

# Capítulo 11

## **Amostragem de sedimento para análise de agrotóxicos**

*Vera Lúcia Ferracini, Sonia Cláudia Nascimento de Queiroz e  
Marco Antônio Ferreira Gomes*

Sedimento é uma matriz constituída por detritos de rochas e de material orgânico, de natureza heterogênea em relação às suas características físicas, químicas e biológicas. Os sedimentos funcionam como reservatório para numerosos poluentes que constituem um problema de saúde pública. Devido a diversos processos, os metais e outros compostos potencialmente poluentes, ligados ao sedimento, podem ser remobilizados e liberados para água causando efeitos adversos nos organismos terrestres e aquáticos. Os efluentes não tratados provenientes de atividades industriais e urbanas (uso doméstico) e de regiões agrícolas são as principais fontes de contaminação de ambientes aquáticos.

Os organoclorados, como os resíduos de DDT, embora tenham sido banidos dos Estados Unidos durante os anos 70, isto é, há mais de 30 anos, continuam sendo detectados em água, sedimentos e na biota aquática. Alguns países em desenvolvimento ainda utilizam essas substâncias devido ao baixo custo e à versatilidade na indústria, agricultura e saúde pública. Em conseqüência, os problemas ambientais associados à contaminação nesses países são preocupantes pois os organoclorados entram para os ambientes aquáticos de diferentes maneiras (MORA et al., 2004).

Os organoclorados, tais como hexaclorociclohexanos (OCPs), DDT e seus metabólitos, são poucos solúveis em água, mas seus resíduos podem persistir no solo, no sedimento e nos organismos por muitos anos após sua aplicação. Essas substâncias tendem a acumular-se na biota por serem lipofílicas e altamente resistentes a degradação. Os OCPs têm afinidade com materiais particulados, podendo estar presentes em sedimentos de rios ou mares. As bifenilas policloradas (PCBs) também têm sido motivo de pesquisas e

monitoramento (BHATTACHARYA et al., 2003; SAPOZHNIKOVA et al., 2004; BAKAN & ARIMAN, 2004). Esses compostos, liberados para o meio e depositados ao longo dos anos constituem ainda uma fonte difusa de poluição e de contaminação do ambiente, apesar da proibição da sua produção e de controles sobre a comercialização e a utilização em muitos países. Vários estudos indicam que os PCBs foram detectados em várias espécies marinhas ainda em baixas concentrações, o que serve de alerta principalmente devido à sua extrema persistência e toxicidade e à sua utilização, ilícita ou lícita, em muitas regiões.

### **11.1. Amostragem**

A amostragem de sedimentos a primeira vista parece simples, mas quando são considerados os diversos fatores que podem influenciá-la, como, profundidade e velocidade de correntes, é fundamental a adoção de equipamentos apropriados. Além disso, é importante que a amostra seja representativa. A amostragem é fundamental para que os resultados das análises sejam válidos.

Devido à variabilidade das amostras de sedimentos, as técnicas de amostragem devem ser previamente avaliadas e sua escolha depende do: a) propósito da amostragem; b) local onde será coletado; e c) das características do sedimento. Após a definição do propósito é que se define o plano de amostragem.

No plano de amostragem deve ser considerada a época do ano em que serão feitas as coletas. Em geral, a amostragem é feita em condições de fluxo baixo no inverno e na primavera pela sua praticidade. As variações sazonais de depósitos de sedimentos e sua qualidade podem ocorrer devido ao fluxo alto e a correnteza dos rios, cobertura de folhas, práticas agrícolas, tais como aplicação de agrotóxicos na agricultura ou variações sazonais em populações bentônicas. As propriedades físicas e químicas dos sedimentos podem ser utilizadas como ferramentas para o monitoramento de descargas de poluentes nos rios ou lagos.

