devem proteger a exatidão dos registros e transcrições manuais. Também estes sistemas devem ser mantidos de forma que assegurem a integridade dos dados e informações neles contidos. Devem também incluir o registro de falhas do sistema e as ações imediatas e corretivas apropriadas (ABNT, 2017).



O item estabelece ainda que se o sistema de gestão da informação laboratorial for gerenciado e mantido fora das instalações do laboratório, ou em um provedor externo, o laboratório deve assegurar que as condições estabelecidas no item sejam atendidas. As instruções, manuais e dados de referência referentes ao sistema de gestão da informação laboratorial devem estar prontamente disponíveis para o pessoal do laboratório, e os cálculos e as transferências de dados devem ser submetidas a conferências apropriadas de maneira sistemática (ABNT, 2017). Ou seja, tudo o que for transferido deve ser conferido.

#### 7.2.8. Seção 8 - requisitos do sistema de gestão

Nesta seção estão definidos os requisitos que se aplicam ao sistema de gestão. Na edição anterior da norma, eles estavam inseridos na seção 4. Esta seção foi desmembrada, e os seguintes requisitos foram distribuídos pelas novas seções da norma atual: imparcialidade; confidencialidade; entidade legal, estrutura organizacional e responsabilidades; produtos e serviços providos externamente; análise crítica de pedidos, propostas e contratos; reclamações; trabalho não conforme. Isso foi feito de modo a seguir a abordagem por processo já que estes requisitos são recursos, entradas, saídas ou realimentam o processo das atividades de laboratório. Uma representação deste processo pode ser vista no Anexo B da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 (ABNT, 2017). Permaneceram nesta seção, portanto, os seguintes requisitos:

##### 7.2.8.1. Item 8.1 – opções

Prescreve que o laboratório deve estabelecer, documentar, implementar e manter um sistema de gestão que seja capaz de apoiar e demonstrar o atendimento consistente aos requisitos da norma. Duas opções são oferecidas, e o laboratório deve optar por uma delas. A opção “A” destina-se aos laboratórios que não possuem acreditação pela norma ABNT NBR ISO 9001. Os requisitos que devem ser abordados pelo Sistema de Gestão dos laboratórios que optarem pela opção “A” são: documentação do sistema de gestão; controle de documentos do sistema de gestão; controle de registros; ações para abordar riscos e oportunidades; melhoria; ações corretivas; auditorias internas; análises críticas pela gerência. Os laboratórios que já possuem um sistema de gestão mantido de acordo com os requisitos da norma ABNT NBR

ISO 9001, e que seja capaz de apoiar e demonstrar o atendimento consistente aos requisitos das seções 4 a 7 da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017, são considerados como aderentes aos requisitos listados na opção “A” (ABNT, 2017).

#### 7.2.8.2. Item 8.2 – documentação do sistema de gestão

Prescreve que “a gerência do Laboratório deve estabelecer, documentar e manter políticas e objetivos para o atendimento ao propósito deste documento, e deve assegurar que as políticas e os objetivos sejam reconhecidos e implementados em todos os níveis da organização do laboratório. Essas políticas e objetivos devem abordar a competência, a imparcialidade e a operação consistente do laboratório; a gerência do laboratório deve fornecer evidência do seu comprometimento com o desenvolvimento e implementação do sistema de gestão e com a melhoria contínua de sua eficácia; toda a documentação, processos, sistemas e registros relacionados com o atendimento aos requisitos da norma devem ser incluídos, referenciados ou vinculados ao Sistema de Gestão; todo o pessoal envolvido nas atividades de laboratório deve ter acesso às partes da documentação do sistema de gestão e informações relacionadas que sejam aplicáveis às suas responsabilidades” (ABNT, 2017).

O Sistema de Gestão deve ser aderente às políticas e objetivos que são emitidos pela organização, seja ela uma grande estrutura organizacional à qual o Laboratório pertence, seja ela um pequeno laboratório composto de alguns poucos colaboradores, ou até mesmo uma única pessoa. Numa grande organização, as políticas e objetivos normalmente são emitidos pela alta administração, e o laboratório deve atendê-las, juntamente com as demais unidades organizacionais. Um pequeno laboratório emitirá as políticas e objetivos ele mesmo, através de sua gerência, e o Sistema de Gestão será implantado visando o seu atendimento.

Evidentemente as políticas e objetivos devem ser consistentes e compatíveis com os requisitos da norma, e deve-se levar em conta, ao emití-los, entre outras coisas, o nível de serviço que o laboratório pretende atingir, considerando-se as necessidades dos clientes e os riscos ao negócio. Percebe-se claramente, portanto, a importância

dos requisitos de Sistema e como eles garantem que os demais requisitos, inclusive os diretamente relacionados ao processo, sejam cumpridos.

#### 7.2.8.3. Item 8.3 – controle de documentos do sistema de gestão

Este item estabelece que o laboratório deve controlar os documentos internos e externos, relacionados com o atendimento à norma, que lista quais são os documentos em seu contexto: declarações de política, procedimentos, especificações, instruções do fabricante, tabelas de calibração, gráficos, livros didáticos, cartazes, avisos, memorandos, desenhos, planos, etc., que podem estar em meios impressos ou digitais. O laboratório deve assegurar que os documentos sejam aprovados em relação à sua adequação antes de emitidos pelo pessoal autorizado, que sejam periodicamente submetidos a uma análise crítica e atualizados se necessário, deve ser possível identificar as alterações e a situação atual da revisão dos documentos, as versões pertinentes devem estar disponíveis nos locais onde devem ser utilizados, sua distribuição deve ser controlada, se necessário, e deve-se evitar a utilização não intencional de documentos obsoletos (ABNT, 2017).

Neste item, as preocupações principais são evitar o uso de documentos obsoletos, garantir a revisão de modo que eles estejam sempre atualizados, e garantir a disponibilidade a todos os que precisem utilizá-los.

#### 7.2.8.4. Item 8.4 – controle de registros

Este item determina que o laboratório implemente controles necessários para a identificação, armazenamento, proteção, cópias de segurança, arquivamento, recuperação, tempo de retenção e disposição dos seus registros (ABNT, 2017). Estes registros são as evidências que demonstram o atendimento aos requisitos da norma. Alguns requisitos que garantem a consistência dos registros técnicos estão estabelecidos no item 7.5. São os registros diretamente relacionados às atividades de laboratório, obtidos durante o processo.

Uma definição importante neste item é o tempo de retenção dos registros, que garantirá a rastreabilidade do processo. Este tempo geralmente é de cinco anos, mas

pode ser estendido por razões outras que não a rastreabilidade, como, por exemplo, para pesquisas.

#### 7.2.8.5. Item 8.5 – ações para abordar riscos e oportunidades

Requisito novo, que não existia na edição de 2005 da norma. Estabelece que o laboratório deve abordar riscos e oportunidades para assegurar que o sistema de gestão alcance os resultados pretendidos, para aumentar as oportunidades para atingir os propósitos e objetivos do laboratório, prevenir ou reduzir impactos indesejáveis e possíveis falhas nas atividades de laboratório e alcançar melhoria. O laboratório deve planejar ações para abordar e tratar estes riscos e oportunidades e planejar como integrar e implementar estas ações no Sistema de Gestão, e como avaliar sua eficácia (ABNT, 2017).

