

Impactos Ambientais no Solo e na Vegetação Oriundos da Atividade de Destruição de Munição

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Solos
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Documentos 173

Impactos Ambientais no Solo e na Vegetação Oriundos da Atividade de Destruição de Munição

Rafael Borba Lopes Xavier

Maria Cláudia Barbosa

Sílvio Roberto de Lucena Tavares

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Solos

Rua Jardim Botânico, n° 1.024, Jardim Botânico, Rio de Janeiro, RJ

CEP: 22460-000

Fone: (21) 2179-4500

Fax: (21) 2179-5291

www.embrapa.br/solos

Comitê de Publicações da Embrapa Solos

Presidente: *Daniel Vidal Pérez*

Secretário-Executivo: *Jacqueline Silva Rezende Mattos*

Membros: *Ademar Barros da Silva, Cláudia Regina Delaia, Mauricio*

Rizzato Coelho, Elaine Cristina Cardoso Fidalgo, Joyce Maria

Guimarães Monteiro, Ana Paula Dias Turetta, Fabiano de Carvalho

Balieiro, Quitéria Sônia Cordeiro dos Santos.

Supervisão editorial: *Jacqueline Silva Rezende Mattos*

Revisão de texto: *André Luiz da Silva Lopes*

Normalização bibliográfica: *Luciana Sampaio de Araujo*

Editoração eletrônica: *Jacqueline Silva Rezende Mattos*

1ª edição

1ª impressão (2016): online

Todos os direitos reservados

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Embrapa Solos

Xavier, Rafael Borba Lopes.

Impactos ambientais no solo e na vegetação oriundos da atividade de destruição de munção / Rafael Borba Lopes Xavier, Maria Cláudia Barbosa, Sílvio Roberto Lucena de Tavares. – Rio de Janeiro : Embrapa Solos, 2016.

63 p. : il. color. – (Documentos / Embrapa Solos, ISSN 1517-2627 ; 173).

Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader.

Modo de acesso: <<https://www.embrapa.br/solos/publicacoes>>.

Título da página da Web (acesso em 20 dez. 2016).

1. Solo. 2. Vegetação. 3. Impacto ambiental. 4. Contaminação. 5. Metal pesado.
I. Barbosa, Maria Cláudia. II. Tavares, Sílvio Roberto de Lucena. III. Embrapa Solos. IV. Título.

CDD 631.4

Autores

Rafael Borba Lopes Xavier

Engenheiro Florestal, MSc. em Engenharia Civil pela COPPE/UFRJ, Doutorando da COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.

Maria Cláudia Barbosa

Engenheira Civil, DSc. em Engenharia Civil pela COPPE/UFRJ, Professora adjunta B da COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.

Sílvio Roberto de Lucena Tavares

Engenheiro Agrônomo, DSc. em Engenharia Civil pela COPPE/UFRJ, Pesquisador da Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ.

Apresentação

A crescente degradação ambiental verificada principalmente nas últimas quatro décadas no mundo, deve-se ao grande progresso científico e tecnológico experimentado pela humanidade que é decorrente em grande parte da utilização indiscriminada e não sustentável dos recursos naturais, pela geração e descarte inadequados dos resíduos gerados e de algumas atividades que, por si próprias, provocam grandes impactos ambientais em suas execuções.

A USEPA (United States Environmental Protection Agency) estima que existam mais de 1.000.000 de áreas contaminadas por metais pesados nos Estados Unidos da América. Essa contaminação ocorreu, principalmente, por causa das atividades industriais e militares que provocaram um grande impacto ao meio ambiente.

Em relação às atividades militares, temos que considerar que a sofisticação tecnológica e a complexidade de uma operação muitas vezes demandam o emprego de agentes químicos, físicos e biológicos, representando tanto um risco para o militar que os manipula, quanto para o ambiente que o cerca. Neste sentido, torna-se importante a preservação e a recuperação de possíveis áreas contaminadas por atividades militares, e para que isso ocorra são necessários a identificação e o conhecimento da dinâmica dos contaminantes presentes nessas áreas, para que possam ser sugeridas técnicas de remediação ambiental nas mesmas.

Esta publicação tem como objetivo apresentar uma revisão bibliográfica dos assuntos correlacionados à atividade de destruição de explosivos e munições inservíveis, visando propiciar um referencial teórico fundamental para o entendimento do tema.

Daniel Vidal Pérez

Chefe Geral da Embrapa Solos

Sumário

Introdução	9
Atividade de destruição de munição e impactos ambientais associados	11
Técnicas utilizadas na destruição de explosivos e munições inservíveis	14
Metais pesados	17
Conceito e caracterização	17
Procedência e particularidades	19
Geodisponibilidade	22
Interação e transporte	23
Correlações	27
Absorção, translocação e efeitos tóxicos nos vegetais	28
Cádmio	32
Cobre	33
Chumbo	35
Valores orientadores de qualidade do solo	37
Vegetação como bioindicadora de poluição ambiental	41
Estudo de caso em uma área impactada por atividade de destruição de munição no Estado do Rio de Janeiro	47
Comentários finais	51
Referências	52

Introdução

Atualmente, em função do progresso científico, econômico, social e tecnológico da sociedade, caracterizado por um descaso inicial com relação ao meio ambiente e por uma economia cada vez mais globalizada e em constantes transformações técnico-científicas, a poluição do meio ambiente e sua degradação contínua e progressiva se tornou uma temática contemporânea preocupante. Atividades agrícolas, industriais e militares são atores deste quadro e possuem grande parcela de culpa neste problemático panorama.

No que diz respeito às atividades militares, as Forças Armadas praticam determinadas ações de operação e logística fundamentais à soberania nacional. As operacionais relacionam-se ao propósito principal da Força, as quais compreendem treinamentos de tiro, fogos de artilharia e deslocamentos estratégicos, a pé e por meio de veículos, na área de combate, dentre outras. Já as logísticas dão suporte técnico e inteligível às operacionais. Considerando a sofisticação tecnológica e a complexidade de uma operação militar nos dias de hoje, não é de se estranhar a diversidade de atividades necessárias ao êxito de uma missão. Essas atividades muitas vezes demandam o emprego de agentes físicos, químicos e biológicos, representando tanto um risco para o militar que os manipula quanto para o ambiente que os cerca (BRUM, 2010). Dentre essas atividades, encontra-se a destruição de munições inservíveis. Neste contexto, existem inúmeras áreas contaminadas ao redor do mundo, das quais boa parte apresenta problemas de metais pesados. Estes contaminantes persistem no meio ambiente e representam uma ameaça à saúde dos seres humanos e dos ecossistemas (FLOKSTRA et al., 2008; JENKINS et al., 2003).