### **Amostragem de sedimento para análise de agrotóxicos**

---

Sedimentos compostos de areias (0,06 -2,0 mm) e partículas maiores são freqüentemente minerais de silicatos inorgânicos estáveis. Essas partículas têm menor capacidade específica e uma superfície de carga elétrica mais neutra. Este tipo de sedimento usualmente não está associado a contaminantes e, portanto, não é recomendado para análises.

Partículas mais finas como silte e argila (< 0,06 mm) têm maior capacidade específica e possuem maior área superficial. Essas propriedades tornam as partículas mais interativas com os contaminantes e são esses os sedimentos que devem ser amostrados para análises. Esses tipos de sedimentos são localizados em águas calmas no fundo da área de amostragem, nas margens, obstruções e curvas dos rios. Para amostragem costuma-se escolher os lagos, açudes e represas. Contudo, esses locais podem apresentar inconvenientes, principalmente para as moléculas de rápida degradação devido à ação da luz solar (SAPOZHNIKOVA et al., 2004).

As amostras de determinada localidade devem ser coletadas a distâncias que variam de 20 a 200 metros da margem dependendo do corpo de água, no mesmo período de tempo, usando o mesmo equipamento e a mesma técnica de amostragem. Usualmente, são feitas replicatas para determinar a variabilidade da amostra em um dado local e em um certo tempo. No entanto, para fazer comparações entre locais diferentes a mesma técnica de amostragem deve ser utilizada durante todo o estudo (OHIO ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2001).

Os procedimentos de coleta de amostras de sedimentos superficiais e profundos são semelhantes, diferindo basicamente no cuidado necessário que se deve ter com as amostras destes últimos, uma vez que pode ocorrer alguma mistura acidental e mascarar o resultado. Entende-se como amostragem superficial aquela cuja coleta se faz na profundidade limite de 30cm (ex. 0-10cm; 0-15cm; 0-20cm; 0-30cm).

Essas amostragens podem ser classificadas quanto à localização em: a) pontuais e b) não-pontuais. As amostragens pontuais são aquelas realizadas em torno do equipamento, enquanto que as não-pontuais são aquelas realizadas por meio do arraste do equipamento de coleta no fundo do leito (FIGUEIREDO JR. & BREHME, 2000). Por outro lado, as amostragens quanto

ao número podem ser classificadas em: a) individuais e b) coletivas, dependendo para o fim a que se destinam.

Nos frascos que contêm as amostras devem ser coladas etiquetas que contemplem informações como, data e hora da coleta, local com latitude e longitude, profundidade da água, tempo, equipamento utilizado, descrição física da amostra como cor, textura, odor, nome do coletor, entre outros, para facilitar o rastreamento posteriori (OHIO ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2001). As etiquetas devem acompanhar as amostras em todos os momentos, durante qualquer etapa de análise, armazenamento e transporte.

Todas essas informações devem estar contidas em uma ficha (Fig. 1) a ser preenchida no momento da coleta para facilitar o processamento dos dados e esclarecer dúvidas futuras caso existam.

É necessária à coleta de uma amostra testemunha que represente as condições primárias do ambiente ou local, com isenção quanto à presença de supostos compostos ou elementos químicos introduzidos por meio de atividades antrópicas. Isso significa coletas bem distantes das áreas submetidas ao uso de poluentes, visando sua representatividade como amostra testemunha ou padrão. Além disso, a amostra testemunha deve ser coletada em local onde a deposição de sedimentos e o fluxo energético da água sejam similares àquele no qual se quer retirar as amostras do estudo em questão. Isso significa que as amostras testemunhas devem ter granulação similar aos sedimentos dos locais de coleta.