Este item vem substituir o que na edição anterior da norma eram chamadas ações de melhoria e ações preventivas, embora o item 8.6 da norma aborde especificamente a melhoria como um todo. A abordagem de riscos permite que fatores que poderiam se transformar em não conformidades e trabalho não conforme ou impedir o laboratório de cumprir as políticas e objetivos sejam detectados e tratados, e se não puderem ser eliminados, pelo menos sua influência seja mitigada caso venham a ocorrer. Já a abordagem de oportunidades permite detectar possibilidades de melhoria no sistema de gestão, ou de facilitar o atendimento às políticas e objetivos. O monitoramento de riscos e oportunidades é fundamental para que não haja desperdício de esforços e recursos tentando realizar mudanças no Sistema de Gestão que não produzam os efeitos desejados. As ações tomadas devem ser proporcionais ao impacto potencial que os riscos e oportunidades terão sobre a validade dos resultados do laboratório.

A norma esclarece, através de nota, que não são necessários métodos formais para a gestão de riscos, nem um processo documentado. Fica a critério do laboratório o desenvolvimento ou utilização de uma metodologia mais elaborada para esta gestão. Este esclarecimento é importante, pois evita que uma abordagem que pode ser extremamente simples acabe se tornando um ônus para o laboratório, e muitas vezes sem produzir os resultados esperados.

#### 7.2.8.6. Item 8.6 – melhoria

Este item determina que o laboratório deve identificar e selecionar oportunidades para melhoria e implementar quaisquer ações necessárias. A norma relaciona possíveis origens de oportunidades de melhorias: análise crítica dos procedimentos operacionais, do uso de políticas, objetivos gerais, resultados de auditorias, ações corretivas, análise crítica pela gerência, sugestões feitas pelo pessoal, avaliação de risco, análise de dados e resultados de ensaios de proficiência. Também é citada, inclusive em subitem separado, dada a sua importância, a retroalimentação por parte dos clientes. Esta retroalimentação deve ser analisada e deve ser utilizada para melhorar o sistema de gestão, as atividades de laboratório e o atendimento ao cliente (ABNT, 2017).

A retroalimentação é ferramenta fundamental para a obtenção de melhorias, porque é um retorno direto daquele que deve ser um dos focos das políticas e objetivos da qualidade: o cliente.

#### 7.2.8.7. Item 8.7 – ações corretivas

Item que prescreve como o laboratório deve proceder ao se deparar com uma não conformidade. Lembremos que a não conformidade pode se tornar um trabalho não conforme, porém não necessariamente, o que foi comentado no item 6.2.7.10 (item 7.10 da norma). Não são tratados no mesmo item, nem sequer na mesma seção, porque o trabalho não conforme está diretamente relacionado com o processo. A não conformidade pode ou não estar relacionada com o processo.

A norma determina o seguinte:

*“O laboratório deve ter um procedimento que deve ser implementado, quando qualquer aspecto das atividades de laboratório ou os resultados deste trabalho não estiverem em conformidade com seus próprios procedimentos ou com os requisitos acordados com o cliente (por exemplo, equipamentos ou condições ambientais fora dos limites especificados, resultados do monitoramento que não atendem aos critérios especificados). O procedimento deve assegurar que sejam definidas as responsabilidades e autoridades pela gestão do trabalho não conforme; as ações (incluindo interrupção ou repetição do trabalho e retenção dos relatórios, quando necessário) sejam baseadas nos níveis de risco estabelecidos pelo laboratório; seja feita uma avaliação da importância do trabalho não conforme, incluindo uma*

*análise do impacto em resultados anteriores; seja tomada uma decisão sobre a aceitabilidade do trabalho não conforme; quando necessário, o cliente seja notificado e o trabalho seja cancelado; seja definida a responsabilidade pela autorização da retomada do trabalho” (ABNT, 2017).*

Assim, quando uma não conformidade é detectada, ela deve ser avaliada, deve ser determinado o seu impacto nas atividades de laboratório, inclusive nos resultados anteriormente obtidos, e que pode transformá-la num trabalho não conforme. O nível de risco adotado pelo laboratório vai definir as ações necessárias, que podem chegar à interrupção do trabalho. O item ainda determina que as ações corretivas adotadas devem ser apropriadas aos efeitos das não conformidades encontradas. Isso equivale a dizer que deve ser feita uma análise de causa raiz, de modo que as ações corretivas realmente sejam eficazes em eliminar essas causas. Também implica no monitoramento posterior, de modo a garantir essa eficácia. O laboratório também precisa reter registros deste tratamento (ABNT, 2017).

#### 7.2.8.8. Item 8.8 – auditorias internas

Uma vez estabelecido o Sistema de Gestão, ele deve ser auditado a intervalos determinados, de modo que o laboratório obtenha subsídios sobre sua adequação e funcionamento. Isso deve ser realizado de uma maneira planejada, definindo o método, as responsabilidades, os critérios, o escopo e o relato dos resultados da auditoria. O procedimento deve assegurar que os resultados sejam relatados à gerência, que as correções e ações corretivas sejam implantadas o mais rapidamente possível, e que os registros sejam retidos como evidência da realização do processo de auditoria (ABNT, 2017).

Esta é uma das ferramentas mais úteis no sentido de se obter informações sobre a eficácia do Sistema de Gestão, já que a auditoria interna cobre a aplicação de todos os itens da norma. Permite que sejam corrigidos eventuais desvios e problemas de consistência do Sistema de Gestão, e promove a melhoria contínua deste Sistema.

#### 7.2.8.9. Item 8.9 – análises críticas pela gerência

Periodicamente o laboratório deve analisar criticamente o seu Sistema de Gestão, para assegurar sua eficácia, suficiência e adequação. Essa análise crítica deve incluir as políticas e objetivos que foram declarados pela gerência do laboratório. A norma especifica as entradas que devem minimamente fazer parte da análise crítica. São elas: mudanças em questões externas e internas que sejam pertinentes para o laboratório; atendimento aos objetivos; adequação das políticas e procedimentos; situação das ações decorrentes de análises críticas anteriores pela gerência; conclusões das auditorias internas recentes; ações corretivas; avaliações realizadas por organizações externas; mudanças no volume e tipo de trabalho ou em seu conjunto de atividades de laboratório; retroalimentação de clientes e do pessoal; reclamações; eficácia de quaisquer melhorias implementadas; suficiência de recursos; resultados da identificação de riscos; conclusões sobre a garantia da validade de resultados; outros fatores pertinentes, como atividades de monitoramento e treinamento (ABNT, 2017).

As saídas da análise crítica pela gerência devem registrar todas as decisões e ações relacionadas pelo menos com: a eficácia do sistema de gestão e seus processos; a melhoria das atividades de laboratório com respeito ao atendimento aos requisitos deste documento; a provisão de recursos requeridos; quaisquer necessidades de mudanças (ABNT, 2017).

Essas ações e decisões devem ser monitoradas, para verificar se os recursos estão sendo empregados de maneira eficiente e se as ações realmente produzindo os resultados esperados. O item “d” das entradas prevê que estas ações sejam avaliadas, porém não é prudente aguardar até a próxima análise crítica para só então perceber que recursos foram desperdiçados em ações que não produziram qualquer efeito sobre o Sistema de Gestão ou não solucionaram as contingências para as quais foram tomadas.

#### 7.2.8.10. Anexos

A norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 possui ainda dois anexos. O primeiro refere-se à rastreabilidade metrológica. Este anexo aplica-se às medições realizadas pelo laboratório, que é o responsável por estabelecer a rastreabilidade de suas

medidas. No caso específico da amostragem, atualmente, aplica-se aos ensaios de campo ou realizados nas instalações permanentes a ela associados, já que eles são acreditados em conjunto. Se futuramente a CGCRE decidir prover acreditação para a operação de amostragem, então a rastreabilidade seria aplicável aos instrumentos de medição e a qualquer outro equipamento que necessitasse de calibração rastreável metrologicamente. O anexo 2 fornece esclarecimentos adicionais sobre as opções do Sistema de Gestão em função da norma ABNT NBR ISO 9001.

### 7.3. O NIT-DICLA-57

A norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 estabelece no seu item 5.4 que as atividades de laboratório devem atender aos requisitos deste documento, e também aos requisitos dos clientes, das autoridades regulamentadoras e organizações que fornecem reconhecimento (ABNT, 2017). A CGCRE concede a acreditação, e o regulamento está descrito no documento NIT-DICLA-31. O documento DOQ-CGCRE-001, “Orientação para a acreditação de laboratórios, produtores de materiais de referência e provedores de ensaios de proficiência”, traz orientações para essa acreditação. No item 8, o DOQ-CGCRE-001 traz o seguinte texto:

*“A CGCRE disponibiliza a acreditação de laboratórios de calibração, de ensaio e de análises clínicas, de organismos de certificação, de organismos de inspeção, de produtores de materiais de referência e de provedores de ensaios de proficiência. No caso de laboratórios de ensaio, de análises clínicas e de calibração, produtores de materiais de referência e provedores de ensaios de proficiência, a DICLA é a unidade responsável pela coordenação, gerenciamento e execução das atividades de acreditação.” (CGCRE, 2020).*

No item 10.6, o DOQ-CGCRE-001 informa: “A CGCRE estabelece documentos normativos (NIE-CGCRE, NIT-DICLA), que também constituem requisitos para a acreditação, sendo a conformidade do laboratório a estes requisitos avaliada em todas as etapas da acreditação.” (CGCRE, 2020)

O NIT-DICLA-031 tem o seguinte objetivo (item 1):

*“Esta norma estabelece o regulamento a ser atendido por laboratórios, produtores de materiais de referência e provedores de ensaios de proficiência acreditados ou postulantes à acreditação pela CGCRE” (CGCRE, 2020). Estabelece ainda o seguinte: “A CGCRE estabelece documentos normativos (NIE, NIT) e orientativos (DOQ) disponibilizados no site da Acreditação <https://www4.inmetro.gov.br/acreditacao>” (CGCRE, 2020, item 9.5).*



Este item contém dois subitens. O 9.5.1 estabelece que “os documentos normativos constituem igualmente requisitos para a acreditação, pois definem as políticas, os critérios e os regulamentos para a concessão e a manutenção da acreditação. A conformidade do OAC a estes documentos é avaliada em todas as etapas da acreditação” (CGCRE, 2020). O subitem 9.5.2 estabelece que “Os documentos orientativos fornecem informações adicionais sobre a atividade de acreditação de OAC, contendo, em sua maior parte, aplicações de requisitos da acreditação com vistas a auxiliar o OAC na sua implementação. Embora não seja considerada compulsória sua implementação, o OAC que segue estas aplicações atende aos respectivos requisitos; caso contrário, o OAC deve demonstrar como é assegurado o seu atendimento” (CGCRE, 2020).

O NIT-DICLA-57, documento intitulado “Critérios para acreditação da amostragem para ensaios de águas e matrizes ambientais”, é um documento normativo, o que significa que sua aplicação é compulsória. O título pode gerar alguma confusão, pois já viu-se que a acreditação não é concedida à amostragem como atividade isolada, e sim aos ensaios de campo ou em instalações permanentes a ela associados. O próprio documento esclarece isso no seu objetivo:

“Este documento não se aplica à amostragem como uma atividade isolada, desvinculada do processo de medição (ensaio). Portanto, não se aplica a organizações/laboratórios que têm a amostragem como sua única atividade de trabalho. Isto é, a política da CGCRE para acreditação da amostragem permite acreditar o laboratório para realizar amostragens apenas nos casos em que o próprio laboratório que realiza a amostragem também realizar algum ensaio nas amostras que obtém, sejam estes ensaios realizados no local da amostragem ou nas instalações permanentes do laboratório que realizou a amostragem” (CGCRE, 2018).

O item 9 do documento estabelece as condições em que a amostragem pode ser acreditada. O documento deve ser utilizado por laboratórios acreditados ou postulantes à acreditação em ensaios de águas e matrizes ambientais, e pelos avaliadores e especialistas que atuarão no processo de acreditação (CGCRE, 2018). O documento, no item 6, expressa o que considera, para sua aplicação, a definição de amostragem, e diversas outras definições:

*“6.1 Amostragem: procedimento definido, pelo qual uma parte de uma substância, material ou produto é retirada para produzir uma amostra representativa do todo, para ensaio ou calibração subsequentes. A amostragem também pode ser requerida pela especificação apropriada, para a qual a substância, material ou produto é ensaiado ou calibrado. Em alguns casos (por exemplo: análise forense), a amostra pode não ser representativa, mas determinada pela disponibilidade (ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 – Item 5.7.1 – Nota 1)” (CGCRE, 2018)*

Algumas observações são necessárias a respeito dessa definição. O termo “ensaiado” está grifado no documento original. É uma ênfase adicional ao fato de se acreditar a amostragem apenas quando há um ensaio subsequente associado. Observa-se também uma referência à edição de 2005 da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, e não a atual, embora esta edição do documento NIT-DICLA-57 tenha sido publicada em outubro de 2018, e a revisão da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 tenha sido publicada em dezembro de 2017. A explicação para isso é que a revisão da NIT-DICLA-57 é realizada normalmente por um subgrupo de uma comissão técnica da DICLA, a CT-05, subgrupo ao qual o autor deste trabalho pertence, e há um hiato entre a revisão do documento normativo e a sua publicação pela DICLA.

De qualquer modo, as definições apresentadas neste documento não só são compatíveis com as definições utilizadas nas normas ABNT NBR 16434 e ABNT NBR 16435, como são também mais abrangentes, já que abordam uma variedade de matrizes além de solos, resíduos e lodos. Trazem também figuras adicionais de controle de qualidade, como, por exemplo, as amostras de adição de padrão ou fortificação. Portanto, o documento é perfeitamente aplicável em conjunto com essas duas normas.

O Item 8 do documento, “Introdução”, traz considerações gerais sobre o processo de amostragem. Estabelece que “todo ensaio a ser realizado por um laboratório requer um planejamento que defina as etapas do serviço a ser prestado ao cliente. Em particular, os ensaios que envolvem amostragem são planejados em comum acordo com as partes interessadas, considerando especialmente o pedido, as especificações e o propósito do cliente. Desta forma, o planejamento do ensaio contempla detalhes, desde o plano de amostragem, o procedimento empregado para a retirada das amostras e o seu manuseio nas instalações do cliente, o transporte, a recepção no laboratório e a triagem das amostras e o seu manuseio nas instalações do cliente, o transporte, a recepção no laboratório e a triagem das amostras, o armazenamento, os pré-tratamentos e a execução da análise (método preparatório, método de introdução da amostra no equipamento e método determinativo), a

avaliação dos controles da qualidade, inclusive dos ensaios correlacionados, a qualificação dos resultados e as informações que estarão contidas no relatório de ensaios” (CGCRE, 2018).