Por força constitucional, conforme o caput do artigo 142 da Constituição Federal, as Forças Armadas são instituições nacionais permanentes e regulares e destinam-se à defesa da Pátria, à garantia dos poderes constitucionais e da lei e da ordem. Neste sentido, embora o uso de explosivos nas áreas militares possa resultar em uma contaminação do meio ambiente, testes e treinamentos com armas convencionais são necessários para manter a prontidão de combate das Forças Armadas (THIBOUTOT et al., 2002). Portanto, se por um lado a prontidão das Forças Armadas é uma necessidade para a garantia e manutenção da soberania nacional, por outro lado as consequências residuais deste instituto constitucional, sem a utilização de todas as precauções necessárias, são a possibilidade eminente de contaminação dos sítios militares, tanto por poluentes inorgânicos como por orgânicos.

Conforme dispõe o caput do artigo 25 da Lei Federal 11.706/2008, as armas de fogo apreendidas, quando não mais interessam à persecução penal, são encaminhadas para a destruição ou doação aos órgãos de segurança pública ou às Forças Armadas (BRASIL, 2008). Neste contexto, as Forças Armadas são responsáveis, por competência legal, pela destruição das armas apreendidas, além das de uso exclusivo e próprio para as suas atividades e treinamento. Esses materiais, quando por ordem judicial ou por estarem com o prazo de validade expirado, são estocados em locais específicos, como, por exemplo, depósitos e paióis, para a sua posterior destruição. O principal problema mensurado neste estudo advém da destruição de munições inservíveis, onde, ainda hoje, adota-se a destruição diretamente no solo (Figura 1), de acordo com os manuais técnicos T9 e 105 (BRUM, 2010). O descarte de munições no meio ambiente tem ocasionado contaminação no solo, vegetação e águas superficiais e subterrâneas, principalmente por metais pesados. No âmbito da destruição de munições e explosivos inservíveis, resíduos no solo são tipicamente presentes nas áreas onde as munições foram submetidas a uma detonação parcial e onde os explosivos não detonados foram explodidos (HEWITT et al., 2007).

Trata-se de um assunto relativamente novo, tanto em âmbito nacional como internacional, para o qual se pretende desenvolver um sistema de gestão ambiental específico para as situações encontradas nos sítios militares e suas peculiaridades. Isto vai ao encontro da crescente preocupação dos órgãos ambientais e dos responsáveis pela disposição e descarte de resíduos militares perigosos, em função dos riscos associados a esta atividade singular. O assunto abordado e seu desenvolvimento e progresso como pesquisa e projeto possui vital importância, já que não existe no ordenamento jurídico brasileiro qualquer programa de remediação de áreas degradadas de uso exclusivamente militar e, ainda, não há relatos ou registros sobre licenciamento ambiental de áreas militares.

Foto: Silvio Tavares.



Figura 1. Destruição a céu aberto e diretamente no solo.

Fonte: Brum (2010).

Neste documento, abordaremos uma revisão bibliográfica dos assuntos correlacionados à atividade de destruição de explosivos e munições inservíveis, visando propiciar um referencial teórico fundamental ao entendimento do tema. Aborda-se a atividade em si, as técnicas usadas na destruição destes armamentos inservíveis, o contaminante ambiental oriundo desta atividade, suas correlações com o solo e a vegetação e literaturas correlatas, com enfoque nos metais pesados e a vegetação como bioindicadora desta poluição ambiental.

Atividade de destruição de munição e impactos ambientais associados

Atualmente, em todo o mundo, sítios contaminados não são mais percebidos em termos de poucos incidentes severos, mas como problema infraestrutural de ampla difusão, variando de intensidade e significância (FERGUSON, 1999). Não obstante a isso, existe uma ascendente preocupação no que concerne à disposição e descarte de resíduos militares perigosos em função dos riscos em potencial ao meio ambiente como um todo. De acordo com Bricka et al. (1993), as práticas militares têm conduzido a contaminações por metais pesados sob a forma de solos contaminados e águas superficiais e subterrâneas poluídas. Atividades típicas, como operações de treinamento de tiro, produziram solos contaminados com discretos fragmentos metálicos ou manchas metálicas sobre as partículas do solo. Outra atividade típica é a destruição de explosivos e munições inservíveis, a qual se caracteriza como um procedimento operacional adotado pelas Forças Armadas que consiste em uma medida de segurança, sendo que esta destruição garante que as armas e a munição descartadas não sejam desviadas para grupos criminosos, além de diminuir a possibilidade de acidentes, já que quanto mais velho o material, maior risco existe em função da instabilidade química daquilo que está armazenado (GUEDES, 2009). Entretanto, essa atividade é responsável por impactos ambientais em potencial ao ecossistema da região, já que, no momento da detonação dos explosivos e das munições inservíveis, os metais presentes na constituição destes são estilhaçados e distribuídos na superfície do solo por meio da força de impacto da explosão e da atmosfera. De acordo com Barbosa e Marques (2009), na Tabela 1, os principais elementos químicos presentes na composição das munições.

Tabela 1. Resumo dos principais elementos químicos presentes nas munições.

Munição	Elementos químicos
Espoletas	Pb, N, Sb, Ba, Al, C, S, Ni, Mn, Fe, Cr, Cd, e K.
Estojos	Cu, Zn, Fe, C e Cr.
Projéteis	Pb, Cu, Sb, Zn, C, Fe, Cr e Ni.

Fonte: Barbosa e Marques (2009).

Segundo Lauritzen et al. (2006), a disposição de explosivos e munições é um grande problema em muitos países, sendo que pouco se sabe sobre os procedimentos realizados na destruição de munição (GUEDES, 2009). A destruição consiste no enterramento dos materiais a serem descartados em uma trincheira sob o solo, na qual são adicionados detonadores programados para serem acionados à distância, destruindo, assim, os explosivos e munições empilhados, sendo este procedimento feito a céu aberto. De acordo com Estados Unidos (1997), a liberação de resíduos ou produtos de reação gerados pelos resíduos ocorre quando substâncias perigosas entram no ambiente, incluindo todos os meios: ar, solo (superficial ou estratos subsuperficiais), água superficial e águas subterrâneas (incluindo o suprimento de água potável). Assim sendo, estes resíduos são considerados perigosos por representarem um perigo potencial para a saúde do homem e dos ecossistemas devido à sua natureza e quantidade, requerendo técnicas de manejo especiais (ENVIRONMENT CANADA, 1999).

A gravidade de um determinado cenário de contaminação irá depender de alguns fatores básicos. Primeiro, é preciso que haja a disponibilização do contaminante para o meio ambiente. Havendo a disponibilização do contaminante, é interessante que se conheçam os possíveis caminhos a serem percorridos pelo mesmo, a intensidade e o espalhamento da contaminação. Desempenham um papel fundamental na busca de respostas para estas questões as condições hidrogeológicas, as características das camadas de solo e as condições geotécnicas do local, assim como características do próprio contaminante (MACHADO et al., 2004). A migração dos poluentes é influenciada por vários fatores, os quais determinam uma maior, menor ou nenhuma movimentação deste no solo. O movimento dos contaminantes não depende apenas do fluxo do fluido no qual estas substâncias se dissolvem, mas também de mecanismos que por sua vez dependem de processos físicos, químicos e biológicos aos quais estas substâncias são submetidas (THOMÉ; KNOP, 2006).

No que tange às trajetórias potenciais de contaminação no ecossistema e impacto ambiental associado, sob um ponto de vista antropocêntrico, a elevada concentração de metais na água, sedimentos e organismos aumenta a vulnerabilidade da saúde humana por meio da bioacumulação. Esta vulnerabilidade resulta na contaminação por metais pesados através de duas rotas: beber água que passou por tratamento inadequado, expondo a população à ingestão de metais em doses acima dos valores toleráveis ou a ingestão através de alimentos contaminados, como, por exemplo, o peixe (CHIBA et al., 2011). Os metais pesados, naturalmente presentes na constituição de rochas e solos, têm se apresentado cada vez mais próximos da cadeia alimentar dos animais e, em especial, da do homem. Uma vez nos solos, esses elementos podem, sob determinadas circunstâncias, ser absorvidos pelas plantas, que fazem parte da alimentação humana ou animal (FERNANDES et al., 2007).

Devido à fonte de poluição antrópica da região consistir na detonação de explosivos e munições inservíveis, o principal meio de dispersão das partículas e estilhaços metálicos residuais se dá pela atmosfera. A deposição atmosférica de metais pesados contribui para a contaminação de todos os outros componentes da atmosfera, a exemplo das águas, solos e vegetação. Além disto, as características ambientais dos poluentes inorgânicos advindos do ar são: ampla dispersão e transporte a longas distâncias; bioacumulação, mais frequentemente afetando a composição química das plantas sem causar lesão facilmente visível; reação em tecidos vivos por perturbar os processos metabólicos e por causar a redução da entrada de luz solar nos tecidos das plantas; e resistência à desintoxicação metabólica, entrando, portanto, na cadeia alimentar (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). No momento em que um contaminante ou poluente atinge a superfície do solo, ele pode ser adsorvido por suas partículas, pode contaminar a água que umidifica o solo, acumular-se na forma gasosa nos vazios do solo, ser arrastado pelo vento ou pelas águas do escoamento superficial ou lixiviado pelas águas de infiltração, passando para as camadas inferiores e atingindo as águas subterrâneas. Uma vez atingido as águas subterrâneas, os poluentes serão então carregados para outras regiões, através do fluxo destas águas (CETESB, 2009 citado por BRITO et al., 2010). Neste documento, priorizaram-se os metais pesados.

Técnicas utilizadas na destruição de explosivos e munições inservíveis

No intuito de se obter um melhor entendimento do material-fonte das contaminações ambientais dos locais usados para a destruição de munições, se caracteriza aqui de forma breve e resumida, o conceito de explosivos e munições.

- **Explosivo:** É um conjunto de substâncias, às quais, combinadas de certa maneira, desencadeiam reações químicas violentas e rápidas no intuito de produzir grande quantidade de calor e energia concentrados em um reduzido lapso temporal. Os explosivos geram grande quantidade de calor, energia e gases e se decompõem relativamente de modo rápido e gradual. São extremamente sensíveis a choques mecânicos e térmicos e destroem, quando de sua ignição e posterior explosão, o material utilizado para seu confinamento. De acordo com a Norma Regulamentadora 19, da Portaria 3.214/78, explosivos são substâncias capazes de rapidamente se transformarem em gases, produzindo calor intenso e pressões elevadas (BRASIL, 1978). É um produto altamente instável, extremamente perigoso e, devido suas propriedades químicas de formação, possuem pouca toxicidade, no geral. Os explosivos contêm um combustível, o qual é combinado com oxigênio e fazem seus danos principalmente por causa da grande expansão do gás produzido, assim como pelo calor que resulta do processo da queima. A natureza perigosa dos explosivos faz da segurança a principal consideração quanto à sua destruição. Eles são, sem dúvida, mais perigosos quando de sua deterioração, já que sua sensibilidade é normalmente aumentada (ALBRIGHT, 2008).

- **Munição:** É um conjunto de cartuchos disponíveis ou necessários para uma arma de fogo ou uma determinada ação militar em que serão usados armamentos de combate. O cartucho é onde ficam os projéteis específicos de determinado armamento de fogo. Segundo Houaiss (2001), é um conjunto de balas, projéteis ou cartuchos usados nos armamentos de guerra ou em ações armadas. É um artefato explosivo usado no carregamento e disparo de uma arma, carregado com agentes químicos ou explosivos e concebido para causar danos materiais e pessoais (BRUM, 2010).

De acordo com os manuais técnicos T9 e 105, adota-se a destruição diretamente no solo dos explosivos e munições inservíveis, tanto de uso militar como de uso civil. As principais técnicas usadas na área são: detonação a céu aberto e queima a céu aberto. A detonação a céu aberto (Figura 2) consiste em um processo químico utilizado para o tratamento de explosivos e munições inservíveis, obsoletas ou de resíduos, através do qual uma carga de explosivos inicia as detonações (BRUM, 2010). Na prática, cria-se uma trincheira no solo, na qual são depositados os explosivos e munições inservíveis a serem detonados. A destruição se dá por meio de uma carga explosiva, a exemplo do trinitrotolueno -TNT, o mais utilizado pelas forças armadas (SHREVE; BRINK JUNIOR, 1997). Esta técnica desencadeia uma degradação físico- química do solo e resulta em uma dispersão atmosférica de partículas metálicas residuais oriundas da detonação dos explosivos e munições inservíveis, em que a distância alcançada é proporcional à energia de explosão criada pelo quantitativo de detonadores utilizados na trincheira. Tanto a detonação em si como a combustão incompleta das munições deixam resíduos inorgânicos, os metais pesados, e orgânicos, principalmente o TNT, resultando na poluição ambiental da área de destruição.

Foto: Silvío Tavares.



Figura 2. Técnica de detonação a céu aberto.

Fonte: Brum (2010).

A queima a céu aberto (Figura 3) consiste na combustão de qualquer material sem o controle do ar de combustão, contenção da reação de combustão em um dispositivo fechado, nem a certeza de que a

combustão será completa e nem o controle de emissão dos gases de combustão, os produtos da reação (BRUM, 2010). Na prática, as munições são empilhadas na superfície do solo, utilizando-se um produto inflamável para obter-se a combustão, ou seja, a queima dos materiais ali dispostos. O que normalmente acontece é que o material descartado não é queimado por completo, gerando resíduos e, por conseguinte, contaminação.

Foto: Silvio Tavares.



Figura 3. Técnica de queima a céu aberto.

A disposição e descarte de explosivos e munições é um grande problema em muitos países, caracterizando-se como um problema contemporâneo e que vem alarmando a humanidade no que concerne aos riscos relacionados ao meio ambiente. A técnica de destruição mais adequada é ditada por uma série de fatores, tais como a tecnologia disponível, a legislação ambiental, condições contratuais, questões comerciais e os regulamentos de segurança (LAURITZEN et al., 2006). Existem outras técnicas de destruição de explosivos e munições além das citadas, contudo, no Brasil, tanto a detonação como a queima a céu aberto são as principais técnicas utilizadas para a disposição de resíduos explosivos e munições (SILVA, 2010). O uso constante destas técnicas se torna um problema à saúde humana e ao meio ambiente (ESTADOS UNIDOS, 2005). No que diz respeito aos contaminantes, indubitavelmente, as técnicas utilizadas pelas Forças Armadas representam um risco em potencial de poluição ambiental. A Tabela 2 lista os principais contaminantes em potencial oriundos da destruição de explosivos e munições inservíveis nas áreas de explosões para fins de destruição de munições.

Tabela 2. Lista de alguns contaminantes oriundos da detonação de explosivos e munições numa área de estudo no Estado do Rio de Janeiro.

Explosivos	Munições
Estifinato de chumbo	Ligas de cobre e níquel
Azida de chumbo	Cobre
Azida de mercúrio	Níquel e zinco
Fulminato de mercúrio	Cobre e zinco
Pólvora negra	Zinco
Resinato de cálcio	Estanho
Peróxido de bário	Chumbo
Oscalato ou nitrato de estrôncio	Antimônio
Tetracloroeto de zinco e magnésio em pó	Aço endurecido com liga de cromo e tungstênio
	Liga de magnésio e molibdênio
	Tombac
	Óxido de ferro

Fonte: Brum (2010).

Metais Pesados

Conceito e caracterização

Os metais pesados são poluentes inorgânicos que possuem um alto nível de periculosidade e toxicidade no que concerne aos ecossistemas e à saúde humana. Trata-se de um grande grupo de elementos com massa específica maior do que 5 g/cm³ ou que possuem número atômico maior que 20 (MARQUES et al., 2000). A denominação “metais pesados”, objeto de inúmeras controvérsias e críticas, é comumente utilizada na literatura ambiental. Sinônimos como metais-traço ou elementos-traço são comuns de serem encontrados na literatura. Estas conceituações sinonímias são, também, alvo de discussões e divergências e apresentam certa inadequação no que concerne aos conceitos e postulados da química analítica quantitativa, pois, nesta, a palavra traço é utilizada com o intuito de designar concentrações ou teores de quaisquer elementos que não podem ser quantificados pelos métodos empregados em sua determinação. Embora alguns elementos sejam

classificados como semimetais, caso do arsênio (As), e ametais, caso do selênio (Se), os princípios químicos que governam seu comportamento no solo são similares àqueles dos metais (MCBRIDE, 1994).

Os metais pesados encontram-se distribuídos ao redor de toda a natureza e atuam, por exemplo, como componentes da estrutura proteica. São comumente utilizados como reguladores biológicos e possuem a característica peculiar de serem tanto essenciais para determinados tipos de organismos vivos, inclusive para as plantas e para os seres humanos, como tóxicos a outros, sendo que cada organismo apresenta certo teor de necessidade fisiológica e valores-limite de concentração destes elementos no metabolismo, ou seja, níveis de tolerância. Neste sentido, alguns metais atendem a critérios de essencialidade às plantas, aos animais e ao homem e são chamados de biogénéticos, isto é, sua presença é essencial para permitir o normal funcionamento de algumas rotas metabólicas (AGUIAR et al., 2002). Determinados metais pesados são nutrientes vitais para a vida dos vegetais, a exemplo do ferro (Fe), cobre (Cu), zinco (Zn) e manganês (Mn), todos caracterizados como micronutrientes. Existem metais que são benéficos ao crescimento das plantas, como o cobre e o níquel (Ni), e aqueles sem função biológica, os quais causam toxicidade em concentrações que excedam a tolerância das plantas e não causam deficiência em baixas concentrações, como os micronutrientes, sendo eles o arsênio, cádmio (Cd), cromo (Cr), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), plutônio (Pu), antimônio (Sb), tálio (Ti) e o urânio (U) (ALLOWAY; AYERS, 1996). O níquel e o selênio recebem a qualificação de fitotóxicos (CAMARGO et al., 2001).

Com relação à fisiologia humana, metais como o sódio (Na), magnésio (Mg), potássio (K), cálcio (Ca), cromo, manganês, ferro, cobalto, cobre, zinco, selênio e molibdênio (Mo) são elementos essenciais (SCHROEDER et al., 1972). Metais como o mercúrio, chumbo, cádmio e arsênio são altamente tóxicos aos seres humanos, mesmo quando presentes em baixas concentrações, e respondem pela maioria dos problemas de saúde devido à poluição do meio ambiente (WHO, 1996). Os metais pesados possuem comportamentos ambientais e toxicológicos bastante diferenciados, variando de acordo com a natureza e forma química com que o elemento apresenta-se no meio. A

intoxicação por metais pesados desencadeia uma série de sintomas e quadros clínicos próprios, onde se pode atribuir sua ocorrência a dois principais mecanismos de ação: formação de complexos com grupos funcionais das enzimas, que prejudica o perfeito funcionamento do organismo, e combinação com as membranas celulares, que perturba ou, em alguns casos mais drásticos, impede completamente o transporte de substâncias essenciais (AGUIAR et al., 2002).

Procedência e particularidades

Em condições naturais, os metais pesados apresentam uma vasta distribuição nos solos ao longo de todo o mundo. Representam menos de um por cento das formações rochosas da litosfera. A sua distribuição e teor, ao longo do perfil do solo, apresenta uma interdependência entre os processos de formação do solo, a exemplo do intemperismo, e o tempo, tanto cronológico como pedológico. A composição químico-estrutural da rocha de origem é essencial na caracterização e determinação da composição pedogenética. Os metais presentes no solo podem ser classificados como litogênicos e antropogênicos (CAMARGO et al., 2001). Os metais alocados no meio através de uma fonte de contaminação não natural, ou seja, proporcionada por atividade humana, são chamados de antropogênicos. No que tange às atividades militares, as mesmas encaixam-se como exemplo de fonte de contaminação antropogênica do solo por metais pesados. Os metais que advêm de fontes naturais são denominados litogênicos. A destinação final da fração litogênica das rochas varia conforme os diversos processos bióticos e abióticos no solo, a ciclagem dos nutrientes, a desagregação estrutural, o intemperismo e o transporte desta fração, variando de acordo com as características pedogênicas da região e do macroclima. Saber os teores disponíveis de metais pesados no solo é de vital importância, já que isto estará intimamente relacionado com os processos de mobilidade e absorção pelas plantas.

Os metais pesados, após o processo do intemperismo e de acordo com sua natureza e características, precipitam-se ou co-precipitam-se com os minerais secundários, são adsorvidos na superfície dos minerais secundários ou na matéria orgânica presente no solo ou, ainda, são complexados e lixiviados pela solução do solo (ALLEONI et al., 2005). No que diz respeito ao perfil do solo, a distribuição dos metais

pesados é bastante variável, graças às diferenças na capacidade de retenção dos componentes nos diversos horizontes e camadas do solo, aos processos pedogenéticos e à ciclagem dos elementos pelas plantas (BERROW; MITCHELL, 1980; SWAINE; MITCHELL, 1960). A distribuição de metais como o manganês, zinco, cobre, cromo, chumbo e cádmio ao longo dos perfis do solo e na camada superficial demonstram que os processos de formação dos solos trazem como consequência a separação destes elementos entre vários componentes, o que causa diferença no padrão de distribuição (CAMARGO et al., 2001).

No que concerne aos valores de referência dos metais pesados, há uma disparidade de procedimentos, técnicas e literatura-base utilizados ao redor do mundo para a mensuração dos teores de metais pesados existentes numa região. De certa maneira, pode-se dizer que existe uma heterogeneidade bastante significativa, tornando-se inviável uma análise interativo-interpretativa e uma compatibilização entre países ou estados-membros de uma mesma nação organizada juridicamente. Fatores como a diversidade dos solos e suas características peculiares, de acordo com sua localização geográfica e condições climáticas, contribuem para a complexidade observada neste cenário. No Brasil, são poucos os levantamentos feitos para mensurar teores de metais no solo, sendo uma exceção a este panorama o Estado de São Paulo, através dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas no mesmo, pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB (2001).

Neste sentido, a determinação de valores médios de referência para cada região, como uma orientação-padrão nos estados-membros, é de suma importância para se visualizar um panorama o quanto mais próximo possível do real com relação à determinação e posterior avaliação da contaminação da área, segundo um padrão normativo geral nacional, a Resolução CONAMA n. 420, do Conselho Nacional de Meio Ambiente (2009), e um particular, variando entre estados-membros, de acordo com suas peculiaridades e grau de poluição. O estabelecimento de faixas de concentração de referência e de limites máximos considerados normais no solo tem sido feito por meio de diferentes procedimentos estatísticos (FADIGAS et al., 2002). Pode-se dizer que são três as principais metodologias utilizadas na obtenção de valores de referência dos metais pesados no solo, as quais são: o uso de amostras-

controle em áreas distantes da fonte de contaminação e que possuem pouca ou, de preferência, nenhuma influência do homem; referências de literatura de pesquisa e estudos anteriores; e a separação entre valores normais e anômalos, obtidos de uma coleção de dados que inclui solos contaminados e não contaminados (FADIGAS et al., 2006).

Com relação aos valores de referência nas plantas, não existe qualquer legislação ou resolução que trate deste assunto no Brasil, o que força a utilização de valores orientadores da literatura, como os do livro "Trace Elements in Soils and Plants" (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984, 2001) (Tabela 3). Assim sendo, tanto entre literaturas que abordam este assunto como em uma mesma literatura, os valores-padrão de orientação de suficiência ou normalidade e os considerados excessivos ou tóxicos de cada metal nas plantas irão variar conforme a natureza das espécies vegetais presentes ou os tipos de cultivares na região. Faixas de concentração de metais pesados e sua classificação podem diferir amplamente para determinados sistemas solo-plantas. Estas faixas de concentração de metais necessários às plantas são frequentemente bem próximas das que exercem um efeito prejudicial no metabolismo das plantas (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Tabela 3. Valores orientadores de Kabata-Pendias e Pendias para a vegetação.

Elemento	Metais Pesados nos Tecidos Vegetais	
	Espécies vegetais	
	Suficiente ou Normal (ppm)	Excessivo ou Tóxico (ppm)
Chumbo	10	30
Cobre	20	20
Cádmio	0,2	5
Zinco	100	100
Cromo	0,5	5
Níquel	5	10
Manganês	300	400
Ferro	-	-

Fonte: Kabata-Pendias e Pendias (2001).

Geodisponibilidade

A concentração de metais pesados no solo dependerá de uma série de fatores antropogênicos e litogênicos, sendo que o conhecimento pormenorizado das atividades humanas locais, como a atividade de destruição de munição, e o conhecimento da procedência do material de origem e formação do solo na região serão os principais responsáveis pela forma de distribuição dos teores destes metais pesados na área. Na iminência da introdução não natural de um metal pesado na cadeia trófica de um ecossistema, como o chumbo, elemento que confere à munição peso necessário e um bom desempenho balístico (BARBOSA; MARQUES, 2009), é de fundamental importância avaliar os seus teores disponíveis ou solúveis, uma vez que eles vão estar relacionados com a mobilidade e a absorção pelas plantas (CAMARGO et al., 2001). No que concerne ao comportamento e características de interação entre os metais pesados e as espécies vegetais, a concentração total dos metais pesados não será relevante, já que serão os teores solúveis disponíveis para absorção que irão comandar este cenário.

A disponibilidade dos metais pesados para as plantas e micro-organismos da biota irá variar conforme a presença ou não de metais pesados e suas concentrações na solução do solo. Esta presença será ditada pelas condições de oxi-redução, cinética das reações e composição e reações do solo, as quais dependem de atributos do solo e de suas tendências de formar precipitados insolúveis e co-precipitados com outros minerais, formar complexos com a matéria orgânica e absorver minerais (CAMARGO et al., 2001). A determinação da geodisponibilidade dos metais pesados tem relação direta com os fenômenos da adsorção, dessorção, dissolução e precipitação. Nestes, fatores como a complexação, potencial hidrogeniônico - pH e o potencial redox possuem grande influência. A maioria dos estudos sobre retenção de metais pesados no solo aponta que os mecanismos de adsorção são reconhecidamente os determinantes no controle da disponibilidade e solubilidade dos metais no solo (CHANG et al., 2002; FORD et al., 2001; ROSS, 1994). A adsorção é definida como o acúmulo de certo elemento químico ou outra substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente. É o processo mais importante relacionado à disponibilidade de micronutrientes às plantas, já que controla a concentração dos íons e complexos na solução do solo, exercendo grande influência na sua absorção pelas raízes de plantas (ABREU et al., 2006).

O modo da interação entre a superfície das partículas e dos íons regulará o nível de retenção destes íons na interface solo-solução. De uma maneira geral, são dois os fenômenos que controlam este panorama, os quais são: a adsorção específica e a adsorção não específica. No primeiro fenômeno supracitado, os íons são adsorvidos através de ligações iônicas e covalentes, sendo assim retidos de maneira mais forte. Já no segundo, quando a interação entre os íons e as superfícies das partículas do solo é de natureza eletrostática, os íons são retidos por forças físicas, forças estas chamadas de Van Der Waals, sendo, portanto, caracterizada como adsorção não específica, troca iônica ou ligação eletrostática (JI; LI, 1997; MEURER, 2000).

Interação e transporte

Com relação ao lençol freático, é evidente o mecanismo que rege sua poluição, advindo da contaminação ao longo do perfil do solo. Os processos de contaminação dos solos ocorrem paulatinamente e podem ter efeitos irreversíveis em alguns casos. A fonte de contaminação das áreas de destruição são oriundas das detonações de munições e explosivos inservíveis. O principal explosivo utilizado nas detonações geralmente é o TNT, composto energético o qual contamina campos militares ao redor do mundo. É um composto nitro-aromático que é altamente tóxico e mutagênico (MCCORMICK et al., 1976; WON et al., 1976). Tem sido usado extensivamente em explosivos desde 1902, resultando na contaminação do solo e das águas subterrâneas (GORONTZY et al., 1994). Com relação às munições, no Brasil, muitas delas carecem de registros e informações mais precisas quanto aos seus componentes de fabricação, sendo que as apreendidas por ordem judicial normalmente são as que possuem menos dados e catalogação.

Além da deposição de metais pesados no solo devido às explosões, a deterioração dos explosivos e munições com parcial detonação ou não destruídos (Figura 4), muitas das vezes encontrados soterrados no solo, constitui, também, mais uma fonte de contaminação característica por metais pesados geralmente encontradas nas áreas de estudos. Para o melhor entendimento da dinâmica dos metais pesados no solo, advindos de várias formas e várias direções, é de fundamental importância o conhecimento das formas geoquímicas e da reatividade dos constituintes do solo (GUEDES, 2009). A determinação da distribuição dos metais no solo engloba o entendimento e perícia no que diz respeito aos principais processos que controlam a compartimentação dos metais pesados entre as fases sólida e líquida (Figura 5).

Foto: Silvio Tavares.



Figura 4. Munição não destruída na area de detonação.

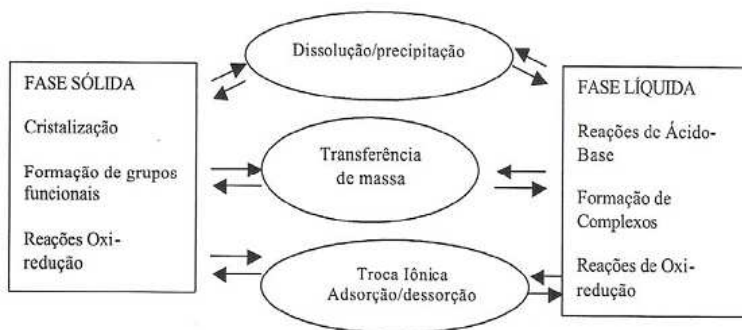


Figura 5. Processos de interação entre as fases sólida e líquida do solo.

Fonte: Adaptado de Guilherme et al. (2005).

O transporte de contaminantes nos solos é caracterizado pela sua movimentação ao longo das camadas do perfil do solo, cada qual com características particulares, podendo o meio estar saturado ou não. Inúmeros fatores influenciam o transporte de metais pesados no solo, entre os quais se destacam a capacidade de troca catiônica - CTC, distribuição de poros, distribuição granulométrica, mineralogia, teor de finos e de matéria orgânica. A migração dos poluentes é governada por fenômenos físicos e químicos. Dentre os fenômenos físicos, destacam-se a advecção e a dispersão hidrodinâmica. O primeiro é caracterizado como um transporte químico causado por um gradiente hidráulico: a água flui através dos vazios do solo devido à ação deste gradiente, carregando consigo íons/moléculas em solução (MITCHELL, 1991). Já a dispersão hidrodinâmica, esta

pode ser dividida em duas vertentes: a dispersão mecânica e a difusão molecular. A primeira causa um espalhamento do contaminante devido às variações de velocidade do fluido dentro do meio poroso. A segunda se baseia na movimentação dos constituintes iônicos e moleculares, sob a influência do potencial químico, na direção do gradiente de concentração, ou seja, da região de maior concentração para a de menor concentração. O transporte difusivo ocorre mesmo na ausência de fluxo hidráulico (FREIZE; CHERRY, 1979).

No que tange aos fenômenos químicos, as principais reações químicas e bioquímicas que podem alterar a concentração de contaminantes podem ser agrupadas em seis categorias: reações de ácido-base, pareamento de íons ou complexação, reações de oxi-redução, síntese microbiana, reações de adsorção- dessorção e reações de dissolução-precipitação (BOSCOV, 1997). Das reações supracitadas, as duas últimas se destacam entre as demais e se caracterizam como mecanismos influenciados pela acidez do solo e potencial redox. Na teoria, os fenômenos de precipitação e dissolução ocorrem em um determinado pH e, de maneira contrária à adsorção, são menos dependentes da quantidade de reagentes ou diferentes superfícies minerais presentes no solo (ROSS, 1994). A seguir, estão explicitados os principais fenômenos no que se refere às reações químicas, os quais são:

- **Sorção:** caracteriza-se como um processo no qual um contaminante é removido da solução, independente da natureza do processo, que pode incluir troca catiônica ou partição de compostos orgânicos na matéria orgânica sólida (ROWE et al., 1995). É um termo genérico usado para indicar todos os mecanismos que envolvem a transferência do soluto (íon ou molécula) da fase líquida para a superfície das partículas sólidas. As reações de sorção são geralmente reações de superfície e não implicam necessariamente na formação de novas substâncias. Do ponto de vista químico, trata-se de uma reação heterogênea a qual envolve a reação entre fases distintas de um meio. Segundo vários autores, a sorção incluiria os processos de adsorção, absorção, sorção química e troca iônica (MITCHELL, 1991).

A adsorção é um fenômeno que envolve reações químicas e/ou físicas em uma interface, ou seja, na superfície de separação de duas fases, que en-

volvem elementos ou compostos (adsorvato) e o meio adsorvente (PRUTTON; MARON, 1951). A absorção ocorre quando o soluto sofre difusão no interior das partículas quando estas são porosas; o soluto é sorvido para o interior das partículas. A sorção química corresponde ao processo em que o soluto é incorporado à partícula sólida por uma reação química. Muitos minerais e substâncias orgânicas em contato com a água são capazes de atrair moléculas de água ou íons ou liberar certos constituintes, por processos físico- químicos de simples adsorção, devido às forças eletrostáticas e, de sorção química, que é consequência da reação química entre o íon adsorvido e a superfície sólida adsorvente. Quando as espécies iônicas trocam as suas posições, o processo é chamado de troca iônica. Devido ao caráter anfotérico dos componentes ativos do solo, tanto cátions como ânions podem ser adsorvidos. Quando envolve íons positivos, o processo é conhecido como troca catiônica ou troca de bases, e quando envolve íons negativos, como troca aniônica. Como em geral as partículas sólidas apresentam carga de superfície predominantemente negativa, a troca catiônica é o processo mais relevante em solos, mas a troca aniônica também ocorre e pode ser significativa em algumas situações específicas, em particular nos solos tropicais.

A dessorção caracteriza-se como o fenômeno inverso da adsorção. Devido à possibilidade de reversibilidade dos processos de adsorção, cátions e ânions podem ser dessorvidos, normalmente em função de alguma mudança no meio, como o pH e a CTC. Isto pode ocorrer através da competição com outra substância mais fortemente adsorvida ou quando a concentração de uma determinada substância diminui na solução. Se as reações forem totalmente reversíveis, toda evidência de contaminação será eventualmente removida do sistema quando ocorrer a completa dessorção (DEMUELENAERE, 2004).

- Precipitação e dissolução: a precipitação dos metais pesados normalmente ocorre quando a concentração de determinados íons está demasiadamente alta, ou seja, acima do grau de solubilidade. Aqui, ocorre a formação dos compostos insolúveis. Estes compostos, por muitas vezes, serão os principais controladores da solubilidade dos elementos na solução do solo e, conseqüentemente, da sua disponibilidade (LINDSAY, 1979). Possui como característica ser reversível e é afetado pelo pH e temperatura. Já a dissolução, se caracteriza como o fenômeno inverso da preci-

pitação. Estas reações comandam os limites e níveis da quantidade total de poluentes na solução. Os níveis de poluentes são governados pela solubilidade da fase sólida, sendo estas reações importantes na migração de metais, que são influenciadas pelo pH do sistema (CHRISTENSEN et al., 2001).

Correlações

No que diz respeito ao processo de retenção, os metais pesados se inter-relacionam de maneira positiva com a CTC, matéria orgânica e a superfície específica, por exemplo. A capacidade de troca catiônica indica a potencialidade do solo de trocar cátions, neutralizando, desta maneira, as cargas negativas. Quando se trata de solução do solo, os atributos que afetam a disponibilidade dos metais são o pH, composição e força iônica da solução, espécies e concentrações dos elementos e presença de ligantes e íons competidores (HARTER; NAIDU, 2001). De todos os parâmetros da solução do solo, o pH é um dos mais importantes, tendo em vista que está positivamente correlacionado com a adsorção de metais no solo (ROSS, 1994).

A tríade meio ambiente, contaminantes e solo irá tanto definir as características do sistema como alterá-las. A mobilidade dos metais é variável em função da sua natureza e forma química e também das propriedades químicas, físicas, mineralógicas e biológicas do solo. Desta maneira, metais pesados como o chumbo, cobre e o cromo possuem menor mobilidade se comparados ao cádmio e o manganês, por exemplo. A adsorção depende diretamente do grau de cristalinidade e da morfologia da superfície do adsorvente, variando de solo para solo em função de diversos atributos como pH, CTC, matéria orgânica, teor de argila e conteúdos de óxidos amorfos de ferro e manganês (GUEDES, 2009). No solo, nem todos os cátions adsorvidos são permutáveis (CAPUTO, 1988).

Características particulares do solo, como a mineralogia, pH e a textura, influenciam tanto a CTC como o comportamento dos contaminantes do solo, já que determinam a capacidade de retenção dos poluentes no solo. A quantidade máxima permissível de metais a ser adicionada em solos de clima tropical e de clima temperado pode ser limitada, no momento da adição, pelo valor da CTC e do pH do solo. Ainda, os parâmetros mais indicados para a definição de quantidade máxima de metais a ser aplicada em um solo são o conteúdo de argila e de óxidos de ferro e alumínio (MATTIAZZO; GLORIA, 1995).

Absorção, translocação e efeitos tóxicos nos vegetais

Determinados metais pesados são micronutrientes essenciais ao metabolismo e processos fisiológicos nas espécies vegetais como um todo, a exemplo do ferro e do manganês. Segundo Malavolta et al. (2002), os elementos considerados benéficos são aqueles que colaboram com o desenvolvimento das plantas. Nesta linha de raciocínio, existem metais considerados não essenciais, a exemplo do cádmio, cromo e chumbo, sendo elementos prejudiciais às plantas (ALLOWAY, 1995; MALAVOLTA, 1994). As espécies vegetais possuem diferentes capacidades de retirar, acumular e tolerar os metais pesados. De acordo com Fernandes (2006), diferenças marcantes podem ocorrer entre espécies, entre variedades de uma mesma espécie e também nos tecidos da planta. Sendo assim, as plantas apresentam um grau de susceptibilidade variado aos metais pesados. A acumulação de metais pela planta depende da própria planta e de fatores do solo como pH, teor de matéria orgânica, concentração do metal e fatores ambientais (FAQUIN, 2005). Mengel e Kirkby (1987) afirmam que o principal fator responsável pela acumulação dos metais pesados nas plantas é o potencial de absorção, específico e geneticamente fixado para os diferentes nutrientes e diferentes espécies vegetais. Já Alloway (1995) afirma que os fatores que afetam a absorção dos metais pelas plantas são: a concentração e especiação do metal na solução do solo, o movimento do metal no solo e na superfície da raiz, o transporte do metal da superfície da raiz para dentro da raiz e a translocação da raiz para a parte aérea. Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001), em regiões poluídas, algumas plantas, não consideradas hiperacumuladoras, podem concentrar metais em altos níveis. O termo hiperacumuladora foi criado para descrever plantas que possuem a capacidade de acumular concentrações elevadas de metais (BROOKS et al., 1997).

A absorção dos metais pesados pelas plantas ocorre a partir do contato do metal com as raízes, que se dá por difusão, fluxo de massa e interceptação das raízes com o metal (MARSCHNER, 1995). É importante determinar qual o papel de cada processo na absorção de metais, já que, caso a difusão seja predominante, fatores que reduzem a mobilidade difusiva do metal, como a complexação, devem reduzir também a absorção pelas plantas (MITSIOS; DANALATOS, 2006). Porém, se o fluxo de massa for o predominante, o aumento da transpiração da planta pode resultar em maior absorção do metal (BLAYLOCK et al., 1997). As plantas podem acumular metais em todos os

tecidos, sendo que este acúmulo é muito variável de um determinado órgão para outro. Normalmente, a raiz é o órgão de principal acesso e acumulação dos metais pesados (BARCELÓ; POSCHENRIEDER, 1992), no entanto, a capacidade de outros tecidos em prontamente absorver alguns nutrientes, incluindo metais pesados, também tem sido observada (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). De acordo com Salt et al. (1995), os metais pesados essenciais e não essenciais possivelmente entram na planta pelos mesmos mecanismos. Ao contrário dos poluentes orgânicos, os metais pesados não podem ser degradados química ou biologicamente (FERNANDES, 2006), sendo que a capacidade de transferência de metais do solo para a planta é alta com baixas concentrações de metais e baixa com altas concentrações de metais (ACCIOLY; SIQUEIRA, 2000).

As espécies vegetais possuem dois tipos de absorção, pelas raízes e pelas folhas. A absorção dos metais pesados pelas raízes pode ser de forma passiva (não metabólica) e ativa (metabólica). A maioria dos metais pesados é muito insolúvel para se mover livremente no sistema vascular das plantas. Assim sendo, estes metais formam precipitados de carbonatos, sulfatos ou fosfatos, imobilizando-os em compartimentos intra e extracelulares. Alguns metais como o chumbo são acumulados nas raízes, enquanto outros são facilmente transportados nas plantas, a exemplo do cádmio (GARBISU; ALKORTA, 2001). A absorção pelas folhas ocorre por meio das câmaras estomáticas, sendo que a característica morfológico-genética da folha da espécie vegetal é um fator crucial na absorção de metais pesados vindos de fontes aéreas de poluição por esta parte da planta. Esta absorção, assim como na pelas raízes, pode ser de forma passiva e ativa. De acordo com Kabata-Pendias e Pendias (2001), a biodisponibilidade de metais pesados oriundos de fontes aéreas através das folhas pode ter um impacto significativo sobre a contaminação na planta. Uma fração de metais pesados absorvidos pelas folhas pode ser lixiviada das folhas destas plantas pela água da chuva, sendo que diferenças na lixiviação dos metais são relacionadas com a função ou associação metabólica do elemento. Por exemplo, a fácil remoção de chumbo sugere que esse metal forma amplamente um depósito superficial sobre a superfície da folha. