

MÉTODO PARA AMOSTRAGEM E DETECÇÃO DE ÍONS EM ÁGUAS DA ZONA NÃO SATURADA

RESUMO

O comportamento iônico de soluções em solos de zonas não saturadas normalmente é estabelecido através de extrações usando-se lisímetros de sucção. Por diversos motivos tratados na literatura, em geral, estes resultados são semi-quantitativos. Fracionamento químico ou extrações seqüenciais não contemplam esta fase de extração. Para estabelecimento de metodologia adequada para análise destes íons intersticiais foram efetuadas comparações entre as soluções obtidas por lisímetros de sucção e extrações com água de amostras de solo dopado com Na^+ , K^+ e Cu^{2+} . Com água a extração pode ser considerada quantitativa e obteve-se nos experimentos concentração de íons quase o dobro daquela obtida com lisímetro. A partir dos resultados concluiu-se que a extração deve ser efetuada com 1 g de solo em contato com 50 mL de água por 2 horas. A eficiência da extração com água foi confirmada em área impactada ao se compararem os resultados obtidos em extração total com HNO_3 8M e com a metodologia proposta neste trabalho.

Palavras-chave: íons intersticiais, zona não saturada, extração iônica, lisímetros de sucção

Raphael Hypolito*,
Sandra Andrade¹,
Sibele Ezaki,
Janaina Ferreira Marques e
Silvia Cremonez Nascimento

Departamento de Geologia
Sedimentar e Ambiental e
Centro de Pesquisas de Águas
Subterrâneas - Instituto de
Geociências- USP

¹Departamento de Mineralogia
e Geotectônica - Instituto de
Geociências- USP

*Autor para correspondência:
Dpto. de Geologia Sedimentar e
Ambiental e Centro de Pesquisas
de Águas Subterrâneas
Instituto de Geociências - USP
R. do Lago, 562
CEP: 05508-900. São Paulo, SP
E-mail: rhypo@igc.usp.br

SUMMARY

In soils of unsaturated zones the behavior of ionic solutions normally is established through extractions using suction lysimeters. According to the literature, results of this kind of extractions are semi-quantitative and, in general, the selective extractions method does not consider this phase during the process. In order to set adequate methodology for analysis of these interstitial ions it has been done comparisons among solutions obtained from suction lysimeters and extractions with distilled water of samples took out from soils spiked with ions like Na^+ , K^+ e Cu^{2+} . Extractions with distilled water have been quantitative and the concentration of these ions was almost the double of that one observed with lysimeters. By the results, the extraction should be done with water and be performed with 1g of soil in contact with 50 mL of water for 2 hours. In an impacted area, the efficiency of the extraction with water was confirmed by the comparison of the results obtained in total extraction with 8M HNO_3 and those one got from the methodology proposed in this work.

Keywords: interstitial ions, unsaturated zone, ionic extraction, suction lysimeters

INTRODUÇÃO

A migração iônica que ocorre na zona não saturada depende fundamentalmente das condições químicas e físico-químicas reinantes no solo, além de seus atributos como textura, porosidade, mineralogia etc. Neste ambiente a água torna-se, portanto, o principal veículo responsável pela mobilidade iônica.

Na zona não saturada o material sólido está em equilíbrio com as fases gasosa e líquida. As soluções com íons dissolvidos, não adsorvidos, são denominadas intersticiais. Os íons, nestas soluções, encontram-se normalmente sob a forma hidratada (aquocomplexos) e elas podem ser extraídas através de lisímetros.

Lisímetros de succão são equipamentos muito utilizados no monitoramento da interação solução/solo/plantas, largamente empregados na determinação dos fenômenos de evapotranspiração para controle de cultivos, na caracterização de nutrientes para plantas, na distribuição de água no solo etc. Em geral, o raio de amostragem dos lisímetros de succão é fornecido em centímetros e, portanto, vários equipamentos são necessários para o conjunto funcionar como um sistema efetivo de coleta de amostras (1).

Para plantios o controle da água no solo também é realizado através de extração com lisímetros, como o Lisímetro de Tensão Zero (Zero Tension Lysimeter – ZLT) (2), Lisímetro Passivo (3) e através de transporte por ação capilar (4) ou em câmaras de baixa pressão (5), centrifugação (6, 7) etc.

Os Lisímetros de Sucção (Tensão ou de Placa Pora-sa) também têm sido utilizados para extrações em estudos do comportamento iônico das soluções em equilíbrio com solos na zona não saturada. Segundo Wagner (8) e Hansen e Harris (9) fatores como permeabilidade, porosidade, granulometria do solo etc. podem ocasionar lentidão no processo de amostragem, chegando, em alguns casos, apenas a alguns centímetros cúbicos de solução mesmo após várias horas de succão.

Os lisímetros de succão de cápsulas porosas por serem baratos são os mais utilizados (10). São tubos, por exemplo, de PVC, com diversos diâmetros, contendo em sua base calotas de cápsulas porosas com porosidades variadas construídas com materiais como cerâmica, náilon, teflon, vidro etc.

Em estudos de disponibilidade iônica de águas intersticiais de solo para fins de pesquisa, no entanto, o uso de lisímetros conduz a perdas significativas que comprometem os resultados analíticos das amostras coletadas. Diversos pesquisadores na última década (10, 11, 12, 13 e 14), em diferentes experimentos, constataram nas cápsulas porosas dos lisímetros perdas por adsorção de íons como Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- e NH_4^+ .

Amostras coletadas com auxílio de lisímetros podem apresentar diferentes gradientes de concentração em função da distância, do tempo de succão, potência do vácuo e dos atributos do solo; desta forma, mostra baixa representatividade apesar de a cápsula porosa situar-se em pontos convenientes de um perfil topológico.

Em casos onde a coleta da água intersticial é bastante demorada, como solos de natureza argilosa ou de regiões áridas, o resultado da composição das amostras líquidas deve ser considerado como valor médio

de várias amostras coletadas (13), constituindo-se também em perdas na representatividade.

A imprecisão da coleta de água intersticial com lisímetros é evidenciada também nos trabalhos de Biggar & Nielsem e Law (*apud* 13), que consideram os resultados como qualitativos, e, portanto não indicados para trabalhos de pesquisa.

É necessário ainda ressaltar que águas intersticiais coletadas através de lisímetros, devido às limitações físicas do equipamento, acham-se dentro de limites de pressão que variam de 450 a 650 mmHg, lembrando que acima desses valores ainda se tem presença de águas intersticiais.

A ASTM (13) sugere como alternativa, antes de iniciar a succão com lisímetro, que se adicione certa quantidade de água para disponibilizar os íons metálicos, método também considerado qualitativo.

Os métodos de fracionamento químico ou extração seqüencial utilizam uma série de reagentes para solubilizar sucessivamente as diferentes frações do solo às quais se encontram associados os metais em estudo (15). Durante este processo analítico porções de solo previamente coletadas, secas e moídas são submetidos aos diversos extratores que atuarão nas diferentes fases presentes no solo (argilominerais, carbonatos, matéria orgânica etc). Desta forma, esta abordagem analítica também não contempla a determinação quantitativa dos íons presentes na água intersticial do solo.

Como consequência da baixa representatividade das coletas e do baixo grau de confiabilidade nas extrações quantitativas destes íons através de lisímetros de succão, e da falta de abordagem desta fase durante os processos de fracionamento químico, pouca importância tem-se dado aos íons intersticiais. Entretanto, é necessário lembrar que esses íons, nos processos de lixiviação, são os mais disponíveis e os primeiros a migrarem para a zona saturada, fato este de extrema importância no estudo de poluição e contaminação de águas subterrâneas.

Têm sido raras as tentativas para estudos da contribuição dos íons de agentes contaminantes intersticiais, podendo-se citar Sposito *et al.* (16), Sims & Patrick e Lund *et al.* (17); mesmo assim, Keller & Védy (18) passaram a considerar a ação desses íons juntamente com os trocáveis (adsorvidos) nos processos analíticos de fracionamento químico.

É, portanto, de grande interesse para estudos de mecanismos e comportamento iônico, de modo geral em zonas não saturadas de solos, um método com real representatividade de amostragem, facilidade de execução e confiabilidade no processo de extração dos

ions intersticiais. Desta forma, apresenta-se neste trabalho uma metodologia que permite amostragens pontuais de solo, contemplando assim uma maior representatividade dos resultados, e extrações quantitativas com *água*, a qual sabidamente é um excelente solvente e um agente extrator com as mesmas características das soluções intersticiais.

MATERIAIS E MÉTODOS

Coleta de amostras de solo

A validade da quantificação iônica, assim como o grau de confiabilidade dos resultados dependem, em grande parte, da representatividade da amostragem de solo, sendo, por conseguinte, de extrema importância que se delimite bem a área de estudos e que sejam efetuadas coletas pontuais do perfil nas profundidades de interesse.

Para caracterização do solo utilizado nos trabalhos experimentais circunscreveu-se uma área de aproxi-

madamente 4m² escolhida ao acaso no Campus de São Paulo da USP, próximo ao Instituto de Geociências. Após limpeza da área, em um quadrado de aproximadamente 1m x 1m, em duas extremidades opostas desse quadrado, foram efetuadas, com trado manual ($\varnothing=10\text{cm}$), 3 perfurações com 45 cm de profundidade. Dada a homogeneidade do solo no perfil amostrado, os materiais coletados em dois pontos diametralmente opostos foram misturados constituindo-se numa única amostra composta, catalogada como S1 (Figura 1). A amostra S2 refere-se ao material coletado durante perfuração do terceiro ponto - local para instalação de lisímetro.

Preparo das amostras

As amostras foram secas a temperatura ambiente, destorreadas e homogeneizadas. Foram então quarteadas, peneiradas separando-se a fração grosseira da fração de interesse (<2mm). Esta fração foi utilizada nos experimentos de extração e também na determinação

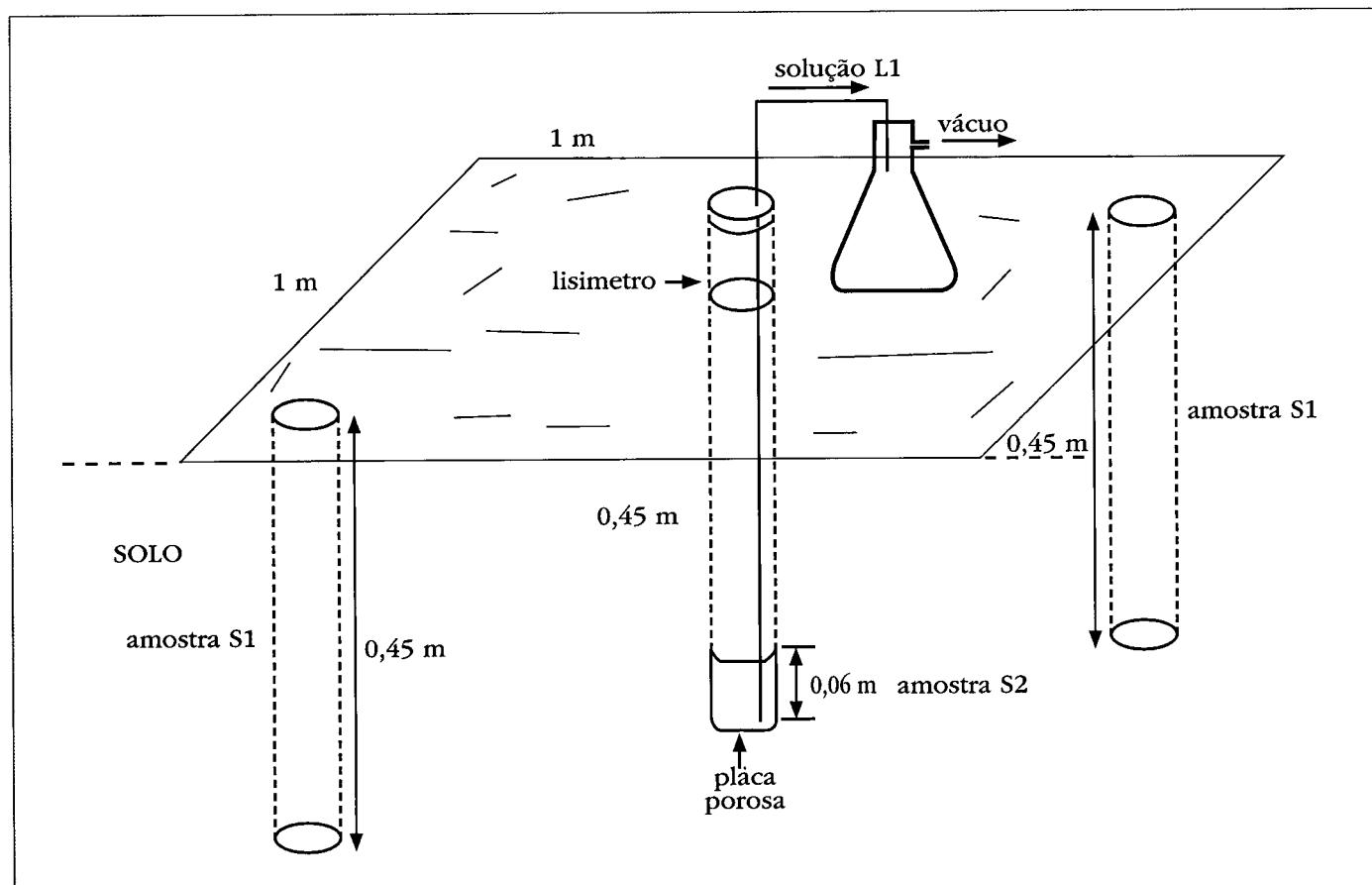


Figura 1. Desenho esquemático representando pontos de coleta de amostras de solo (S1 e S2) e de água intersticial (L1) através de Lisímetro de Succção

de parâmetros como granulometria, pH e capacidade de troca catiônica (CTC), que ajudam a caracterizar o solo presente na zona não saturada da área em estudo.

Caracterização do solo

A caracterização do solo foi efetuada pela análise textural, capacidade de troca catiônica e também pelo pH do solo, os quais são brevemente descritos a seguir.

Análise mineralógica

A composição mineralógica do solo foi determinada por Difração de Raios X (Difrâmetro de Raios X com equipamento da "VEB Carl Zeiss Jena - URD-6") identificando-se como minerais essenciais do solo, caulinita e quartzo.

Análise textural

A análise granulométrica, apresentada na Tabela 1, foi efetuada pelo método de peneiramento e pipetagem após eliminação da matéria orgânica (19). A projeção dos resultados em diagrama triangular de Sheppard (20) permitiu que se classificassem texturalmente as amostras S1 e S2 como areias silticas.

Determinação de pH do solo

Os valores de pH do solo foram determinados pelo método modificado de RAJ et al. (21), adotado também na Escola de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ) da USP e no Instituto Agronômico de Campinas.

Tabela 1. Distribuição das frações granulométricas das amostras de solo S1 e S2

Fração Granulométrica (%)			
Amostras	Argila	Silte	Areia
S1 e S2	17,83	18,56	63,61

Tabela 2. Valores de pH, ΔpH e CTC (mmol dm^{-3}) da amostra S1

AMOSTRA	pH CaCl_2	pH $_{\text{KCl}}$	ΔpH	CTC
S1	5,90	5,80	+ 0,10	77,6

Em 2 frascos plásticos munidos de tampa, são introduzidos 10 cm^3 de solo. Em um deles é adicionado 25 cm^3 de solução 0,01M de CaCl_2 e no outro 25 cm^3 de KCl 1M. Borbulha-se em ambos os frascos nitrogênio para manter um ambiente inerte, a seguir as amostras são misturadas com leve agitação, e os frascos são tampados e mantidos em repouso por 15 minutos.

As misturas são agitadas por 10 min e novamente mantidas em repouso por mais 30 minutos; em seguida, os pH das suspensões são determinados utilizando eletrodo combinado para pH e potenciômetro modelo DM-21 da Digimed. A determinação de ΔpH foi obtida pela diferença $\text{pH}_{\text{CaCl}_2} - \text{pH}_{\text{KCl}}$ (22, 23). Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 2

Capacidade de Troca Catiônica - CTC

A determinação da capacidade de troca catiônica foi realizada no Laboratório de Fertilidades dos Solos da ESALQ – Piracicaba (SP). A CTC foi calculada pela soma dos cátions trocáveis (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) e acidez potencial ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$). As bases foram determinadas a partir de extração dos teores disponíveis de K, Ca e Mg das amostras por resina trocadora, quantificando-se K por fotometria de chama e Ca e Mg por Espectrofotometria de Absorção Atômica. Os cátions H^+ e Al^{3+} foram extraídos com solução de acetato de cálcio (1 N, pH 7,0) e titulada com solução de NaOH 0,025 M.

Valores positivos de ΔpH, como os apresentados pela amostra S1, indicam presença quase exclusiva de cargas negativas nas partículas coloidais do solo, e, portanto disponíveis para adsorverem íons metálicos.

O valor de CTC da amostra S1 apresenta-se baixo devido, principalmente, à presença predominante de caulinita (argilomineral 1:1) e quartzo, minerais com pouco poder de adsorção.

Experimentos de extração de solução intersticial

O estudo de extração iônica para fins de pesquisas relacionadas ao comportamento de íons metálicos na fase intersticial de solo em zona não saturada foi efetuado utilizando como agentes dopantes os

íons Cu^{2+} , Na^+ e K^+ . Esses cátions foram escolhidos por apresentarem elevada mobilidade e por serem de fácil controle analítico: Cu^{2+} por espectrofotometria de absorção atômica, Na^+ e K^+ por fotometria de chama.

Os íons foram dispersos na área de estudo ($1\text{m} \times 1\text{m}$) através da distribuição uniforme em sua superfície de 20L de solução contendo 60 mg dm^{-3} de Cu^{2+} , que correspondente ao valor de referência para solos (CETESB, 2001) e, escolhidos arbitrariamente, 152 mg dm^{-3} de K^+ e 92 mg dm^{-3} de Na^+ .

Após três dias da dispersão da solução, na região central da área de estudo perfurou-se, com trado manual ($\varnothing = 10\text{ cm}$), um poço com 45 cm de profundidade. Efetuou-se a coleta da amostra S2 (Figura 1) entre a profundidade de $0,39$ e $0,45\text{m}$. Este material correspondente a uma amostra de solo na altura da cápsula porosa do lisímetro que foi instalado dentro do poço. É necessário frisar que porções do solo de S2 foram semelhantes a S1.

A cápsula porosa do lisímetro de 6cm de altura, com porosidade 1 a 3 mm, foi construída para suportar até 650 mmHg de pressão. O lisímetro foi instalado segundo normas da ASTM (1996) tendo-se o cuidado de situar a cápsula porosa exatamente a $0,45\text{m}$, no fundo do poço, conforme mostrado na Figura 1.

Após 72h de funcionamento a bomba de vácuo conseguiu extraer com o lisímetro 47 mL de solução, chamada amostra L1, cujo pH foi 6,76.

Os íons intersticiais de uma alíquota de 1g (pesada até décimos de miligrama) da amostra S2 foram extraídos com volume de água igual àquele coletado pelo uso do lisímetro. A suspensão proveniente da amostra S2 com os 47 mL de água destilada (pH 6,80) foi eventualmente agitada e filtrada após 2 h , chamada doravante de solução de extração A1. Nesta solução o íon Cu^{2+} foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica, utilizando espetrômetro modelo AA700BC da empresa CG. Sódio e potássio foram determinados por fotometria de chama usando espectrofotômetro modelo B262 da Micronal S/A, e as análises foram realizadas nos Laboratórios de Hidrogeoquímica II e III do CEPAS-IGc/USP.

Os resultados analíticos, correspondentes a média de três determinações, das soluções L1 e A1, obtidas respectivamente pelo lisímetro e por extração com o método proposto neste trabalho, são apresentadas na Tabela 3.

Os resultados experimentais mostram que os dados obtidos na extração com água foram significativamente maiores que aqueles obtidos com o lisímetro, isto evidenciando o rendimento da extração muito superior àquele obtido com o lisímetro.

Embora restem muitas questões a serem resolvidas por ambos os métodos, a metodologia agora proposta apresenta uma abordagem mais controlada sob o ponto de vista dos parâmetros físico-químicos do meio onde se encontram estes íons, além de maior representatividade na amostragem. A seguir serão apresentados alguns testes efetuados em áreas impactadas utilizando como metodologia esta nova abordagem.

PARTE EXPERIMENTAL

Testes com amostras de área impactada

Uma vez comprovada à eficiência da extração com água, foram determinadas as condições ideais de trabalho utilizando amostras de solo de uma área impactada. Trata-se de um local de descarte de resíduos resultantes da reciclagem de chumbo de baterias automotivas (24, 25 e 26).

Coletaram-se amostras representativas desta área impactada, nas proximidades de pilhas de escória que, misturadas, compuseram uma única amostra composta chamada S3. Os atributos do solo foram determinados da mesma forma que na amostra S1. A contaminação foi comprovada a partir de análises químicas prévias da área em questão.

A amostra S3, segundo o diagrama de Sheppard (20), classifica-se texturalmente como areia, com a seguinte distribuição granulométrica: argila 14,05%; silte 7,7% e areia 78,25%.

As resultados de pH do solo foram: pH $_{\text{CaCl}_2}$ igual a 6,90 e pH $_{\text{KCl}}$ 6,80, resultando portanto em ΔpH igual a + 0,10. O valor da CTC foi de $268,50\text{ mmol}_c\text{ dm}^{-3}$ indi-

cando a existência de óxidos de ferro.

Tabela 3. Teores (mg dm^{-3}) de Na^+ , K^+ e Cu^{2+} da extração dos íons intersticiais com lisímetro (L1) e com água (A1)

AMOSTRA	Na^+	K^+	Cu^{2+}
L1	4,73	3,73	0,05
A1	8,50	5,50	0,30

cando assim elevada aptidão do solo para retenção de íons metálicos. Este valor está mais elevado em função, provavelmente, da presença de outros minerais como illita, microclínio e óxidos/hidróxidos de ferro e alumínio, associados ao teor de 6,9% de matéria orgânica, que é bem superior à média (2,7%; n=14) e mediana (1,2%; n=14) dos demais solos próximos da área impactada.

Tabela 4. Resultados analíticos (mg dm^{-3}) das extrações de Na^+ e K^+ da amostra S3 (amostra de solo impactado), com diferentes volumes de água

$V_{\text{água}} (\text{mL})$	Na^+	K^+
5,0	535,00	15,00
10,0	546,00	20,00
20,0	760,00	30,00
50,0	780,00	30,00
80,0	785,00	32,30
250,0	790,00	32,60

As massas e volumes ideais de operação em experimentos de extração com água, a temperatura ambiente (média de 24,8°C), foram determinadas com o sistema em repouso, apenas com eventual agitação em ambiente inerte (N_2).

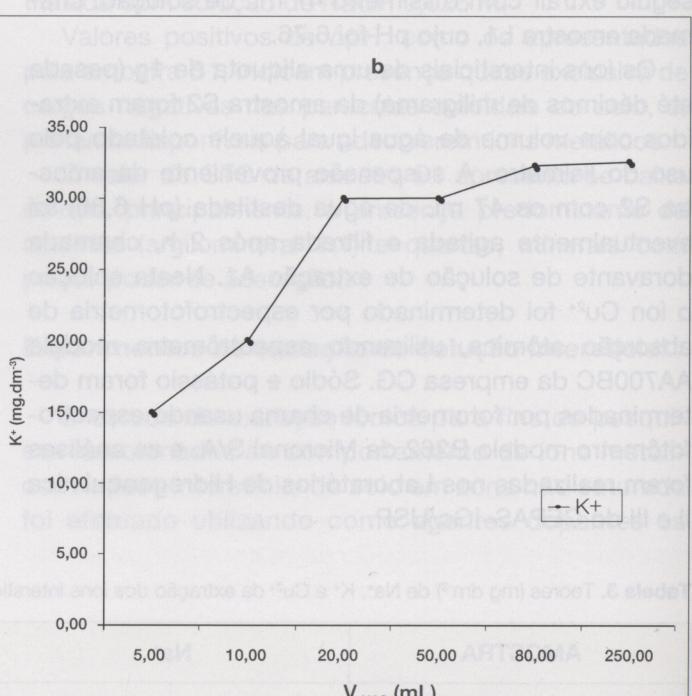
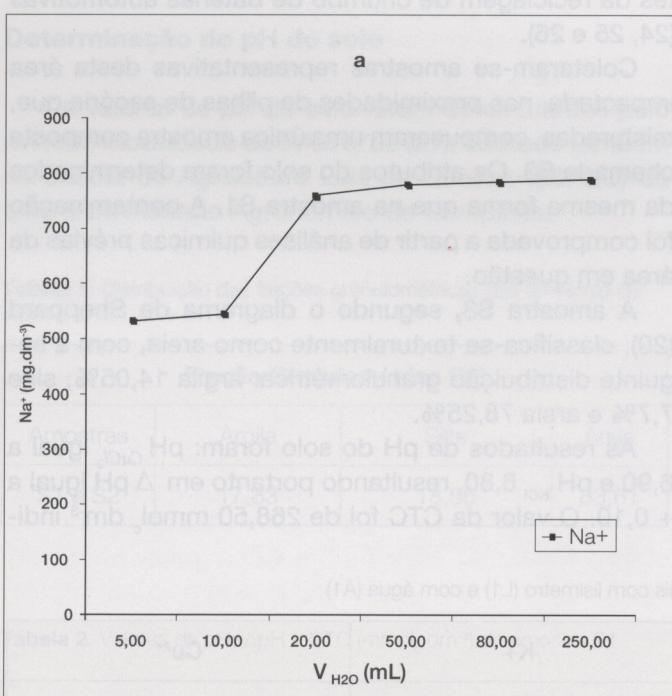
Efetuaram-se testes de extração com 1g e 3g de solo, medidos até décimos de miligrama. Obtiveram-se resultados similares para ambas as massas e, portanto, optou-se para os trabalhos com massas de 1g.

Os volumes de água utilizados para as extrações variaram de 5 a 250 mL, usando como controle analítico os resultados de Na^+ e K^+ mostrados na Tabela 4.

Os teores analíticos projetados graficamente em função do volume são apresentados nas Figuras 2 (a) e (b).

O exame dos gráficos permite afirmar que 50 mL de água são suficientes para extração dos íons intersticiais.

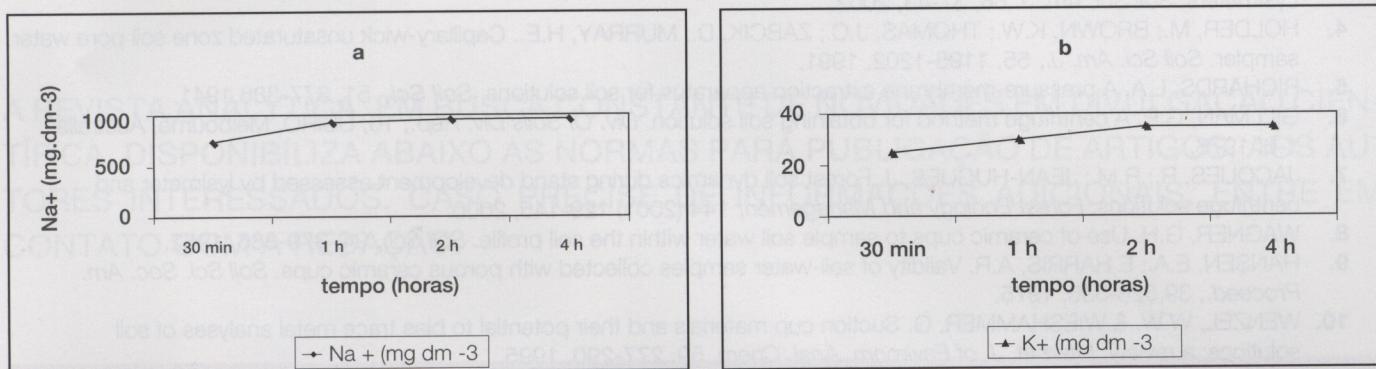
Para se determinar o melhor tempo para contato solo/solução para extrações, as amostras foram mantidas em repouso, com eventual agitação, em tempos que variaram de 30 minutos a 4 horas. A seguir as soluções foram separadas por filtração e determinaram-se os teores de Na^+ e K^+ , apresentados na Tabela 5. Os dados projetados em função do tempo encontram-se nas Figuras 3 (a) e (b).



Figuras 2 (a) e (b). Teores de Na^+ e K^+ (mg dm^{-3}) em função do volume de água (cm^3) em extrações intersticiais da amostra de solo S3 de uma área impactada

Tabela 5. Influência do tempo na extração com água de Na^+ e K^+ da amostra S3 (amostra de solo impactado)

	30 min	1 h	2 h	4 h
Na^+ (mg dm^{-3})	730,00	920,00	950,00	950,00
K^+ (mg dm^{-3})	25,00	30,00	35,00	35,00

**Figuras 3 (a) e (b).** Teores de Na^+ e K^+ , respectivamente, extraídos com água da amostra S3

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados permitem concluir que 2 horas são suficientes para se extraírem os íons intersticiais do solo.

Os parâmetros metodológicos para se efetuarem as extrações dos íons intersticiais foram então estabelecidos em: 1g do material de partida, pesagens com precisão até a quarta casa decimal, 50 mL de água e 2 horas de contato da água com o material sólido.

As concentrações iônicas de chumbo e zinco na área impactada, disponíveis intersticialmente, e extraídos com água puderam então ser determinadas por espectrofotometria de absorção atômica, obtendo-se para Pb^{2+} 4,90 mg dm^{-3} e para Zn^{2+} 0,40 mg dm^{-3} .

Objetivando avaliar a eficiência da extração, foram efetuadas extrações totais utilizando solução 8M de HNO_3 , o qual libera os íons intersticiais bem como os adsorvidos às partículas do solo (26). Os resultados desta extração ácida mostraram para Pb^{2+} o valor de 451,20 mg dm^{-3} e para Zn^{2+} 77,80 mg dm^{-3} . Intersticialmente, extraídos com água, os teores de Pb e Zn corresponderam, respectivamente a 10,86% e 0,51% (27), o que demonstra a importância do conteúdo iônico da fração intersticial do solo detectada pela extração com água, conforme proposto neste trabalho.

CONCLUSÃO

Experimentos efetuados com água e amostras de solo não impactado, dopado com solução de sódio,

potássio e cobre, assim como aqueles fortemente poluídos, com elevados teores de metais pesados (Pb e Zn), permitiram que se determinassem as condições ideais de extração de íons metálicos dissolvidos nas soluções intersticiais, ou seja, 1g de solo em contato com 50mL de água por 2 horas e separação da solução por filtração.

A eficácia da extração com água foi verificada ao se compararem os resultados obtidos com teores totais de íons Pb e Zn extraídos com HNO_3 (8M); neste caso o Pb^{2+} intersticial foi superior a 10% do total disponível no solo impactado.

É necessário ressaltar ainda a importância desta técnica de extração por sua eficácia na obtenção de amostras representativas da zona não saturada e por possibilitar também resultados quantitativos.

Trata-se de um andamento simples que poderá ser incorporado na seqüência de extrações iônicas de solos e que permitirá a detecção e controle de íons poluentes nas águas da zona não saturada, especialmente, na pesquisa científica do comportamento de íons metálicos associados a águas intersticiais de solos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas (CEPAS) da Universidade de São Paulo, ao CNPq, Proc. 473051/2006-7 e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Proc. 06/51699-0.

REFÉRENCIAS

1. MORRISON, R.D; LOWERY, B. Sampling radius o a porous cup sampler. Experimental results. *Ground Water*, v. 28, n.2, p. 262-267, Mar/Apr.1990.
2. SHILOVA, Y.E.I. A method of obtaining the soil solution under natural conditions. *Pochvovedeniye*, 11, 1995.
3. ZHU, Y.; FOX, R.H. & TOTH, J.D. Leachate Collection Efficiency of Zero-tension Pan and Passive Capillary Fiberglass Wick Lysimeters. *Soil Sci. Am. J.* 66, 37-43, 2002.
4. HOLDER, M.; BROWN, K.W.; THOMAS, J.C.; ZABCÍK, D.; MURRAY, H.E.. Capillary-wick unsaturated zone soil pore water sampler. *Soil Sci. Am. J.*, 55, 1195-1202, 1991.
5. RICHARDS, L.A. A pressure-membrane extraction apparatus for soil solutions. *Soil Sci.*, 51, 377-386, 1941.
6. GILLMAN, G.P. A centrifuge method for obtaining soil solution. *Div. Of Soils Div. Rep.*, 16, CSIRO, Melbourne, Australia, 1-6, 1976.
7. JACQUES, R.; R.M.; JEAN-HUGUES, J. Forest soil dynamics during stand development assessed by lysimeter and centrifuge solutions. *Forest Ecology and Management* 144 (2001) 129-145, 2000.
8. WAGNER, G.H. Use of ceramic cups to sample soil water within the soil profile. *Soil Sci.*, 94, 379-386, 1962.
9. HANSEN, E.A.; E HARRIS, A.R. Validity of soil-water samples collected with porous ceramic cups. *Soil Sci. Soc. Am. Proceed.*, 39, 528-536, 1975.
10. WENZEL, W.W. & WIESHAMMER, G. Suction cup materials and their potential to bias trace metal analyses of soil solutions: a review. *Internat. J. of Environm. Anal. Chem.* 59, 277-290, 1995.
11. MAITRE V.; BOURRIE G.; CURMI P. Contamination of Collected Soil Water Samples by the Dissolution of the Mineral Constituents of Porous P.T.F.E. Cups. *Soil Sci.*, v. 152, n 4, p. 289-293, 1991.
12. Mc GUIRE P.E.; LOWERY B.; HELMKE P.A. Potential Sampling Error: Trace Metal Adsorption on Vacuum Porous Cup Samplers. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 56, p. 74-82, 1992.
13. ASTM – American Society for Testing and Materials. Committee D-18 on Soil and Rock. ASTM Standards on Ground Water and Vadose Zone Investigations: Drilling, Sampling, Well Installation and Abandonment Procedures. Designation D 4696-92: Standard Guide for Pore-Liquid Sampling form The Vadose Zone, ASTM Publication, n 03-418196-38, p. 68-98, 1996.
14. GONZÁLES A.; ROMERO E.; ORIHUELA D.; GARRIDO R. Evaluación de Tomamuestras de Agua de Suelo en la Parcela Experimetal de la Rábida, Palos de La Frontera, Huelva. Estudios de La Zona No Saturada del Suelo. Eds.R. Muñoz-Carpena, A. Ritter, C. Tascón. ICIA: Tenerife. ISBN 84-699-1258-5, p. 19-24, 1999.
15. GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. et al. Fractionation studies of trace elements in contaminated Soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 21, n. 6-7, 2002.
16. SPOSITO, G.; LUND, L.J. & CHANG, A.C. Trace Metal Chemistry in Arid Zone Field Soil Amended With Sewage Sludge. Fractionation of Ni, Cu, Zn and Pb in Solid Phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 46, 260-264p, 1982.
17. BECKETT, P.H.T. The Use Extractants in Studies on Trace Metals in Soils, Sewage Sludges, and Sludge-Treated Soils. Springer – Verlag New York Inc. *Advandces in Soil Science*, v. 9 p.144-176, 1989.
18. KELLER C.; VÉDY J.C. Distribuition of Copper and Cadmium Fractions in Two Forest Soils. *Environ. Qual.*, v. 23 p. 987-999, 1994.
19. SUGUIO, K. Introdução à sedimentologia. São Paulo. Edegard Blücher/EDUSP, 317p 1973.
20. SHEPPARD, F.P. Revised nomenclature for depositacional coastal features. *Amer. Ass. Pet. Geol. Bull. Tulsa*, v.36, nº 10, 1902-1912. 1954.
21. RAIJ,B.; QUAGGIO, J.A. e CANTARELLI, H. Análise química do solo para fins de fertiliidade. Campinas, S.P., Fundação Cargill. 170 p. 1987.
22. TAN, K.H. Principles of Soil Chemistry. Books in soils and the environment. Marcel Dekker, NewYork, 1982, 267 p.
23. MEKARU, T.; UEHARA, G. Anion adsorption in ferruginous tropical Soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, v. 36, p. 296-300, 1972.
24. CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL Avaliação da Pluma de Contaminação na área Industrial da Tonolli. CETESB. p.156-300 (Relatório Técnico, Processo 38/00020/00), 1999.
25. SANTOS, E.L; MARQUES, J.F; FILHO, E.S. Poluição Industrial. Ministério Público de Jacareí. Processo Preparatório de Inquérito Civil Nº 83/2001, 2001.
26. MARQUES, J.F. Comportamento de íons Pb, Zn e Cu em área impactada por escória, produto da reciclagem de baterias chumbo-ácido. Dissertação de Mestrado Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. p.120, 2003.
27. MARQUES, J.; HYPOLITO, R.; PUGAS, M.; NASCIMENTO, S.C.; SANTOS, H.L. Extração Seqüencial e Total no Estudo do Comportamento de íons Metálicos (Pb, Zn e Cu) em Solo Impactado por Resíduo Sólido Industrial Oriundo da Reciclagem de Baterias Chumbo-Ácido. Boletim dos Trabalhos Técnicos 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, em Joinville-SC.- CD-ROM, 2003.