O documento reforça assim a importância do papel que a amostragem exerce nos ensaios subsequentes e nos resultados obtidos, podendo desta maneira afetar até mesmo a utilização dos dados em projetos e estudos. É fundamental que as amostras e sub-amostras coletadas sejam as mais representativas possíveis do local de onde foram retiradas, e preservem suas características e concentrações de analitos de interesse até o momento de serem ensaiadas.

Um ponto importante que o documento estabelece é que a responsabilidade pela elaboração dos controles da qualidade é do laboratório que realiza os ensaios de pH, Cloro Residual e Temperatura da Amostra. Isto não é um problema atualmente, em que a acreditação é concedida com base nos ensaios associados à amostragem, mas pode se tornar um problema futuro, caso a acreditação passe a ser concedida apenas à operação de amostragem, sem qualquer ensaio associado, seja de campo ou realizado nas instalações permanentes.

O item 8 do documento, de forma geral, divide um ensaio que envolva amostragem em quatro etapas distintas. São elas a amostragem, os ensaios nas instalações do cliente, os ensaios nas instalações permanentes e os resultados (CGCRE, 2018).

Em relação à amostragem, os pontos principais são que ela deve incluir um planejamento, estabelecido em comum acordo com todas as partes interessadas. O planejamento também é dividido em etapas, cujas principais são: “a análise crítica do pedido do cliente (requisitos do cliente), incluindo a metodologia analítica a ser utilizada nas instalações do cliente e no laboratório (instalações permanentes), a mobilização, a retirada da amostra, o manuseio, o transporte, a recepção, a triagem das amostras, a avaliação dos controles de qualidade dos ensaios realizados nas instalações dos clientes e o armazenamento” (CGCRE, 2018).

O item 8 do documento também elenca os ensaios que no mínimo devem ser executados nas instalações do cliente, especificamente no caso de amostragem de água subterrânea e

emissões atmosféricas, em função da intervenção no interior do poço, que provoca diversas alterações nestes parâmetros. Traz também diversas recomendações em relação a estes ensaios, e também em relação aos ensaios realizados nas instalações permanentes. Trata ainda da liberação e relato dos resultados e das incertezas de medição associadas.

O item 9, “Política para Acreditação de Amostragem”, relata o que foi estabelecido pela DICLA em relação à acreditação da amostragem. Os pontos mais importantes são que se o laboratório que realiza amostragem e os ensaios subsequentes não estiver acreditado para amostragem, mas somente para ensaios e realizar a amostragem, não pode emitir relatórios de ensaio com o símbolo da acreditação ou fazer referência a ela, pois a amostragem é considerada parte integrante do processo analítico. Estabelece também que se o laboratório não for responsável pela fase de amostragem (ou seja, a amostra tenha sido fornecida pelo cliente), deve indicar no relatório que as amostras foram analisadas conforme recebidas. Se o laboratório tiver conduzido ou dirigido a fase de amostragem, deve apresentar no relatório os procedimentos utilizados (ou plano de amostragem) e comentar sobre possíveis limitações impostas aos resultados (CGCRE, 2018). Os demais subitens do item 9 detalham as situações a que se aplicam ou não a acreditação.

O item 10 do documento lista os requisitos da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 que se aplicam de forma particular aos laboratórios acreditados que realizam amostragem. Lembremos que este documento faz referência à edição de 2005 da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, e não à sua última edição, de 2017. Como estas aplicações já foram discutidas ao realizar a leitura crítica da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017, não o serão novamente aqui.

O item 11 recomenda a aplicação do documento normativo NIT-DICLA-016, “Elaboração de Escopo de Laboratórios de Ensaio e de Provedores de Ensaio de Proficiência”, para a elaboração do escopo dos laboratórios em relação à amostragem e ensaios realizados nas instalações de clientes.

O anexo 1 do NIT-DICLA-57 intitula-se “Conteúdo mínimo do plano de amostragem (águas, efluentes, solos, sedimentos e resíduos industriais)”. De extrema importância sua aplicação, já que se constatou em vários trechos deste trabalho que o planejamento da amostragem é essencial para garantir uma representatividade das amostras e a manutenção

de suas características até o momento do ensaio, e assim permitir que os resultados obtidos tenham a qualidade adequada para seu uso.

O anexo relaciona os interessados que devem ou podem participar do planejamento da amostragem, quais informações devem ser consideradas, e recomenda a visita prévia ao local onde será realizada a operação de amostragem. Lista também o conteúdo mínimo do plano de amostragem, que consiste nos seguintes itens:

- “1.1 O objetivo do ensaio, estudo ou projeto;*
- 1.2 as especificações do cliente, inclusive as de natureza legal, expressas em leis, resoluções, regulamentos e normas técnicas;*
- 1.3 duração do estudo ou projeto;*
- 1.4 definição dos tipos de matrizes que serão amostradas e quantidade de amostra a ser retirada;*
- 1.5 a definição dos locais para a amostragem e de sua acessibilidade, a definição da frequência da amostragem e a definição das datas e dos horários da amostragem;*
- 1.6 a definição do pessoal de supervisão e do pessoal encarregado qualificado de acordo com cada uma das etapas do trabalho a ser realizado;*
- 1.7 o programa de garantia da validade dos resultados da amostragem, estabelecido de acordo com as exigências das normas de referência (USEPA, SMEWW e literatura especializada) incluindo a informação das amostras que serão retiradas para fins de controle da qualidade, conforme solicitado pela norma de referência, considerando o histórico, o objetivo e o risco envolvido. São exemplos de controles: brancos de equipamento; brancos de campo; brancos de viagem; brancos de temperatura; para comparações interlaboratoriais ou amostra testemunho;*
- 1.8 a informação sobre a qualidade da água reagente utilizada para o enxágue dos equipamentos no campo e para o preparo do branco dos reagentes utilizados para a preservação das amostras;*
- 1.9 a informação sobre a qualidade dos reagentes utilizados para a preservação dos brancos e das amostras;*
- 1.10 a informação sobre a seleção dos métodos analíticos e dos métodos de amostragem a serem utilizados para o ensaio dos brancos e das amostras, inclusive dos métodos de manuseio e de pré-tratamento no campo e no laboratório;*
- 1.11 a informação sobre a seleção dos equipamentos a serem utilizados para a retirada de amostras, para os ensaios de campo, e dos veículos a serem utilizados para o transporte da equipe e dos equipamentos, do material, das amostras e dos controles de qualidade;*
- 1.12 informações sobre o recebimento e o armazenamento das amostras no laboratório;*
- 1.13 informações sobre a validade das amostras com e sem preservação, considerando as instruções gerais e particulares da norma de referência, inclusive as diferenças de concentração;*
- 1.14 relação de ensaios a serem realizados no campo, durante a amostragem, conforme solicitado pelas normas de referência e/ ou pela legislação vigente;*
- 1.15 Relação de procedimentos a serem utilizados.” (CGCRE, 2018)*

Como se percebe, uma quantidade realmente grande de informações, muitas delas já previstas nas normas ABNT NBR 16434 e ABNT NBR 16435. O Anexo 2 refere-se especificamente a ar atmosférico, motivo pelo qual não iremos comentá-lo aqui.

#### 7.4. O DOQ-CGCRE-091

Viu-se no contexto do trabalho que a CGCRE estabelece documentos normativos, cuja aplicação é obrigatória, e documentos orientativos, de aplicação opcional. O documento NIT-DICLA-57 é normativo, o que significa que sua aplicação é obrigatória.