Projeto:		Data e hora da coleta:	
Nome do técnico que realizou a amostragem:		Condições do tempo:	
Local da amostragem:		Latitude:	
		Longitude:	
Informações sobre a água:			
Condutividade:		pH:	
Temperatura:	Oxigênio dissolvido:	Velocidade da correnteza:	
Informações sobre a amostragem sedimentar:		Tipo de coletor:	
Profundidade da amostra:			
Tipo da amostra:			
Replicatas foram coletadas? Sim ou Não			
pH do sedimento:		Cor:	
Textura:		Odor:	
Número de amostras enviadas ao laboratório:			
Condições de armazenamento da amostra imediatamente após a colheita			
Informações adicionais:			

**Fig. 1.** Exemplo de um formulário de informações sobre a amostragem.

### 11.2. Equipamentos de Amostragem

É importante ressaltar que os coletores devem ser de aço inoxidável, sendo o manuseio das amostras feito por meio do uso de luvas de polietileno, a fim de se evitar possíveis contaminações. O equipamento de amostragem (coletor) deve estar limpo antes do uso e após cada coleta com o intuito de se evitar problemas relacionados à contaminação ou mistura de amostras de diferentes profundidades, conforme os procedimentos a seguir:

1. Lavar o equipamento com solução de detergente e enxaguar com água;
2. Lavar com solução aquosa de HCl 1% e enxaguar com metanol;
3. Finalizada a limpeza, passar água deionizada e deixar secar ao ar;
4. Embrulhar todo o material com papel alumínio e conservar até sua utilização no campo (RMP Field Manual, 1999).

Outro aspecto importante é a limpeza dos recipientes nos quais serão colocadas as amostras, que deve feita com solução detergente contendo HCl 1%, seguida de metanol e, por último, com enxágüe em água deionizada (RMP Field Manual, 1999).

Geralmente são utilizados dois tipos de amostradores para a coleta dos sedimentos:

(1) Amostradores de **garra** para coletar os sedimentos de superfície, que fornecem o material para a determinação da distribuição horizontal das variáveis. Este tipo de amostrador é de fácil utilização e como a amostra obtida é grande, possibilita a avaliação das entradas recentes de poluentes;

(2) Amostradores de **núcleo**, para a coleta de um perfil dos sedimentos em profundidade, fornecem material para a determinação da distribuição vertical das variáveis analisadas. Esses amostradores são utilizados para registrar a entrada (histórico) de material ao longo do tempo. O tipo de amostrador a ser utilizado variará de acordo com a finalidade do estudo e será definido pelo projeto. Para maiores informações poderão ser consultadas as seguintes referências: Ohio Environmental Protection Agency (2001); Plumb

Jr.(1981), Burton & Landrum (1990), Mudroch & MacKnight (1994), Mudroch & Azcue (1995), Figueiredo Jr. & Brehme (2000).

### **11.2.1. Amostradores de Garra**

Os modelos de amostradores de garra usados geralmente são os de **Ekman** e de **Ponar**, que permitem que a água flua livremente através do dispositivo durante a descida, reduzindo assim o distúrbio do sedimento causado pela onda na frente do amostrador. Estes amostradores são fáceis de usar e conseguem volumes relativamente grandes do sedimento, porém partículas de superfície fina podem ser carregadas pela correnteza da água.

O tamanho da **Garra de Ekman** utilizado normalmente é de 15 x 15 cm e de aço inoxidável. Este tipo é apropriado para coletar sedimentos que contenham silte e grãos de areia. As partículas maiores como o cascalho e objetos como fragmentos de madeira, prejudicam a coleta, resultando na perda do material da amostra.

A **Garra de Ponar** consiste em um par de maxilas, mantidas abertas por uma barra do prendedor. A parcela superior das maxilas é coberta com uma tela que permite que a água flua livremente durante a sua descida até o sedimento, reduzindo conseqüentemente a onda de choque que precede o amostrador. Este tipo é apropriado para coletar partículas pequenas.

### **11.2.2. Amostradores de Núcleo**

Os amostradores de núcleo penetram no sedimento mais profundamente do que os de garra. Conseqüentemente, coletam uma fatia de seção transversal de camadas dos materiais, fornecendo deste modo informações sobre a dinâmica de deposição do sedimento. Este tipo de amostrador consiste em um tubo que penetra no sedimento pela queda livre a partir de uma altura suficiente.

Embora os amostradores previamente mencionados possam ser usados com a finalidade de determinar a distribuição completa de partículas, eles não são instrumentos ideais. Muito dos sedimentos finos são perdidos em

## **Amostragem de sedimento para análise de agrotóxicos**

---

conseqüência da onda da pressão que precede estes amostradores. Os amostradores vibratórios evitam grandes perdas de sedimentos já que não são introduzidos em queda livre. Para maiores detalhes sobre este tipo de coletor consultar os capítulos 10 e 13.

### **11.3. Transporte das amostras**

A logística de transporte das amostras deve ser cuidadosamente definida para evitar problemas de conservação.

Dependendo da distância entre a área de coleta e o laboratório, a amostra deve ser refrigerada o mais rapidamente possível. O transporte, portanto deve ser realizado em caixas de isopor e deve ser acompanhado do emprego de gelo seco ou em gel. No laboratório, as amostras devem ser armazenadas em freezer ou câmaras frias numa temperatura de cerca de -18 °C e em condições de ausência de luz. As amostras, uma vez congeladas, devem ser mantidas nesta condição até o momento da análise. Sucessivas etapas de congelamento e descongelamento das amostras podem resultar em degradação não desejada.

### **11.4. Considerações Finais**

A amostragem de sedimentos envolve desafios e quando realizada com sucesso permite que vários parâmetros da amostra sejam analisados com detalhes. Contudo é fundamental que o equipamento de amostragem seja apropriado para o tipo de sedimento e análise que se pretende realizar. Além disso, as amostras sob investigação devem ser representativas.

## Referências

BAKAN, G.; ARIMAN, S. Persistent organochlorine residues in sediments along the coast of mid-Black Sea region of Turkey. **Marine Pollution Bulletin**, v.48, p. 1031–1039, 2004.

BHATTACHARYA, B.; SARKAR, S. K.; MUKHERJEEA, N. Organochlorine pesticide residues in sediments of a tropical mangrove estuary, India: implications for monitoring. **Environment International**, v.29, p.587–592, 2003.

BURTON JR., G. A.; LANDRUM, P. F. **ASTM standard guide for collection, storage, characterization, and manipulation of sediments for toxicological testing**. Philadelphia: ASTM, 1990.

FIGUEIREDO Jr, A. G.; BREHME I. Amostragem geológica na pesquisa mineral. **Brazilian Journal of Geophysics**, v.18, n.3, p.269-280, 2000.

MORA, S. De; VILLENEUVE, J.P.; SHEIKHOESLAMI, M. R.; CATTINI, C.; TOLOSA, I. Organochlorinated compounds in Caspian Sea sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v.48, p.30–43, 2004.

MUDROCH, A.; MACKNIGHT, S. D. **Handbook of techniques for aquatic sediment sampling**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994.

MUDROCH A.; AZCUE, J. **Manual of aquatic sediment sampling**. Boca RATON: Lewis Publishers, 1995.

OHIO ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Ohio EPA sediment sampling guide and methodologies**. 2. ed. Columbus: Division of Surface Water, 2001.

PLUMB Jr., R. H. **Procedure for the handling and chemical analysis of sediment and water samples**. Technical Report EPA/CE-81-1, prepared by Great Lakes Laboratory, State University College at Buffalo, Buffalo, N.Y., for the U.S. EPA/U.S. Army Corps of Engineers Technical Committee on Criteria for Dredged and Fill Material. Vickburg: U.S. Engineer Waterways Experiment Station, 1981.



**Amostragem de sedimento para análise de agrotóxicos**

RMP FIELD MANUAL - **Field sampling manual for the regional monitoring program for trace substances** (version 1, January 1999).

SAPOZHNIKOVA Y.; BAWARDI O.; SCHLENK D. Pesticides and PCBs in sediments and from the Salton Sea, California, USA. **Chemosphere**,v.55, p. 797-809,2004.

