

UFRRJ
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓSGRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO

DISSERTAÇÃO

**Diagnóstico e Estudo da Variabilidade Espacial da
Contaminação por Metais Pesados em Solos e Águas
Superficiais de Área de Destruição de Munição**

Jair do Nascimento Guedes

2009



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓSGRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO
DIAGNÓSTICO E ESTUDO DA VARIABILIDADE ESPACIAL DA
CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS EM SOLOS E ÁGUAS
SUPERFICIAIS DE ÁREA DE DESTRUIÇÃO DE MUNIÇÃO**

JAIR DO NASCIMENTO GUEDES

Sob a Orientação do Professor
Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração em Ciência do Solo

Seropédica, RJ

Dezembro de 2009

628.16841

G924d

T

Guedes, Jair do Nascimento, 1975-.

Diagnóstico e estudo da variabilidade espacial da contaminação por metais pesados em solos e águas superficiais de área de destruição de munição / Jair do Nascimento Guedes - 2009.

80 f.: il.

Orientador: Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Agronomia.

Bibliografia: f. 63-68.

1. Solos - Poluição - Teses. 2. Solos - Teor de metal pesado - Teses. 3. Metais pesados - Teses. 4. Água - Poluição - Teses. I. Amaral Sobrinho, Nelson Moura Brasil, 1956-. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Agronomia. III. Título.

É permitida a cópia parcial ou total desta Dissertação, desde que seja citada a fonte

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓSGRADUAÇÃO EM AGRONOMIA – CIÊNCIA DO SOLO

JAIR DO NASCIMENTO GUEDES

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de PósGraduação em Agronomia, área de Concentração em Ciência do Solo.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 23/12 /2009.

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho
Dr. UFRRJ
(Orientador)

Marcos Bacis Ceddia. Dr. UFRRJ

Fabiana Soares dos Santos. Dr^a. UFF

Aos meus pais, pela oportunidade da vida,
pelo simples motivo de existirem.
Aos meus irmãos, sobrinhos,
por serem tão especiais.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me fortalecer a cada dia, e por colocar em meu caminho pessoas maravilhosas.

A toda minha família, pela compreensão nos momentos de ausência e pelo carinho eterno.

Ao meu orientador Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho, pela paciência, dedicação e confiança no desenvolvimento das atividades.

À Claudia, em especial, pela compreensão, apoio e carinho durante esta jornada.

Aos meus amigos de laboratório de química e poluição do solo, José Antônio, Juninho, Hugo, Michel, Uallace, Filipe, Leilane, Izabella, Bruna e Carla que muito me apoiaram

Ao Márcio Osvaldo, André Villela e Ana Carolina pela amizade e grande contribuição que me deram para o desenvolvimento deste projeto.

Aos colegas de trabalho, Roberto, Bruno, Renato, Irany, Luciene, Marquinhos, Cristiane, Lourival, Maria Helena, Anselmo, Beth, Moraes, Nelson Granato, Manoel, Denizia, Pedro, Nilson, Jorge e Isabel, o meu obrigado pelo companheirismo.

Ao amigo João Soares pelos conselhos e pela força que tem me dado.

Ao Depto. de Solos pela oportunidade e as instalações para o desenvolvimento das atividades.

À profª. Lúcia Helena Cunha dos Anjos, pelas valiosíssimas sugestões e revisão dos relatórios.

Ao prof. Everaldo Zonta, pelo apoio e incentivo para a iniciação do curso de pós-graduação.

Ao prof. Nelson Mazur, pela paciência durante a ajuda nos meus erros de tabulação.

À profª. Fabiana Soares (UFF) e prof. Marcos Bacis (UFRRJ), pela participação na banca, disponibilizando seu tempo para o meu crescimento profissional.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pela oportunidade de estudo, crescimento pessoal e profissional e pela sua excelência na qualidade de ensino, pesquisa e extensão.

À Fundação de Amparo a Pesquisa Científica e Tecnológica da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (FAPUR), pelo apoio financeiro ao projeto.

BIOGRAFIA

Jair do Nascimento Guedes, filho de José Magalhães Guedes e Maria Merseis Nascimento, nasceu em Taboão da Serra – SP no dia 17 de junho de 1975, onde residiu até 1981. Em 1982, ingressou-se para Januária – MG, residindo-se até 1998, onde cursou concomitantemente o nível médio e o curso técnico em agropecuária na Escola Agrotécnica Federal de Januária, hoje denominado como Instituto Federal de Educação Tecnológica. Em 1998, ingressou para o Rio de Janeiro onde iniciou o curso de graduação de Licenciatura em Ciências Agrícolas na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, diplomando-se em 2002. Durante a graduação foi bolsista de Iniciação Científica no Departamento de Solos, área de Química e Poluição de Solos, de agosto de 2000 à julho de 2002 sob a orientação da Dr^a Clarice de Oliveira. Em fevereiro de 2003 à setembro de 2004 foi professor substituto no Colégio Agrícola Nilo Peçanha-UFF. Em 2004, foi aprovado em concurso público federal pela UFRRJ na função de técnico, iniciando nesta em 16 de setembro de 2004. Neste mesmo ano já havia reingressado no curso de graduação em Engenharia Agrônoma na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, diplomando-se em 2007. Em março de 2008, na mesma Instituição e sob a orientação do Dr. Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho, iniciou suas atividades de Mestrado no Curso de Pós-Graduação em Agronomia - Ciência do Solo.

RESUMO

GUEDES, Jair do Nascimento Guedes. **Diagnóstico e estudo da variabilidade espacial da contaminação por metais pesados em solos e águas superficiais de área de destruição de munição**. 2009. 68f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009.

As atividades de produção de armas e munição e o posterior descarte, sem controle adequado, desses materiais no ambiente, vem aumentando, consideravelmente, as concentrações de metais pesados no solo, ocasionando sérios problemas de contaminação ambiental. Este estudo teve como objetivo avaliar o nível de contaminação do solo e águas superficiais por metais pesados em área de destruição de munição e em seu entorno, bem como, mapear a variabilidade espacial das concentrações de metais pesados da área de estudo. Foi adotado um sistema de amostragem que seguiu a orientação de uma grade regular com espaçamento de 5 x 5 metros, totalizando 30 pontos de amostragem. Em cada ponto retirou-se amostras em 5 profundidades a cada 20 cm até 1,00 m. Com a finalidade de avaliar a área sob influência do local de destruição de munição, foi realizada amostragem no entorno da área, bem como, um caminhamento paralelo ao canal de drenagem principal. Nesse percurso, além da amostragem de solo, foram retiradas amostras de sedimentos de fundo e de águas superficiais. Em seguida, as amostras foram secas ao ar, destorroadas, peneiradas e submetidas à abertura com água régia (HCl:HNO₃, 3:1), para determinação de pseudototais e extração sequencial (método BCR), para o fracionamento geoquímico. Os extratos foram analisados por espectrofotometria de absorção atômica, utilizando o equipamento Varian AA-600. Para avaliar a contaminação de chumbo, cádmio e cobre no solo utilizado para destruição de munição, utilizou-se os valores orientadores propostos pela CETESB (2005)/CONAMA (2009). Nos estudos de variabilidade espacial foram usadas as técnicas geoestatísticas: estatística descritiva, variografia e interpolação por krigagem, usando o programa Geostat. Verificou-se dependência espacial, concluindo-se que a variabilidade espacial das concentrações dos metais pesados na área não foi simplesmente aleatória e, sim, em sua totalidade ou parcialmente, os valores dos metais apresentaram modelos ajustados. Os resultados mostraram que para o chumbo, cerca de 37% das amostras encontravam-se acima do valor de intervenção, 49% estão acima do valor de prevenção e abaixo do de intervenção e apenas 14% abaixo do valor de prevenção. De forma semelhante, os resultados demonstraram que 67% das amostras tanto para o cádmio como o cobre apresentaram concentrações acima do valor de prevenção e inferiores ao de intervenção, sendo que apenas 33% apresentaram-se abaixo do valor de prevenção e acima do valor de referência de qualidade. Entretanto, nas amostras de sedimentos de fundo, apenas foram verificadas concentrações de chumbo, cádmio e cobre mais elevadas nos pontos mais próximos da área de destruição, corroborando que a área contaminada restringe-se à área de destruição e suas proximidades. Nas análises de águas superficiais as concentrações de chumbo e manganês foram superiores aos padrões para lançamento de efluentes em corpos d'água, sendo 0,5 mg L⁻¹ e 1,0 mg L⁻¹, respectivamente, apenas no ponto localizado na saída da área de destruição de munição.

Palavras-chave: Valores orientadores. Chumbo. Cádmio. Cobre.

ABSTRACT

GUEDES, Jair do Nascimento Guedes. **Diagnosis and study of spatial variability of heavy metal in soils and surface water in an ammunition destruction area.** 2009. 68f. Dissertation (Master Science in Agronomy, Soil Science) Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009.

The production of weapons and ammunition, and their later disposal in the environment, without adequate control of these materials, has increased considerably the concentrations of heavy metals in the soil, causing serious environmental contamination problems. This study aimed to evaluate the level of contamination of soil and surface water by heavy metals in an destruction of ammunition area and its surroundings, and also to map the spatial variability of the concentrations of heavy metals in the study area. It was adopted a sampling system that followed a grid with spacing of 5 x 5 meters, defining 30 sampling points. At each point samples were taken at 5 depths, at each 20 cm, up to 1.00 m. In order to evaluate the area under the influence of the local destruction of ammunition, it was also sampled the soil in the surrounding area, as well as in a transect parallel to the main drainage channel. Along the way, in addition to sampling soil, samples of bottom sediments and surface water were also taken. The soil samples were air dried, sieved to reach soil less than 2.0 mm size, and subjected to extraction procedures with aqua regia (HCl:HNO₃, 3:1), to determine pseudototal extraction and sequential (BCR method) forms in the geochemical fractionation method. The extracts were analyzed by atomic absorption spectrophotometry, using the equipment Varian AA-600. To assess the contamination of lead, cadmium and copper in soil from the destruction of ammunition area, the guidelines proposed by CETESB (2005)/CONAMA (2009) were used. In the studies of spatial variability the following geostatistical techniques were applied: descriptive statistics, variography and kriging; using the Geostat software. A spatial dependence was observed in the data, concluding that the spatial variability of concentrations of heavy metals in the area was not simply random and, yes, entirely or in part, the metals values adjusted to the models. The results showed that for lead, about 37% of the samples were above the intervention value, 49% above the prevention value and below the intervention, and only 14% samples were below the prevention value. Similarly, the results showed that 67% of the samples for both cadmium and copper had concentrations above the prevention value and below the intervention value, and only 33% were below the prevention and above the quality reference value. However, in the samples from bottom sediments, concentrations of lead, cadmium and copper were higher only in sites closest to the area of ammunition destruction, thus confirming that the contaminated area is restricted to that area and its proximity. The analysis of surface water showed lead and manganese concentrations higher than the standards for effluent discharges into water bodies, being of 0.5 mg L⁻¹ and 1.0 mg L⁻¹, respectively, only at the site in the destruction of ammunition area exit.

Keywords : Guiding values. Lead. Cadmium. Copper.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Valores orientadores para solo (mg kg^{-1}) segundo CETESB (2005).....	8
Tabela 2. Valores orientadores para solo (mg.kg^{-1}) segundo CONAMA (2009) ¹	9
Tabela 3. Valores de referência de qualidade, padrões internacionais, encontrados em algumas literaturas.	9
Tabela 4. Padrões de metais para a classificação dos corpos de água, e para lançamento de efluentes, segundo a RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005.....	13
Tabela 5. Propriedades químicas das amostras de solo coletadas, nas duas trincheiras com profundidade de 1,60 m, na área de destruição de munição	27
Tabela 6. Caracterização física de terra coletada nos 30 pontos superficiais da área de destruição de munição, em percentual.	28
Tabela 7. Concentrações de chumbo, cobre, cromo, cádmio, ferro, manganês, níquel e zinco nos 30 pontos da área de destruição de munição (P1 à P30) e em cinco profundidades. .	32
Tabela 8. Concentrações de chumbo, cobre, cromo, cádmio, ferro, manganês, níquel e zinco, nas duas trincheiras com profundidade de 1,60 m, na área de destruição de munição	37
Tabela 9. Concentrações de chumbo, cobre, cromo, cádmio, ferro, manganês, níquel e zinco nos 5 pontos (P56 à P60) de área próxima e à montante da área de destruição de munição e em cinco profundidades	38
Tabela 10. Concentrações de chumbo, cobre, cromo, cádmio, ferro, manganês, níquel e zinco nos 10 pontos (P41 à P50) de área próxima e à jusante da área de destruição de munição e em cinco profundidades	39
Tabela 11. Concentrações de chumbo, cobre, cromo, cádmio, ferro, manganês, níquel e zinco, em amostras compostas retiradas superficialmente (0-20 cm) na área à montante (P31 à P35 e P51 à P55) da área de destruição de munição.....	41
Tabela 12. Concentrações de chumbo, cobre, cromo, cádmio, ferro, manganês, níquel e zinco, em amostras compostas retiradas superficialmente (0-20 cm) na área à jusante da área de destruição de munição (P36 à P40)	41
Tabela 13. Concentrações de metais em sedimentos de fundo dos oito pontos amostrais.....	42
Tabela 14. Concentrações de metais na água superficial dos nove pontos amostrais	43
Tabela 15. Valores de pH e concentrações de chumbo (mg kg^{-1}) e valores percentuais em relação ao pseudototal (V_r), nos 30 pontos superficiais da área de destruição de munição (P1 à P30), nas diferentes frações geoquímicas.....	44
Tabela 16. Valores de pH e concentrações de cobre (mg kg^{-1}) e valores percentuais em relação ao pseudototal (V_r), nos 30 pontos superficiais da área de destruição de munição (P1 à P30), nas diferentes frações geoquímicas.....	46
Tabela 17. Valores de pH e concentrações de cádmio (mg kg^{-1}) e valores percentuais em relação ao pseudototal (V_r), nos 30 pontos superficiais da área de destruição de munição (P1 à 30), nas diferentes frações geoquímicas	47
Tabela 18. Valores de pH e concentrações de manganês (mg kg^{-1}) e valores percentuais em relação ao pseudototal (V_r), nos 30 pontos superficiais da área de destruição de munição (P1 à P30), nas diferentes frações geoquímicas.....	48
Tabela 19. Estatística descritiva dos metais cádmio, chumbo e cobre	49
Tabela 20. Modelos e parâmetros estimados dos semivariogramas experimentais para os teores dos metais cádmio, chumbo e cobre	50

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Sequência para classificação das áreas.	11
Figura 2. Partes e diferentes tipos de munições.....	16
Figura 3. Localização geográfica da área de estudo, imagem google earth, 14/12/2009.....	20
Figura 4. Área de destruição de munição.	21
Figura 5. Área de destruição de munição com sistema de amostragem que segue a orientação de um grid com espaçamento de 5 x 5m.....	22
Figura 6. Trincheira aberta para coleta de amostras de solo até 1,6 m.....	23
Figura 7. Pontos de amostragem do entorno da área de destruição de munição	24
Figura 8. GPS topográfico com correção diferencial pós processada	25
Figura 9. Semivariogramas dos teores de cádmio nas diferentes profundidades.	52
Figura 10. Semivariogramas dos teores de chumbo nas diferentes profundidades.	53
Figura 11. Mapas de variabilidade espacial de cádmio, chumbo e cobre	54
Figura 12. Mapas de variabilidade espacial dos teores de cádmio nas diferentes profundidades.	55
Figura 13. Planimetria dos mapas de variabilidade espacial dos teores de cádmio nas diferentes profundidades.....	56
Figura 14. Mapas de variabilidade espacial dos teores de chumbo nas diferentes profundidades.	57
Figura 15. Planimetria dos mapas de variabilidade espacial dos teores de chumbo nas diferentes profundidades.....	58
Figura 16. Mapas de variabilidade espacial dos teores de cobre nas diferentes profundidades.	59
Figura 17. Planimetria dos mapas de variabilidade espacial dos teores de cobre nas diferentes profundidades.	60

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	2
2.1 Metais Pesados.....	2
2.1.1 Chumbo.....	3
2.1.2 Cádmio.....	4
2.1.3 Cobre.....	4
2.1.4 Manganês.....	5
2.2 Extração de Metais Pesados.....	5
2.3 Valores Orientadores de Metais Pesados no Solo.....	6
2.4 Padrões de Descarte de Efluentes em Águas Superficiais.....	12
2.5 Composição da Munição.....	13
2.5.1 Tipos, partes da munição e constituição.....	14
2.5.2 Contaminação do solo e águas superficiais em áreas de destruição de munição.....	16
2.6 Aplicação da Geostatística no Mapeamento da Variabilidade Espacial de Áreas Contaminadas com Metais Pesados.....	17
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	20
3.1 Caracterização da Área Experimental.....	20
3.2 Atividade de Campo na Área.....	21
3.3 Análises Laboratoriais de Solo e Sedimento.....	25
3.4 Caracterização Química da Área de Destruição de Munição.....	26
3.5 Caracterização Física da Área de Destruição.....	27
3.6 Análises Laboratoriais de Água Superficial.....	29
3.7 Análise Estatística.....	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.1 Área de Destruição: Solo.....	30
4.2 Área de Destruição e Entorno.....	40
4.2.1 Solo.....	40
4.2.2 Sedimento de fundo.....	42
4.2.3 Água superficial.....	42
4.3 Fracionamento Geoquímico do Solo.....	43
4.4 Geostatística dos Teores dos Metais Cádmio, Chumbo e Cobre.....	49
4.4.1 Estatística descritiva.....	49
4.4.2 Semivariogramas.....	49
5. CONCLUSÕES.....	61
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	62
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63

1. INTRODUÇÃO

Os solos apresentam concentrações naturais variadas de metais pesados, decorrentes, principalmente, do seu material de origem, entretanto, as atividades antrópicas tem elevado estas concentrações, gerando um problema ambiental.

Este fato pode estar relacionado com a introdução de fertilizantes minerais, os agrotóxicos, os resíduos industriais e urbanos que, de um modo geral, usados de maneira desordenada, podem causar diversos efeitos desfavoráveis ao ambiente, como a elevação das concentrações de metais pesados no solo.

Por outro lado, o descarte de explosivos e munições no ambiente, sem controle adequado, tem causado a contaminação do solo e águas superficiais por metais pesados. No entanto, há uma preocupação crescente dos responsáveis pelo descarte de resíduos explosivos e de munição, com os riscos associados a essa atividade. O chumbo, dentre os diversos metais pesados presentes nas munições, é o mais preocupante, por seus efeitos tóxicos e por estar presente em níveis mais elevados nesses materiais. Ele tem se destacado como um dos maiores poluentes do meio, o que pode ser atribuído, principalmente, ao seu largo uso industrial (Kabata-Pendias & Pendias, 2000).

Os metais pesados em solos e sedimentos podem existir em diferentes formas geoquímicas, sendo que estas formas determinam o comportamento desses elementos no ambiente. Os métodos mais, amplamente, empregados são aqueles baseados no procedimento de extração em etapas sucessivas, com a finalidade de determinar na mesma matriz as frações geoquímicas mais instáveis para as mais estáveis. Neste trabalho, foi adotado um sistema de extração sequencial, método BCR, comumente, usado para o fracionamento de metais em solos, sedimentos e outras matrizes ambientais, buscando avaliar o potencial de mobilidade e disponibilidade desses metais. Segundo Fiszman et al., 1984, apesar dos métodos de extração sequencial serem mais dispendiosos, tais métodos informam mais claramente sobre a distribuição físico-química e da disponibilidade dos metais pesados nos solos, sedimentos etc. Entretanto, para avaliar o nível de contaminação do solo foi adotado extração/digestão por água régia (HCl:HNO₃, 3:1), e os valores encontrados foram comparados com os limites máximos admitidos para solos agrícolas, segundo as normas da CETESB(2005) e CONAMA(2009). Neste sentido, que a adoção de valores orientadores denominados valores de referência de qualidade, valores de prevenção e valores de investigação, faz-se necessária para subsidiar decisões, não só visando a proteção da qualidade do solo e das águas subterrâneas, mas também o controle da poluição nas áreas já contaminadas e/ou suspeitas de contaminação.

Diante disso, as alterações do solo ao longo da paisagem pode ser melhor visualizada quando empregada as técnicas do geoprocessamento, que segundo Vieira, 2000, a aplicação de modelos geoestatísticos vem sendo cada vez mais utilizada na integração entre dados espaciais e numéricos, com o intuito de se realizar o monitoramento, análise, manipulação e visualização de dados sobre os recursos naturais, estudando-se a variabilidade espacial desses elementos no solo. No entanto, é imprescindível que a variável estudada apresente dependência espacial, sendo que este estudo é feito através da análise de semivariogramas e, conseqüentemente, ajustes de modelos para confecção de mapas de isolinhas. Dessa forma, sendo possível visualizar o nível de contaminação mais proeminente da paisagem.

O objetivo deste trabalho foi de avaliar o nível de contaminação do solo e das águas superficiais e a variabilidade espacial das concentrações de metais pesados em área de destruição de munição e em seu entorno.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Metais Pesados

O termo metal pesado é aplicado a um grupo heterogêneo de elementos, incluindo metais, ametais e semimetais. Às vezes, utilizam-se como sinônimos outros termos como elementos traço ou metais traço, que não são adequados, visto que o qualitativo traço na química analítica quantitativa é reservado para designar concentrações ou teores de quaisquer elementos que não podem, por muito baixos, serem quantificados pelo método empregado na sua determinação. A característica destes elementos é de possuírem peso específico maior que 6 g.cm^{-3} ou número atômico maior que 20 (Alloway, 1995). Segundo Garcia et al. (1990), considera-se que $4,5 \text{ g.cm}^{-3}$ é a densidade mínima para que um elemento seja considerado metal pesado.

O metal pesado advém do intemperismo da rocha de origem, sobretudo daquelas ricas em sulfetos, óxidos, silicatos, fosfatos e carbonatos, podendo atingir as seguintes faixas de concentração no ambiente em (mg kg^{-1}): Pb, 10-84 ; Cd, 0,06-1,1; Cr, 7-21; Hg, 0,02-0,41; Cu, 6-80; Zn, 17-125; Ni, 4-55; Co, 1,6-21,5; As, 2,2-25 e Se, 0,05-1,27 (Kabata Pendias & Pendias, 2001). Em geral, os solos derivados de basalto, granito e siltito, tendem a ter nesta mesma ordem, uma seqüência decrescente de conteúdo dos metais pesados, com variações conforme a localização geográfica, especificamente para basalto e o siltito, sendo esta tendência similar às variações do conteúdo de óxidos férricos do solo (Sposito, 2008).

Segundo Ferguson (1989), tais elementos estão usualmente presentes no ar como partículas aerossóis com tamanho variável de 0,005 a $20 \mu\text{m}$, com um tempo médio de residência de 10 a 30 dias, podendo contaminar os solos a vários quilômetros do local da emissão.

No entanto, os metais pesados têm formas de comportamento ambientais e toxicológicas diferenciadas em função da sua distribuição nas diferentes formas geoquímicas. Essa característica particular é atribuída à estrutura atômica desses elementos, que são caracterizados por apresentarem orbitais d livres, reagindo como aceptores de elétrons (Garcia et al., 1990).

O solo pode tornar-se contaminado em consequência de atividades humanas, incluindo a exploração de minas, atividade industrial, e a aplicação no solo de pesticidas, fungicidas, fertilizantes e lodo de esgoto contendo metais (Amaral Sobrinho et al., 2009). Na literatura, existem dados sobre a presença de micronutrientes e metais pesados, geralmente, em matérias primas para indústrias de adubos, nos produtos acabados, nos corretivos e em adubos orgânicos. Segundo Sharpley & Menzel (1987), geralmente, os produtos mais estudados e discutidos do ponto de vista da adição de metais pesados ao solo tem sido os adubos fosfatados e o lodo de esgoto.

Por outro lado, Basta & Tabatai (1992) mostraram que os metais cádmio, cobre, níquel, chumbo, zinco, manganês, cromo e cobalto foram os que receberam as maiores atenções com relação ao acúmulo no solo, absorção pelas plantas e contaminação do lençol freático. Os mesmos se acumulam no solo pelo uso contínuo e prolongado de resíduos industriais e domésticos, na fertilização, na adição de água poluída na irrigação e pela deposição atmosférica. E, conseqüentemente as indústrias de munição que tem contribuído pelo aumento desses metais no solo devido não preconizar uma forma adequada de descarte de sua produção. As munições são compostas, basicamente, por chumbo, liga de cobre/estanho que faz parte da composição da camisa dos projéteis semi ou totalmente

encamisadas, bem como dos estojos que são fabricados em liga apropriada de latão (cobre e zinco). (Informativo Técnico, 2005).

De acordo com Oliveira & Mattiazzo, 2001, embora o solo atue como uma barreira natural de proteção de aquíferos subterrâneos, os fatores que governam sua capacidade de reter metais são extremamente complexos, o que dificulta sobremaneira o seu entendimento e as possibilidades de previsões acerca do comportamento desses elementos, principalmente, quando essa previsão tem que ser realizada em longo prazo. Portanto, para melhor entendimento da dinâmica dos metais pesados nos solos advindos de várias formas e de várias direções, é de fundamental importância o conhecimento das formas geoquímicas e da reatividade dos constituintes do solo. Segundo Sheppard & Thibault(1992), Shuman (1979), as formas móveis ou imóveis estão associadas com a oxidação, redução, ação microbiana, pH, sorção, coprecipitação e novos precipitados.

Neste sentido, a mobilidade dos metais é variável em função da sua natureza e forma química e também das propriedades químicas, físicas e biológicas do solo. Os cátions divalentes, tais como Zn^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} e Cd^{+2} são altamente hidratáveis. Em solos ácidos e bem drenados, a mobilidade relativa desses elementos pode variar. De modo geral, cádmio, zinco, manganês e níquel, por exemplo, apresentam-se mais móveis que chumbo, cobre e cromo (Simão & Siqueira, 2001).

A adsorção depende, diretamente, do grau de cristalinidade e da morfologia da superfície do adsorvente, e a adsorção desses metais no solo varia de solo para solo, determinado por propriedades como: pH, CTC, matéria orgânica, argila e conteúdos de óxidos amorfos de ferro e manganês (McBride, 1989).

Segundo Fasset (1980), o cádmio é mais móvel do que o zinco em pH baixo, particularmente, em valores de pH entre 4,5 e 5,5, e acima do pH 7,5 o cádmio é menos móvel. Na forma divalente é solúvel, mas também, pode tornar-se complexado com matéria orgânica e óxidos. O conteúdo médio do elemento no solo é menor que 1 mg kg^{-1} , nas plantas o nível normal é de 0,005 à $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$, tendo como níveis tóxicos entre 5 e 30 mg kg^{-1} (Matthews, 1984).

Por outro lado, Garcia Miragaya & Page (1978) observaram que, na faixa de pH 6 a 7, os solos com alto conteúdo de matéria orgânica ou óxido hidróxidos de Fe adsorveram mais cádmio do que aqueles com grande quantidade de argilas 2:1. Enquanto que, Zunino et al., (1979) comprovaram que os complexos mais estáveis eram produzidos com a união da matéria orgânica e metal por meio de grupos fenólicos e carboxílicos dentro da mesma molécula, existindo sítios de adsorção com alta especificidade, quando este estava presente em baixas concentrações.

2.1.1 Chumbo

O chumbo não é um elemento essencial nem benéfico para as plantas e animais. Ele é bem conhecido pela humanidade a mais de 5 mil anos, e sua toxicidade já foi relatada por estudiosos gregos e árabes. A intoxicação por chumbo ocorria primeiramente entre a nobreza romana em decorrência do uso de vasilhames de chumbo para tempero de alimentos e armazenagem de vinhos (Hammond et al., 1986). Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), a dose semanal máxima tolerada por um adulto é de 3 mg, porém, níveis acima de $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ no sangue foram considerados como sendo uma evidência de intoxicação.

No entanto, apesar de seus efeitos deletérios, este elemento forma liga com outros metais, como a liga Pb/Sb, usada na fabricação de baterias, munições, como antidetonante na gasolina, na preservação de madeira, em tintas, em secantes para tintas, brinquedos, canos, na indústria petrolífera, em óleos lubrificantes, entre outros (Mahan, 1995).

Outra fonte de chumbo para o ambiente, tem sido a fumaça das indústrias que são levadas as longas distâncias. Steinnes, 1987 atribui os menores valores à longa distância das indústrias dos países da Europa Ocidental.

Nos solos, o chumbo apresenta-se acumulado naturalmente nos horizontes superficiais. Há poucas evidências de que o chumbo possa ser perdido do perfil do solo, por lixiviação. Segundo Abreu et al. (1998) os maiores teores de chumbo encontram-se nos 10 cm iniciais do perfil. Zimdahl & Koeppe (1977) demonstraram que os solos têm, preferencialmente, grande capacidade para a imobilização de chumbo, e que a fração orgânica é grandemente responsável pela fixação observada do metal. No entanto, as determinações do chumbo no solo têm muito mais valor na identificação e descrição de áreas onde tem ocorrido contaminação. Mas, por analogia com o comportamento de elementos nutrientes, pode-se afirmar que somente uma parte do chumbo total está disponível para absorção pelas plantas.

Por outro lado, Alloway (1995), menciona que o chumbo, apesar de sua baixa solubilidade e mobilidade, e, portanto, biodisponibilidade, em alguns ambientes pode se tornar um risco potencial à saúde e que em alguns locais determinou-se valores superiores a 90% do chumbo encontrado em folhas terem origem por absorção foliar. Porém, a forma de distribuição de chumbo nas plantas é muito variável com a espécie, dependendo principalmente das condições ambientais em que a planta está inserida.

2.1.2 Cádmi

O cádmio é um metal relativamente raro, sendo o 67º em ordem de abundância elementar no solo. Segundo Faquin (2001), este elemento raramente ocorre no solo, em condições normais, em concentrações que promovam a toxidez às plantas e que a maior fonte de contaminação desse elemento se dá quando da aplicação de lodo de esgoto e resíduos industriais. Para as plantas teores totais no solo entre 5 a 30 mg kg⁻¹ são críticos, e acima destes considerados tóxicos (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). De maneira geral, as contribuições relativas de cádmio das principais fontes antropogênicas tem sido estimadas sendo que a concentração média de cádmio no solo está na faixa de 0,06 – 1,1 mg.kg⁻¹ com uma média calculada ao redor de 0,53 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias & Pendias, 2000).

Nas águas naturais o cádmio é encontrado principalmente no sedimento de fundo e nas partículas em suspensão. A sua adsorção ao sedimento aumenta com o aumento do pH e a partir de um pH maior ou igual a 7,0 praticamente todo metal é adsorvido. O cádmio é usado principalmente como proteção contra a corrosão para cobrir metais em porcas e parafusos. Encontra também aplicação na produção de ligas, fusíveis, solda rápida, pilhas recarregáveis, varas de regulação para reatores atômicos, fotômetros, pigmentos entre outros. Na indústria eletrônica, o cádmio é usado na fabricação de telas de televisão, de células fotovoltaicas e em dispositivos de detecção de radiação (Kefala, 1999; Kirk & Othmer, 1962 citados por Vásquez, 2005).

2.1.3 Cobre

O cobre é um elemento de transição do Grupo 11 da Tabela Periódica. É um metal dúctil sendo o segundo metal com mais alta condutividade térmica e elétrica logo a seguir à prata. Na Natureza o cobre é bem distribuído ocorrendo em dois estados de oxidação (I e II). No estado de oxidação II o cobre é isomórfico com o Zn, mg e Fe, ocorrendo em minerais como a cuprita (Cu₂O), malaquita [Cu₂(CO₃)(OH)₂], azurita [Cu₃(CO₃)₂(OH)₂], calcopirita (CuFeS₂), e bornita (Cu₅FeS₄). De todas estas ocorrências é na calcopirita que o cobre ocorre em maior quantidade.

Segundo Adriano (1986) a concentração média mundial de cobre nos solos é de 30 mg kg⁻¹ numa amplitude média entre 2 e 250 mg kg⁻¹. No entanto, Kabata-Pendias et al. (1985) indica valores entre 6 a 60 mg kg⁻¹ sendo os mais elevados para solos ferralíticos e os mais baixos para solos arenosos e orgânicos. O cobre teoricamente em concentrações acima de 10 mg L⁻¹ podem vir a ser tóxicos às plantas. Sendo a sua toxicidade também influenciada pelo pH e pela quantidade de matéria orgânica contida no mesmo (Matiazzo-Prezotto, 1994;).

Geralmente o cobre é um elemento com pouca mobilidade nos solos, no entanto, os solos ácidos com baixo teor em matéria orgânica podem ser uma exceção.

2.1.4 Manganês

O manganês pode se apresentar como um sólido, frágil, quebradiço, lustroso ou como um pó branco-acinzentado. Aparece em quatro formas alotrópicas (alfa, beta, gama e delta) (Who, 1981; Barceloux, 1999). É um metal de transição e como os outros elementos, devido a sua configuração eletrônica, possui algumas propriedades características: apresenta várias formas e estados de oxidação (0 a +7) e pode formar vários compostos coloridos e paramagnéticos.

No solo, suas concentrações dependem das características geotérmicas, das transformações ambientais dos compostos de manganês naturalmente presentes, da atividade de microorganismos e da incorporação pelas plantas (Who, 1981). Também pode ser oxidado e precipitado primariamente pela ação bacteriana e tende a ser transportado em solos anaeróbicos e águas subterrâneas.

Os processos químicos mais importantes que influenciam o comportamento do Mn no solo e sua disponibilidade para as plantas são os que se relacionam com sua adsorção no solo, aceitando-se, geralmente, que as concentrações na solução do solo e conseqüentemente, a disponibilidade para as plantas são controladas por reações de sorção-dessorção (Hogg, et al., 1993). No entanto, as concentrações de manganês ocorrem naturalmente no ar mesmo em baixas concentrações pode transportar o metal para os diversos compartimentos do ecossistema. Estudos também demonstram que o metal em meio ácido, circula na forma livre podendo atingir águas subterrâneas e se precipitar, quando níveis médios de pH são atingidos, resultando num aumento de manganês no sedimento (Who, 1981).

2.2 Extração de Metais Pesados

O conteúdo de metais pesados nos solos, deveria ser unicamente função da composição do material de origem e dos processos edafogenéticos que dão lugar ao solo, porém a atividade humana incrementa o conteúdo destes metais em quantidades consideráveis, sendo esta uma das causas mais freqüentes de sua presença em níveis tóxicos.

Em estudos ambientais, a determinação das diversas formas de ligação fornece muita informação sobre a mobilidade do metal pesado, assim como sobre a sua disponibilidade ou toxicidade. Entretanto, determinar as formas de ligação do metal pesado no solo é difícil e, freqüentemente, impossível (Rauret, 1998). Várias técnicas são utilizadas para fracionar os metais ligados aos solos e sedimentos (Shumam, 1979; Tessier et al., 1979; Silveira et al., 2006; Amaral Sobrinho et al., 2009).

Uma dessas técnicas consiste na extração seqüencial, onde um grupo de reagentes é utilizado de maneira a se distinguir os cátions metálicos ligados e associados às diferentes formas químicas do solo, tais como: cátions metálicos solúveis, trocáveis, adsorvidos especificamente aos óxidos de Al, Fe, Mn e matéria orgânica e os oclusos. Supõe-se que eles sejam hábeis em extrair, sucessivamente, as frações de metais nas diferentes formas. Entretanto, uma solução extratora, por exemplo, poderá dissolver menos a fração alvo (elemento ou metal na forma geoquímica específica) e mais de uma outra forma geoquímica não desejada (Lã et al., 2003; Amaral Sobrinho et al., 2009).

Conceitualmente, o material sólido pode ser fracionado em formas específicas, a qual pode ser seletivamente extraída pelo uso de reagentes apropriados (Tessier et al., 1979). Nesta técnica, geralmente, de três a oito extratores são adicionados em seqüência, de tal modo que o reagente anterior seja pouco agressivo e mais específico, e que os extratores subseqüentes sejam, progressivamente, mais destrutivos. Ao serem adicionados, sucessivamente, esses reagentes químicos extraem seqüencialmente os metais pesados associados às diversas frações da amostra. Os métodos de extração seqüencial são muito utilizados para fracionar metais em amostras sólidas (solos, sedimentos, lodo, composto de lixo e etc). De modo seqüencial todas as extrações são efetuadas sucessivamente a partir de uma mesma amostra inicial. Pelo

contrário na extração paralela são necessárias tantas tomadas da amostra inicial quantas as extrações que se pretende fazer requerendo grandes quantidades de amostra e sobretudo uma boa homogeneização da mesma.

Diversos métodos de extração sequencial foram desenvolvidos nas três últimas décadas com o intuito de observar o comportamento e a forma específica dos metais em diferentes matrizes, tais como: lodo de esgoto, solos corrigidos com lodo de esgoto, solos alcalinos ou não, diferentes tipos de sedimentos, solos contaminados ou não com metais pesados, etc. Muitos deles foram adaptados a partir de outros métodos, principalmente dos métodos de McLaren & Crawford (1973), Tessier et al. (1979), Shuman (1979) e Ure et al. (1993). Segundo Tessier et al. (1979), o uso da extração sequencial, apesar de consumir mais tempo, proporciona maior informação sobre a origem, forma em que se encontra, disponibilidade biológica e físico-química, mobilização e transporte dos metais traços, quando comparado à extração simples.

Vários estudiosos relatam que a fração de troca ou solúvel representa os metais adsorvidos na superfícies dos minerais argilosos e da matéria orgânica, que segundo Gommy (1997), esta fração permite avaliar os metais disponíveis para trocarem o seu lugar com outros elementos presentes na solução, podendo ser ou não absorvidos pelas plantas. No entanto, a fração redutível permite a colocação em solução dos metais associados aos constituintes suscetíveis de serem reduzidos e presentes no solo que, em condições naturais correspondem aos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês. Enquanto que, a fração oxidável caracteriza-se pela libertação dos metais associados aos compostos oxidáveis presentes no solo, como por exemplo a matéria orgânica. Por fim a fração residual, corresponde à fração dos elementos analisados contidos nos minerais do solo mais resistentes aos reagentes químicos anteriores.

Tessier et al. (1979) ainda relatam que os métodos de extração simples são bastante rápidos e econômicos, porém, é difícil encontrar um reagente que seja efetivo na separação quantitativa das formas residuais e não residuais. Enquanto que Bourg (1995) mostrou que tem aumentado o interesse nas técnicas de extração sequencial para relacionar o grau de mobilidade com a avaliação de risco (por exemplo, quanto mais móvel for o metal, maior o risco associado a ele). Os dois métodos mais utilizados são os propostos por Tessier et al. (1979) e o BCR (Community Bureau of Reference) (Ure et al., 1993).

Neste contexto, muitas dúvidas a respeito sobre os métodos ainda são levantados, pois ainda não há uma padronização única para a extração dos metais no solo, o que dificulta sobremaneira qual melhor técnica a ser adotada.

2.3 Valores Orientadores de Metais Pesados no Solo

A contaminação dos solos é um problema ambiental grave, que afeta os países desde o início da revolução industrial. As atividades antropogênicas durante muitos anos tem contribuído pelo crescente aumento nos níveis de metais pesados nos solos apesar de estarem presentes naturalmente nos solos, em concentrações variáveis de acordo com a sua gênese. No entanto, a preocupação sobre os efeitos da contaminação nos solos é relativamente incipiente e somente em 1972 que o conselho da Europa reconheceu que os solos, como recurso não renovável ou de regeneração muito lenta necessitava de uma proteção especial para evitar tanto sua destruição ou degradação por processos de erosão, deficiências das técnicas de cultivo, como sua contaminação por aporte de substâncias tóxicas. Com isso, em 1986 se estabeleceu formalmente em Berlin as bases científicas para a proteção dos solos na comunidade européia nos programas de ação em matéria do meio ambiente. Entre 1987 e 1997, a comunidade européia reconheceu a necessidade de uma regulamentação específica e que os países membros elaborassem suas próprias normas para promover a proteção, dando especial atenção para prevenir e reduzir os problemas que causam os resíduos nos solos sem afetar as possibilidades de desenvolvimento e as gerações futuras. Na Europa, a Holanda foi o

país pioneiro no estabelecimento de normas técnicas para determinar os níveis de base, níveis guia e níveis críticos de diversos contaminantes em solos. Em abril de 1998 foi aprovada uma nova lei de resíduos que engloba e atualiza toda a normativa anterior relativa a este tema, e que contempla pela primeira vez a legislação espanhola sobre a gestão dos solos contaminados. Sendo que, um dos primeiros requisitos para sua aplicação é conhecer os níveis normais e os de base de metais pesados, assim como, os valores a partir dos quais se podem falar de contaminação (Báscones, 2003).

Nos EUA, a agência de proteção ambiental americana, em 1991, organizou um estudo técnico, com o objetivo de identificar alternativas para acelerar o processo de remediação nos locais selecionados como prioritários de acordo com a “National Priorities List” e com o “Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act” – CERCLA, mais conhecido como programa “Superfund”. Sendo que uma das propostas específicas deste estudo foi avaliar meios de desenvolver padrões e valores guia para solos contaminados (EPA, 1994 e 1996a). Assim, a EPA desenvolveu um procedimento de avaliação da contaminação em solos que representou a primeira de uma série de ferramentas para desenvolver uma avaliação e remediação padronizada de solos.

Segundo Nicholson, 2003, recentemente na Grã Bretanha se tem apresentado um inventário do conteúdo de metais pesados, como: zinco, cobre, níquel, chumbo, cádmio, cromo, arsênio e mercúrio, em 2000 solos agrícolas da Inglaterra e Gales, e se manifestou a necessidade de desenvolver estratégias para reduzir o conteúdo de metais e estabelecer políticas destinadas a proteção dos solos.

No Brasil, a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental), Estado de São Paulo, foi a pioneira no estabelecimento de valores orientadores e levou em consideração estudos já realizados como a utilização internacional de valores orientadores em diferentes abordagens de gerenciamento da qualidade de solos e águas subterrâneas, que após avaliação e comparação entre várias legislações, elegeu-se a metodologia holandesa como base para o estabelecimento de valores orientadores próprios para o Estado de São Paulo (CETESB, 1997b). Esses valores foram derivados com base em modelo matemático de avaliação de risco, considerando diversas vias de exposição em três cenários de uso e ocupação do solo (Agricultura, Residencial e Industrial). Para as águas subterrâneas, considerou-se como valor de intervenção, os padrões de potabilidade da Portaria 36 de 1990, atualizados pela Portaria 1.469 de 29.12.2000, ambas do Ministério da Saúde. Contudo, considerando a questão da proteção da qualidade do solo e das águas subterrâneas como uma das atribuições da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, CETESB, a adoção dos valores orientadores denominados: valores de referência de qualidade (VRQ), valores de prevenção (VP) e valores de intervenção (VI) faz-se necessária para subsidiar decisões, não só visando a proteção da qualidade dos solos e das águas subterrâneas, mas também o controle da poluição nas áreas já contaminadas e/ou suspeitas de contaminação. A função destes valores numéricos é prover uma orientação quantitativa no processo de avaliação de áreas contaminadas e à tomada de decisão sobre as ações emergenciais, com vistas à proteção da saúde humana.

No entanto, a tendência mundial é o estabelecimento de uma lista orientadora geral de valores de referência de qualidade, com base em análises de amostras de solo e de águas subterrâneas, de valores de alerta, com caráter preventivo e de valores de intervenção, derivados a partir de modelos matemáticos de avaliação de risco, utilizando diferentes cenários de uso e ocupação do solo previamente definidos, considerando-se diferentes vias de exposição e quantificando-se as variáveis toxicológicas (Dias e Casarini, 1996).

Segundo CETESB valores orientadores para solo e águas subterrâneas no Estado de São Paulo, da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB, 2005); apresentam as seguintes definições e tem a sua utilização como segue:

- VALOR DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE (VRQ): indica um nível de qualidade do solo e da água subterrânea que permite considerá-los “limpos”, considerando-se a sua utilização para qualquer finalidade.
- VALOR DE PREVENÇÃO OU ALERTA (VP): é um valor médio entre os dois primeiros VRQ e VI. Ele indica que já ocorreu uma certa alteração que diminuiu, ainda que pouco, as propriedades funcionais do solo, sendo necessária uma investigação detalhada na área para quantificação dessa alteração.
- VALOR DE INTERVENÇÃO (VI): indica um nível de qualidade do solo acima do qual existem riscos para a saúde humana e para o ambiente, utilizando-se diferentes cenários de uso e ocupação do solo previamente definido.

Os valores orientadores para solo estão apresentados na **Tabela 1** (CETESB, 2005).

Tabela 1. Valores orientadores para solo (mg kg^{-1}) segundo CETESB (2005).

Metal	Referência (VRQ)	Prevenção (VP)	Intervenção (VI)		
			Agrícola	Residencial	Industrial
Chumbo	17	72	180	300	900
Cobre	35	60	200	400	600
Cádmio	0,5	1,3	3,0	8,0	20,0
Cromo	40	75	150	300	400
Ferro	-	-	-	-	-
Manganês	-	-	-	-	-
Níquel	13	30	70	100	130
Zinco	60	300	450	1000	2000

Em 2009, após sete anos o país ganha um novo instrumento para gestão de solos contaminados, resolução CONAMA 420/2009, para regulamentar e organizar a situação que dispõe sobre os critérios e valores orientadores da qualidade do solo quanto a presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. A resolução, segundo especialistas da área, é um grande avanço, tanto para o reconhecimento das ciências do solo, como também para a gestão ambiental dos recursos naturais no Brasil. A definição desta resolução foi baseada no modelo holandês, apoiada pela GTZ- Agência de Cooperação Alemã -, fundamentada na definição de valores basais, de prevenção e de intervenção para as substâncias químicas presentes no solo, além de outros países industrializados, como os Estados Unidos, que possui outras normas. “As experiências destes países foram utilizadas como principais fontes de referências para a construção da Resolução. Porém, o produto desta resolução surgiu a partir de uma minuta inicial comum elaborada pela CETESB, e segundo o Art. 8º da resolução CONAMA 420/2009, os valores de referência de qualidade do solo para substâncias químicas naturalmente presentes serão estabelecidos pelos órgãos ambientais competentes dos Estados e do Distrito Federal.

Segundo Conselho Nacional do Meio Ambiente, (CONAMA, 2009) os valores orientadores apresentam as seguintes definições e tem a sua utilização como segue:

- VALOR DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE (VRQ): é a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, sendo determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos;

- VALOR DE PREVENÇÃO (VP): é a concentração de determinada substância no solo, acima da qual podem ocorrer alterações da qualidade do solo quanto as suas funções principais;
 - VALOR DE INVESTIGAÇÃO (VI): é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado.
- Os valores orientadores para solo estão apresentados na **Tabela 2** (CONAMA 2009¹).

Tabela 2. Valores orientadores para solo (mg.kg⁻¹) segundo CONAMA (2009)¹.

Metal	Referência (VRQ)	Prevenção (VP)	Investigação (VI)		
			Agrícola	Residencial	Industrial
Chumbo	-	72	180	300	900
Cobre	-	60	200	400	600
Cádmio	-	1,3	3,0	8,0	20,0
Cromo	-	75	150	300	400
Ferro	-	-	-	-	-
Manganês	-	-	-	-	-
Níquel	-	30	70	100	130
Zinco	-	300	450	1000	2000

- Classe 1 - Solos que apresentam concentrações de substâncias químicas menores ou iguais ao VRQ;
- Classe 2 - Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior do que o VRQ e menor ou igual ao VP;
- Classe 3 - Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VP e menor ou igual ao VI;
- Classe 4 - Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VI.

Cabe ressaltar que o uso de padrões internacionais, Tabela 3 pode levar às avaliações inadequadas, já que existem diferenças nas condições climáticas, tecnológicas e pedológicas de cada país, justificando o desenvolvimento de listas orientadoras próprias, compatíveis com as características de cada um deles.

De acordo com Visser (1994), as metodologias utilizadas por agências ambientais de diferentes países, para tomada de decisão sobre áreas suspeitas de contaminação, podem ser diferenciadas nas que utilizam valores numéricos orientadores pré-estabelecidos, com ou sem diferenciação do uso do solo e nas que se baseiam na avaliação de risco caso a caso. A maioria das legislações preconiza que essa remediação deve ser encerrada quando um determinado valor de concentração de poluente é atingido. Este pode ser igual ou menor ao valor de prevenção, dependendo do cenário em que a área contaminada se insere.

Com base nas considerações anteriores, pode-se estabelecer que a melhor alternativa seja a adoção de uma estratégia combinada, utilizando-se uma lista de valores orientadores genéricos para o monitoramento da qualidade do solo e água e para diagnóstico e apoio à decisão quanto às ações de controle das áreas suspeitas de contaminação e avaliação de risco caso a caso onde se fizer necessária, em etapas posteriores.

Tabela 3. Valores de referência de qualidade, padrões internacionais, encontrados em

algumas literaturas.

Elemento	¹ Solos do mundo	² Holanda	³ Fadigas	⁴ Cetesb	⁵ Espanha	⁶ Suécia
	RQ ¹	RQ ²	RQ ³	RQ ⁴	RQ ⁵	RQ ⁶
Cádmio	0,005-2,4	0,4	0,3-1,5	0,5	1	0,5
Cobre	0,3-495	15	2-119	35	50	40
Cromo	-	50	-	40	100	30
Chumbo	0,5-135	50	3-40	17	50	40
Níquel	0,7-269	10	5-35	13	30	15
Zinco	1,5-264	50	6-79	60	150	100

¹Faixa de concentração encontradas nos solos do mundo (Kabata-Pendias & Pendias 2001).

²Referência de Qualidade considerados padrões (Crommentuijn et al., 2000);

³Faixa de valores de referência de qualidade referentes a um grupo de solos brasileiros (Fadigas et al., 2006); ⁴Referência de Qualidade (Cetesb, 2005);

⁵Referência de Qualidade (Sanepar, 1999); ⁶Referência de Qualidade (Sanepar, 1999);

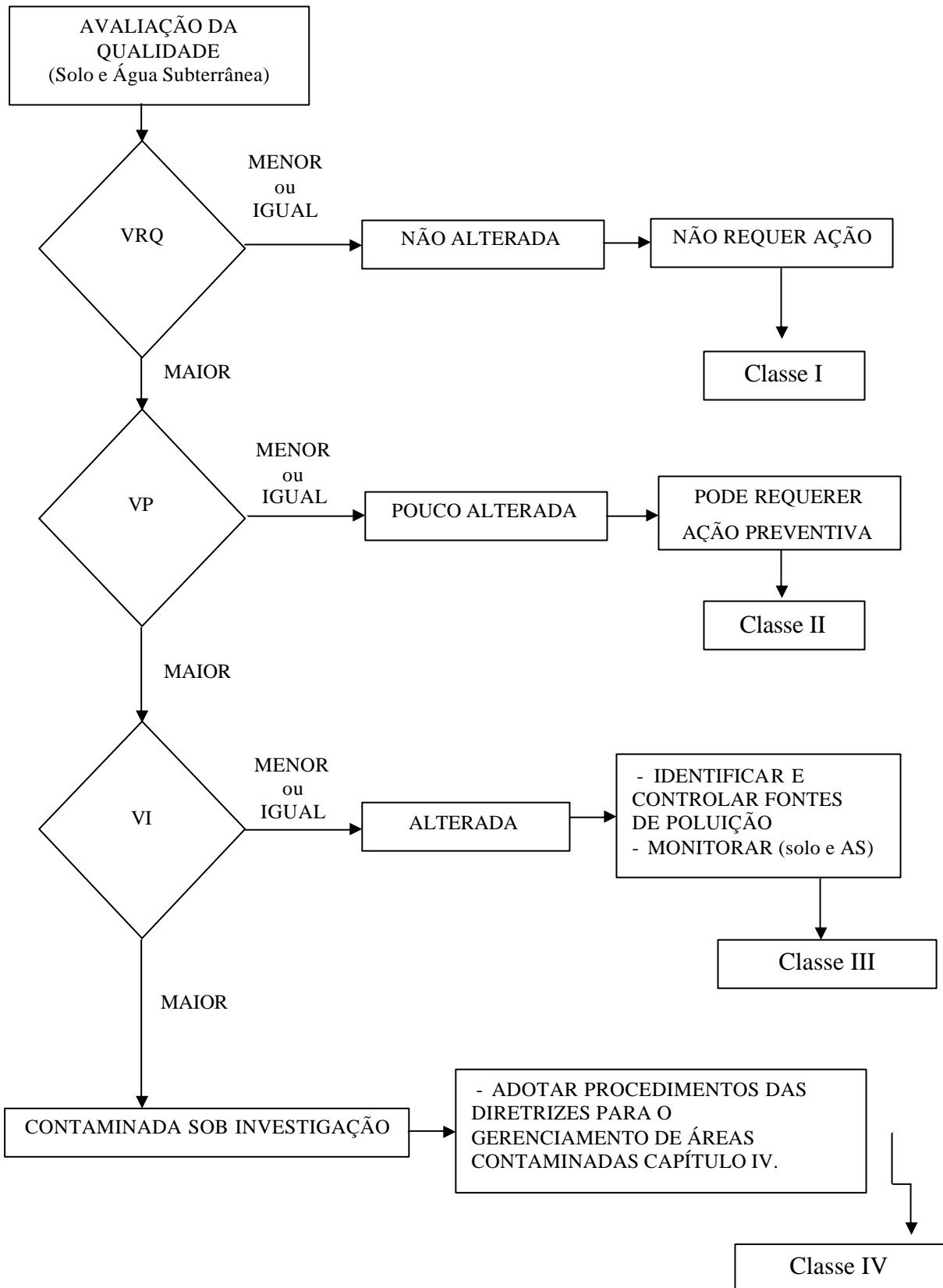


Figura 1. Seqüência para classificação das áreas.

Segundo artigo Art. 19 dos valores orientadores do CONAMA (2009), após a classificação do slo deverão ser observados os seguintes procedimentos de prevenção e controle da qualidade do solo:

- Classe 1: não requer ações;
- Classe 2: poderá requerer uma avaliação do órgão ambiental, incluindo a verificação da possibilidade de ocorrência natural da substância ou da existência de fontes de poluição, com indicativos de ações preventivas de controle, quando couber, não envolvendo necessariamente investigação;
- Classe 3: requer identificação da fonte potencial de contaminação, avaliação da ocorrência natural da substância, controle das fontes de contaminação e monitoramento da qualidade do solo e da água subterrânea;
- Classe 4: requer as ações estabelecidas no Capítulo IV.

2.4 Padrões de Descarte de Efluentes em Águas Superficiais

O impacto da atividade antrópica sobre uma área pode ser avaliado através do diagnóstico da qualidade das águas superficiais. Portanto, para garantir ampla proteção ambiental é necessário manter, no mínimo, os parâmetros de qualidade de água dentro dos limites preestabelecidos.

Segundo o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2005), considerando que a água integra as preocupações do desenvolvimento sustentável, baseado nos princípios da função ecológica da propriedade, da prevenção, da precaução, bem como no reconhecimento de valor intrínseco à natureza, é necessário a adoção de padrões de descarte de efluentes em águas superficiais.

A **Tabela 4** apresenta os padrões para água Especial, Classe I, Classe II, Classe III, Classe IV e para lançamento de efluentes segundo RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, de 17 DE MARÇO DE 2005.

Tabela 4. Padrões de metais para a classificação dos corpos de água, e para lançamento de efluentes, segundo a RESOLUÇÃO CONAMA N° 357, de 17 de março de 2005.

Metal	Especial ¹	Classe I ²	Classe II ³	Classe III ⁴	Classe IV ⁵	Efluentes ⁶
Chumbo	0,010	0,010	0,010	0,033	0,033	0,500
Cobre	0,008	0,009	0,009	0,013	0,013	1,000
Cádmio	0,001	0,001	0,001	0,010	0,010	0,200
Cromo	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,500
Ferro	0,300	0,300	0,300	5,000	5,000	15,000
Manganês	0,100	0,100	0,100	0,500	0,500	1,000
Níquel	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	2,000
Zinco	0,180	0,180	0,180	5,000	5,000	5,000

1- Classe especial: águas destinadas:

- a) Ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção;
- b) À preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; e,
- c) À preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.

2- Classe I: águas que podem ser destinadas:

- a) Ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado;
- b) À proteção das comunidades aquáticas;
- c) À recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA n° 274, de 2000;
- d) À irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e
- e) À proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.

3- Classe II: águas que podem ser destinadas:

- a) Ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional;
- b) À proteção das comunidades aquáticas;
- c) À recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA n° 274, de 2000;
- d) À irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e
- e) À aquicultura e à atividade de pesca.

4- Classe III: águas que podem ser destinadas:

- a) Ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado;
- b) À irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
- c) À pesca amadora;
- d) À recreação de contato secundário; e
- e) À dessedentação de animais.

5- Classe IV: águas que podem ser destinadas:

- a) À navegação; e
- b) À harmonia paisagística.

6- Padrão para lançamento de efluente em corpos d'água

2.5 Composição da Munição

Munição é o conjunto de cartuchos necessários ou disponíveis para uma arma ou uma ação qualquer em que serão usadas armas de fogo, sendo que o cartucho é o conjunto do projétil e os componentes necessários para lançá-lo, no disparo. O termo munição ou "artefato explosivo", inclui bombas e cabeças de combate; mísseis guiados; artilharia; morteiros e foguetes; todos os tipos de minas; cargas de demolição; pirotécnicos; granadas; torpedos e bombas de profundidade; e todos os itens similares ou correlatos ou componentes explosivos brutos, concebidos para causar danos pessoais e materiais. Esta definição inclui todas as munições contendo alto explosivos; materiais de fissão ou fusão nuclear e agentes biológicos, químicos e radiológicos (Leite, 1991).

O cartucho para arma de defesa contém um tubo oco, geralmente de metal, com um propelente no seu interior; em sua parte aberta fica preso o projétil e na sua base encontra-se o elemento de iniciação. Este tubo, chamado estojo, além de unir mecanicamente as outras partes do cartucho, tem formato externo apropriado para que a arma possa realizar suas diversas operações, como carregamento e disparo (Wikipédia, 2009). Ou seja, na parte inferior do cartucho, o primer é inserido, sendo a sua função acender a pólvora e realizar o disparo. O corpo do primer também é feita de bronze o que pode contribuir para o aumento de metais pesados nos solos.

As munições são, basicamente, compostas por liga de chumbo e por liga apropriada de latão (cobre e zinco), mistura antioxidante não corrosiva e não mercúrica (Informativo Técnico, (2005). Enquanto que, os cartuchos são constituídos de diferentes ligas de latão e contém concentrações variadas de cobre, zinco, níquel, estanho, ferro, antimônio, cádmio, etc. Os estudos publicados mostram a composição aleatória de ligas de bala, devido aos diferentes tipos de munição produzida (Brunelle et al., 1970; Peters et al., 1988; Peele et al., 1991; Blacklock et al., 1978). As pólvoras utilizadas no carregamento são todas do tipo de base simples, nitrocelulósica (Informativo Técnico, 2005). Um dos principais problemas ambientais que são causados pelas indústrias de armamentos é a presença de explosivos em locais onde as munições foram manufaturadas, estocadas, usadas ou desmilitarizadas.

A preocupação ambiental sobre a contaminação do solo, água e sedimento por explosivos tem resultado em determinações destes compostos no solo, nas águas subterrâneas e superficiais nas vizinhanças das fábricas de armamentos, locais onde são realizados testes militares e onde ocorreram guerras. O hexahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-s-triazina (RDX) é um dos explosivos mais comumente encontrados em locais contaminados por munições, pelo fato de que este composto foi e ainda está sendo extensivamente manufaturado e utilizado. O RDX é muito lentamente decomposto no ambiente, podendo assim contaminar o solo e as águas subterrâneas (Martins et al., 2001).

Segundo Darrach et al., 1998, a produção, estocagem e disposição de explosivos nas instalações militares iniciou-se antes da I Guerra Mundial, embora a grande maioria destas instalações tenha aumentado e intensificado suas atividades durante a II Guerra Mundial. Na Alemanha e nos EUA há um grande número de locais altamente contaminados por explosivos e munições em geral. No entanto, o apuramento destes remanescentes de guerra foi uma tarefa de alta prioridade porque a munição representou um considerável risco de segurança para a população e a reconstrução das regiões devastadas só poderia ser iniciado após a remoção das munições (Bausinguer et al., 2007).

De fato, há uma preocupação crescente de todas as comunidades que eliminam resíduos explosivos e norteiam que a desmilitarização de munição seja realizada tendo por devida consideração o meio ambiente e os riscos associados a eles.

No Brasil, a maior quantidade de explosivos é produzida pelo exército e a fabricação ou importação desses compostos por particulares é permitida somente com a autorização do Ministério do Exército, mesmo assim o risco de contaminação existe, uma vez que o controle do uso desses artefatos ainda é incipiente.

Portanto, devido aos altos índices de contaminação por explosivos nos solos, nas águas superficiais e subterrâneas e em locais próximos de indústrias manufatureiras, surgiram vários estudos relacionados com a determinação destes compostos nos solos e nas águas (Lasher & Mescavage, 2000; Duijm & Markert, 2002; Bausinguer et al., 2007).

2.5.1 Tipos, partes da munição e constituição

Projétil é qualquer sólido que pode ser ou foi arremessado, lançado. No universo das armas de defesa, o projétil é a parte do cartucho que será lançada através do cano da arma e atinge o alvo, e podem ser classificados como:

- projéteis de chumbo - São projéteis construídos exclusivamente com ligas desse metal, podem ser encontrados diversos tipos de projéteis, destinados aos mais diversos usos.
- projéteis encamisados - São projéteis construídos por um núcleo recoberto por uma capa externa chamada camisa ou jaqueta. A camisa é normalmente fabricada com ligas metálicas como: cobre e níquel; cobre, níquel e zinco; cobre e zinco; cobre, zinco e estanho ou aço. O núcleo é constituído geralmente de chumbo praticamente puro, conferindo o peso necessário e um bom desempenho balístico.
- projéteis expansivos - Os projéteis expansivos podem ser classificados em totalmente encamisados (a camisa recobre todo o corpo do projétil) e semi-encamisados (a camisa recobre parcialmente o corpo, deixando sua parte posterior exposta).
- projéteis de urânio empobrecido – É um subproduto do urânio natural, usado para fins militares (armas e submarinos nucleares) e civis (centrais nucleares). As pesquisas científicas atestam que o urânio empobrecido, além de quimicamente tóxico, é emissor de partículas que resistem ao ar durante anos. A munição de urânio contamina a área atingida com o pó radioativo extremamente fino que vem gerando casos de câncer e problemas congênito entre a população.

Estojo é o componente de união mecânica do cartucho, apesar de não ser essencial ao disparo, já que algumas armas de fogo mais antigas dispensavam seu uso, trata-se de um componente indispensável às armas modernas. O estojo possibilita que todos os componentes necessários ao disparo fiquem unidos em uma peça, facilitando o manejo da arma e acelera o intervalo em cada disparo. Atualmente a maioria dos estojos são construídos em metais não-ferrosos, principalmente o latão (liga de cobre e zinco), mas também são encontrados estojos construídos com diversos tipos de materiais como plásticos (munição de treinamento e de espingardas), papelão (espingardas) e outros.

Propelente ou carga de projeção é a fonte de energia química capaz de arremessar o projétil à frente, imprimindo-lhe grande velocidade. A energia é produzida pelos gases resultantes da queima do propelente, que possuem volume muito maior que o sólido original. O rápido aumento de volume de matéria no interior do estojo gera grande pressão para impulsionar o projétil. Atualmente, o propelente usado nos cartuchos de armas de defesa é a pólvora química ou pólvora sem fumaça. Desenvolvida no final do século passado, substituiu com grande eficiência a pólvora negra que hoje é usada apenas em velhas armas de caça e réplicas para tiro esportivo. A pólvora química produz pouca fumaça e muito menos resíduos que a pólvora negra, além de ser capaz de gerar muito mais pressão, com pequenas quantidades.

Espoleta ou cápsula é um recipiente que contém a mistura detonante e uma bigorna, utilizado em cartuchos de fogo central. A mistura detonante, é um composto que queima com facilidade, bastando o atrito gerado pelo amassamento da espoleta contra a bigorna, provocada pelo percussor. A queima dessa mistura gera calor, que passa para o propelente, através de pequenos furos no estojo, chamados eventos.



Figura 2. Partes e diferentes tipos de munições

Fonte: Wikipédia (2009)

2.5.2 Contaminação do solo e águas superficiais em áreas de destruição de munição

Em 1998, a CETESB fez um relatório com as principais atividades, potencialmente, causadoras de contaminação do solo, onde entre as diversas atividades se encontra a produção e teste de munições.

No Brasil a destruição de munição é uma prática adotada pelas forças armadas como medida de segurança nacional, apesar de ser uma medida de alto custo. Neste caso em estudo, há relatos que este tipo de atividade vem sendo realizado há mais de 10 anos na área de destruição (Figura 3) no município de Seropédica - RJ. Considerando que altos teores de diferentes metais pesados como, chumbo, cobre e zinco faz parte da constituição das munições, no momento de sua destruição, estes serão distribuídos na superfície do solo podendo contaminá-los a níveis tóxicos.

A razão dessa conveniência é que a destruição garante que as armas e a munição descartadas não serão desviadas para grupos criminosos, além de tornar mais fácil a tarefa dos responsáveis pelo controle dos depósitos, diminuindo dessa forma, a possibilidade de roubos, e ainda de acidentes, já que quanto mais velho o material, maior risco existe provocado pela estabilidade química daquilo que está armazenado (Comunidade Segura, 2008).

Portanto, a destruição de munição é uma atividade perigosa que requer treinamentos específicos dos técnicos, e constante atualização para obtenção de sucesso em suas operações. Esta prática tem sido adotada em algumas instituições militares e policiais, por ser entendido mais conveniente destruir armas excedentes do que armazená-las.

O procedimento é de responsabilidade do Exército e é descrito pelo artigo 25 da Lei 11.706 de 19 de junho de 2008 que diz: “As armas de fogo apreendidas, após a elaboração do laudo pericial e sua juntada aos autos, quando não mais interessarem à persecução penal serão encaminhadas pelo juiz competente ao Comando do Exército, no prazo máximo de 48 (quarenta e oito) horas, para destruição ou doação aos órgãos de segurança pública ou às Forças Armadas, na forma do regulamento desta Lei.”

Pouco se sabe sobre os procedimentos realizados na destruição de munição. Em geral, a destruição é feita enterrando, a munição a ser descartada, sob o solo, ao ar livre em terreno

do Exército, utilizando bombas que são acionadas a distância, levando a explosão e destruição das munições. No entanto, esta prática é completamente inadequada hoje em dia.

As munições, durante sua produção, uso e destruição liberam no solo, além de outros contaminantes, os metais pesados, que fazem parte de sua constituição, elevando seus teores no ambiente a níveis tóxicos, contaminando e causando danos a todo ecossistema. Dentre os diversos metais pesados presentes nas munições o chumbo é o mais preocupante, pois a contaminação do solo pelo chumbo é praticamente um processo acumulativo irreversível. Essa contaminação pode resultar numa série de problemas ambientais, incluindo perda de vegetação, contaminação de águas superficiais e de aquíferos, além de toxidez direta para microrganismos, animais e humanos (Huang & Cunningham, 1996; Kabata-Pendias & Pendias, 2000).

2.6 Aplicação da Geoestatística no Mapeamento da Variabilidade Espacial de Áreas Contaminadas com Metais Pesados

A variabilidade espacial de algumas características do solo vem sendo uma das preocupações de pesquisadores, praticamente, desde o início do século. Smith (1910) estudou a disposição de parcelas no campo em experimentos de rendimento de variedades de milho, numa tentativa de eliminar o efeito de variações do solo. Montgomery (1913), preocupado com o efeito do nitrogênio no rendimento do trigo, fez um experimento em 224 parcelas, medindo o rendimento de grãos. Vários outros autores, como Waynick e Sharp (1919), também estudaram variações de nitrogênio e o carbono no solo.

Krige (1951), trabalhando com dados de concentração de ouro, concluiu que somente a informação dada pela variância seria insuficiente para explicar o fenômeno em estudo. Para tal, seria necessário levar em consideração a distância entre as observações. A partir daí surge o conceito da geoestatística, sendo como uma ferramenta usada para análise de dados geográficos de um atributo qualquer e a sua dependência espacial considerando a hipótese básica de que dados vizinhos são mais parecidos que dados distantes. Neste contexto, a variabilidade espacial de um atributo, após as medições de campo e tabulações de dados, realiza-se uma análise exploratória dos dados, análise espacial por semivariogramas, modelagem e validação dos modelos de ajustes e pela etapa da krigagem.

A interpolação é um processo de estimativa de valores entre pontos amostrados. A busca comum em qualquer processo de interpolação é que o interpolador tenha elevada acurácia¹ e precisão. A interpolação de dados é importante para eliminar o chamado “efeito mosaico” presentes em geral na visualização de mapas e concentrações espaciais de determinado atributo. De acordo com Câmara e Medeiros, 1998 a interpolação é uma técnica utilizada para a estimativa do valor de um atributo em locais não amostrados, a partir de pontos amostrados na mesma área ou região.

Portanto, a krigagem é um dos vários tipos de interpoladores mais utilizados na interpolação de dados, e sua denominação foi derivado do nome Daniel G. Krige, que foi o pioneiro a introduzir o uso de médias móveis para evitar a superestimação sistemática de reservas de mineração (Delfiner e Delhomme, 1975). Inicialmente, o método de krigagem foi desenvolvido para solucionar problemas de mapeamentos geológicos, mas seu uso expandiu-se com sucesso no mapeamento de solos (Burgess e Webster, 1980a,b), mapeamento hidrológico (Kitanidis e Vomvoris, 1983), mapeamento atmosférico (Lajaunie, 1984) e outros campos correlatos. A krigagem é uma coleção de técnicas de regressão linear

¹ Acurácia mede a proximidade de cada observação ao valor alvo que se procura atingir, enquanto que precisão é a proximidade de cada observação de sua própria média. Um bom estimador é aquele que reúne acurácia e precisão (Bussab & Morettin, 1981).

generalizada para minimizar uma estimativa da variância definida a partir de um modelo para uma covariância (Deutsch & Journel, 1998).

A utilização da técnica de krigagem para a inferência de pontos não amostrados em propriedades do solo é, inicialmente, apresentada nos trabalhos de Burges & Webster (1980a, 1980b), Webster & Burges (1980), Burges et al. (1981), Vieira et al. (1981), Yost et al. (1982) e Braga e Druck (1993). Esses autores mostraram a boa adequação dos interpoladores geoestatísticos aos dados de solos e consideraram que a krigagem apresenta uma estrutura teórica desejável, condições favoráveis de implementação e uma estabilidade às variações amostrais. Por esse motivo, costuma-se aplicar métodos estatísticos de interpolação para se obter as características dos solos nos locais não amostrados, visando diminuir o número de amostras necessárias para o mapeamento do campo. O aumento da qualidade da estimação depende: da escolha dos métodos de interpolação que obtenham dados dos solos em locais não amostrados e da aplicação apropriada de métodos indicados para as características dos dados (Kravchenko & Bullock, 1999).

Como a krigagem é um interpolador geoestatístico, algumas considerações são apresentadas a esta abordagem estatística relativamente recente. A geoestatística objetiva o estudo dos fenômenos que flutuam no tempo e/ou no espaço, oferecendo uma relação de ferramentas determinísticas e estatísticas que possibilitam entender e modelar a variabilidade espacial (Deutsch & Journel, 1998).

Para a geoestatística o variograma tem papel crucial, pois ele é a chave para descrever e entender a variabilidade espacial de forma quantitativa, bem como para fazer previsões a respeito do fenômeno estudado (McBratney & Webster, 1986).

Conhecido o semivariograma da variável, e havendo dependência espacial entre as amostras, é possível fazer interpolação nos intervalos entre as amostragens e criar mapas de isolinhas ou de superfície através da krigagem. Vários trabalhos na literatura tem demonstrado a superioridade da krigagem em relação aos demais métodos de interpolação, tendo o adicional de fornecer a variância da estimativa em cada ponto (Vieira et. al., 1995; Cavalcante et. al., 2007; Gomes et. al., 2008).

Segundo Braga (1990), a oportunidade da aplicação da Geoestatística em problemas com dados distribuídos espacialmente abriu a possibilidade de sua utilização em diversos domínios das ciências da natureza. Geologia, hidrologia, agronomia, astronomia ou qualquer ciência que trabalha com dados coletados em diferentes localizações no espaço necessitam desenvolver modelos que indicam quando há dependência entre as medições nas diferentes localizações (Cressie, 1989). A geoestatística faz uso de diversas técnicas para utilização ótima de informações medidas para interpolar as variáveis no espaço. No entanto, vários ramos das ciências da Terra e ambiental lidam com variáveis que não variam apenas espacialmente, mas também no tempo (Snepvangers et al., 2003).

Neste sentido, que a geoestatística vem apresentando aplicação crescente na ciência do solo, tornando-se uma ferramenta adicional no estudo de seus atributos espacialmente correlacionados, exatamente porque incorpora em si a possibilidade de se estudar o comportamento da variabilidade espacial, permitindo a interpretação dos resultados com base na estrutura dessa variabilidade. Desta forma, Srivastava (1996) comenta que a estatística clássica (não espacial) somente serve para analisar a distribuição estatística dos dados coletados; já a geoestatística incorpora, além da análise da distribuição estatística dos dados coletados, também as relações espaciais entre eles, na forma de correlação entre os pontos amostrados. Por essas diferenças, os problemas da ciência da terra são efetivamente analisados atualmente por técnicas da geoestatística, quando a interpretação da distribuição espacial dos dados tem forte impacto sobre os resultados e sobre a tomada de decisão. Portanto, para o mapeamento da variabilidade espacial de um determinado atributo é necessário ter um banco de dados que apresente o valor e a localização do atributo. Esse

banco de dados é normalmente obtido em uma amostragem não regular de pontos dentro da área avaliada e é denominado de dados brutos.

De acordo com Vieira (2000), é necessário que a variável estudada apresente dependência espacial para a confecção de mapas por krigagem. O estudo da dependência espacial é feito por análise do semivariograma, que segundo Vieira (2000) é a ferramenta mais adequada para medir a dependência espacial. O semivariograma é definido como a esperança matemática do quadrado da diferença entre pares de uma variável no espaço, dado pela Equação 1.

$$\gamma(h) = \frac{1}{2} E \{ [Z(x) - Z(x+h)]^2 \} \quad (1)$$

em que,

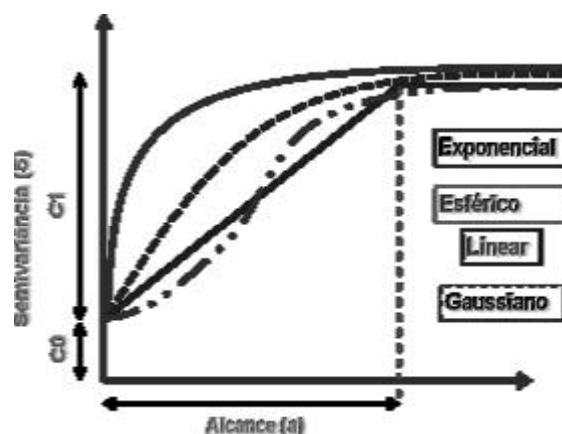
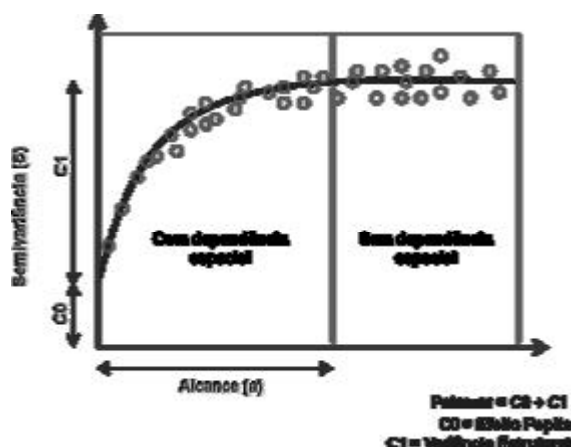
$\gamma(h)$ = semivariograma;

$Z(x)$ = valor da variável no ponto x ;

$Z(x+h)$ = valor da variável no ponto $(x+h)$;

h = distância entre os pontos x e $x+h$.

logo, os semivariogramas são modelados e validados os seus modelos que seguem descritos a seguir, como: exponencial, esférico, linear e gaussiano.



$$y(h) = C_0 + C_1 [1 - \exp(-3h/a)] \quad 0 < h < d$$

fórmula do modelo exponencial

$$y(h) = C_0 + C_1 [3/2(h/a) - 1/2(h/a)^3] \quad 0 < h < a$$

fórmula do modelo esférico

$$y(h) = C_0 + C_1 h > a$$

fórmula do modelo linear

$$y(h) = C_0 + (C_1/a)h \quad 0 < h < a$$

$$y(h) = C_0 + C_1 h > a$$

fórmula do modelo gaussiano

$$y(h) = C_0 + C_1 [1 - \exp(-3(h/a)^2)] \quad 0 < h < d$$

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Caracterização da Área Experimental

A área de estudo está localizada no município de Seropédica-RJ (**Figura 3; Figura 4**). Há descrição de que as atividades de destruição de munição apresentam riscos associados a contaminação de solos e dos recursos hídricos, inclusive os destinados ao abastecimento público, observando-se que os efluentes que são descartados no Rio Ribeirão das Lajes, afluente do Rio Guandu, principal fonte de abastecimento de água para as populações do município do Rio de Janeiro e de municípios da baixada Fluminense. Há indícios que este tipo de atividade vem sendo realizado com certa frequência por um período de 10 anos, prática que possivelmente contribuiu ainda que sensivelmente pelo aumento dos níveis de metais pesados nos solos, apresentando dessa forma grande risco ambiental. As análises experimentais foram realizadas no Departamento de Solos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, localizada em Seropédica, RJ. ($22^{\circ}45'$ de latitude sul e $43^{\circ}41'$ de longitude oeste).

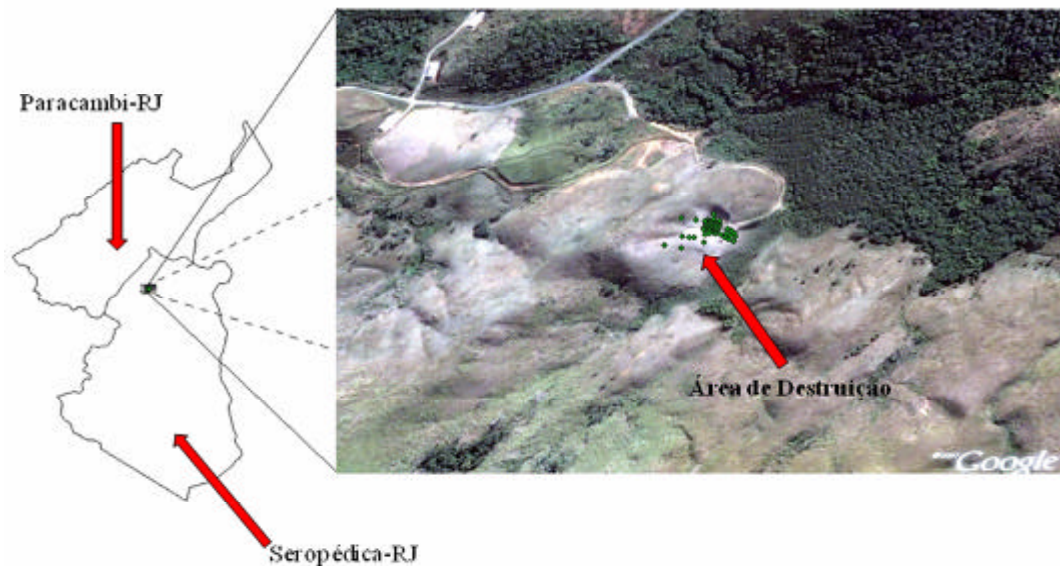


Figura 3. Localização geográfica da área de estudo, imagem google earth, 14/12/2009.



Figura 4. Área de destruição de munição.

3.2 Atividade de Campo na Área

Nos estudos de variabilidade espacial de um atributo qualquer em uma área, é necessário um procedimento específico de amostragem que gere no final do processo, duas informações: o valor específico da variável e sua localização no espaço (coordenadas geográfica ou local).

O local onde se realiza a destruição de munição (“bolsão de destruição”) apresenta lados de 25 x 20 metros (Figura 4). Em função da necessidade de mapeamento com interpolador geoestatístico (krigagem ordinária), foi adotado na área específica onde ocorreu a destruição de munição, um sistema de amostragem que seguiu a orientação de um grid com espaçamento de 5 x 5 metros (Figura 5, pontos P1 à P30) visando o melhor ajuste do modelo de semivariograma nos pontos dessa área. Dessa forma, foram obtidos 30 pontos amostrais, nas quais foram retiradas amostras simples em cinco profundidades: 0-20 cm; 20-40 cm; 40-60 cm; 60-80 cm, e 80-100 cm, totalizando 150 amostras. Foi também realizada amostragem em área circunscrita à área de destruição de munição, coletando-se amostras em 15 pontos localizados à montante (P56 à P60) e à jusante (P41 à P50) (Figura 5). Em cada ponto, retirou-se amostras em cinco profundidades totalizando 75 amostras.

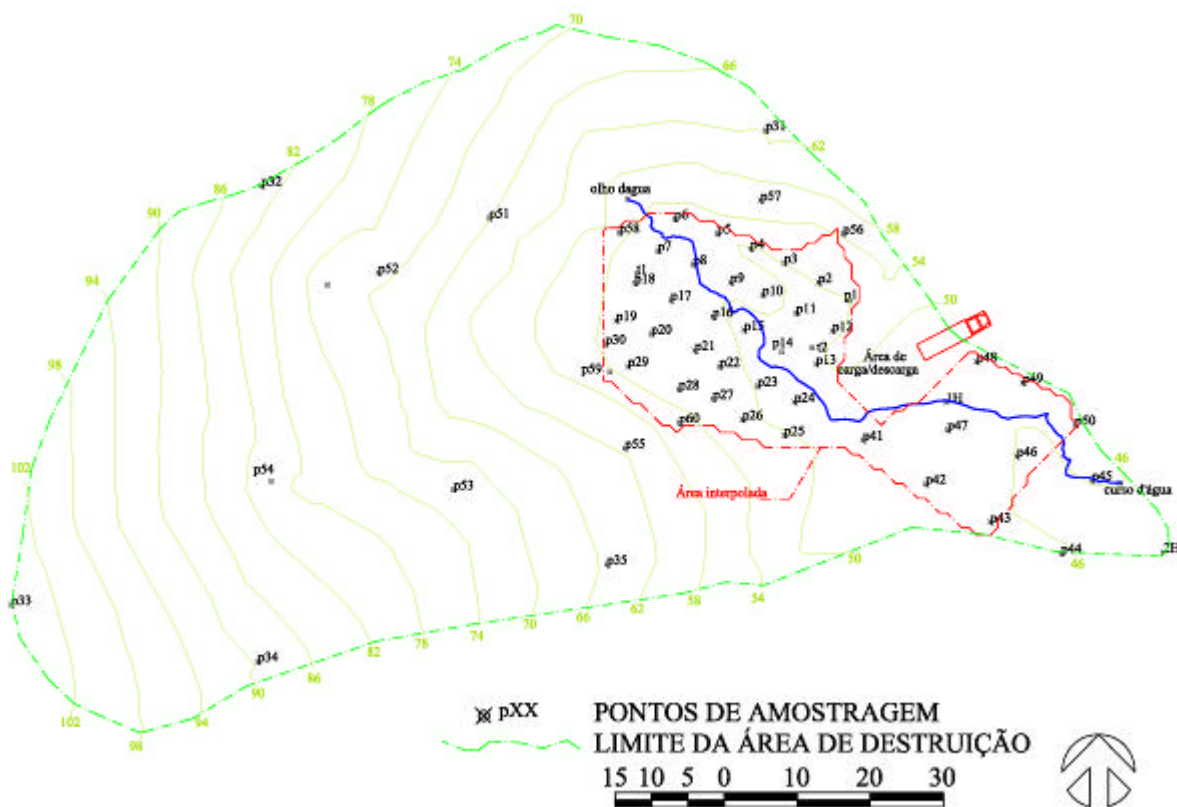


Figura 5. Área de destruição de munição com sistema de amostragem que segue a orientação de um grid com espaçamento de 5 x 5m

Para identificar a extensão da área contaminada, por deposição de resíduos da área de destruição, foram definidos mais 10 pontos amostrais à montante (Figura 5, pontos P31 à P35, e P51 à P55), retirando-se amostras compostas superficiais, na profundidade de 0-20 cm. Além desses pontos, foram abertas 2 trincheiras, T1 localizada à montante da área de destruição, cota mais elevada da paisagem e T2 trincheira localizada à jusante da área de destruição, cota mais baixa da paisagem, para verificar a contaminação em profundidade superior à 1,0 m, e, posteriormente, coletadas amostras simples até a profundidade de 1,6 m (Figura 5; Figura 6).



Figura 6. Trincheira aberta para coleta de amostras de solo até 1,6 m

Foi realizado um caminhamento paralelo ao canal de drenagem principal até o seu exutório no rio Ribeirão das Lajes (Figura 7). Nesse percurso, foram coletadas 5 amostras compostas de solo na profundidade de 0-20 cm (P36 à P40). Foram coletadas 8 amostras compostas de sedimento de fundo no canal de drenagem (1H à 8H). Também foram coletadas 9 amostras de águas superficiais nos seguintes locais: uma coletada em uma nascente à montante da Área de destruição (padrão RH); duas em água que drenava a Área de destruição (1H e 2H); duas em barragem rompida (3H e 4H), e 4 no canal de drenagem Valão de Areia (5H à 8H), conforme NORMA 10007 da ABNT (1987).