Outro documento que trata da amostragem é o DOQ-CGCRE-091, atualmente em sua primeira revisão, datada de setembro de 2019. Embora seja orientativo, na prática seu atendimento é interessante, pois garante o atendimento a diversos itens da política de acreditação da CGCRE e aos requisitos da norma, já que os avaliadores o levarão em conta durante a avaliação, os aplicáveis, evidentemente.

Seu título é “Orientação para Amostragem de Matrizes Ambientais”. Considera-se imprescindível sua citação aqui, já que seus capítulos 13 e 14 referem-se respectivamente a solos e sedimentos. Em seu item 1, “Objetivo”, o documento declara seu propósito e sua aplicação às matrizes ambientais de águas subterrâneas e superficiais, efluentes líquidos, solos e sedimentos (CGCRE, 2019). O documento fornece orientações gerais para a seleção da metodologia analítica a ser prevista no plano de amostragem, conferência, interpretação dos resultados analíticos a serem aplicados em estudos ambientais e para estimativa de incerteza da amostragem (CGCRE, 2019). Um esclarecimento importante que o documento traz é que se houver alguma divergência entre ele e as normas de referência, as normas de referência continuam sendo aplicadas. O campo de aplicação é o mesmo do NIT-DICLA-57. Outro ponto a destacar é que o documento inclui entre os seus documentos complementares as normas ABNT NBR 16434 e ABNT NBR 16435, o que o torna muito relevante para este trabalho.

No seu item 8, o documento traz diversas definições relacionadas à operação de amostragem. No item 9, trata dos requisitos gerais de amostragem. Trata também das amostras de controle de qualidade. Traz ainda as etapas principais que devem ser observadas quando se elabora o plano de amostragem, remetendo ao texto do NIT-DICLA-57, prova da completeza das recomendações deste último.

O item 9 aborda ainda a validade das amostras, seu manuseio, citando nominalmente neste subitem as normas ABNT NBR 16434 e ABNT NBR 16435, o acondicionamento, transporte e armazenamento de amostra, frascos e recipientes para armazenamento das amostras, a sequência de prioridade na amostragem de acordo com os parâmetros de interesse, a descontaminação dos equipamentos, as medições de campo, e a incerteza da amostragem. Os itens 10, 11 e 12 tratam respectivamente da amostragem de águas subterrâneas, águas superficiais e efluentes líquidos, matrizes ambientais que estão fora do escopo deste trabalho.

Já o item 13 trata de solos, citando novamente a norma ABNT NBR 16434. Estabelece que a amostragem de solo faz parte do processo de investigação ambiental e da instalação do Poço, quando requerido, e que nesta etapa deve ser feita a descrição litológica do solo por profissionais habilitados. Recomenda ainda que dada a criticidade desta etapa, é fundamental que seja realizada pela empresa responsável tecnicamente pelo estudo ambiental (por exemplo, gerenciamento de áreas contaminadas). Indica técnicas de resposta rápida como auxiliares na definição da alíquota do horizonte do solo a ser analisada, e a importância da aderência do plano de amostragem ao modelo conceitual da área (CGCRE, 2019).

O item 14 refere-se especificamente a sedimentos, e o item 15 a comunidades aquáticas. O documento possui um anexo, o Anexo A, que traz em seu item 1 orientações para a seleção dos métodos analíticos por parâmetro, e lista os principais interferentes de cada parâmetro e como seu efeito pode ser mitigado ou eliminado. No item 2, recomendações para a conferência e interpretação de resultados analíticos. Cita neste segundo item nominalmente a norma ABNT NBR 16435 como referência para a interpretação dos dados das amostras de controle de qualidade.

#### 7.5. A Resolução SMA 100, sua origem e história

Os órgãos componentes do SEAQUA, entre eles a CETESB, no decorrer de suas atribuições sempre se depararam com diversos problemas relacionados à falta de qualidade dos resultados analíticos que são utilizados para embasar suas decisões. A CETESB já dispunha de laboratórios acreditados pela norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 desde 1998, e desde então vem ampliando o número de parâmetros acreditados. Contudo, muitos

laboratórios externos que forneciam dados ao SEAQUA, e nos quais as decisões eram baseadas, não eram acreditados. Isso ocasionava muitos problemas em relação aos relatórios de ensaio que eram entregues ao SEAQUA. Os principais eram a falta de dados sobre a amostragem, sobre as etapas de pré-tratamento e sobre o ensaio, métodos inadequados, desatualizados, não validados ou não informados, unidades incoerentes ou não informadas, limites de detecção incoerentes ou não informados, falta de identificação do laboratório e de seus responsáveis legais e técnicos, chegando até mesmo à falsificação de relatórios de ensaio. A consequência disso era a utilização de dados não confiáveis, que por sua vez levavam a decisões equivocadas ou ineficazes. Tentando melhorar esta situação, a Secretaria de Estado do Meio Ambiente publicou a resolução SMA – 37, em 30/08/2006. Esta resolução estabelecia que os laudos analíticos (relatórios de ensaios) contendo ensaios físicos, químicos orgânicos e inorgânicos, microbiológicos, biológicos e toxicológicos, e que fossem submetidos à apreciação dos órgãos integrantes do SEAQUA, só seriam aceitos se emitidos por laboratório acreditado para realizar aquele parâmetro pela norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, pelo INMETRO ou outro organismo reconhecido por ele. Em não havendo laboratórios nestas condições, os ensaios seriam aceitos se realizados por laboratório acreditado para a realização de outro parâmetro qualquer, a critério da CETESB. Determinava também que os resultados deveriam ser entregues em documento assinado por profissional habilitado e contendo o selo do INMETRO ou da entidade reconhecida por este.

Em 2012, a Resolução SMA – 37 foi atualizada, incluindo-se entre as exigências a acreditação para amostragem, além de outras adequações, originando a Resolução SMA – 90, que entrou em vigor em 14/11/2012, e sendo por ela revogada. A SMA – 90 estabeleceu, em adição aos critérios da SMA – 37, que resultados de laboratórios não acreditados seriam aceitos, a critério do órgão que os recebesse, desde que acompanhados de evidências objetivas que garantissem sua qualidade, avaliados pelas áreas competentes da CETESB. Um dos problemas na época foi a dificuldade de acreditação para amostragem de alguns laboratórios em função dos requisitos da NIT-DICLA-57, na ocasião em sua versão 01. Este e outros entraves levaram à criação de um grupo de trabalho, estabelecido pela resolução SMA – 39, de 20/05/2013, cujo objetivo era ajustar o conteúdo da Resolução SMA – 90 de modo a permitir uma melhor aplicação do seu conteúdo. O trabalho deste grupo resultou na Resolução SMA – 58, de 15/07/2013, suspendendo a exigência da acreditação da amostragem até 13/05/2014.



Finalmente, em 22/10/2013, foi publicada a Resolução SMA – 100, que revogou as resoluções SMA – 90, SMA – 37 e SMA – 58, e concedeu prazo de dois anos para a retomada da exigência da acreditação das atividades de amostragem. A Resolução elenca as matrizes para as quais é exigida a acreditação. Ficaram de fora exatamente aquelas matrizes cuja amostragem é realizada por entidades que não realizam ensaios de campo ou ensaio subsequente, e, portanto, não são passíveis de acreditação, em função da atual política da CGCRE. Esta situação somente terá mudança se a política da CGCRE também for alterada, estendendo a acreditação às entidades que realizam apenas a amostragem.

## 8. DISCUSSÃO

Após a leitura de todos estes documentos, julga-se interessante ressaltar os seguintes pontos:

### 8.1. Norma ABNT NBR 16434

A norma recomenda, em seu item 7.3.1, a colocação de uma barra de homogeneização revestida por PTFE ou vidro. Sua utilização inclusive é acompanhada de problemas potenciais, como por exemplo o aumento do volume contido no frasco, podendo levar a um aumento da pressão interna do frasco e a um comprometimento do septo. Se fosse uma determinação, seria sugerida a sua retirada, já que na prática a barra nunca é utilizada. Contudo, como se trata de uma recomendação, acompanhada do termo “se necessário”, julga-se que a alteração deve ficar a critério do grupo que realizar revisões futuras no documento.

### 8.2. Norma ABNT NBR 16435

Nesta norma, após a leitura crítica do seu item 5, que lista os requisitos mínimos que devem constar do rótulo colocado na amostra coletada, propomos algumas alterações, que estabeleceriam estas informações mínimas como segue: identificação do projeto ou do cliente, identificação inequívoca da amostra, identificação da matriz a ser analisada, grupos de analitos de interesse a serem analisados, quando couber, especificação dos preservantes eventualmente utilizados, data e horário da amostragem.

Outro aspecto a ser considerado diz respeito ao item 4.2.1, “Garantia da temperatura da amostra”. Esta garantia não é fácil de conseguir em campo. Poder-se-ia minimizar a influência da temperatura durante a amostragem e a sub-amostragem, evitando-se a realização dessas atividades em dias muito quentes, e procedendo-se à sub-amostragem o mais rapidamente possível, o que inclusive já é recomendado na norma de amostragem. Após a sub-amostragem, o controle da temperatura torna-se mais fácil, podendo-se assim garantir que a amostra chegue ao laboratório sem alterações.

Um ponto que precisa ser esclarecido a respeito do ensaio de adição de padrão, também conhecido como “fortificação” ou “spike”, cuja finalidade principal é identificar

interferências e efeitos de matriz, é que este tipo de controle da qualidade aplica-se ao desempenho da matriz e da SQI em relação ao método analítico utilizado para o ensaio. Efeitos da matriz sobre a SQI e que ocorrem lentamente não serão detectados. Por exemplo, se uma determinada composição de solo causa uma degradação lenta do contaminante, então o ensaio de fortificação (“*spike*”) não vai detectá-lo. O “*spike*” vai detectar aquela interferência que ocorre no processo analítico em função da composição da matriz, e que se manifesta imediatamente ou após um curto tempo de contato. Um exemplo típico é a interferência de íons sulfeto, tiosulfato e sulfito na determinação de cloreto pelo método titulométrico com nitrato de prata. Estes íons podem ser removidos pela adição de peróxido de hidrogênio. Contudo, se o efeito matriz for, por exemplo, a degradação da SQI após um período longo de contato, o “*spike*” não o acusará, já que no curto período entre a adição do padrão e a realização do ensaio o efeito não se manifestaria. Outro exemplo de controle de qualidade que é específico da SQI e do método analítico é o “surrogate”, que é uma substância que não está presente na amostra, mas que é detectada da mesma maneira que as SQIs presentes. É uma garantia de que o método de ensaio está tendo um desempenho satisfatório.

Um cuidado adicional em relação aos métodos de ensaio diz respeito aos limites de quantificação. Esses limites devem ser compatíveis com os níveis de SQIs que se pretende detectar, e com os valores de referência, sejam eles valores de intervenção ou valores de legislação. Se o limite de quantificação for superior a esses valores de referência, corre-se o risco de não se poder determinar efetivamente se um valor é ou não aceitável para o propósito a que se destina, perdendo-se assim o objetivo da atividade. Este ponto está intimamente relacionado ao item 7.1.3 da norma ABNT ISO/IEC 17025:2017, que trata da regra de decisão. Embora a regra de decisão se aplique especificamente à incerteza de medição, ela pode eventualmente ser aplicada a questões relacionadas ao limite de quantificação. Neste caso, ao risco de se deixar de relatar uma concentração da SQI ou de se obter dados que não poderão ser utilizados posteriormente. Esse problema pode ser evitado com a seleção adequada dos métodos de ensaio, sempre em consenso com o cliente.

Curiosamente, esta norma não cita em suas referências normativas a norma ABNT NBR 16434, embora inclua em seu escopo a amostragem de solo. Ou seja, na prática, a amostragem de resíduos sólidos, solos e sedimentos para COVs, justamente a mais sensível

a incertezas, desvios e erros, não é abrangida pela norma de controle da qualidade da amostragem. Tal ocorrência é facilmente explicada pelo fato de as normas terem sido publicadas exatamente no mesmo dia. Possivelmente isto será corrigido numa próxima revisão da norma.

### 8.3. Norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017

Registra-se uma crítica em relação ao item 7.3.2 desta norma, já que não parece fazer muito sentido a descrição da seleção de amostras ou locais e o plano de amostragem ser registrados no método de amostragem. Em nosso entendimento, o método de amostragem deveria ser utilizado em diferentes planos de amostragem. Se no título do subitem a palavra “método” fosse trocada com a palavra “plano” da alínea “b”, o item ficaria mais coerente. Deste modo, o plano de amostragem descreveria a seleção de amostras ou locais, o método de amostragem e a preparação ou tratamento das amostras, embora a alínea “c” pudesse também estar contida no método de amostragem. A crítica é motivada pelo entendimento de que o mesmo método de amostragem pode ser aplicado a vários locais, enquanto que o plano de amostragem deve ser elaborado para cada situação, embora planos de amostragem de áreas diferentes possam coincidentemente ser iguais ou parecidos.

No sentido de contribuir com uma futura mudança da política de acreditação da CGCRE, cita-se e comentam-se aqui os requisitos que em nossa avaliação devem ser atendidos por uma entidade que execute apenas a amostragem. Parte destes comentários já foi feita em cada requisito, no capítulo que analisa a norma 17025, mas julga-se interessante reuni-los aqui para tornar mais clara a abordagem. A opinião aqui expressa é pessoal, baseada nos estudos desenvolvidos para a elaboração deste trabalho. Não representa de modo algum a opinião da CGCRE ou de qualquer órgão acreditador ou normativo. Outros fatores certamente devem ser considerados para que a política de acreditação seja modificada, alguns pertinentes ao próprio órgão.

O item 4, “Requisitos Gerais”, que trata da imparcialidade e da confidencialidade, aplica-se a qualquer organismo acreditado, pois quem realiza a amostragem está sujeito às mesmas condições de um laboratório de ensaio, no que diz respeito a pressões financeiras, comerciais ou de outra natureza. O mesmo para as responsabilidades envolvidas na gestão das informações obtidas ou criadas durante a realização de suas atividades.

Para o item 5, “Requisitos de Estrutura”, é nossa opinião que todos se aplicam, porque estão relacionados com a estrutura organizacional da entidade, necessária para que haja segurança em relação à sua atuação.

Em relação ao item 6, numa abordagem geral, ele não só se aplica como é de fundamental importância. No levantamento que fizemos dos fatores que podem afetar a amostragem, a grande maioria tem origem humana, na forma de imperícia, falta de treinamento ou de experiência de quem realiza a atividade. Assim, o item 6.2 deve ser rigorosamente atendido para garantir a redução do risco de ocorrer este tipo de problema. O treinamento e orientação da equipe que realiza as atividades de campo são fundamentais para que elas sejam bem sucedidas. Devem ser lideradas por pessoa experiente, e possuírem procedimentos pré-definidos para os principais problemas que podem ser encontrados numa atividade fora das instalações permanentes. O item 6.3 constitui um caso que precisa de análise rigorosa. Uma dificuldade é atender às condições ambientais adequadas em trabalho de campo. Contudo, se os ensaios de campo associados à amostragem são acreditados, e são realizados nas instalações do cliente, não vemos porque não podem ser atendidos dentro de certas condições e de uma tolerância para a amostragem também. O item 6.4 também se aplica, uma vez que são utilizados equipamentos tais como balança de campo, medidores PID e FIT, que podem interferir diretamente na qualidade dos dados obtidos a partir das amostras encaminhadas ao laboratório. É fundamental a utilização de padrões de referência certificados, especialmente se houver a possibilidade de se prescindir da calibração realizada por laboratório pertencente à Rede Brasileira de Calibração. A mesma consideração vale para o item 6.5. O item 6.6 também se aplica, já que dificilmente alguma entidade, qualquer que seja sua atividade, poderá prescindir de produtos e serviços providos externamente. Um serviço importante, quando não realizado pela própria entidade, é o de armazenamento e transporte das amostras, e é um exemplo de serviço provido externamente e que deve ser assegurada sua adequação, para não comprometer a atividade realizada.

O item 7, em nossa opinião, também é aplicável de modo geral. Uma análise detalhada deve ser realizada sub-requisito a sub-requisito, pois alguns podem não ser exigíveis em se tratando apenas da amostragem. Atenção especial deve ser atribuída ao requisito 7.8, que trata do relato dos resultados. É bastante desejável que o relatório de resultados, além de

conter todas as informações requeridas pela norma, seja padronizado, no sentido de facilitar o entendimento de quem vai utilizar os dados contidos num laudo. A norma não trata do formato especificamente, apenas do conteúdo. Assim, a decisão sobre como realizar essa padronização teria de partir dos próprios laboratórios ou entidades, ou de uma legislação futura que exija a acreditação. A experiência com laboratórios de ensaios e calibração mostra que não é uma tarefa fácil em se tratando de laboratórios reunidos numa mesma organização, portanto é possível prever o que aconteceria numa eventual tentativa de padronização por consenso entre as entidades que realizam esta atividade. Já uma decisão ou legislação partindo de um órgão regulamentador seria eficaz no sentido de obter esta padronização. A utilização do selo do INMETRO contendo o número de acreditação do laboratório ou entidade nos relatórios de resultados atesta a sua condição, e seria a garantia de que os resultados ali contidos estão em conformidade com os regulamentos e requisitos desta acreditação.

O item 8 aplica-se em sua totalidade. Como ele trata do Sistema de Gestão propriamente dito, ele deve ser plenamente atendido pela entidade postulante à acreditação. No caso da entidade fazer parte de uma organização que já tenha um Sistema de Gestão, acreditado ou não, boa parte, senão a totalidade dos requisitos relativos ao Sistema de Gestão já estarão sendo atendidos, tornando mais fácil e menos onerosa a preparação para uma acreditação pela norma 17025. Contudo, é importante lembrar que é necessário o envolvimento da alta administração da organização e da destinação de recursos para que o objetivo de acreditar a entidade seja alcançado.

Uma explicação necessária em relação à política de acreditação é que embora a CGCRE, Coordenação Geral de Acreditação seja um órgão do INMETRO, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, não é subordinada à Presidência para questões relacionadas à política de acreditação, sendo independente nas decisões sobre essa política.

O mercado hoje já está maduro o suficiente para entender que o dispêndio de recursos com a acreditação reverte em benefícios que a médio e longo prazo compensam o aumento do custo de operação. Acresce que estes benefícios não se limitam à entidade que é acreditada, mas também aos clientes e a todos os envolvidos no projeto, inclusive aqueles beneficiados indiretamente, que em última instância é o meio ambiente e a sociedade em geral.

## 9. CONCLUSÕES

Após a leitura crítica das normas presentemente utilizadas na amostragem de solos para análise de COVs, da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 e dos demais documentos orientativos e normativos que regulamentam a acreditação, julga-se poder estabelecer as seguintes conclusões:

9.1. A amostragem de solos para determinação de COVs atende aos requisitos necessários para a obtenção de dados de qualidade, desde que realizada de acordo com as normas ABNT NBR 16434 e ABNT NBR 16435, e atendendo ao disposto no processo OQD adotado.

9.2. A acreditação pela norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 da entidade que realiza a amostragem é possível, definindo-se apenas quais requisitos da norma não se aplicariam a esta modalidade específica. Esta acreditação agregaria bastante valor aos dados, pois garantiria que esta entidade possui um Sistema de Gestão da Qualidade implantado e eficaz, periodicamente avaliado, analisado criticamente e em melhoria contínua. Além disso, face às alterações introduzidas pela nova edição da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, a acreditação agregaria valor adicional, representado por uma aderência à norma ABNT NBR ISO 9001.

9.3. Um benefício adicional que a acreditação traria seria diminuir a pressão sobre o processo OQD, já que uma parte da garantia da qualidade dos dados recairia sobre o órgão acreditador, permitindo assim uma maior confiança de todos os “stakeholders” naqueles que estão envolvidos na etapa de amostragem.

9.4. Os órgãos regulamentadores e agências governamentais também se beneficiariam bastante, podendo exigir inclusive a acreditação como condição para o aceite do trabalho e dos dados deles decorrentes, a exemplo do que já ocorre no Estado de São Paulo em relação ao disposto na Resolução SMA – 100 para os laboratórios de ensaio.

9.5. Recomenda-se uma revisão de ambas as normas, ABNT NBR 16434 e ABNT NBR 16435, verificando a necessidade de ajustá-la à nova versão da norma 17025, já que as mudanças na versão 2017 dessa última foram significativas. Pode-se verificar também a

necessidade de pequenos ajustes no texto e a inclusão, nas referências da norma ABNT NBR 16435 a norma ABNT NBR 16434, que tornaria melhor estabelecida a relação entre os dois documentos.

A acreditação na norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 presentemente, face à política adotada pela CGCRE/INMETRO, não é possível para laboratórios que realizam apenas a amostragem, sem nenhum ensaio associado a ela. Contudo, existem estudos no próprio Órgão visando uma mudança desta política, o que poderia permitir em futuro breve a concessão da acreditação a estas entidades.



## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 10.1. ALVES JR., Dirceu Rodrigues. “Carro Novo – Coquetel Tóxico” – Repercussão sobre a saúde. **Jornal do MONATRAN – Movimento Nacional de Educação no Trânsito**, Ano 11, n. 121, p. 7, 2020.
- 10.2. ANKLAM, Elke; DIZADJI, Ferry. **Strategic Views of accreditation. Accreditation and quality assurance**, v. 9, n. 6, p. 317-322, 2004.
- 10.3. AQUINO, C.A.B. **Identificação de compostos orgânicos voláteis (COVs) emitidos por florestas na região amazônica**. Instituto de Ciências Exatas e da Terra. 89p., 2006.
- 10.4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15492: Sondagem de reconhecimento para fins de qualidade ambiental**. Rio de Janeiro. 31p., 2007.
- 10.5. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16434: Amostragem de resíduos sólidos, solos e sedimentos – análise de compostos orgânicos voláteis (COV)**. Rio de Janeiro. 21p., 2015.
- 10.6. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16435: Controle da qualidade na amostragem para fins de investigação de áreas contaminadas**. Rio de Janeiro. 10p., 2015.
- 10.7. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 19011: Diretrizes para auditoria de sistemas de gestão**. Rio de Janeiro. 53p., 2019.
- 10.8. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 9001: Sistemas de gestão da qualidade - requisitos**. Rio de Janeiro. 32p., 2015.
- 10.9. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ISO/IEC GUIA 25: Requisitos gerais para a capacitação de laboratórios de calibração e de ensaios**. Rio de Janeiro. 7p., 1993.
- 10.10. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO/IEC 17025: Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração**. Rio de Janeiro. 20p., 2001.
- 10.11. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO/IEC 17025: Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração**. Rio de Janeiro. 31p., 2005.
- 10.12. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO/IEC 17025: Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração**. Rio de Janeiro. 32p., 2017.

- 10.13. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO/IEC 17000: Avaliação da conformidade – Vocabulário e princípios gerais**. Rio de Janeiro. 18p., 2005
- 10.14. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ISO/IEC Guia 99, Vocabulário Internacional de Metrologia – Conceitos fundamentais e gerais e termos associados**. Rio de Janeiro. 66p., 2014.
- 10.15. ATKINSON, Roger. **Atmospheric chemistry of VOCs and NOx**. *Atmospheric environment*, v. 34, n. 12-14, p. 2063-2101, 2000.
- 10.16. BRANDÃO, C. J. et al. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Agência Nacional de Águas. CETESB: São Paulo. ANA: Brasília. 326p., 2011.
- 10.17. Estado de São Paulo. Secretaria do Meio Ambiente. **Resolução SMA 37, de 30 de agosto de 2006**. Dispõe sobre os requisitos dos laudos analíticos submetidos aos órgãos integrantes do Sistema Estadual de Administração da Qualidade Ambiental, Proteção, Controle e Desenvolvimento do Meio Ambiente e Uso Adequado dos Recursos Naturais – SEAQUA, no Estado de São Paulo. Diário Oficial da União, Brasília, 31/08/06.
- 10.18. Estado de São Paulo. Secretaria do Meio Ambiente. **Resolução SMA 90, de 13 de novembro de 2012**. Regulamenta as exigências para os resultados analíticos, incluindo-se a amostragem, objetos de apreciação pelos órgãos integrantes do Sistema Estadual de Administração da Qualidade Ambiental, Proteção, Controle e Desenvolvimento do Meio Ambiente e Uso Adequado dos Recursos Naturais – SEAQUA, no Estado de São Paulo. Diário Oficial da União, Brasília, 14/11/2012.
- 10.19. Estado de São Paulo. Secretaria do Meio Ambiente. **Resolução SMA 39, de 20 de maio de 2013**. Dispõe sobre a criação de Grupo de Trabalho com o objetivo de avaliar programas de ação com vistas à implementação das regras da Resolução SMA nº 90, de novembro de 2012, subsidiando ações futuras da Secretaria de Estado do Meio Ambiente, e dá outras providências. Diário Oficial do Estado, São Paulo, 21/05/2013.
- 10.20. Estado de São Paulo. Secretaria do Meio Ambiente. **Resolução SMA 100, de 17 de outubro de 2013**. Regulamenta as exigências para os resultados analíticos, incluindo-se a amostragem, objeto de apreciação pelos órgãos integrantes do Sistema Estadual de Administração da Qualidade Ambiental, Proteção, Controle e Desenvolvimento do Meio Ambiente e Uso Adequado dos Recursos Naturais – SEAQUA, no Estado de São Paulo. Diário Oficial do Estado, São Paulo, 22/10/2013.
- 10.21. FAIOLA, Celia L. et al. **SOA formation potential of emissions from soil and leaf litter**. *Environmental science & technology*, v. 48, n. 2, p. 938-946, 2014.

- 10.22. FERNANDES, W. A.. **O movimento da qualidade no Brasil**. INMETRO. 2011.
- 10.23. GUM, ISO. **Avaliação de dados de medição-guia para a expressão de incerteza de medição**. JCGM, 126p., 2008.
- 10.24. GUM, ISO. ISO/IEC Guide 98-4:2012. Uncertainty of measurement – part4:role of measurement uncertainty in conformity assesment. 21p.,2012
- 10.25. HARRISON, Sandy P. et al. **Volatile isoprenoid emissions from plastid to planet**. *New Phytologist*, v. 197, n. 1, p. 49-57, 2013.
- 10.26. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **DOQ-CGCRE-087: Orientações gerais sobre os requisitos da ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017**. Rio de Janeiro. 66p., 2018.
- 10.27. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **VIM–Vocabulário internacional de metrologia- conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012)**. Rio de Janeiro. 81p., 2012.
- 10.28. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **NIT-DICLA-026: Requisitos para a participação de laboratórios em atividades de ensaio de proficiência**. Rio de Janeiro. 12p., 2020.
- 10.29. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **NIT-DICLA-057: Critérios para acreditação da amostragem para ensaios de águas e matrizes ambientais**. Rio de Janeiro. 21p., 2020.
- 10.30. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **DOQ-CGCRE-091: Orientação para amostragem de matrizes ambientais**. Rio de Janeiro. 20p., 2019.
- 10.31. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **NIT-DICLA-031: Regulamento da acreditação de laboratório, de produtores de materiais de referência e de provedores de ensaios de proficiência**. Rio de Janeiro. 21p., 2020
- 10.32. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **DOQ-CGCRE-001: Orientação para a acreditação de laboratórios, produtores de materiais de referência e provedores de ensaios de proficiência**. Rio de Janeiro. 20p., 2020
- 10.33. LIMA, Paulo Lojkasek. **Caracterização de detalhe do perfil vertical de contaminação em um aquífero cristalino fraturado e intemperizado - Jurubatuba - São Paulo-SP**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 160p, 2018

- 10.34. ORLANDO, João Paulo. **Estudo dos precursores de ozônio na cidade de São Paulo através de simulação computacional**. Universidade de São Paulo. 116p., 2008.
- 10.35. RIYIS, Marcos Tanaka et al. **A importância da amostragem de solo de perfil completo (ASPC) para a investigação de alta resolução em áreas contaminadas**. *Águas Subterrâneas*, v. 33, n. 4, 2019.
- 10.36. RODRIGUES, Danielle Gonçalves et al. **Avaliação das concentrações de compostos orgânicos voláteis no município de Espírito Santo do Pinhal-SP através de amostragem passiva—parte I**. *Espírito Santo do Pinhal*, v. 4, n. 2, p. 38-51, 2007.
- 10.37. SANTOS, Lucia Lima; MAINIER, Fernando Benedicto. **A evolução do sistema de gestão da qualidade em laboratórios de ensaio e calibração e a sua importância para as relações comerciais**. In: **VI Congresso Nacional de Excelência em Gestão**. Niterói, RJ, Brasil. 2010.
- 10.38. SCHUMAKER, B. A.; MINNICH, M. M.; ZIMMERMAN, J. H.; BLASDELL, J. **Integrity of VOA-VIAL seals**. **EPA/600/R-00/066**. U.S. Environmental Protection Agency. 42p., 2000.
- 10.39. SILVA, Gabriela Ventura Alves da. **Estudo de emissões de COVs por materiais usados em interiores de edifícios**. Departamento de Química, Universidade do Porto. 297p., 2000.
- 10.40. U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Orientações para o planejamento sistemático utilizando o processo dos objetivos de qualidade dos dados**. EPA QA/G-4. 112p., 2006.