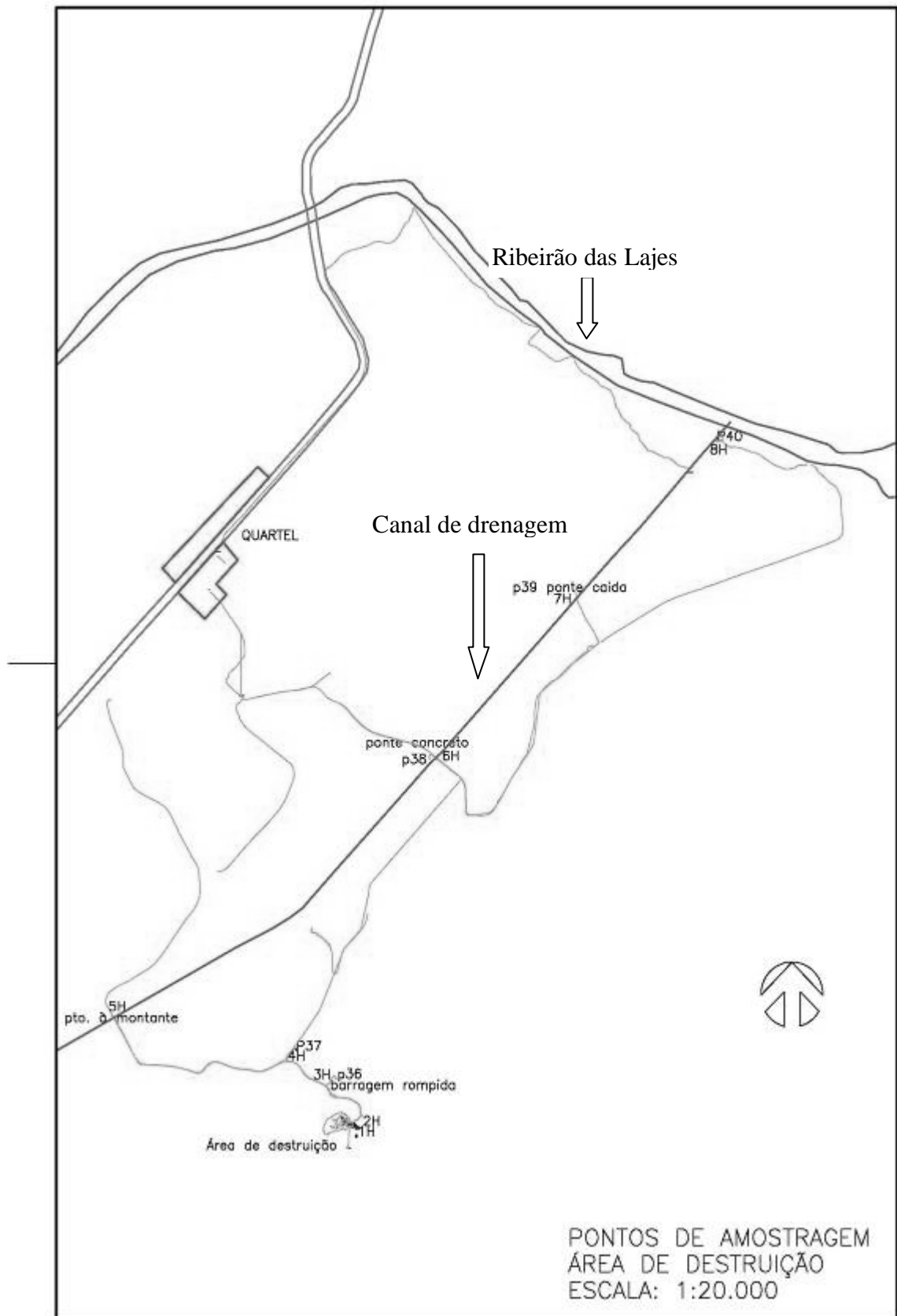


Figura 7. Pontos de amostragem do entorno da área de destruição de munição

Durante o procedimento de coleta foi realizado uma grade de amostragem com georrefenciamento de cada ponto amostral através de um GPS topográfico com correção diferencial pós processada (DGPS – modelo Pro XT da Trimble (Figura 8), utilizando o sistema de coordenadas UTM, fuso 23S e Datum horizontal WGS84.



Figura 8. GPS topográfico com correção diferencial pós processada

(DGPS – modelo Pro XT da Trimble)

3.3 Análises Laboratoriais de Solo e Sedimento

As amostras foram secas ao ar (TFSA), destorroadas e peneiradas. Posteriormente, as mesmas foram submetidas ao ataque ácido (extração com água régia – $\text{HCl}:\text{HNO}_3$, na proporção 3:1), com o objetivo de abertura pseudototal das amostras, de acordo com ISO 11466, 1995. Em seguida, os extratos foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica com chama ar/acetileno, em equipamento VARIAN AA-600, com limite de detecção, LD 0,223; 0,042; 0,021; 0,110; 0,891; 0,070; 0,064; 0,250 e limite de quantificação, LQ 0,30; 0,05; 0,025; 0,05; 0,5; 0,10; 0,15; 0,025 para os elementos chumbo; cobre; cádmio; cromo; ferro; manganês; níquel, e zinco, respectivamente.

Os limites críticos dos teores de metais pesados foram comparados com os valores referenciais propostos pelas diferentes legislações orientadoras: CETESB valores orientadores para solo e águas subterrâneas no Estado de São Paulo, da Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental e CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente (CETESB, 2005; CONAMA, 2009), conforme Tabela 1 e Tabela 2.

Nos 30 pontos superficiais da área de destruição de munição foi realizado o fracionamento geoquímico, pelo método BCR (Community Bureau of Reference) desenvolvido por Ure et al., 1993 e utilizado no trabalho de Sahuquillo et al., 1999.

O procedimento adotado na determinação das frações geoquímicas são, operacionalmente, definidas como solúvel em ácido [F1], ligados a óxidos de ferro e manganês [F2], ligados a matéria orgânica [F3] e fração residual [F4]. A marcha analítica se baseia em várias etapas de extração sequencial, usando soluções de menor energia para outra de maior energia, adotando ataques químicos sucessivos na matriz do solo com soluções extratoras de ácido acético $0,11 \text{ mol.L}^{-1}$ [solução A], cloridrato de hidroxilamina $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ $\text{pH}\pm 2,0$ [solução B] e na terceira etapa solução de peróxido de hidrogênio $8,8 \text{ mol.L}^{-1}$ estabilizado a $\text{pH}\pm 2,0 - 3,0$ [solução C] e posteriormente acetato de amônio $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ $\text{pH}\pm 2,0$ [solução D]. As concentrações de chumbo, cádmio, cobre e manganês nas diferentes frações geoquímicas foram obtidas nos extratos por espectrofotometria de absorção atômica.

1º Etapa ? Extração da fração ácido solúvel [F1] – foi adicionado 40 ml da solução “A” sobre 1 grama do substrato em tubo de centrífuga, tipo Falcon e agitados em agitador de mesa horizontal por 20 horas. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas por

15 minutos a 3000 RPM resultando numa suspensão. A fase líquida foi retirada e a sólida retida no tubo foi lavada com água destilada para adicionar a próxima solução extratora. O procedimento de limpeza da matriz consistiu em adicionar um volume de 10 ml de água deionizada aos tubos, agitados por 15 minutos e novamente centrifugados para separação das fases. Esta suspensão resultante foi adicionada junto com a obtida anteriormente e completado o volume à 50 ml.

2º Etapa ? Extração da fração ligada a óxidos [F2] – 40 ml da solução “B” foi adicionada ao sólido lavado na 1º etapa e agitado por 20 horas. Após a agitação as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 RPM separando as fases sólida e líquida. O procedimento de limpeza da matriz retida no tubo falcon foi realizada conforme o procedimento da primeira etapa e completados o volume até 50 ml.

3º Etapa ? Extração da fração associada a matéria orgânica [F3] – adicionou-se 10 ml da solução “C” ao sólido lavado na 2º etapa permanecendo por 1 hora em temperatura ambiente com agitação manual ocasional. Após este período, as amostras foram levadas ao banho-maria a 85°C para continuação da digestão até redução do volume a 2-3 ml. Em seguida, foram adicionados aos tubos mais 10 ml da solução “C”, permanecendo as mesmas em banho-maria a 85°C até a redução do volume a 2-3 ml. A sequência da marcha analítica dá prosseguimento ao adicionar 50 ml da solução “D” seguindo os procedimentos conforme descrito nas etapas anteriores.

3.4 Caracterização Química da Área de Destruição de Munição

Nas amostras de solo coletadas em dois pontos extremos da área de destruição de munição, trincheiras 1 e 2, à montante e à jusante, respectivamente (Figura 5; Figura 6) foram realizadas as análises dos teores trocáveis de nutrientes, Ca, Mg, Al, Na, K, teor de C, pH, H+Al, sendo calculada a CTC e V%, conforme procedimento analítico adotado por Embrapa, 1997. As análises químicas dos teores de nutrientes nas trincheiras com profundidade de 1,60 m, localizada na área de destruição de munição, são mostrados na Tabela 5.

Os resultados demonstram que o solo da área de destruição nas duas trincheiras avaliadas apresentam pH com acidez moderada, isto pode estar contribuindo para a maior disponibilidade dos metais no solo, principalmente o chumbo que mostrou grande disponibilidade na fração ácido solúvel conforme indicado na Tabela 15).

Também observa-se, de uma maneira geral, que o percentual de carbono orgânico verificadas nas duas trincheiras variaram muito pouco em profundidade apresentando níveis baixos de carbono no solo da área de destruição de munição.

Por outro lado, os teores de alumínio trocável apresentaram valores relativamente altos mesmo contradizendo com os resultados de pH apresentados, sobretudo os teores de cálcio e magnésio trocável e índice por saturação de bases também apresentaram valores elevados. Estes resultados positivos indicam que o solo da área de destruição de munição apresentam um índice de fertilidade elevado, apesar da intensa degradação favorecida pelas atividades de destruição de munição. Diante disso, é possível utilizar-se de técnicas de remediação, principalmente levando-se em conta espécies já estudadas que potencializam uma elevada capacidade de fitoestabilização e fitoacumulação, o que pode ser favorável para a descontaminação da área.

Tabela 5. Propriedades químicas das amostras de solo coletadas, nas duas trincheiras com profundidade de 1,60 m, na área de destruição de munição

Ponto	pH _{água} 1:2,5	⁽¹⁾ C g.kg ⁻¹	cmolc dm ⁻³							⁽²⁾ SB	⁽³⁾ T	⁽⁴⁾ V %
			Ca	Mg	Al	H+Al	Na	K				
T1 A*	5,5	3,3	3,4	3,0	0,20	1,8	0,012	0,02	6,43	8,23	78	
T1 B	5,4	2,6	2,2	5,8	0,25	2,0	0,013	0,02	8,03	10,03	80	
T1 C	5,2	3,1	3,0	1,0	0,35	1,2	0,012	0,01	4,03	5,23	77	
T1 D	5,1	2,2	4,0	2,7	0,35	1,8	0,012	0,02	6,73	8,53	79	
T1 E	5,5	2,9	3,0	2,5	0,15	1,8	0,015	0,01	5,53	7,33	75	
T1 F	5,7	3,7	4,0	3,7	0,20	1,2	0,014	0,01	7,73	8,93	87	
T1 G	5,9	1,7	3,5	5,5	0,10	1,2	0,014	0,01	9,03	10,23	88	
T1 H	5,6	2,9	4,0	3,8	0,10	1,5	0,015	0,01	7,83	9,33	84	
T2 A	5,1	4,1	4,0	4,0	0,40	2,0	0,013	0,02	8,03	10,03	80	
T2 B	5,7	5,5	3,0	2,0	0,00	3,1	0,012	0,02	5,03	8,13	62	
T2 C	5,8	5,9	4,0	6,0	0,00	2,3	0,015	0,02	10,03	12,33	81	
T2 D	5,8	7,1	5,6	2,2	0,10	2,5	0,015	0,01	7,83	10,33	76	
T2 E	5,6	3,8	4,0	6,0	0,25	2,1	0,017	0,02	10,04	12,14	83	
T2 F	6,0	3,3	4,5	2,5	0,25	2,0	0,020	0,01	7,03	9,03	78	
T2 G	6,0	3,5	4,5	3,2	0,15	2,5	0,022	0,01	7,74	10,24	76	
T2 H	5,7	3,5	4,3	2,1	0,15	2,1	0,023	0,02	6,44	8,54	75	

*A=0-20 cm; B=20-40 cm; C=40-60 cm; D=60-80 cm; E=80-100 cm; F=100-120 cm; G=120-140 cm, e H=140-160 cm

⁽¹⁾C= carbono orgânico total. ⁽²⁾SB= soma de bases trocáveis; ⁽³⁾T= CTC a pH 7,0; ⁽⁴⁾V= índice por saturação de bases;

3.5 Caracterização Física da Área de Destruição

Foram realizadas nas 30 amostras superficiais da área de destruição de munição, a análise granulométrica, conforme demonstra a Tabela 6. A análise granulométrica é um parâmetro que possibilita a quantificação dos componentes areia, silte e argila, o que permite uma caracterização quase permanente da amostra de terra. O método usado nesta caracterização foi o método da pipeta, conforme descrito por Embrapa, 1997.

Os resultados demonstram que o solo da área de destruição apresenta valores percentuais acima de 70%, na fração areia. Este fato, provavelmente está contribuindo para a maior disponibilidade dos metais no solo, principalmente o chumbo, já que normalmente este metal forma complexo de esfera interna com os minerais da fração argila do solo, que neste caso estudado correpondeu ao menor percentual encontrado, Tabela 15.

Tabela 6. Caracterização física de terra coletada nos 30 pontos superficiais da área de destruição de munição, em percentual.

Ponto	Areia	Silte	Argila	Ponto	Areia	Silte	Argila
1A	70	6	24	16A	87	3	10
2A	81	4	15	17A	83	6	11
3A	83	9	8	18A	78	5	17
4A	84	4	12	19A	83	4	13
5A	80	6	14	20A	84	6	11
6A	81	7	12	21A	87	3	10
7A	78	6	15	22A	76	3	21
8A	76	4	20	23A	88	1	11
9A	86	4	11	24A	86	3	11
10A	84	4	12	25A	76	9	14
11A	87	5	9	26A	79	6	15
12A	80	5	15	27A	82	5	14
13A	79	6	14	28A	76	12	12
14A	80	4	16	29A	87	2	11
15A	76	6	18	30A	81	5	13

3.6 Análises Laboratoriais de Água Superficial

As amostras de águas superficiais ao serem acondicionadas foram, inicialmente, acidificadas através da adição de 3 gotas de HNO₃ concentrado, para cada litro de solução coletada, após foram passadas em filtro de micropore 0,45μ, e as concentrações de: chumbo; cobre; cádmio; cromo; ferro; manganês; níquel, e zinco em todas as amostras foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica, com LD 0,064; 0,0; 0,0; 0,0; 0,67; 0,093; 0,0; 0,054 e LQ 0,15; 0,05; 0,025; 0,05; 0,5; 0,10; 0,15; 0,025 para os elementos chumbo; cobre; cádmio; cromo; ferro; manganês; níquel e zinco, respectivamente.

A interpretação dos resultados das análises das amostras de águas superficiais foi realizada através dos padrões para a classificação dos corpos d'água, e os padrões de lançamento de efluentes, segundo a RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005.

3.7 Análise Estatística

Para o desenvolvimento de estudos de variabilidade espacial foi aplicado o modelo geostatístico, também chamada de “teoria de variáveis regionalizadas”. Durante o desenvolvimento do trabalho foi organizado um sistema de amostragem de solo em grade. Em cada nó da grade ou ponto de amostragem, se determinou uma coordenada (métrica) para que pudesse ser efetuados os cálculos de semivariâncias em função da distância. Assim, em uma área de destruição de munícipal com 1.343,1 m², foi planejada uma grade regular de amostragem de solo com espaçamento de 5 x 5 metros. Os pontos foram georreferenciados através de um GPS modelo PRO XT da Trimble, utilizando-se o sistema de coordenadas UTM, fuso 23S e Datum horizontal WGS84.

Efetou-se a correção diferencial pós-processada das coordenadas, a partir de arquivo de dados de posicionamento da estação base do Rio de Janeiro, disponibilizada pela empresa Santiago & Cintra, obtendo-se assim precisão submétrica. Em seguida, de posse dos dados tabulados, efetuou-se os cálculos de semivariância, validação dos modelos de semivariogramas e krigagem ordinária através do software Geostat (Vieira, 1983). A partir dos dados interpolados, utilizou-se o software Surfer 8 para a geração de mapas de isovalores de teores de cádmio, chumbo e cobre com resolução de 1 metro.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Área de Destruição: Solo

As concentrações pseudototais de chumbo, cobre, cádmio, cromo, ferro, manganês, níquel e zinco das amostras coletadas nos pontos P1 à P30, nas cinco profundidades da área de destruição de munição, estão apresentadas na Tabela 7.

Verifica-se que o valor médio de chumbo é de 163 mg kg^{-1} , muito próximo ao valor de intervenção considerando-se o Cenário Agrícola / Área de Proteção Máxima. Este cenário foi adotado em decorrência da característica de drenagem da área apresentar uma associação íntima com o Ribeirão das Lajes, formador do Rio Guandu, principal manancial de abastecimento de água potável para a cidade do Rio de Janeiro e dos municípios da Baixada Fluminense.

O valor mínimo encontrado foi de 31 mg kg^{-1} , no ponto 29 na camada de 40-60 cm, e o máximo de 535 mg kg^{-1} equivalente a, aproximadamente, 3 vezes o valor de intervenção, no ponto 12 na camada 40-60 cm.

A análise dos resultados de chumbo demonstra que 37% das amostras encontram-se acima do valor de intervenção, 49% estão acima do valor de prevenção e abaixo do de intervenção e apenas 14% abaixo do valor de prevenção, segundo CETESB (2005). Das amostras que se encontram acima do valor de intervenção, 34,5% foram observadas na camada de solo de 0-20 cm; 18,2% na de 20-40 cm; 16,4% na de 40-60 cm; 18,2% na de 60-80 cm, e 12,7% na camada de 80-100 cm. O comportamento do elemento chumbo corroboram com informações apresentadas na literatura científica na qual demonstram que a maior parte da contaminação por chumbo situa-se nas primeiras camadas dos solos (MILLER & McFEE, 1983). Resultados semelhantes foram encontrados por Abreu et al. (1998), que relatam poucas evidências de que o chumbo possa ser perdido do perfil do solo, por lixiviação. Normalmente nos solos, o chumbo apresenta-se acumulado naturalmente nos horizontes superficiais.

Verifica-se que 67% dos 30 pontos analisados na área de destruição de munição, em pelo menos uma camada de solo, os valores encontram-se superiores ao valor de intervenção de 180 mg kg^{-1} .

Esses resultados demonstram, de forma clara, que a contaminação por chumbo na área de destruição de munição é elevada e encontra-se bastante difusa, distribuindo-se, praticamente, em toda a área utilizada para esse fim.

Acredita-se que mais de 5% do chumbo consumido globalmente são utilizados nas indústrias de munição (Martiny et. al., 2008). As munições são, basicamente, compostas por liga de chumbo, dessa forma, as concentrações elevadas de chumbo são causadas, provavelmente, pela destruição de munições ricas nesse contaminante (Informativo Técnico, 2005).

O valor médio de cobre é de 71 mg kg^{-1} , superior ao valor de prevenção e inferior ao de intervenção. O valor mínimo encontrado foi de $9,6 \text{ mg kg}^{-1}$, no ponto 23, na camada de 60-80 cm, e o máximo de $568,8 \text{ mg kg}^{-1}$ equivalente a, aproximadamente, 3 vezes o valor de intervenção, no ponto 30 na camada 60-80 cm (Tabela 7).

Das 150 amostras analisadas 67% apresentam-se com concentrações de cobre superiores ao valor de prevenção e inferiores ao de intervenção, e 33% abaixo do valor de prevenção. Das amostras com concentrações superiores ao valor de prevenção 20% foram verificadas na camada superficial de 0-20 cm; 19% na de 20-40 cm; 18% na camada de 60-80cm e 17% na de 80-100 cm, indicando uma dispersão do contaminante na área de destruição de munição.

Em 93% dos pontos analisados, em pelo menos uma camada, as concentrações de cobre estiveram acima do valor de prevenção e abaixo do de intervenção. Em apenas um ponto (P30) foi observado concentração de cobre superior ao valor de intervenção.

Esses resultados para cobre também indicam contaminação com esse metal da área de destruição de munição, entretanto, não tão severa como verificado para chumbo.

Os cartuchos são constituídos de diferentes ligas de latão e contém concentrações, principalmente, de cobre, seguindo de menores concentrações de: zinco, níquel, estanho, ferro, antimônio, cádmio, etc. Os estudos publicados mostram a composição aleatória de ligas de bala, devido aos diferentes tipos de munição produzida (Brunelle et al., 1970; Peters et al., 1988; Peele et al., 1991; Blacklock et al., 1978).

As concentrações de cromo, em 100% das amostras analisadas, estiveram abaixo do valor de referência de qualidade (Tabela 1). O valor médio observado foi de $15,4 \text{ mg kg}^{-1}$. O menor valor observado foi de $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ nos pontos: P1 (80-100 cm); P3 (10-20 cm, e P5 (20-40 e 60-80 cm), e o mais elevado foi de $36,4 \text{ mg kg}^{-1}$ no P29 (40-60 cm).

Esses resultados apontam para ausência de contaminação com cromo da área de destruição de munição, corroborando a inexistência desse metal na composição das munições e cartuchos.

As concentrações de cádmio em 67% das amostras analisadas estiveram acima do valor de prevenção e inferior ao valor de intervenção de $3,0 \text{ mg kg}^{-1}$ considerando-se um Cenário Agrícola e Área de Proteção Máxima, e 33% abaixo do valor de prevenção. Dessas amostras, 23% concentraram-se na camada de 0-20 cm; 22% na de 20-40 cm; 19% na de 40-60 cm; 18% na de 60-80 cm, e 18% na de 80-100 cm (Tabela 7).

O valor máximo foi de $3,3 \text{ mg kg}^{-1}$ no ponto P4 nas camadas de 60-80 e 80-100 cm. Em 87% dos pontos, em pelo menos uma profundidade, foi verificado concentração de cádmio acima do valor de prevenção e abaixo do de intervenção.

Esses resultados demonstram que para a maioria dos pontos os teores de cádmio ultrapassaram os valores de referência de qualidade para solos, ficando a maioria acima do valores de prevenção e abaixo do valor de intervenção. Porém observa-se que para muitos pontos os valores apresentados, estão bem próximo do valor de intervenção e que os valores no ponto P4 encontram-se acima. Com isso podemos dizer que para o elemento cádmio houve contaminação da área para alguns pontos. Segundo Brunelle et al., (1970) a contaminação com cádmio em áreas de destruição de munição é decorrente a presença desse elemento na composição das munições.

Para o níquel 98% das amostras analisadas apresentam valores abaixo do valor de prevenção de 30 mg kg^{-1} . O valor médio encontrado foi de $18,8 \text{ mg kg}^{-1}$.

De forma semelhante ao observado para cromo e níquel, as concentrações de zinco, em 99% dos casos, encontram-se abaixo do valor de prevenção de 300 mg kg^{-1} . O valor médio encontrado foi de $135,2 \text{ mg kg}^{-1}$.

De acordo com a discussão anterior, observa-se que a área de estudo encontra-se contaminada com os elementos chumbo, cádmio e cobre. Possivelmente esta contaminação foi decorrente da atividade de destruição de munição na área. Segundo Martiny et. al., (2008), a exposição desse material no solo tem provocado ao aumento dos metais pesados ocasionando na contaminação do meio ambiente, sendo esta contaminação a nível mundial.

Como os solos intemperizados já apresentam valores elevados de ferro e manganês não foram definidos valores orientadores para esses dois elementos (CETESB, 2005; CONAMA, 2009).

Tabela 7. Concentrações de chumbo, cobre, cromo, cádmio, ferro, manganês, níquel e zinco nos 30 pontos da área de destruição de munição (P1 à P30) e em cinco profundidades.

Ponto	Chumbo	Cobre	Cromo	Cádmio	Ferro	Manganês	Níquel	Zinco
P1A*	248,6	90,3	0,5	0,4	530	243,1	20,9	159,0
P1B	191,3	82,5	0,4	nd**	497	225,1	17,2	136,4
P1C	114,3	93,6	0,4	nd	579	233,6	18,1	180,1
P1D	108,8	38,5	0,4	nd	617	212,8	19,1	104,9
P1E	57,9	22,7	0,3	nd	744	250,4	32,6	133,0
Média P1	144,8	65,5	0,6	0,08	593	233	21,6	142,7
P2A	191,6	126,8	0,5	nd	518	241,8	20,2	204,8
P2B	194,8	90,2	0,4	nd	497	256,9	14,8	136,0
P2C	178,6	71,3	0,4	1,3	654	229,5	20,5	137,0
P2D	299,8	68,8	0,4	1,3	563	204,8	22,6	112,6
P2E	369,7	77,1	0,6	2,0	635	227,6	32,6	153,5
Média P2	246,9	86,8	0,5	1,5	573	232,1	22,1	148,8
P3A	168,6	27,7	0,3	0,6	387	164,4	12,9	60,1
P3B	128,1	51,7	0,4	1,0	504	217,3	17,7	91,8
P3C	208,0	68,3	0,5	1,2	553	220,6	24,1	112,1
P3D	227,2	99,2	0,4	1,3	548	241,6	22,0	175,8
P3E	118,4	53,4	0,4	1,2	558	239,5	20,4	128,3
Média P3	170,0	60,0	0,4	1,1	510	216,7	19,4	113,6
P4A	139,6	62,4	0,4	1,5	443	233,4	22,5	117,4
P4B	518,2	62,9	0,4	2,2	682	374,5	27,0	179,1
P4C	146,4	30,6	0,5	1,7	695	182,3	20,0	110,6
P4D	220,8	62,8	0,4	3,3	507	252,6	19,6	370,9
p4E	93,8	50,6	0,6	3,3	549	248,8	26,3	146,8
Média P4	223,7	53,9	0,5	2,4	575	256,3	23,1	184,9
P5A	162,2	72,9	0,4	1,8	426	221,9	17,3	125,5
P5B	112,2	40,6	0,3	1,5	294	153,5	12,0	107,0
P5C	119,4	55,7	0,4	1,4	413	198,0	15,4	124,5
P5D	134,7	75,0	0,3	1,1	371	215,4	17,1	172,6
P5E	210,1	96,1	0,4	1,2	480	235,9	21,0	236,3
Média P5	147,7	68,0	0,4	1,4	397	204,9	16,6	153,2
P6A	172,7	72,4	0,5	1,8	523	304,4	26,4	126,3
P6B	69,8	56,7	0,5	1,7	538	314,5	33,0	109,6
P6C	366,9	34,6	0,4	1,2	504	357,3	26,2	88,1
P6D	212,8	39,1	0,4	1,3	498	327,0	23,3	87,0
P6E	240,8	135,8	0,4	1,2	499	316,8	22,6	178,4
Média P6	212,6	67,7	0,4	1,4	512	324,0	26,3	117,9
P7A	74,0	62,8	0,4	1,8	541	389,3	25,2	176,0
P7B	81,7	84,4	0,5	1,4	572	392,9	27,2	196,3
P7C	101,8	64,5	0,5	0,9	520	506,8	22,9	156,5
P7D	92,3	94,0	0,5	1,1	497	459,0	23,2	184,0
P7E	87,5	76,4	0,5	1,3	532	437,0	24,6	178,2
Média P7	87,5	76,4	0,5	1,3	532	437,0	24,6	178,2

Tabela 7. Concentrações de chumbo, cobre, cromo, cádmio, ferro, manganês, níquel e zinco nos 30 pontos da área de destruição de munição (P1 à P30) e em cinco profundidades.

Ponto	Chumbo	Cobre	Cromo	Cádmio	Ferro	Manganês	Níquel	Zinco
P8A	266,8	83,3	0,4	1,2	489	275,3	23,5	114,9
P8B	132,9	74,7	0,4	1,4	501	242,6	15,5	117,8
P8C	90,6	34,8	0,2	0,7	284	166,9	8,3	65,9
P8D	112,7	60,3	0,3	1,1	332	161,4	12,0	126,8
P8E	78,1	38,5	7,9	nd	1949	214,5	38,7	130,5
Média P8	136,2	58,3	1,8	0,9	711	212,1	19,6	111,2
P9A	377,3	79,4	16,9	nd	11663	360,5	17,2	208,5
P9B	120,2	109,0	15,0	nd	11745	401,0	17,4	224,5
P9C	96,1	51,4	17,6	nd	11258	238,8	14,0	103,0
P9D	130,4	58,4	19,7	nd	15729	339,0	14,0	162,0
P9E	108,0	57,1	17,6	nd	13744	278,3	14,6	193,0
Média P9	166,34	71,0	17,4	nd	12827	323,5	15,4	178,2
P10A	444,0	107,6	18,8	1,8	20323	374,0	17,6	190,0
P10B	315,2	94,6	17,6	1,7	17427	383,5	16,4	170,5
P10C	187,2	68,7	15,7	1,4	16028	407,8	16,0	143,5
P10D	500,2	92,4	17,7	1,4	19491	326,8	18,9	155,0
P10E	407,5	197,0	18,4	1,4	20920	280,8	17,4	167,5
Média P10	370,8	112,1	17,6	1,5	14654	354,6	17,3	165,3
P11A	229,7	73,9	14,8	1,1	13913	264,5	13,5	142,0
P11B	81,7	44,7	15,5	0,7	13297	256,3	13,7	101,0
P11C	79,5	46,2	16,0	1,0	13876	323,3	13,6	138,5
P11D	74,5	40,0	12,0	1,4	11579	275,0	14,2	111,8
P11E	98,3	57,1	17,3	1,9	21270	386,3	21,2	150,8
Média P11	112,7	52,4	15,1	1,2	14787	301,1	15,24	128,8
P12A	354,3	101,6	19,3	2,4	20940	313,3	20,8	146,8
P12B	307,4	99,7	20,5	1,8	25753	312,8	19,6	153,5
P12C	535,2	109,1	22,7	2,3	26570	294,8	22,2	167,8
P12D	225,1	126,8	20,8	1,8	28195	241,3	20,4	150,0
P12E	80,9	31,1	17,5	1,5	31298	282,8	20,2	120,0
Média P12	300,6	93,6	20,2	2,0	26551	289,0	20,6	147,6
P13A	399,6	108,5	21,1	1,8	24021	347,8	21,0	178,3
P13B	503,7	75,3	19,7	1,3	21812	323,3	16,6	139,0
P13C	92,7	63,4	21,7	0,9	23926	429,8	18,4	122,0
P13D	182,1	61,2	20,6	1,6	23339	474,8	19,1	111,5
P13E	162,0	42,8	17,9	1,5	21590	465,5	14,4	269,3
Média P13	268,0	70,2	20,2	1,4	22938	408,2	17,9	164,0
14A	222,6	70,6	20,0	2,0	25181	413,8	20,3	119,3
14B	360,0	89,4	17,9	1,8	21862	319,0	17,7	106,5
14C	239,4	154,7	16,5	1,6	21804	628,0	13,8	97,0
14D	154,1	82,6	16,1	1,4	21894	702,8	16,6	113,5
14E	156,6	83,4	17,9	1,1	22759	619,5	16,3	162,8
Média P14	226,5	96,1	17,7	1,6	22700	536,6	16,9	119,8

Tabela 7. Concentrações de chumbo, cobre, cromo, cádmio, ferro, manganês, níquel e zinco nos 30 pontos da área de destruição de munição (P1 à P30) e em cinco profundidades.

Ponto	Chumbo	Cobre	Cromo	Cádmio	Ferro	Manganês	Níquel	Zinco
P15A	214,9	72,9	20,5	1,4	24757	484,5	15,1	111,3
P15B	90,6	58,3	17,3	2,1	21897	396,8	12,2	102,8
P15C	81,6	68,3	18,8	2,1	21292	498,5	16,0	117,8
P15D	91,2	50,9	13,2	1,4	22880	519,0	17,8	137,8
P15E	122,4	56,5	20,4	1,3	20230	450,8	17,0	146,8
MédiaP15	120,2	61,4	22,1	1,7	22211	469,9	15,6	123,3
P16A	143,2	76,3	19,8	1,5	14317	246,0	18,1	66,5
P16B	146,9	60,9	22,1	1,6	19712	296,0	15,9	88,8
P16C	79,6	34,8	15,3	nd	15009	218,8	11,0	39,8
P16D	138,3	76,9	22,4	nd	21244	313,0	18,6	84,0
P16E	141,5	74,7	18,7	1,6	14840	236,3	14,1	76,3
MédiaP16	129,9	64,7	19,7	0,9	17024	262,0	15,5	71,1
P17A	447,3	74,8	22,1	1,9	22626	338,8	19,5	196,3
P17B	71,7	63,4	16,1	1,3	15515	353,3	12,7	76,5
P17C	108,9	51,5	15,2	1,5	15451	246,3	10,7	95,0
P17D	126,5	62,7	18,7	1,9	18806	321,8	16,1	118,8
P17E	187,1	71,8	17,6	1,5	18282	285,0	14,7	158,0
MédiaP17	188,3	64,8	17,9	1,6	18136	309,0	14,7	128,9
P18A	130,7	62,3	21,9	1,9	23780	393,3	21,7	152,3
P18B	142,9	84,3	23,4	2,3	24341	418,0	20,8	209,3
P18C	66,3	65,4	18,5	2,2	20151	384,3	16,7	198,0
P18D	61,6	56,0	19,3	2,0	24142	491,0	18,4	207,0
P18E	51,7	61,1	19,5	1,7	22812	446,5	17,8	166,3
MédiaP18	90,6	65,8	20,5	2,0	23045	426,6	19,1	186,6
P19A	145,2	83,7	22,6	1,9	24748	319,0	19,3	156,5
P19B	163,2	91,1	21,7	2,1	23028	319,8	19,9	175,3
P19C	131,2	86,8	24,0	2,1	24201	354,3	20,7	180,5
P19D	58,3	51,8	20,7	1,4	27474	448,0	18,7	167,3
P19E	58,9	45,8	18,2	1,1	27157	476,5	18,3	161,0
MédiaP19	111,4	71,8	21,4	1,7	25321	383,5	19,4	168,1
P20A	65,6	41,2	13,0	0,7	17790	234,5	10,4	46,3
P20B	66,7	38,1	12,3	0,7	15116	164,8	9,3	13,3
P20C	66,2	49,7	15,3	0,8	16604	224,3	9,3	38,0
P20D	63,8	41,0	14,7	0,9	17733	232,5	8,8	43,5
P20E	75,1	42,8	15,2	0,9	16983	265,3	10,6	42,3
MédiaP20	67,5	42,6	14,1	0,8	16845	224,3	9,7	36,7
P21A	130,9	141,3	29,3	1,6	27861	460,8	22,5	168,3
P21B	90,0	61,8	21,5	1,5	23593	293,0	15,8	113,0
P21C	105,6	53,9	22,7	1,6	23693	305,0	17,8	108,0
P21D	74,7	55,5	19,9	1,2	22678	299,8	16,6	116,5
P21E	55,3	49,2	23,0	1,1	27303	486,8	22,4	113,3
MédiaP21	91,3	72,3	23,3	1,4	25025	369,1	19,02	123,8

Tabela 7. Concentrações de chumbo, cobre, cromo, cádmio, ferro, manganês, níquel e zinco nos 30 pontos da área de destruição de munição (P1 à P30) e em cinco profundidades.

Ponto	Chumbo	Cobre	Cromo	Cádmio	Ferro	Manganês	Níquel	Zinco
P22A	178,4	80,8	22,2	1,8	28385	378,3	21,3	134,5
P22B	169,0	91,1	27,1	2,4	30545	417,8	26,5	163,0
P22C	140,2	85,2	23,3	2,1	29023	384,5	23,1	142,8
P22D	137,6	81,4	23,8	2,2	28638	401,0	24,4	155,3
P22E	153,0	73,8	22,0	2,0	29316	389,3	22,7	154,8
MédiaP22	155,6	82,5	23,7	2,1	29181	394,2	23,6	150,1
P23A	105,0	40,9	15,1	2,2	30735	400,0	17,2	100,5
P23B	67,2	20,8	22,0	1,6	29329	565,0	18,9	112,3
P23C	35,6	11,3	23,2	1,6	27330	472,0	18,6	116,3
P23D	32,9	9,6	23,8	1,9	28937	484,8	17,7	97,8
P23E	32,2	11,5	22,5	1,9	28069	571,0	18,7	86,8
MédiaP23	54,6	18,8	21,3	1,8	28880	498,6	18,2	102,7
P24A	379,0	104,0	20,7	1,4	20156	316,3	14,5	104,5
P24B	126,4	43,6	30,4	1,4	24188	277,3	20,9	53,0
P24C	155,1	61,6	27,8	1,7	26071	358,5	22,3	155,5
P24D	196,5	56,3	18,1	1,7	24250	1174,5	17,6	159,5
P24E	97,1	62,3	24,8	1,9	26766	490,3	21,0	309,0
MédiaP24	190,8	65,6	24,7	1,6	24286	523,4	19,3	156,3
P25A	245,9	83,6	20,6	1,9	25327	364,0	18,8	132,5
P25B	239,7	83,6	25,4	2,5	27334	368,0	22,9	182,3
P25C	319,7	131,8	24,9	2,2	23130	378,8	21,5	164,5
P25D	259,8	101,2	23,5	2,3	25439	385,3	20,1	192,0
P25E	133,1	64,1	24,2	2,2	27995	404,8	19,4	159,3
MédiaP25	239,6	92,8	23,7	2,2	25845	380,2	20,5	166,1
P26A	181,6	82,1	25,4	2,7	27362	406,5	18,6	162,8
P26B	162,6	85,8	25,5	2,9	30666	420,0	20,6	196,8
P26C	130,0	64,7	22,0	2,3	29702	457,8	20,4	160,3
P26D	101,8	51,5	24,7	2,4	28046	453,8	20,8	192,0
P26E	147,7	73,0	22,1	2,7	26572	404,3	17,7	180,0
MédiaP26	133,8	71,4	23,7	2,6	28470	428,5	19,6	178,4
P27A	169,8	75,8	20,6	2,7	26312	386,5	15,7	127,0
P27B	110,9	71,0	19,2	2,8	28601	408,0	17,4	123,5
P27C	107,7	63,5	19,5	2,2	24719	340,8	14,9	100,8
P27D	79,4	62,2	19,3	2,1	24278	307,3	16,1	87,3
P27E	117,9	70,6	20,0	2,7	26176	351,0	18,4	147,8
MédiaP27	117,2	68,6	19,7	2,5	26017	358,7	16,5	117,3
P28A	163,5	81,1	19,2	2,1	23423	321,0	15,2	93,5
P28B	190,4	74,5	24,4	2,3	23291	311,8	17,1	102,8
P28C	191,9	68,9	20,0	2,4	22984	322,8	15,9	104,8
P28D	180,5	70,2	20,0	2,2	22848	305,5	17,6	119,8
P28E	190,3	72,6	22,2	2,4	23929	300,5	17,5	144,0
Média28	183,3	73,4	21,2	2,3	23295	312,3	16,7	113,0

Tabela 7. Concentrações de chumbo, cobre, cromo, cádmio, ferro, manganês, níquel e zinco nos 30 pontos da área de destruição de munição (P1 à P30) e em cinco profundidades.

Ponto	Chumbo	Cobre	Cromo	Cádmio	Ferro	Manganês	Níquel	Zinco
P29A	46,3	30,3	27,9	2,3	25937	343,8	25,5	87,8
P29B	44,3	33,9	35,4	2,5	25785	341,8	31,4	82,5
P29C	31,0	24,4	36,4	2,1	26664	427,3	37,6	129,0
P29D	87,9	69,0	33,5	2,4	24920	366,3	25,8	111,3
P29E	77,4	75,4	19,8	1,8	22263	399,0	18,8	133,5
MédiaP29	57,4	46,6	30,6	2,2	25114	375,6	27,8	108,8
P30A	172,4	81,7	19,8	2,3	22734	342,5	17,0	100,3
P30B	92,6	87,1	19,0	2,2	24652	370,8	18,5	127,5
P30C	229,2	115,8	22,9	2,5	24033	427,8	23,2	162,5
P30D	127,3	568,8	22,0	2,4	23813	358,5	20,8	249,0
P30E	87,8	124,5	19,2	2,4	19100	382,5	20,7	351,3
MédiaP30	141,8	195,5	20,6	2,4	22866	376,4	20,0	198,1

*A=0-20 cm; B=20-40 cm; C=40-60 cm; D=60-80 cm, e E=80-100 cm

**nd= não detectado

Os resultados das concentrações de chumbo, cobre, cromo, cádmio, ferro, manganês, níquel e zinco, nas duas trincheiras com profundidade de 1,60 m, localizada na área de destruição de munição, são mostrados na Tabela 8.

Observa-se, de uma maneira geral, que as concentrações dos metais chumbo e cobre são mais elevadas até a profundidade de 100 cm na trincheira T1, localizada na parte superior da área de destruição de munição. A partir dessa profundidade, as concentrações são inferiores ao valor de prevenção, indicando que não há contaminação com esses metais a partir dessa profundidade. O chumbo presente em solos contaminados, geralmente, tem sido observado nas primeiras camadas, devido esse elemento apresentar alta retenção (Elliot et al., 1986). De acordo com os dados obtidos observou-se que houve uma contaminação por chumbo a uma profundidade de 1 metro no perfil. Provavelmente este fato ocorreu devido a forma em que a destruição de munição é realizada, enterradas sob o solo, ao ar livre, sendo acionadas à distância, levando à explosão e liberação dos resíduos sobre o solo. Porém, não foi detectado cádmio em todas as profundidades de T1. E as distribuições, em profundidade, dos metais ferro, manganês, níquel e zinco são bem uniformes, demonstrando que não houve contaminação por esses metais.

Por outro lado, as concentrações verificadas na trincheira T2, localizada na parte inferior da área de destruição, são mais elevadas do que as verificadas na T1. Esses resultados foram causados, possivelmente, pelo transporte de resíduos contaminados para as partes mais baixas, já que devido a baixa solubilidade e forte adsorção na superfície das partículas do solo (Chaney, 1991), a principal forma de remoção desse elemento de solos intemperizados é a erosão (Núñez et al., 1999).

Para o chumbo, observa-se concentrações, na camada de 20-40 cm, cerca de 13 vezes superior ao valor de intervenção, o que pode ser uma particularidade pontual, devido a forma de como ocorre o manejo de destruição de munição. No entanto, para o cobre verificou-se que as concentrações e distribuição são próximas ao observado para T1.

As concentrações verificadas de cádmio em T2 encontram-se acima do valor de prevenção e muito próximo do valor de intervenção, principalmente, nas profundidades 20-40 e 40-60 cm. Profundidades superiores a 60 cm apresentam concentrações também superiores ao valor de prevenção.

De acordo com Simão & Siqueira, 2001, o cádmio em solos intemperizados tem uma mobilidade maior que o chumbo e o cobre. De modo geral, cádmio, zinco, manganês e níquel, por exemplo, apresentam-se mais móveis que chumbo, cobre e cromo. Dessa forma, possivelmente, está ocorrendo o transporte desse elemento para maiores profundidades, com sérios riscos de contaminação da água subterrânea e migração para fora da área de destruição.

Tabela 8. Concentrações de chumbo, cobre, cromo, cádmio, ferro, manganês, níquel e zinco, nas duas trincheiras com profundidade de 1,60 m, na área de destruição de munição

Ponto	Chumbo	Cobre	Cromo	Cádmio	Ferro	Manganês	Níquel	Zinco
	mg kg ⁻¹							
T1 A*	181,7	111,4	26,8	nd**	24508	380,8	18,9	133,8
T1 B	188,6	100,8	31,1	nd	25458	355,0	20,6	192,5
T1 C	205,5	77,8	28,1	nd	24620	387,0	16,7	179,5
T1 D	187,2	100,5	19,1	nd	27671	399,0	22,1	212,0
T1 E	79,6	81,7	8,5	nd	24913	466,8	20,1	180,8
T1 F	36,6	55,2	4,4	nd	27205	418,0	17,2	144,0
T1 G	30,2	51,3	3,0	nd	27561	458,3	17,5	130,3
T1 H	39,0	81,9	2,0	nd	26832	468,3	17,7	161,0
T2 A	275,5	109,0	5,3	2,0	30781	468,3	24,2	205,0
T2 B	2236,0	121,5	3,3	2,5	23031	392,8	22,4	265,8
T2 C	134,2	196,2	1,1	2,6	28424	453,3	19,0	153,3
T2 D	30,1	10,9	nd	1,4	23377	525,8	13,8	69,3
T2 E	119,9	23,1	nd	1,7	25863	611,0	17,4	186,3
T2 F	31,0	10,1	nd	1,3	27893	454,3	20,0	159,0
T2 G	40,4	12,3	nd	1,6	31630	235,0	25,0	183,5
T2 H	55,4	21,3	nd	1,7	32981	223,5	24,6	174,0

*A=0-20 cm; B=20-40 cm; C=40-60 cm; D=60-80 cm; E=80-100 cm; F=100-120 cm; G=120-140 cm, e H=140-160 cm; **nd= não detectado.

As concentrações de chumbo, cobre, cromo, cádmio, ferro, manganês, níquel e zinco nos 5 pontos (P56 à P60) da área localizada próxima e à montante da área de destruição de munição (Figura 5), em cinco profundidades, são apresentadas na Tabela 9.

Observa-se que apenas no P59, nas profundidades de 0-20 e 20-40 cm, as concentrações de chumbo ultrapassam o valor de intervenção. Cerca de 60% das amostras apresentam concentrações de chumbo inferiores ao valor de prevenção e 38% entre o valor de prevenção e intervenção.

Para o cobre 76% das amostras analisadas, nesse setor, apresentam valores inferiores ao de prevenção. Apenas nos pontos P58 e P59, observam-se concentrações superiores ao valor de prevenção.

Concentrações de cádmio superiores ao valor de prevenção só foram também verificadas nos pontos P58 e P59. Para níquel e zinco 100% das amostras, nesse setor, apresentam valores inferiores ao valor de prevenção.

Os pontos P58 e P59 encontram-se muito próximos da área de destruição de munição (Figura 5), razão pela qual poderia ter causado a contaminação nesses dois pontos com esses metais.

Esses resultados obtidos na área localizada à montante na área de destruição ratificam ao discutido, anteriormente, de que as concentrações elevadas observadas de chumbo, cobre e cádmio eram decorrentes da atividade nela desenvolvida, conforme citado por Amaral

Sobrinho et. al., 2009 que o solo pode tornar-se contaminado em consequência de atividades humanas.

Tabela 9. Concentrações de chumbo, cobre, cromo, cádmio, ferro, manganês, níquel e zinco nos 5 pontos (P56 à P60) de área próxima e à montante da área de destruição de munição e em cinco profundidades

Ponto	Chumbo	Cobre	Cromo	Cádmio	Ferro	Manganês	Níquel	Zinco
	ngkg ⁻¹							
P56A*	122,5	38,4	22,3	nd**	26118	227,3	22,9	64,5
P56B	74,4	38,9	18,6	nd	26697	173,5	32,9	96,1
P56C	40,7	35,3	22,1	nd	28307	210,5	25,3	99,2
P56D	61,2	26,5	10,4	nd	19790	174,8	11,5	54,4
P56E	54,0	43,3	17,7	nd	31237	271,5	18,4	88,4
P57A	56,1	15,1	12,3	nd	27091	431,8	17,9	100,8
P57B	53,6	13,3	14,0	nd	29304	467,8	19,9	95,8
P57C	32,6	6,0	9,4	nd	26826	401,3	15,4	86,6
P57D	35,5	4,7	14,1	nd	30595	404,0	18,2	106,6
P57E	35,0	4,7	13,1	nd	27595	402,0	18,2	78,5
P58A	113,9	76,0	20,2	nd	25515	330,8	21,0	89,8
P58B	40,2	31,4	19,2	1,8	25299	300,5	18,9	45,0
P58C	71,1	64,4	22,9	1,9	28429	388,0	22,3	139,5
P58D	89,1	112,8	17,8	1,6	22131	309,0	12,6	161,3
P58E	91,0	138,6	20,8	2,0	28484	468,5	21,4	267,0
P59A	244,0	89,0	22,4	2,3	26700	360,3	17,5	138,3
P59B	266,9	95,5	21,9	2,4	24309	324,5	21,7	185,0
P59C	118,8	41,3	21,0	2,1	24529	331,8	16,5	218,8
P59D	115,5	74,2	23,8	2,1	25435	347,0	25,1	352,8
P59E	87,6	67,0	17,1	1,6	27780	343,3	37,3	258,3
P60A	91,3	47,9	21,2	nd	27104	397,5	18,4	171,8
P60B	47,6	40,3	10,6	nd	22849	353,3	17,5	124,3
P60C	63,0	27,1	11,4	nd	19703	203,0	18,8	173,3
P60D	58,5	29,9	17,1	nd	27426	249,5	18,5	197,8
P60E	50,5	25,4	24,8	nd	29254	343,8	21,5	190,5

*A=0-20 cm; B=20-40 cm; C=40-60 cm; D=60-80 cm, e E=80-100 cm

**nd= não detectado

As concentrações de chumbo, cobre, cromo, cádmio, ferro, manganês, níquel e zinco nos 10 pontos (P41 à P50) de área localizada próxima e à jusante da área de destruição de munição (Figura 5), e em cinco profundidades, são apresentadas na Tabela 10.

Verifica-se, nesse setor, que apenas 20% das 50 amostras analisadas apresentam concentrações de chumbo superiores ao valor de intervenção. Essas amostras, de uma maneira geral, estão localizadas na camada superficial de 0-40 cm.

Esses resultados demonstram que está ocorrendo o carreamento do chumbo proveniente da área de destruição para área próxima e à jusante. É necessário, que o mais breve possível, se faça uma contenção dos sedimentos da área de destruição para que não venha ocorrer a contaminação de outras áreas e, principalmente, dos corpos d'água.

Para o cobre, 50% das amostras analisadas encontram-se entre o valor de prevenção e o de intervenção. Os outros 50% restantes apresentam concentrações inferiores a valor de prevenção.

Entretanto, para o cádmio 35% das concentrações apresentam-se superiores ao valor de prevenção. Conforme discutido, anteriormente, o cádmio apresenta uma mobilidade nos solos intemperizados superior ao chumbo e ao cobre. Dessa forma, a maior migração do cádmio é esperada, com maiores riscos de contaminação da água subterrânea e superficial.

Tabela 10. Concentrações de chumbo, cobre, cromo, cádmio, ferro, manganês, níquel e zinco nos 10 pontos (P41 à P50) de área próxima e à jusante da área de destruição de munição e em cinco profundidades

Ponto	Chumbo	Cobre	Cromo	Cádmio	mg kg ⁻¹			
					Ferro	Manganês	Níquel	Zinco
P41A*	205,6	115,4	18,0	2,0	23187,0	421,5	19,7	133,3
P41B	165,0	102,5	21,8	2,0	27633,0	411,3	19,2	97,3
P41C	279,8	107,5	21,6	2,0	27840,0	364,0	19,8	303,8
P41D	123,8	91,4	16,3	1,8	24939,0	397,8	15,8	169,8
P41E	422,2	89,9	24,6	1,8	23952,0	365,8	17,7	436,3
Média P41	239,3	101,3	20,5	1,9	25510,2	392,1	18,4	228,1
P42A	121,0	48,3	15,0	1,6	19465,0	275,3	11,4	91,0
P42B	75,7	99,4	21,7	1,9	22407,0	350,5	17,8	161,0
P42C	91,6	69,5	17,8	1,6	13671,0	383,5	12,1	171,3
P42D	13,5	13,1	8,8	1,4	13568,0	218,8	5,4	62,3
P42E	17,4	11,3	12,3	1,6	19418,0	511,5	6,7	132,8
Média P42	63,8	48,3	15,1	1,6	17705,8	347,9	10,7	123,7
P43A	121,1	52,5	18,7	nd	20588,0	329,0	15,7	130,0
P43B	91,6	64,6	14,1	nd	17304,0	274,0	12,6	158,5
P43C	103,0	22,2	11,8	nd	10228,0	137,5	7,1	81,8
P43D	89,0	55,2	15,1	nd	17123,0	267,8	11,8	170,5
P43E	11,0	13,0	16,2	nd	15949,0	434,0	12,3	139,8
Média P43	83,1	41,5	15,2	nd	16238,4	288,5	11,9	136,1
P44A	121,6	49,8	22,2	nd	23258,0	302,3	19,4	166,5
P44B	87,1	62,6	24,1	nd	31136,0	443,5	19,0	199,3
P44C	53,3	19,7	19,5	nd	19985,0	286,8	10,9	149,5
P44D	52,8	233,4	13,1	nd	13906,0	209,5	4,9	113,3
P44E	47,5	20,0	11,4	nd	12339,0	189,0	2,5	109,8
Média P44	72,5	77,1	18,1	nd	20124,8	286,2	11,3	147,7
P45A	190,2	115,2	24,0	nd	27542,0	745,0	17,3	195,0
P45B	37,1	12,9	14,4	nd	23892,0	718,5	8,1	72,8
P45C	38,3	18,8	15,5	nd	22332,0	540,5	9,6	92,8
P45D	45,5	25,0	15,8	nd	26883,0	569,8	11,0	111,5
P45E	34,5	28,0	12,9	nd	25360,0	492,0	13,6	130,0
Média P45	69,1	40,0	16,5	nd	25201,8	613,2	11,9	120,4

Tabela 10. Concentrações de chumbo, cobre, cromo, cádmio, ferro, manganês, níquel e zinco nos 10 pontos (P41 à P50) de área próxima e à jusante da área de destruição de munição e em cinco profundidades

Ponto	Chumbo	Cobre	Cromo	Cádmio	Ferro	Manganês	Níquel	Zinco
P46A	143,6	49,5	15,5	1,7	19625,0	318,5	17,4	109,5
P46B	128,7	54,1	16,5	1,6	19533,0	330,3	16,1	123,3
P46C	180,2	139,8	22,9	2,2	34712,0	524,0	23,7	235,5
P46D	43,0	25,9	13,0	1,0	18827,0	307,3	8,7	97,3
P46E	62,4	64,3	16,7	1,3	22469,0	351,5	11,4	225,3
Média P46	111,6	66,7	16,9	1,6	23033,2	366,3	15,5	158,2
P47A	215,5	135,0	24,6	2,0	29878,0	446,5	22,7	238,0
P47B	122,6	120,9	23,8	1,8	27525,0	527,5	18,8	278,8
P47C	46,1	28,8	22,1	1,5	27252,0	409,8	17,1	214,0
P47D	17,2	13,8	13,1	1,3	25203,0	366,5	12,3	125,8
P47E	13,0	10,6	13,3	1,2	26127,0	380,3	10,9	59,0
Média P47	82,9	61,8	19,4	1,6	27197,0	426,1	16,4	183,1
P48A	150,5	72,0	19,4	1,5	24521,0	272,8	17,2	97,5
P48B	189,9	91,3	19,3	1,7	24068,0	319,5	15,3	126,0
P48C	153,3	114,4	21,8	1,8	26311,0	375,3	19,5	181,5
P48D	85,6	112,7	21,8	2,0	29321,0	607,3	21,4	252,0
P48E	52,5	35,8	13,5	1,4	22310,0	670,5	15,0	131,0
Média P48	126,4	85,2	19,2	1,7	25306,2	449,1	17,7	157,6
P49A	178,0	77,0	19,5	1,9	24839,0	446,5	17,9	156,5
P49B	197,7	85,0	21,4	1,9	25835,0	430,5	21,7	176,0
P49C	59,2	43,6	16,4	1,6	41223,0	1309,5	14,5	252,5
P49D	42,5	17,3	19,2	1,7	29785,0	767,8	14,8	118,0
P49E	32,3	14,2	19,7	1,6	29916,0	801,5	15,4	115,3
Média P49	101,9	47,4	19,2	1,7	30319,6	751,2	16,9	163,7
P50A	232,2	133,8	30,0	2,6	31205,0	607,5	25,3	203,0
P50B	140,4	101,0	27,2	2,4	29729,0	542,5	19,9	196,3
P50C	117,5	67,9	21,0	2,1	26544,0	771,3	17,4	146,3
P50D	124,9	72,9	23,4	2,1	29542,7	694,8	19,0	164,9
P50E	124,9	72,9	23,4	2,1	29542,7	694,8	19,0	164,9
Média P50	147,9	89,7	25,0	2,3	29312	662,2	20,1	175,01

*A=0-20 cm; B=20-40 cm; C=40-60 cm; D=60-80 cm, e E=80-100 cm

**nd= não detectado

4.2 Área de Destruição e Entorno

4.2.1 Solo

Com a finalidade de se avaliar a extensão da área contaminada pela atividade de destruição de munição foram retiradas amostras compostas superficiais em área à montante (Tabela 11) e à jusante (Tabela 12).

Verificou-se que as concentrações de chumbo só excederam o valor de intervenção nos pontos: P31; P35 e P55. As concentrações de cobre, também só ultrapassam os valores de prevenção nesses pontos. Esses pontos são os mais próximos da área de destruição, e,

possivelmente, estão sob influência da atividade de destruição de munição. Durante o processo de detonação da munição, alguns resíduos, provavelmente, se depositaram na superfície.

Nos outros 8 pontos, as concentrações de chumbo e cobre estiveram abaixo do valor de prevenção.

Para chumbo a média desses 8 pontos foi de 47 mg kg^{-1} e para cobre de $33,0 \text{ mg kg}^{-1}$. Esses valores deverão estar muito próximos do valor de referência para esses dois elementos nesse solo. Considerando-se esses valores, podemos concluir, de forma inequívoca, que a área de destruição de munição se encontra com contaminação elevada de chumbo e média de cobre e cádmio.

Tabela 11. Concentrações de chumbo, cobre, cromo, cádmio, ferro, manganês, níquel e zinco, em amostras compostas retiradas superficialmente (0-20 cm) na área à montante (P31 à P35 e P51 à P55) da área de destruição de munição

Ponto	Chumbo	Cobre	Cromo	Cádmio	Ferro	Manganês	Níquel	Zinco
31A*	183,3	175,2	36,6	nd**	28673	366,3	15,3	164,3
32A	56,1	22,1	22,3	nd	25687	688,5	5,7	98,6
33A	52,8	10,5	17,6	nd	21083	425,0	1,0	73,4
34A	55,8	25,7	18,7	nd	17024	421,0	0,6	73,0
35A	198,2	164,4	29,5	nd	22440	275,0	7,8	102,0
51A	38,2	38,9	11,2	2,1	22053	636,0	10,1	75,8
52A	41,6	24,3	14,3	1,8	22619	747,5	11,7	66,5
53A	38,4	52,0	19,3	1,8	23728	230,3	16,9	108,8
54A	58,0	52,3	15,9	1,8	22805	640,0	13,8	94,8
55A	183,4	109,9	18,9	2,5	23892	414,3	18,5	200,0

*A=0-20 cm;

**nd= não detectado

As concentrações de chumbo, cobre, cromo, cádmio, níquel, e zinco em amostras compostas coletadas superficialmente, à jusante da área de destruição, 100% encontram-se com valores abaixo do valor de prevenção. Entretanto, os pontos mais próximos (P36 e P37) da área de destruição, coletados próximo a uma barragem rompida, foram os que apresentaram as concentrações mais elevadas.

Os outros 3 pontos coletados ao longo do canal de drenagem (Valão de Areia) foram os que apresentaram as menores concentrações de todas as amostras analisadas. Esses resultados demonstram que, provavelmente, a contaminação gerada na área de destruição ainda não atingiu esses pontos.

Tabela 12. Concentrações de chumbo, cobre, cromo, cádmio, ferro, manganês, níquel e zinco, em amostras compostas retiradas superficialmente (0-20 cm) na área à jusante da área de destruição de munição (P36 à P40)

Ponto	Chumbo	Cobre	Cromo	Cádmio	Ferro	Manganês	Níquel	Zinco
P36	67,6	6,4	18,0	0,4	38443	305,3	nd	60,5
P37	56,5	8,0	23,8	nd	32912	176,8	nd	55,5
P38	20,0	9,3	24,7	0,7	24567	252,3	nd	59,8
P39	12,8	6,4	24,5	0,6	16811	356,3	nd	47,6
P40	10,7	3,6	19,5	0,4	8425	298,8	nd	27,3

4.2.2 Sedimento de fundo

As concentrações de metais nos sedimentos de fundo coletados em curso d'água (Figura 7) localizados: na saída da área de destruição (1H e 2H); barragem rompida (3H e 4H), e no canal de drenagem (5H, 6H, 7H e 8H) são apresentadas na Tabela 13.

Verificou-se, para todos os metais, que as concentrações mais elevadas encontram-se nos pontos 1H e 2H, na saída da área de destruição. Essas concentrações são muito próximas dos valores observados no solo da área de destruição, dessa forma, caracterizando que está ocorrendo o transporte de solo contaminado. Entretanto, nos outros pontos (barragem e canal de drenagem) as concentrações são baixas e muito próximas dos valores encontrados para solo nos pontos coletados à jusante da área de destruição de munição e paralela ao canal de drenagem.

Esses resultados, novamente, vêm a ratificar que a área contaminada restringe-se à área de destruição e suas proximidades.

Tabela 13. Concentrações de metais em sedimentos de fundo dos oito pontos amostrais

Metais	Pontos amostrais de sedimentos de fundo							
	1H	2H	3H	4H	5H	6H	7H	8H
	mg kg ⁻¹							
Chumbo	203,9	180,1	24,3	46,7	28,6	15,1	14,8	14,3
Cobre	82,1	112,3	8,4	10,7	13,7	2,2	2,0	2,8
Cádmio	1,5	2,1	0,8	1,4	1,0	0,7	0,7	nd
Cromo	15,3	18,7	5,1	7,1	9,9	3,0	4,5	6,3
Ferro	21498	28194	12527	23163	13198	4910	4568	5325
Manganês	344,8	529,8	195,5	226,5	145,5	378,3	329,5	150,8
Níquel	15,5	18,8	5,9	7,7	9,0	1,9	1,7	2,4
Zinco	129,5	243,3	99,3	123,0	131,3	74,5	48,8	36,8

*A=0-20 cm;

**nd= não detectado;

4.2.3 Água superficial

Os resultados das análises das águas superficiais dos nove pontos amostrais são apresentados na Tabela 14.

Verificou-se que as concentrações mais elevadas de: chumbo; cobre; manganês, e zinco foram observadas no ponto 1H, localizado na saída da área de destruição de munição (Figura 6), e se encontra sob influência direta dessa atividade. As concentrações elevadas de chumbo, cobre e manganês encontram-se de acordo aos resultados obtidos no fracionamento geoquímico (Tabela 15; Tabela 16; Tabela 18).

Nos demais pontos, as concentrações estão muito próximas às observadas no ponto de referência (RF). Entretanto, apenas no ponto 1H foram observadas concentrações de chumbo e manganês superiores aos padrões para lançamento de efluentes em corpos d'água de 0,5 mg L⁻¹ para chumbo e 1,0 mg L⁻¹ para manganês. Para o cobre, a concentração atinge 34% do máximo permitido para lançamento de 1,0 mg L⁻¹. Nos demais pontos (2H à 8H), as concentrações foram inferiores. Podemos concluir que as concentrações de chumbo e manganês encontram-se em não conformidade com o previsto na RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005.

Esses resultados estão coerentes aos verificados para solo, onde observou-se que as concentrações de chumbo encontram-se superiores aos valor de intervenção e as concentrações de cobre superiores aos valor de prevenção, segundo CETESB, (2005).

Tabela 14. Concentrações de metais na água superficial dos nove pontos amostrais

Metais	Pontos amostrais de água superficial								
	RF	1H	2H	3H	4H	5H	6H	7H	8H
	—mgL ⁻¹ —								
Chumbo	0,02	0,91	0,05	0,001	nd	0,001	nd	nd	0,001
Cobre	nd	0,34	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Cádmio	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Cromo	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ferro	0,60	1,19	2,80	0,53	4,28	1,68	1,59	0,88	0,85
Manganês	0,04	1,11	0,07	0,19	0,71	0,27	0,21	0,31	0,24
Níquel	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Zinco	nd	0,52	0,02	nd	nd	0,03	0,03	0,08	0,05

4.3 Fracionamento Geoquímico do Solo

Todos os 30 pontos coletados na área de destruição de munição apresentaram concentrações de chumbo e cobre acima dos valores de referência de qualidade segundo a CETESB (2005) conforme Tabela 7.

Analisando os dados do fracionamento geoquímico observa-se uma heterogeneidade dos valores nos diferentes pontos. Este fato pode está ocorrendo devido a intensa atividade realizada na área, que durante o procedimento da destruição, em que ocorre a explosão, há uma distribuição desuniforme dos resíduos no solo.

Verifica-se na Tabela 15 que na fração ácido solúvel os pontos que apresentaram maiores valores percentuais em relação aos teores pseudototais de chumbo foram: 1A, 3A, 6A, 13A, 14A, 17A, 24A, 28A e 30A. Os valores percentuais elevados da fração areia (Tabela 6) provavelmente contribuiu para uma maior biodisponibilidade desse elemento no solo. As concentrações mais elevadas de chumbo na fração ácido solúvel encontra-se na parte à jusante da área de destruição (Figura 5), sendo a maioria localizada próxima ao canal de drenagem, potencializando a contaminação por chumbo na parte baixa da área. A principal forma de remoção do chumbo nos solos intemperizados é através da erosão(Núñez et al., 1999).

No entanto, os percentuais do fracionamento geoquímico demonstraram que a maioria dos pontos encontram-se na fração óxido de ferro e manganês. Dados semelhantes foram encontrados por outros autores, e citam que os óxidos de ferro e manganês são os principais adsorvedores de chumbo nos solos e que a retenção do chumbo aos óxidos de ferro é altamente específica (quimissorção), sendo este processo resultante da formação de complexo de esfera interna (Sheppard & Thibault, 1992; McBride, 1994). Contudo, dos 30 pontos superficiais analisados o chumbo apresentou média de 18% do total na fração ácido solúvel, 33% na fração óxido de ferro e manganês, 17% na fração associada à matéria orgânica e 32% do total na fração residual. Diferentes autores mostraram que o chumbo encontra-se, principalmente, associado as frações mais estáveis (Tang et al. 2008; Borges, 2007; Magalhães, 2008). Essa distribuição se dá, preferencialmente, pelas frações de óxidos de ferro e manganês. Para o chumbo, as frações químicas trocáveis e orgânicas pouco contribuem.

Para o cobre verifica-se mesma tendência, i.e, as amostras superficiais retiradas nos pontos 3A, 5A, 9A e 24A, próximos ao canal de drenagem (Figura 5) e na parte mais baixa da

paisagem, apresentaram as maiores concentrações na fração geoquímica de maior impacto ambiental, i.e, ácido solúvel. Estes resultados mostram que, para esses pontos, são elevados os riscos de contaminação das águas superficiais e do lençol freático com esse elemento.

Podemos observar que, semelhante ao chumbo, o cobre apresenta baixa mobilidade para a maioria dos pontos da área analisada. Isso é comprovado através dos dados de fracionamento geoquímico, na qual, observa-se que o elemento apresenta maiores valores percentuais associados em sua maioria na fração residual. Dos 30 pontos analisados na área de destruição de munição, o equivalente a média de 20% se encontra na fração ácido solúvel, 12% em média na fração óxidos de ferro e manganês, 20% na fração associada à matéria orgânica e 48% do total na fração residual. Diversos estudos demonstraram que além da complexação com substâncias orgânicas insolúveis, a imobilidade do cobre pode ser devida também a sua ligação a frações não trocáveis do solo (Matos et. al., 1996; Amaral Sobrinho et. al., 1997). De modo geral, as frações de óxidos de ferro e manganês, fração F2, apresentaram menores valores percentuais de cobre (Tabela 16) o que seria esperado para solos recentemente contaminados como o utilizado no presente trabalho.

Na Tabela 17 encontram-se os teores de cádmio extraídos nas diferentes frações geoquímicas. Observa-se que, somente, os pontos 22A e 24A, localizados próximos ao canal de drenagem, apresentaram valores percentuais de cádmio mais elevados na fração ácido solúvel, o que pode acarretar numa distribuição desse contaminante para as partes mais baixas da paisagem e, conseqüentemente, para o lençol freático.

Observou-se que 13% dos pontos analisados não apresentaram teores de cádmio detectável pelo método analítico utilizado. Nos demais pontos a média do fracionamento geoquímico para o cádmio apresentou-se nas seguintes distribuições: 18% na fração ácido solúvel, 12% na fração associada à óxidos de ferro e manganês, 23% na fração ligados à matéria orgânica e os restantes 47% na fração residual. Para a maioria dos pontos houve predomínio do cádmio na fração residual, ou seja, na fração mais estável, não disponível para as plantas nem passível de ser lixiviada. Este fato também foi comprovado por Callegario Pereira, (2004), estudando o fracionamento geoquímico do cádmio em solos contaminados, verificou que maiores valores de cádmio foram encontrados nas frações mais estáveis.

Para o manganês, o valor mais alto foi pontual 15A (Tabela 18), próximo ao canal de drenagem e na cota mais baixa da paisagem (Figura 5). Esse resultado confirma o encontrado na água superficial no ponto 1H (Tabela 14), na saída da área de destruição, indicando que pode está ocorrendo transporte desse elemento para a jusante da área de destruição.

Muitos estudos tem demonstrado que os metais pesados chumbo e cobre apresentam baixa mobilidade, acumulando-se na superfície dos solos contaminados, enquanto que zinco, manganês e principalmente, cádmio são relativamente mais móveis, apresentando maior risco de contaminação da água subterrânea (Sheppard & Thibault, 1992).

Tabela 15. Valores de pH e concentrações de chumbo (mg kg^{-1}) e valores percentuais em relação ao pseudototal (Vr), nos 30 pontos superficiais da área de destruição de munição (P1 à P30), nas diferentes frações geoquímicas.

Pontos	pH	Pb							
		¹ F1	F1Vr	F2	F2Vr	F3	F3Vr	F4	F4Vr
1A*	5,0	66,0	27	76,0	31	59,9	24	46,7	19
2A	5,0	39,8	21	52,8	28	49,7	26	49,4	26
3A	5,0	17,8	26	19,5	28	16,1	23	15,2	22
4A	4,7	31,5	23	45,5	33	24,5	18	38,1	27
5A	5,1	29,3	18	63,0	39	39,9	25	30,0	19
6A	4,6	45,3	26	58,8	34	28,4	16	40,3	23

Tabela 15. Valores de pH e concentrações de chumbo (mg kg^{-1}) e valores percentuais em relação ao pseudototal (Vr), nos 30 pontos superficiais da área de destruição de munição (P1 à P30), nas diferentes frações geoquímicas.

Pontos	pH	Pb							
		¹ F1	F1Vr	F2	F2Vr	F3	F3Vr	F4	F4Vr
7A	5,0	11,3	15	24,8	33	12,3	17	25,8	35
8A	5,3	52,3	20	73,5	28	51,8	19	89,2	33
9A	5,2	65,8	17	85,0	23	72,5	19	154,1	41
10A	5,0	95,0	21	113,3	26	81,9	18	153,8	35
11A	5,3	42,5	19	56,3	24	29,1	13	101,9	44
12A	4,9	83,0	23	90,8	26	81,2	23	99,3	28
13A	5,1	95,3	24	94,8	24	69,0	17	140,6	35
14A	5,6	82,8	24	91,5	41	16,1	7	62,3	28
15A	5,0	36,3	17	86,0	40	9,8	5	82,9	39
16A	5,2	22,0	15	48,3	34	23,8	17	49,2	34
17A	5,5	111,5	25	160,0	36	37,1	8	138,7	31
18A	4,7	12,0	9	40,3	31	10,9	8	67,6	52
19A	5,2	19,0	13	46,5	32	28,7	20	51,0	35
20A	5,1	5,5	8	16,3	25	9,5	14	34,4	52
21A	5,4	10,3	8	37,3	28	17,9	14	65,5	50
22A	5,0	28,0	16	82,3	46	26,3	15	41,9	23
23A	5,8	1,0	1	26,0	25	5,6	5	72,4	69
24A	4,9	98,0	26	136,0	36	68,6	18	76,4	20
25A	5,0	33,8	14	81,0	33	21,7	9	109,4	44
26A	5,2	21,0	12	58,3	32	37,1	20	65,3	36
27A	4,9	32,5	19	65,0	38	32,2	19	40,1	24
28A	4,9	42,3	26	70,5	43	31,5	19	19,2	12
29A	4,8	7,3	16	26,3	57	9,5	20	3,4	7
30A	4,9	44,8	26	69,3	31	33,3	19	25,1	15

¹F1= fração ácido solúvel; F2= fração associada à óxidos; F3= fração associada à matéria orgânica; F4= fração residual. *A=0-20 cm; Vr.= Valor relativo, percentual.

Tabela 16. Valores de pH e concentrações de cobre (mg kg^{-1}) e valores percentuais em relação ao pseudototal (Vr),, nos 30 pontos superficiais da área de destruição de munição (P1 à P30), nas diferentes frações geoquímicas.

Pontos	pH	Cu							
		¹ F1	F1Vr	F2	F2Vr	F3	F3Vr	F4	F4Vr
1A*	5,0	15,8	18	12,3	14	18,6	21	43,6	48
2A	5,0	24,2	19	16,2	13	30,0	24	56,4	44
3A	5,0	9,1	33	6,5	23	8,9	32	3,2	12
4A	4,7	13,1	21	8,2	13	14,4	23	26,8	43
5A	5,1	17,8	24	13,4	18	20,8	29	20,9	29
6A	4,6	10,8	15	7,3	10	14,0	19	40,3	56
7A	5,0	14,7	23	10,3	16	14,8	24	23,0	37
8A	5,3	12,2	15	8,6	10	14,9	18	47,6	57
9A	5,2	24,8	31	9,2	12	17,2	22	28,3	36
10A	5,0	25,3	23	13,9	13	33,3	31	35,1	33
11A	5,3	9,4	13	6,0	8	9,0	12	49,6	67
12A	4,9	22,6	22	11,8	12	20,9	21	46,4	46
13A	5,1	21,8	20	13,6	12	21,1	19	52,1	48
14A	5,6	14,0	20	8,7	12	13,9	20	34,1	48
15A	5,0	14,3	20	8,5	12	12,3	17	37,9	52
16A	5,2	14,5	19	7,7	10	17,4	23	36,8	48
17A	5,5	16,8	22	9,3	12	16,2	22	32,6	44
18A	4,7	11,3	18	6,6	11	10,4	17	34,0	55
19A	5,2	15,2	18	8,7	10	17,7	21	42,1	50
20A	5,1	6,1	15	2,7	7	4,1	10	28,2	69
21A	5,4	22,3	16	17,3	12	24,1	17	77,7	55
22A	5,0	18,8	23	13,7	17	21,4	26	26,9	33
23A	5,8	5,0	12	3,6	9	1,5	4	30,9	75
24A	4,9	25,7	25	13,2	13	20,7	20	44,3	43
25A	5,0	18,6	22	10,2	12	19,3	23	35,5	42
26A	5,2	15,1	18	9,0	11	15,5	19	42,5	52
27A	4,9	13,7	18	7,6	10	17,3	23	37,3	49
28A	4,9	13,6	17	7,2	9	16,7	21	43,6	54
29A	4,8	3,8	13	2,1	7	1,8	6	22,7	75
30A	4,9	15,6	19	8,0	10	17,0	21	41,1	50

¹F1= fração ácido solúvel; F2= fração associada à óxidos; F3= fração associada à matéria orgânica; F4= fração residual. *A=0-20 cm; Vr.= Valor relativo, percentual

Tabela 17. Valores de pH e concentrações de cádmio (mg kg^{-1}) e valores percentuais em relação ao pseudototal (Vr), nos 30 pontos superficiais da área de destruição de munição (P1 à 30), nas diferentes frações geoquímicas

Pontos	pH	Cd							
		1F1	F1Vr	F2	F2Vr	F3	F3Vr	F4	F4Vr
1A*	5,0	nd**	nd	nd	nd	0,3	80	0,1	14
2A	5,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
3A	5,0	nd	nd	0,3	40	0,2	34	0,1	22
4A	4,7	0,1	7	0,2	14	0,3	19	0,9	61
5A	5,1	0,2	10	0,2	11	0,3	15	1,2	64
6A	4,6	0,3	18	0,2	11	0,4	22	0,9	49
7A	5,0	0,1	7	0,2	10	0,2	12	1,2	71
8A	5,3	0,2	16	0,2	16	0,3	23	0,5	44
9A	5,2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
10A	5,0	0,4	19	0,2	8	0,3	16	1,0	57
11A	5,3	0,2	17	0,1	12	0,2	20	0,5	51
12A	4,9	0,5	20	0,1	5	0,2	9	1,6	67
13A	5,1	0,3	17	0,2	9	0,2	10	1,1	64
14A	5,6	0,4	18	0,2	9	0,2	11	1,2	63
15A	5,0	0,3	18	0,2	11	0,3	22	0,7	50
16A	5,2	0,3	20	0,2	12	0,4	26	0,6	43
17A	5,5	0,4	20	0,2	12	0,5	24	0,8	44
18A	4,7	0,3	14	0,2	10	0,4	18	1,1	57
19A	5,2	0,5	24	0,2	11	0,5	25	0,7	40
20A	5,1	0,1	19	nd	0	0,2	38	0,3	43
21A	5,4	0,3	16	0,2	14	0,2	16	0,9	54
22A	5,0	0,7	37	0,4	19	0,5	27	0,3	17
23A	5,8	0,4	20	0,3	13	0,7	31	0,8	37
24A	4,9	0,3	22	0,1	4	0,1	8	0,9	66
25A	5,0	0,4	19	0,3	13	0,5	25	0,8	42
26A	5,2	0,5	17	0,2	7	0,7	25	1,4	51
27A	4,9	0,4	16	0,2	8	0,4	13	1,7	63
28A	4,9	0,4	18	0,3	12	0,5	22	1,0	49
29A	4,8	0,3	12	0,2	9	0,8	37	0,9	42
30A	4,9	0,6	25	0,3	12	0,5	21	1,0	42

¹F1= fração ácido solúvel; F2= fração associada à óxidos; F3= fração associada à matéria orgânica; F4= fração residual. *A=0-20 cm; **nd= não detectado; Vr.= Valor relativo, percentual.

Tabela 18. Valores de pH e concentrações de manganês (mg kg^{-1}) e valores percentuais em relação ao pseudototal (Vr), nos 30 pontos superficiais da área de destruição de munição (P1 à P30), nas diferentes frações geoquímicas.

Pontos	pH	Mn							
		¹ F1	F1Vr	F2	F2Vr	F3	F3Vr	F4	F4Vr
1A*	5,0	38,9	16	18,8	8	13,2	5	172,1	71
2A	5,0	32,0	13	14,5	6	16,2	7	179,1	74
3A	5,0	12,8	8	18,0	11	7,4	5	126,2	77
4A	4,7	20,9	9	16,0	7	10,9	5	185,8	80
5A	5,1	36,9	17	21,1	9	19,0	9	144,9	65
6A	4,6	42,3	14	17,4	6	19,5	6	225,2	74
7A	5,0	54,9	14	23,9	6	24,6	6	286,0	73
8A	5,3	27,8	10	16,6	6	15,1	5	215,8	78
9A	5,2	38,3	11	42,7	12	20,4	6	259,2	72
10A	5,0	42,7	11	14,6	4	22,6	6	294,0	79
11A	5,3	32,3	12	9,1	3	11,5	4	211,7	80
12A	4,9	31,2	10	17,2	5	14,8	5	250,1	80
13A	5,1	47,1	14	18,9	5	17,9	5	263,9	76
14A	5,6	69,4	17	27,4	7	22,9	6	294,1	71
15A	5,0	105,1	22	144,6	30	34,4	7	200,4	41
16A	5,2	39,8	16	14,4	6	15,5	6	176,4	72
17A	5,5	58,9	17	16,7	5	21,4	6	241,8	71
18A	4,7	66,8	17	30,9	8	22,7	6	273,0	69
19A	5,2	49,4	15	15,0	5	17,2	5	237,4	74
20A	5,1	20,1	9	68,3	29	8,5	4	137,6	59
21A	5,4	60,7	13	28,5	6	22,3	5	349,3	76
22A	5,0	67,4	18	19,2	5	23,1	6	268,5	71
23A	5,8	19,9	5	12,1	3	11,4	3	356,5	89
24A	4,9	37,7	12	17,2	5	16,1	5	245,3	78
25A	5,0	37,4	10	22,1	6	17,3	5	287,3	79
26A	5,2	42,4	10	28,5	7	13,8	3	321,9	79
27A	4,9	35,3	9	22,5	6	17,9	5	310,9	80
28A	4,9	25,9	8	16,6	5	10,4	3	268,2	84
29A	4,8	14,0	4	33,3	10	5,8	2	290,7	85
30A	4,9	35,3	10	20,8	6	15,0	4	271,4	79

¹F1= fração ácido solúvel; F2= fração associada à óxidos; F3= fração associada à matéria orgânica; F4= fração residual. *A=0-20 cm; Vr.= Valor relativo, percentual.

4.4 Geoestatística dos Teores dos Metais Cádmio, Chumbo e Cobre

4.4.1 Estatística descritiva

Observa-se na Tabela 19 que os três metais tendem a apresentar valores médios superiores nas camadas superficiais e que a dispersão é bastante elevada em todas as profundidades, o que pode ser constatado pelos altos valores de coeficiente de variação. Constata-se também a tendência de elevação do C.V. nas camadas mais subsuperficiais, sobretudo chumbo e cobre. De modo geral, os metais apresentaram distribuição de frequência diferente do normal com valores de assimetria superiores 0,5, em módulo, sobretudo os metais chumbo e cobre. Nestes metais (chumbo todas as camadas e cobre 0,40 – 1,0 metro), como será visto a frente, foi necessária a transformação Log na base 10, para a detecção de semivariância estruturada (Figuras 9 e 10, respectivamente).

Tabela 19. Estatística descritiva dos metais cádmio, chumbo e cobre

Atributo	Dados	Média	Mínimo	Máximo	Variancia	C.V.	Assimetria	Curtose
Cádmio 0-20	45	1,54	0,00	2,70	0,6065	50,6	-0,8622	-0,1163
Cádmio 20-40	45	1,49	0,00	2,90	0,7243	56,8	-0,6299	-0,5534
Cádmio 40-60	45	1,40	0,00	2,50	0,6323	56,8	-0,6838	-0,7167
Cádmio 60-80	44	1,37	0,00	3,30	0,6497	58,5	-0,3330	-0,1455
Cádmio 80-100	42	1,45	0,00	3,30	0,5957	53,2	-0,3004	0,3994
Chumbo 0-20	45	190,60	46,30	447,3	9950,0	52,3	1,099	0,8283
Chumbo 20-40	45	151,30	37,10	518,2	0,1172E+05	71,5	1,907	3,999
Chumbo 40-60	45	133,00	30,96	535,2	9433,0	73,0	2,140	6,098
Chumbo 60-80	44	121,90	13,48	500,2	7940,0	73,1	2,066	6,487
Chumbo 80-100	42	116,30	11,03	422,2	9284,0	82,8	1,886	3,667
Cobre 0-20	45	77,06	15,10	141,3	840,7	37,6	0,2436	-0,4803E-01
Cobre 20-40	45	69,32	12,90	120,9	700,4	38,2	-0,3710	-0,6063
Cobre 40-60	45	62,02	6,00	154,7	1184,0	55,5	0,8015	0,4051
Cobre 60-80	44	75,00	4,70	568,8	7339,0	114,2	4,754	26,67
Cobre 80-100	42	60,33	10,60	197,0	1442,0	62,9	1,404	3,217

4.4.2 Semivariogramas

Os parâmetros referentes à variografia dos metais pesados cádmio, chumbo e cobre estão resumidos na Tabela 20 e os respectivos semivariogramas nas Figura 9, Figura 10 e Figura 11. Constata-se que todos os metais pesados apresentam dependência espacial, com modelo gaussiano (predominante) e esférico (cádmio, chumbo e cobre a 0,40-0,60m e 0,0-0,20m, respectivamente) ajustados aos semivariogramas experimentais. A constatação da dependência espacial implica que a variabilidade espacial das concentrações dos metais pesados na área não é simplesmente aleatória e que, em sua totalidade ou parcialmente, os metais apresentam semivariância estruturada. Na prática, implica que existem regiões em que os teores de metais pesados são mais similares e que a determinadas distâncias, a partir de um ponto medido qualquer, as semelhanças entre as concentrações vão se reduzindo de acordo com um modelo gaussiano ou esférico que melhor se ajustou.

Tabela 20. Modelos e parâmetros estimados dos semivariogramas experimentais para os teores dos metais cádmio, chumbo e cobre

Metal	Prof. (m)	Dados	Modelo	C_0	C_1	Patamar	Alcance (m)	$\frac{C_0}{C_0 + C_1} \times 100$	R^2
Cádmio	0,0-0,20	45	Gaussiano	0,36	0,31	0,66	25,9	54,5	0,60
	0,20-0,40	45	Gaussiano	0,04	0,043	0,083	29,7	48,2	0,59
	0,40-0,60	45	Esférico	0,34	0,43	0,77	44,5	44,2	0,63
	0,60-0,80	44	Gaussiano	0,47	0,49	0,96	43,0	49,0	0,69
	0,80-1,00	42	Gaussiano	0,75	0,46	1,21	57,5	62,0	0,62
Chumbo	0,0-0,20	45	Esférico	0,0	0,06	0,06	9,8	0,0	0,89
	0,20-0,40	45	Gaussiano	0,07	0,02	0,09	30,3	78,0	0,31
	0,40-0,60	45	Gaussiano	0,06	0,04	0,10	33,0	60,0	0,25
	0,60-0,80	44	Gaussiano	0,04	0,09	0,13	43,1	30,8	0,55
	0,80-1,00	42	Gaussiano	0,05	0,15	0,20	45,0	25,0	0,77
Cobre	0,0-0,20	45	Esférico	592,3	387,8	980,1	46,4	60,4	0,75
	0,20-0,40	45	Gaussiano	580,7	250,0	830,7	49,0	69,9	0,68
	0,40-0,60	45	Gaussiano	0,06	0,04	0,10	33,2	60,0	0,69
	0,60-0,80	44	Gaussiano	0,078	0,087	0,165	43,2	47,3	0,90
	0,80-1,00	42	Gaussiano	0,042	0,125	0,167	50,0	25,2	0,85

Embora a dependência espacial demonstre que o interpolador geoestatístico seja o mais adequado, existem diferenças no desempenho desses interpoladores entre os diferentes metais pesados e profundidade. Os parâmetros de ajuste dos modelos aos semivariogramas experimentais efeito pepita (C_0), alcance (a), patamar (C_0+C_1), índice de dependência espacial $\frac{C_0}{C_0 + C_1}$, e r^2 , são comumente utilizados para avaliar a performance da interpolação (Tabela 20).

Assim, os melhores modelos devem apresentar os seguintes valores:

- 1- $C_0 = 0$, (semivariância totalmente estruturada segundo o modelo de ajuste);
- 2- Alcance máximo, (maior distância de autocorrelação);
- 3- Patamar = variância total dos dados, (estacionariedade do semivariograma);
- 4- $\frac{C_0}{C_0 + C_1} = 0$ e, (pequena ou nenhuma aleatoriedade da semivariância);
- 5- $r^2 = 1$. (Toda a semivariância experimental é explicada pelo modelo ajustado);

Comparando os valores ideais de cada parâmetro para os diferentes metais e profundidades, não se encontra uma concordância total, ou seja, de acordo com a profundidade e o tipo de metal, alguns parâmetros de ajustes são melhores e outros piores. No entanto, analisando em conjunto o metal cádmio, espera-se melhor qualidade dos mapas interpolados nas profundidades 0,20-0,40, 0,40-0,60 e 0,60-0,80, onde são encontrados os melhores valores de alcance, $\frac{C_0}{C_0 + C_1}$ e r^2 .

Para o metal chumbo os melhores ajustes são encontrados nas profundidades 0,0-0,20, 0,60-0,80 e 0,80-1,0 m, onde ocorre menor proporção do efeito pepita (C_0) e maior r^2 . Destaca-se também o pequeno alcance (distância de autocorrelação) na profundidade 0,0-0,20

metros, implicando que ao longo da área são encontradas regiões de raio relativamente pequeno em que os teores de chumbo são mais similares. A captura de dependência espacial com alcance de apenas 98 metros demonstra que a grade de amostragem utilizada foi adequada para a modelagem dos dados. O pequeno alcance denota também que nesta profundidade o chumbo apresenta padrão de variabilidade espacial mais próximo do aleatório e que os pesos de cada ponto utilizados na interpolação são mais similares (Deutsch & Journel, 1998). Por fim, os baixos valores de r^2 nas camadas 0,20-0,40 e 0,40-0,60 metros, não implicam, necessariamente, que a interpolação seja inferior nessas camadas, pois o r^2 se refere ao ajuste do modelo a todos os pontos de semivariância, enquanto que para o interpolador geostatístico o que importa é o ajuste do modelo aos pontos de semivariância dentro do limite do alcance (Figura 10).

Para o metal cobre encontrou-se valores de r^2 , de modo geral, melhores do que para os demais metais, tendo os melhores ajustes nas camadas de 0,60-0,80 e 0,80-1,0 metros. Este fato é explicado porque os parâmetros de ajustes dos modelos de semivariogramas experimentais além de apresentarem valores de coeficiente de determinação próximo de 1 indicando que toda semivariância é explicada pelo modelo ajustado, ainda apresentaram maior distância de autocorrelação.

Os resultados mostraram que as análises dos semivariogramas para os atributos químicos em estudo não indicou nenhuma direção preferencial, ou seja, os dados não possuem anisotropia, que segundo Vieira, 2000 a variabilidade espacial dos dados ocorre da mesma maneira em todas as direções.

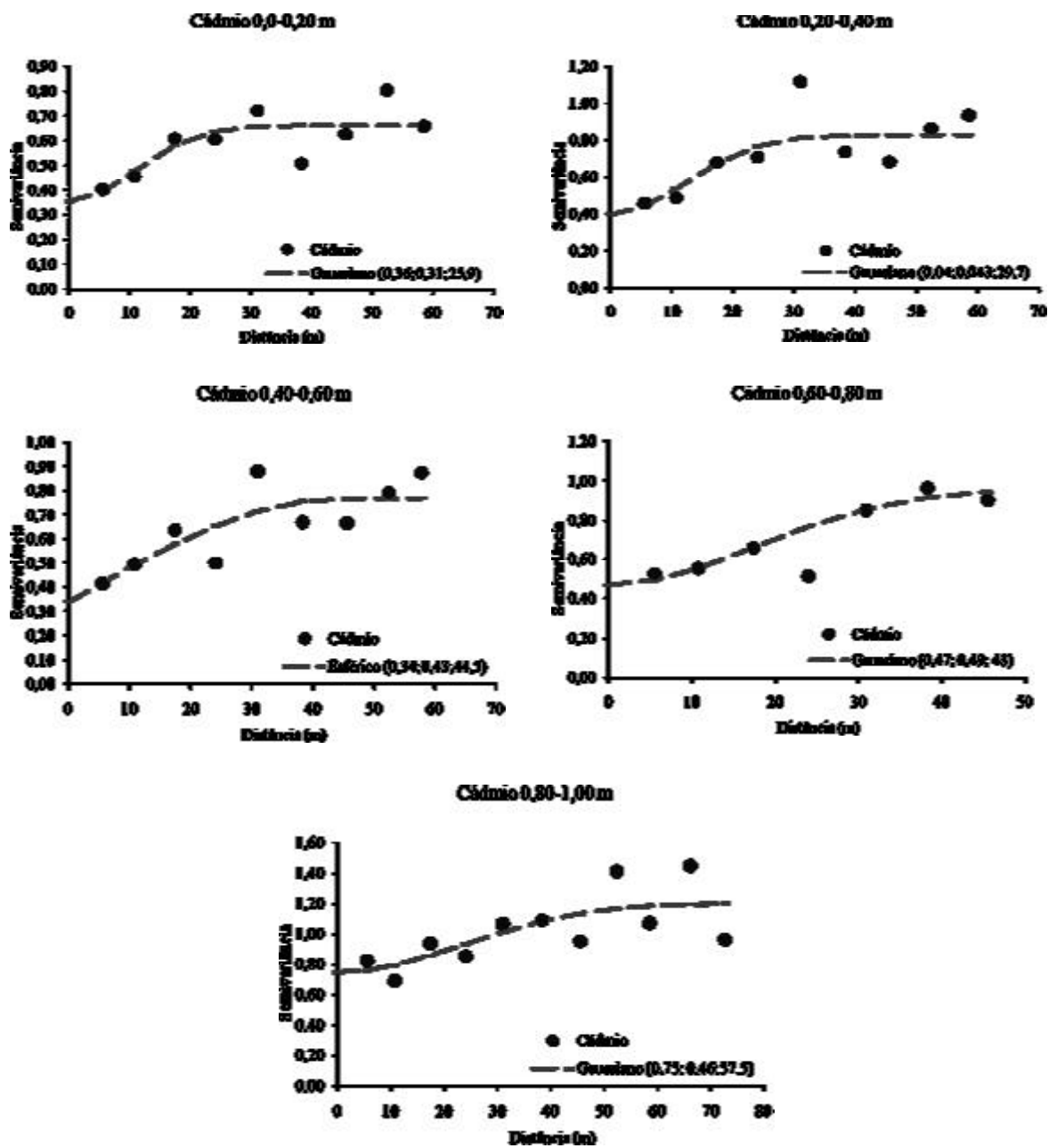


Figura 9. Semivariogramas dos teores de cádmio nas diferentes profundidades.

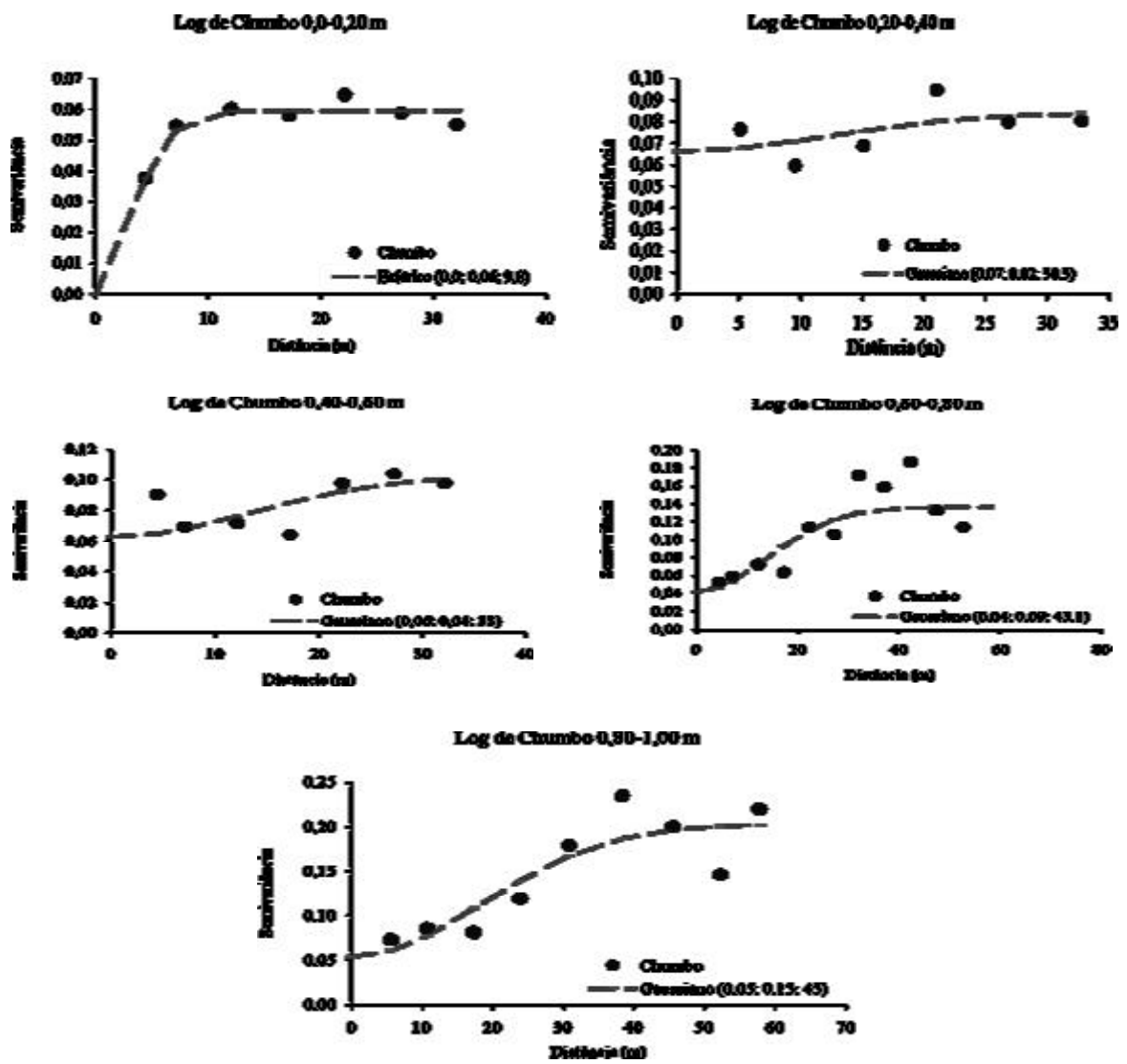


Figura 10. Semivariogramas dos teores de chumbo nas diferentes profundidades.

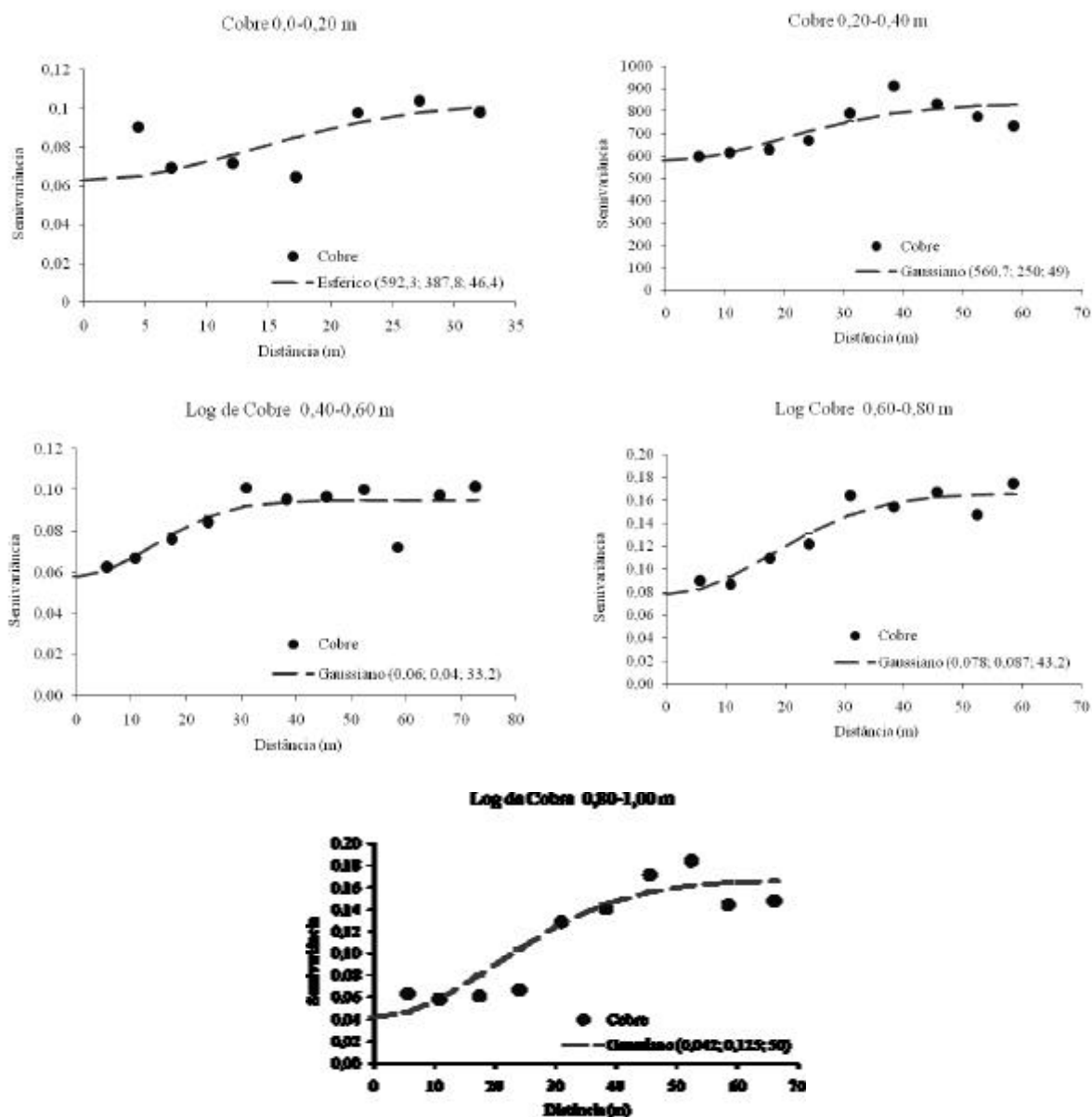


Figura 11. Mapas de variabilidade espacial de cádmio, chumbo e cobre

Os mapas de variabilidade espacial de cádmio, chumbo e cobre, bem como a planimetria das classes de contaminação estão apresentadas nas Figura 12; Figura 13; Figura 14; Figura 15; Figura 16; Figura 17, respectivamente. Com os valores estimados por krigagem foram gerados os mapas de estimativa de ocorrência dos atributos químicos acima selecionados na área estudada. Dentre os metais pesados, somente o chumbo apresentou áreas com classe denominada contaminada. Percebe-se também a sensível redução da área contaminada nas camadas mais profundas, não ocorrendo a partir de 80 cm. Considerando a necessidade de tratamento do solo contaminado por chumbo, bem como as áreas de ocorrência de contaminação em cada profundidade, será necessário a retirada de 184,8 metros cúbicos de terra da área de destruição, sendo 116,5 m³ (63%) nos primeiros 20 cm, 38,9 m³ (21%) na camada de 0,200,40m, 20,3 m³ (11%) na camada 0,40-0,60m e 9,1 m³ (5%) na camada 0,60-0,80 m.

De fato, a geoestatística é uma ferramenta primordial na interpretação da variabilidade espacial dos atributos químicos estudados e na obtenção de valores estimados para a construção dos mapas de isolinhas que mostrou tendência nítida de aumento da área

contaminada por chumbo principalmente em superfície (Figura 14). No entanto, para os elementos cádmio e cobre observou-se que a distribuição ao longo da superfície foi bastante uniforme e em subsuperfície os valores foram muito baixos e pouca ou nenhuma influência sofrem das atividades realizadas (Figura 12; Figura 16). Porém, apesar de não caracterizar como ambiente contaminado com estes metais, em superfície a área estudada sofreu alterações físicas, químicas e biológicas, decorrentes da atividade de destruição de munição.

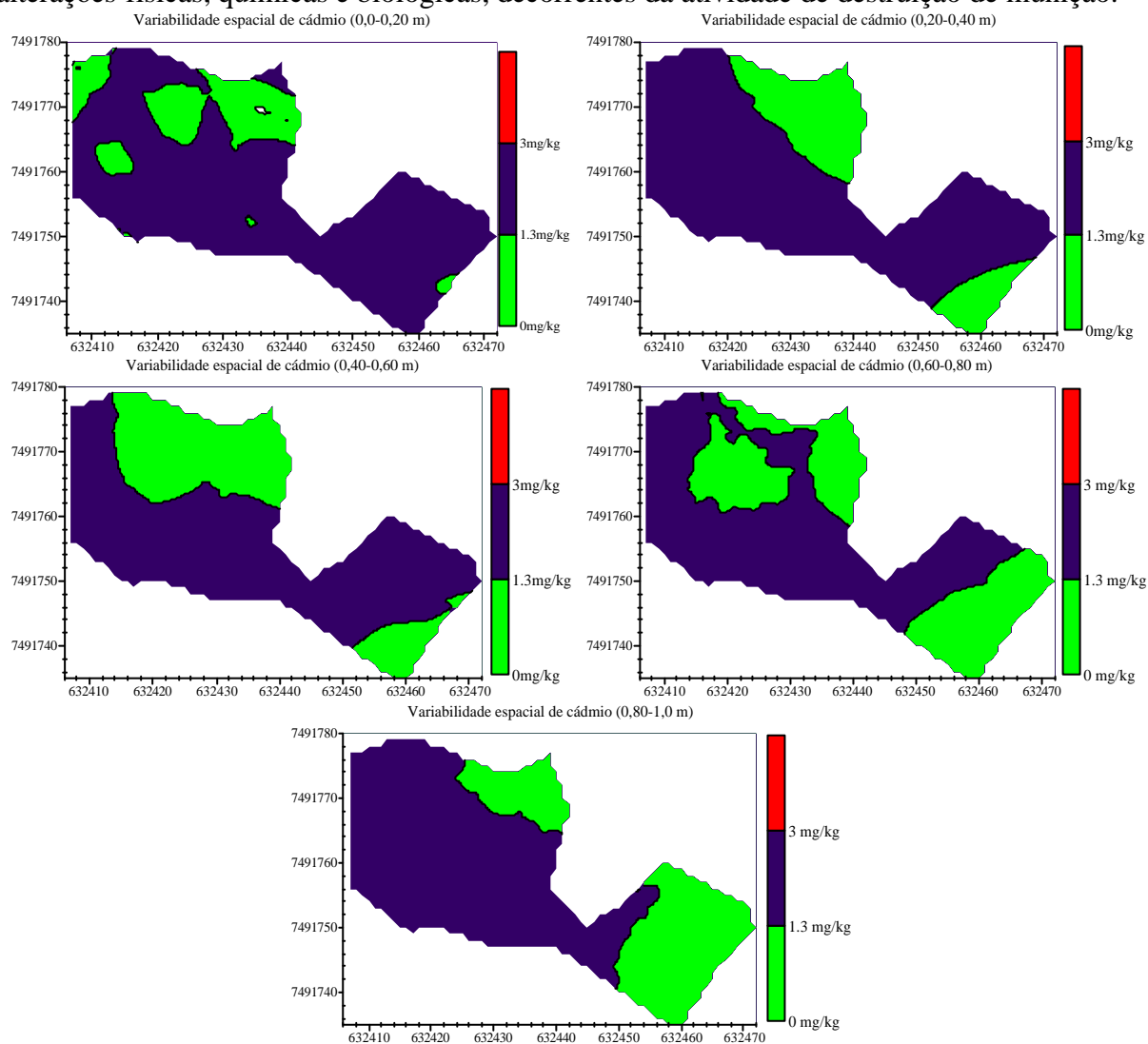


Figura 12. Mapas de variabilidade espacial dos teores de cádmio nas diferentes profundidades.

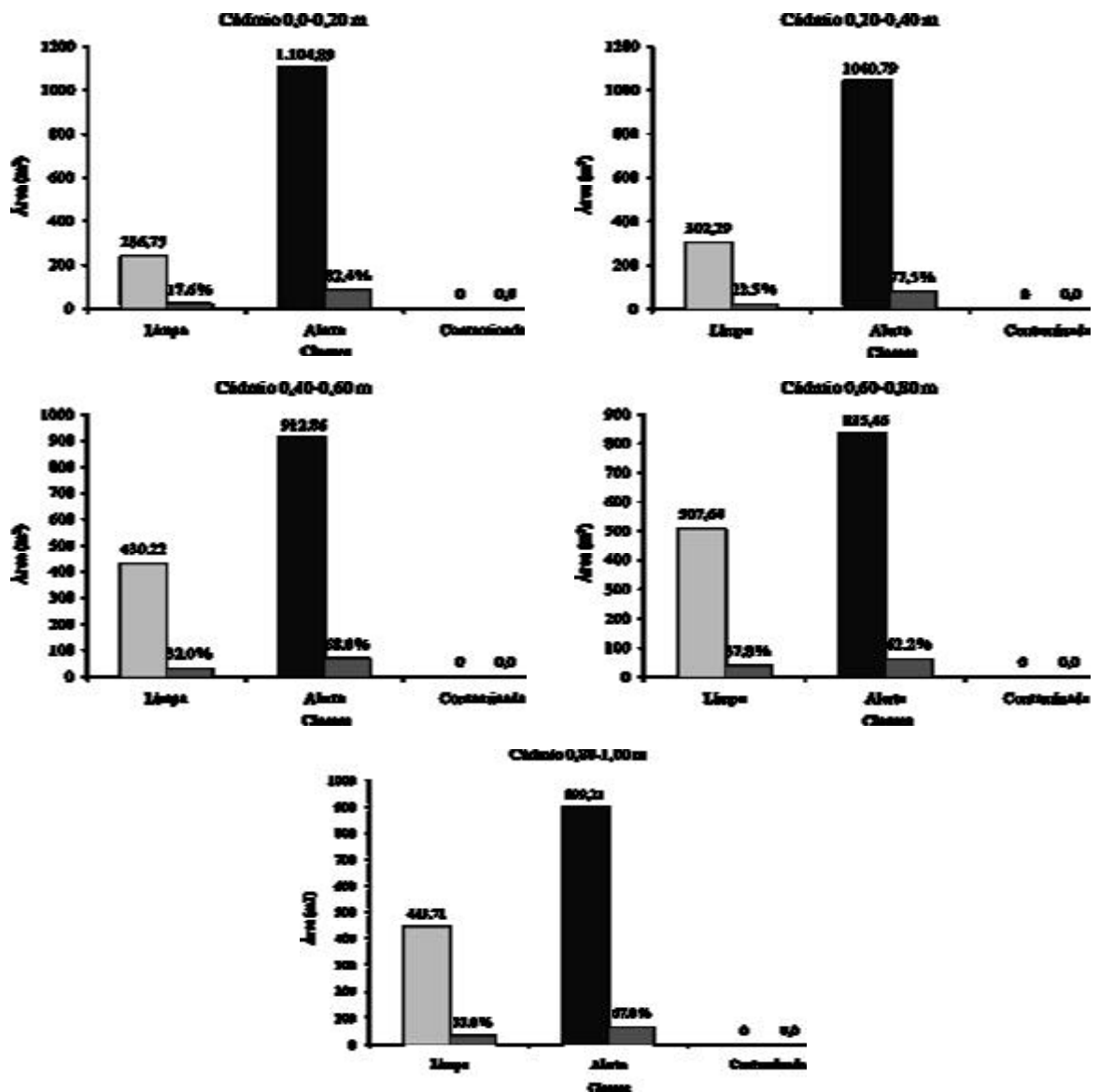


Figura 13. Planimetria dos mapas de variabilidade espacial dos teores de cádmio nas diferentes profundidades.

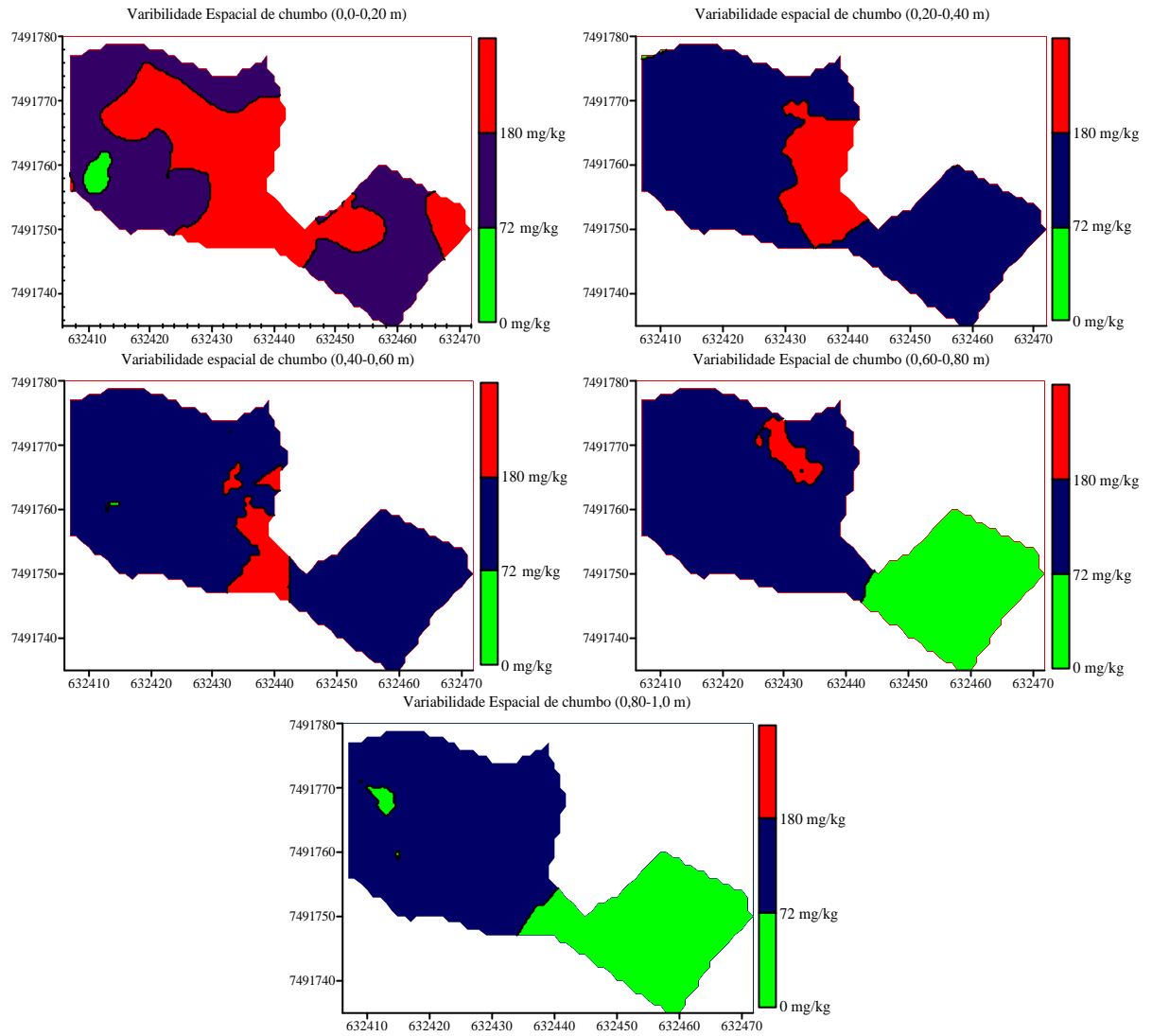


Figura 14. Mapas de variabilidade espacial dos teores de chumbo nas diferentes profundidades.

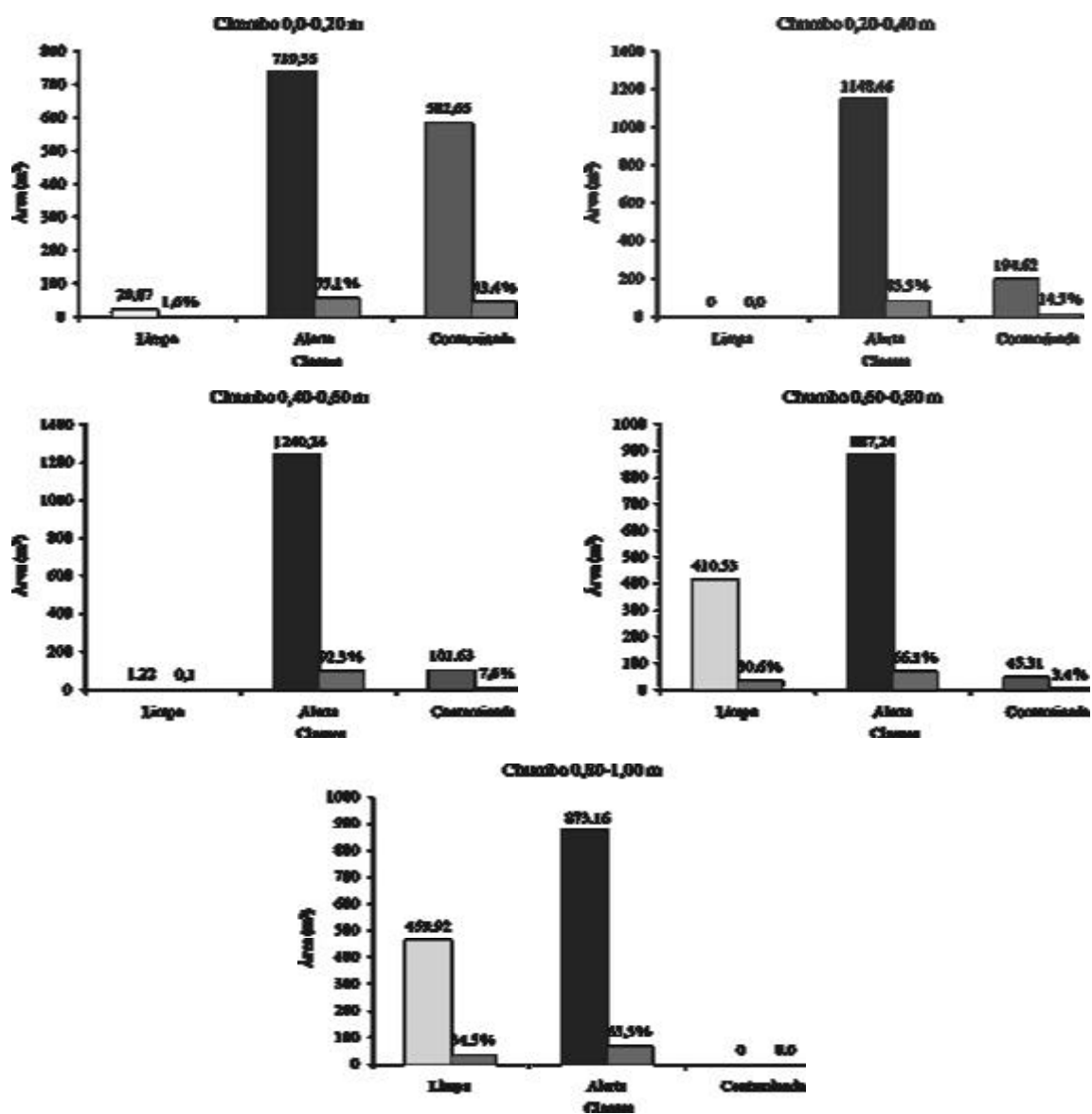


Figura 15. Planimetria dos mapas de variabilidade espacial dos teores de chumbo nas diferentes profundidades.

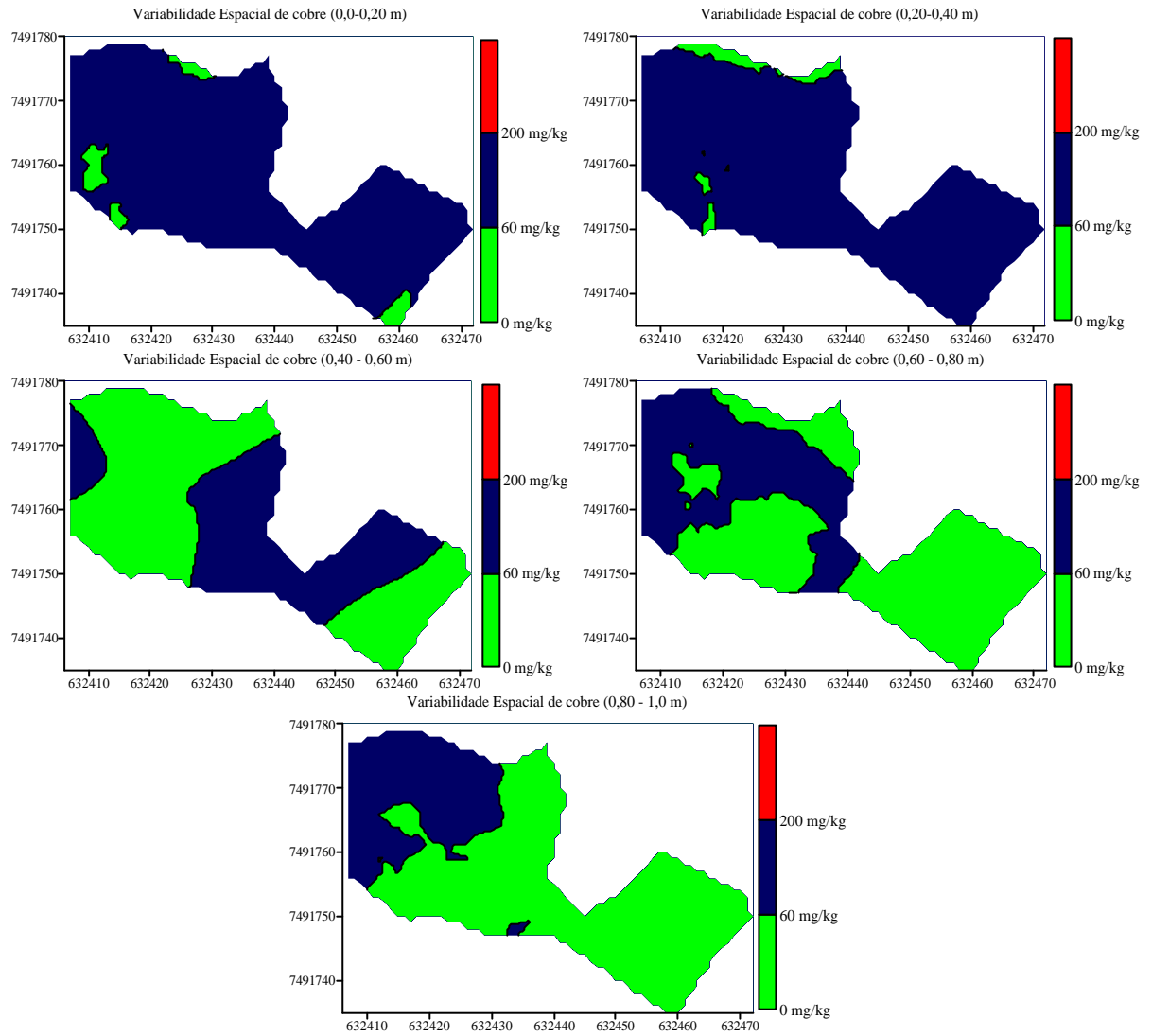


Figura 16. Mapas de variabilidade espacial dos teores de cobre nas diferentes profundidades.

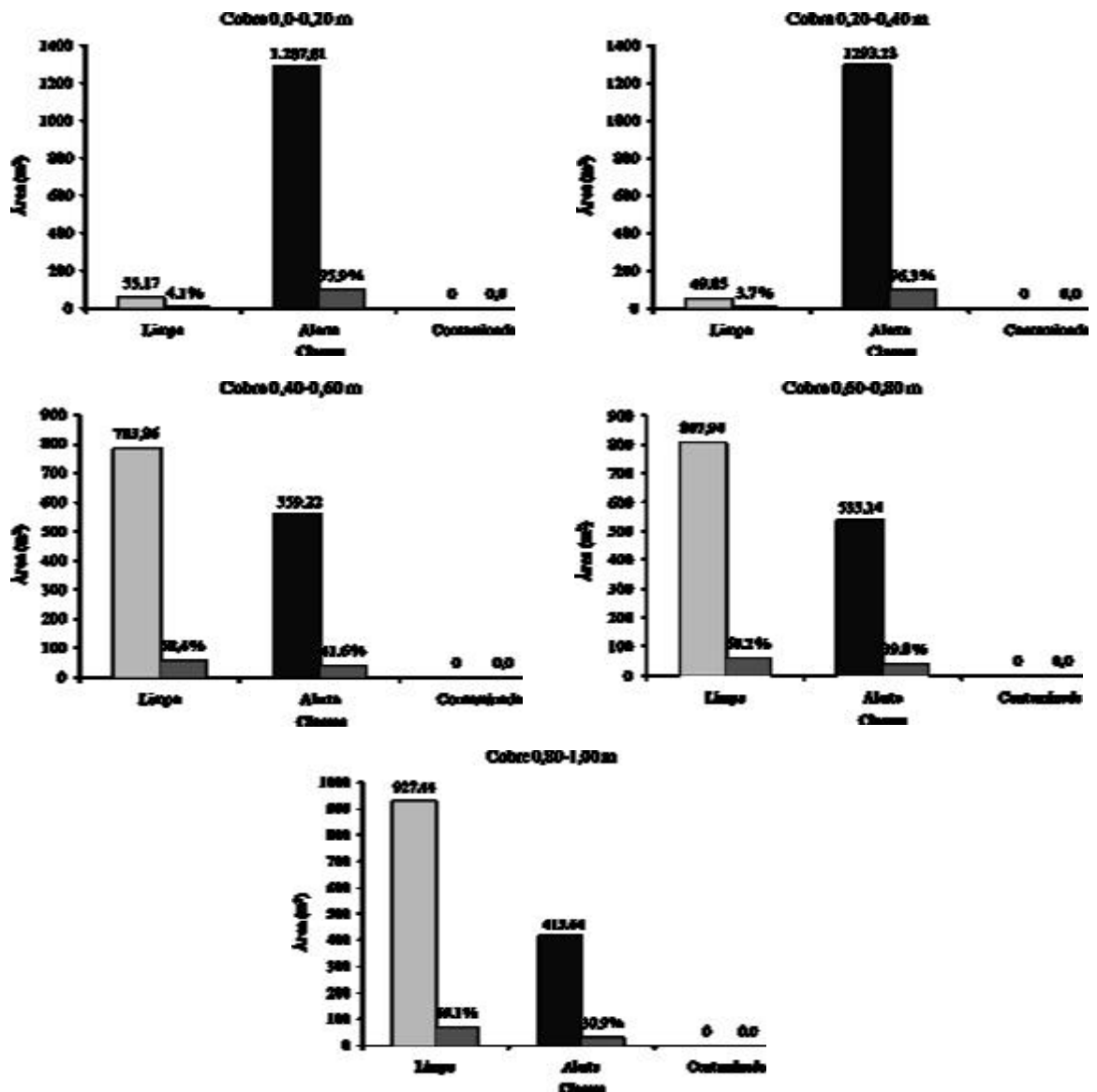


Figura 17. Planimetria dos mapas de variabilidade espacial dos teores de cobre nas diferentes profundidades.

5. CONCLUSÕES

- ✓ Verificou-se que em 67% dos 30 pontos analisados na área de destruição de munição, em pelo menos uma camada de solo, os valores de chumbo encontram-se superiores ao valor de intervenção de 180 mg kg^{-1} ;
- ✓ Os resultados também demonstram que das 150 amostras analisadas, 67% apresentam-se com concentrações de cobre superiores ao valor de prevenção e inferiores ao de intervenção;
- ✓ As concentrações de cádmio em 67% das amostras analisadas estiveram acima do valor de prevenção e inferior ao valor de intervenção;
- ✓ Nos pontos de menor cota na saída da área de destruição de munição observou-se as concentrações mais elevadas de chumbo e cobre associados a fração química de maior impacto ambiental, i.e, fração ácido solúvel., demonstrando, de forma clara, o alto risco de contaminação das águas superficiais e do lençol freático;
- ✓ A variabilidade espacial das concentrações dos metais pesados na área não foi simplesmente aleatória e, sim, em sua totalidade ou parcialmente, apresentaram semivariância estruturada.
- ✓ O volume de solo contaminado por chumbo é de 184,8 metros cúbicos de solo da área de destruição;
- ✓ Na amostra de água superficial coletada no ponto 1H foram observadas concentrações de chumbo e manganês superiores aos padrões para lançamento de efluentes em corpos d'água de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ para chumbo e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ para manganês, encontrando-se em não conformidade com o previsto na RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005.
- ✓ Os resultados indicam que a contaminação gerada na área de destruição de munição ainda não atingiu a área próxima ao Ribeirão da Lajes.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados demonstram que está ocorrendo o transporte do solo contaminado com chumbo, cobre e cádmio, proveniente da área de destruição, para área próxima e à jusante, dessa forma se faz necessário, que o mais breve possível, se faça uma contenção dos sedimentos da área de destruição para que não venha ocorrer a contaminação de outras áreas e, principalmente, dos corpos d'água.

Considerando-se esses resultados, podemos concluir, de forma inequívoca, que a área de destruição de munição encontra-se com contaminação elevada de chumbo e média de cobre.

Os resultados apontam para a urgência em se realizar um projeto de remediação do solo contaminado da área de destruição de munição.

Portanto, é necessário adotar ações de gerenciamento ambiental, visando reduzir a geração de resíduos. E, conhecer a composição de toda munição, reciclando as partes que concentram os metais pesados.

E ainda, determinar nas áreas aptas do Depósito Central de Munição (DCMUN) qual é a sua capacidade suporte para metais pesados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C. A de; ABREU, M. F de; ANDRADE, J. C. Distribuição do chumbo no solo avaliada pelos extratores DTPA e Mehlich-3. *Bragantia*, Campinas, v. 57(1):185-192, 1998.
- ALLOWAY, B. J. Cadmium. In: *Cd. Heavy metals in soils*. Glasgow: Blackie and Son. p.107-108, 1995.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C.; VELLOSO, A.C.X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 16, p. 271–276, 1992.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.21, p.9-16, 1997.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B ; BARRA, C.M.; LÃ, R.O. Química dos Metais Pesados no Solo. In: *Química e Mineralogia do Solo/Editores Vander de Freitas Melo, Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni*. – Viçosa, MG: SBCS, 2009. p. 249-312.
- BARCELOUX, D. G. Manganese. *Clin. Toxicol*, New York, v. 37, n. 2, p. 293-307, 1999.
- BÁSCONES, M. I. S. Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo (Valladolid). *Contenidos extraíbles, niveles fondo y de referencia*. 2003. 275f. Tesis Doctoral. (Facultad de Ciencias – Departamento de Química Analítica), Universidade de Valladolid, Medina del Campo.
- BASTA, N. T.; TABATABAI, M. A. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soil: II. Effect of pH. *Soil Sci.*, Baltimore, v. 153, p.195-204, 1992.
- BAUSINGER, T.; BONNAIRE, E.; PREUB, J. Exposure assessment of a burning ground for chemical ammunition on the great war battlefields of Verdun. *Science of Total Environment*, v. 382, p. 259-271, 2007.
- BLACKLOCK, E.C.; SADLER, P.A. Shot-gun pellet identification and discrimination. *Forensic Sci. Int.* v.12(2), p. 109-117, 1978.
- BORGES, R. C. Aplicação de resíduo URA na remediação química de solos contaminados por Cd, Pb e Zn. 2007. 99p. Dissertação (Mestrado em Agronomia-Ciência do Solo). CPGA-CS), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.
- BOURG, A. C. M. Speciation of heavy metals and implications for their mobility heavy metals. p.19-32, 1995.
- BRAGA, L., DRUCK, S. Analysis of soil properties by geostatistical methods. *Geoestatistical for nest century*. In: *An International Forum In Honor of Michel David's Contribution to Geoestatistics*. Montreal, Quebec, Canada. *Proceedings...* (S.I.: s.n.), 1993.
- BRAGA, L. Geoestatística e aplicações. In: *9 Simpósio Brasileiro de Probabilidade e Estatística*, IME, USP, 1990, 36p.
- BRUNELLE, R.L.; HOFFMAN, C.M.; SNOW, K.B. Comparison of pistol bullets by atomic absorption: preliminary study. *J Assoc Off Anal Chem*, v.53(3), p.470-474, 1970.
- BURGESS, T.M. & WEBSTER, R. Optimal interpolation and isarithmic mapping of soil properties. I. The semivariogram and punctual kriging. *The Journal of Soil Science*, Oxford, 31: 315-331, 1980a.
- BURGESS, T.M. & WEBSTER, R. Optimal interpolation and isarithmic mapping of soil properties. II. Block kriging. *The Journal of Soil Science*, Oxford, 31: 333-341, 1980b.

- BURGESS, T.M.; WEBSTER, R.; McBRATNEY, A.B. Optimal interpolation and isarithmic mapping of soil properties. IV. Sampling strategy. *Journal Soil Science*, Reading, v.32, p.643-659, 1981.
- BUSSAB, W.O. & MORETTIN, P.A. *Estatística Básica*. 4.^a ed., São Paulo: Atual, 321p, 1991.
- CÂMARA, G; MEDEIROS, J S. Princípios básicos em geoprocessamento. In: ASSAD, Eduardo Delgado; SANO, Edson Eyji(Orgs.). *Sistemas de informações geográficas. Aplicações na agricultura*. 2.Ed., verificada e ampliada Brasília: Embrapa-SPI/ EMBRAPA-CPAC, p. 3-12, 1998.
- CALLEGARIO PEREIRA, A.C. Remediação de áreas contaminadas por metais pesados provenientes da produção de zinco. 2004. 57p. Dissertação (Mestrado em Agronomia-Ciência do Solo). CPGA-CS, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.
- CAVALCANTE, E.G.S.; ALVES, M.C.; SOUZA, Z.M.; PEREIRA, G.T. Variabilidade espacial de atributos químicos do solo sob diferentes usos e manejos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 31, p. 1329–1339, 2007.
- CHANEY, R.F. Sludge utilization, land application and food chain impact. In: *The biocycle to the art and science of composting*. Pennsylvania, J. G. Press, 1991. p. 240-253.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL CETESB. Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo, 2005. 4p
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL CETESB. Estabelecimento de Padrões de Referência de Qualidade e Valores de Intervenção para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo, 1997b. 110p
- COMUNIDADE SEGURA, “A importância do controle de estoques da destruição de excedentes nas forças armadas e de segurança.” Disponível em: <http://www.comunidadesegura.org/?q=pt/node/38772/print> >. Acessado em 20 de setembro de 2008.
- CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE-CONAMA. Resolução CONAMA N° 420. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto a presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. 2009. 16p.
- CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE-CONAMA. Resolução CONAMA N° 357. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. 2005. 24p.
- CRESSIE, N. Geostatistics. *The American Statistician*, v. 43, n. 4, p. 197-202, 1989.
- CROMMENTUIJN, T., SIJM, D., de BRUIJN, J., VAN DEN HOOP, M., VANLEEUEWEN, K., VAN DE PLASSCHE, E. Maximum permissible and negligible concentrations for metals and metalloids in the Netherlands, taking into account background concentrations. *Journal Environmental Management*, v. 60, p. 121-143, 2000.
- DARRACH, M. R.; CHUTJIAN, A.; PLETT, G.; *Environmental Science Technology*, v.32, p. 1354-1358, 1998.
- DELFINER, P.; DELHOMME, J. P. Optimum interpolation by Kriging. In: Davis, J. C.; McCullagh, M. J. ed. *Display and analysis of spatial data*. New York, John Wiley, 1975. p. 96-114.
- DEUTSCH, C.V., JOURNEL, A.G. *GSLIB: Geostatistical software library and user's guide*. New York, Oxford University Press, 1998, 369p.

- DIAS, C.L.; CASARINI, D.C.P. Gerenciamento da qualidade de solos e águas subterrâneas. Relatório técnico de viagem à Holanda. São Paulo : CETESB, 1996. 50p.
- DUIJM, N.J., MARKERT, F. Assessment of technologies for disposing explosive waste. *Journal hazardous materials*, A90, p. 137-153, 2002.
- ELLIOTT, H. A.; LIBERATI, M. R.; HUANG, C. P. Competitive adsorption of heavy metals by soils. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 15, n. 3, p. 214-217, 1986.
- EMBRAPA, Centro de Pesquisas de Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2. ed. atual. Rio de Janeiro, 1997, 212p. (EMBRAPACNPS. Documentos; 1)
- EPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. METHOD 3051 – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. 1994. 14p.
- EPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Recommendation of the technical workgroup for lead for and intering approach to assessing risk associate with adult exposures to lead in soil. Technical review workgroup for lead, Washington, D.C. 1996a.
- FADIGAS, F.S; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C.; FREIXO, A.A. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. *R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental*, v.10, n.3, p.699–705, 2006.
- FAQUIN, V. Nutrição mineral de plantas. Textos acadêmicos. Ufla/Faepe. Lavras, mg 2001. 182p.
- FASSET, D.W. Cadmium. In: WALDRON, H.A., Editor. *Metals in the Environment*, Academic Press, New York, p. 61-110. 1980.
- FERGUSON, J.E. *The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects*. Oxford, Pergamon Press, 614p. 1989.
- FISZMAN, M.; PFEIFER, W. C.; DRUDE DE LACERDA, L. Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay. *R.J. Environ. Technol. Lett.*, 5(12):567-575, 1984.
- GARCIA, C.; HERNANDEZ, T.& COSTA, F. The influence of composting and maturation process on the heavymetal extractibility from some organic wastes. *Biol. Wastes*, 31: 291-301, 1990.
- GARCIA-MIRAGAYA, J. & PAGE, A.L. Sorption of trace quantities of cadmium by soils with different chemical and mineralogical composition. *Water, Air & Soil Pollution*, v.9, p.289-299, 1978.
- GOMES, J.B.V.; BOLFE, E.L.; CURI, N.; FONTES, H.R.; BARRETO, A.C.; VIANA, R.D. Variabilidade espacial de atributos de solos em unidades de manejo em área piloto de produção integrada de coco. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 32, p. 2471–2482, 2008.
- HAMMOND, G. D. The cure of childhood cancers. *Cancer*, 58(2), 407 – 413, 1986.
- HOGG, D. S.; McLAREN, R. G.; SWIFT, R. S.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1993, 57, 361p.
- HUANG, J.W. & CUNNINGHAM, S.D. Lead phytoextraction: Species variation in lead uptake and translocation. *New Phytol.*, 134:75-84, 1996.
- INFORMATIVO TÉCNICO. Munições para treinamento. Nº 45, Emitido em junho de 2005.
- ISO 11466 International Standard Soil Quality – Extraction of trace elements soluble in aqua regia, 03-01, 1995.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. *Trace elements in soils and plants*. 4.ed. Boca Raton, CRC Press, 2000. 331p.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. *Trace elements in soils and plants*. 3ªed. Boca Raton, Flórida: CRC. 2001, 413p.

- KITANIDIS, P. K. and VOMVORIS, E. G., A Geostatistical Approach to the Inverse Problem in Groundwater Modeling (Steady State) and One- Dimensional Simulations, *Water Resources Research*, 19(3), 677-690, 1983.
- KRAVCHENKO, A. N.; BULLOCK, D. G. A comparative study of interpretation methods for mapping properties. *Agron. J.*, v. 91, p. 393-400, 1999.
- KRIGE, D. G. A statistical approach to some basic mine evaluation problems on the witwatersrand. *J. Chem. Metall. Min. Soc. S. Afri.*, Johannesburg, v. 52, p. 151-163, 1951.
- LÃ, O. R.; BARRA, C. M.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; VELLOSO, A. C. X. Avaliação dos métodos de extração seqüencial de Tessier, Keller e Miller na determinação de ferro nativo em três tipos de solo: orgânico, brunizem e latossolo. *Química Nova*, v. 26 (3), p. 323-330, 2003.
- LAJAUNIE, C. A geostatistical approach to air pollution modelling. In: *Geostatistics for Natural Resources Characterization*, ed. A. G. Journel e A. Marechal, 1984. p. 877-891.
- LASHER, M.; MESCAVAGE, G. Safe disposal of pyrotechnic ordnance using a plasma treatment system. *Waste management*, v. 20, p. 425-433, 2000.
- LEITE, J.S. “Desativação de Artefatos Explosivos - Perigosa atividade que envolve também, os mergulhadores”. Disponível em: <http://paginas.terra.com.br/relacionamento/submarinosdobr/Artigo32.htm> >.Acessado em 20 de setembro de 2008.
- MAGALHÃES, M. O. L. Avaliação do potencial de espécies de eucalipto na remediação de áreas contaminadas com metais pesados. 2008. 59f. Dissertação (Mestrado em Agronomia-Ciência do Solo). CPGA-CS, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.
- MAHAN, Bruce M. *Química um curso universitário*. 4. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1995. 582 p.
- MALAVOLTA, E. *Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos*. São Paulo, Produquímica, 153p. 1994.
- MARTINS, A. M. M.; FERREIRA, M.; TREMILOSI-FILHO, G.; VIEIRA, E. M. Estudo da eletro-oxidação de explosivos nitroamínicos e fenóis sobre eletrodos de B- PbO₂ In: *Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2001- Gramado, 2001*. p. 673-675.
- MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; JORDÃO, C.P.; COSTA, L.M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo Vermelho Amarelo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.20, p.379-386, 1996.
- MATTHEWS, P.J. Control of metal application rates from sewage sludge utilization in agriculture. *Crit. Ver. Environ. Control.*, v.14, p.199-230, 1984.
- McBRATNEY, A.B.; WEBSTER, R. Choosing functions for semi-variograms of soil properties and fitting them to sampling estimates. *Journal of Soil Science*, 37 (4): 617-639, 1986.
- McBRIDE, M. B. *Environmental Chemistry of soils*. New York, Oxford University Press, 406p. 1994.
- McBRIDE, M. B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Advances in Soil Sci.*, v. 10, p. 1-56, 1989.
- McLAREN, R.G.; CRAWFORD, D.V. Studies on soil copper I. The fractionation of copper in soils. *Journal of Soil Science*, v. 24(2), p. 172-183, 1973.
- MILLER, W.P. & McFEE, W.W. Distribution of cadmium, zinc, copper, and lead in soils of industrial Northwestern Indiana. *Journal of Environmental Quality*, Madison, 12:29-33, 1983.

- MONTGOMERY, E.G. Experiments in wheat breeding: experimental error in the nursery and variation in nitrogen and yield. Washington, U.S. Dept. Agric., 1913. 61p. (Bur. Plant Indust. Bul., 269).
- NICHOLSON, F. A.; SMITH, S. R.; ALLOWAY, B. J.; CARLTON-SMITH, C.; CHAMBERS, B. J. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *The Science of The Total Environment*, 311, Issues 1-3, p. 205-219, 2003.
- OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.E.; Mobilidade de metais pesados em um latossolo amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. *Scientia Agrícola*, v. 58, n. 4, p.807-812, out./dez. 2001.
- PEELE, E.R.; HAVEKOST, D.G.; PETERS, C.A.; RILEY, J.P.; HALBERSTAN, R.C. Comparison of bullets using the elemental comparison of lead component. In: Proc. int symposium on the forensic aspects of trace evidence, p. 57-68, 1991.
- PETERS, C.A.; HAVEKOST, D.G.; KOONS, R.D. Multielemental analysis of bullet lead by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Crime Lab Digest*, v.15(2), p. 33-38, 1988.
- RAURET, G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment, *Talanta*, v. 46, p. 449 – 455, 1998.
- SAHUQUILLO, A.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F.; RUBIO, R.; RAURET, G.; THOMAS, R. P.; DAVIDSON, C. M.; URE, A.. Use of certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chemical Acta* 382, p.317-327, 1999.
- SCHALCH, V. Atividades envolvidas no gerenciamento de resíduos sólidos. In: TAUKE TORNISIELO, S. M. (Org.). *Análise ambiental: estratégias e ações*. Rio Claro: CEA/Unesp. p.23 1-37, 1995.
- SHARPLEY, A.N. & R.G.MENZEL. The impact of soil and fertilizer phosphorus on the environment. *Adv. Agronom*, v.41, p.297-324, 1987.
- SHEPPARD, M. I.; THIBAUT, D. H. Desorption and extraction of selected heavy metal from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56: 415-423, 1992.
- SHUMAN, L. M. Zn, Mn, and Cu in soil fraction. *Soil Science*, v. 127, p. 10 - 17, 1979.
- SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F.; O'CONNOR, G.A.; CHANG, A.C. Heavy metal sequential extraction methods - A modification for tropical soils, *Chemosphere*, v. 64, p. 1929-1938, 2006.
- SIMÃO, J.B.P.; SIQUEIRA, J.O. Solos contaminados por metais pesados: características, implicações e remediações. *Recuperação de áreas degradadas*, Belo Horizonte, v.22, n.210, p.18-26, mai-jun, 2001. (Informe Agropecuário).
- SMITH, L.H. Plot arrangement for variety experiment with corn. *Proc. Amer. Soc. Agron.*, Madison, V. I. 1907/09, p. 84-89, 1910.
- SNEPVANGERS, J. J. J. C., HEUVELINK, G. B. M., HUISMAN, J. A. Soil water content interpolation using spatio-temporal kriging with external drift. *Geoderma*, 112, p. 253- 271, 2003.
- SPOSITO, G. *The chemistry of soils*. 2ª ed. New York: Oxford University Press, 321p. 2008.
- SRIVASTAVA, R. M. Describing spatial variability using geostatistics analysis. In: SRIVASTAVA, R.M.; ROUHANI, S.; CROMER, M.V.; et al. (Ed). *Geostatistics for environmental and geotechnical applications*. American Society for Testing and Materials. p.13-19, 1996.
- STEINNES, E. Impact of long-range atmospheric transport of heavy metals to the terrestrial environment in Norway. In: HUTCHINSON, T. C. and MEEMA, K. M. eds. *Occurrence and*

- Pathways of Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the environment SCOPE 31. p. 107-117, 1987.
- TESSIER, A. ; CAMPBELL, P.G.C. ; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, v.51, p.844-851, 1979.
- URE, A. M.; QUEVAUVILLER, P.; MUNTAU, H.; GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, v. 51, p. 135 - 151, 1993.
- VÁSQUEZ, T. G. P. Avaliação da Remoção de Cd e Zn de Solução Aquosa por Biossorção e Bioflotação com *Rhodococcus opacus*. 2005, 108p. Dissertação de Mestrado. PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2005.
- VIEIRA, S. R.; LOMBARDI, F. Variabilidade espacial do potencial de erosão das chuvas do Estado de São Paulo. *Bragantia*, Campinas, 54(2): 402-412, 1995.
- VIEIRA, S.R.; NIELSEN, D.R.; BIGGAR, J.W. Spatial variability of field-measured infiltration rate. *Soil Science Society of America Journal*, v.45, n.6, p.1040-1048, 1981.
- VIEIRA, S.R.; HATFIELD, J.L.; NIELSEN, D.R.; BIGGAR, J.W. Geostatistical theory and application to variability of some agronomical properties. *Hilgardia*, v.51, n.3, p.1-75, 1983.
- VIEIRA, S.R. Geoestatística aplicada à agricultura de precisão. In: BOREM, A.; GIUDICE, M.P.; QUEIROZ, D.M.; MANTOVANI, E.C.; FERREIRA, L.R.; VALLE, F.X.R.; GOMIDE, R.L. *Agricultura de Precisão*. Viçosa: Editora UFV, 2000. p.93-108.
- VISSER, W.J.F. Contaminated land policies in some industrialized countries. 2 ed. The Hague: Technical Soil Protection Committee, 1994. 149p.
- YOST, R.S.; UEHARA, G.; FOX, R.L. Geostatistical analysis of soil chemical properties of large land areas. II. Kriging. *Soil Science Society of America Journal*, n.46, p.1033-1037, 1982.
- WAYNICK, D.D. & SHARP, L.T. Variability in soils and its significance to past and future soil investigations. II. Variation in nitrogen and carbon in field soils and their relation to the accuracy of field trials. *Agricultural Sciences*, Davis, 4:121-139, 1919.
- WEBSTER, R. & BURGESS, T.M. Optimal interpolation and isarithmic mapping of soil properties. III. Changing drift and universal kriging. *The Journal of Soil Science*, Oxford, 31: 505-524, 1980.
- WIKIPEDIA – disponível em: http://pt.wikipedia.org/wiki/cartucho_muni%C3%A7%C3%A
 acesso em: 10/08/2009.
- WHO – World Health Organization. Manganese. Geneva, 1981. (Environmental Health Criteria 17).
- ZIMDAHL, R. L.; KOEPPE, R. S. Behavior of lead in soil. *Environmental Science and Technology*. 11(13), p. 1202-1207, 1977.
- ZUNINO, H.; AGUILERA, M.; CAIOZZI, M.; PEIRANO, P.; BORIE, F.; MARTIN, J.P. Metal binding organic macromolecules in soil: 3. Competition of mg (II) and Zn (II) for Binding sites in humic and fulvic type model polymers. *Soil Science.*, v. 128 (5), p. 257-266, 1979.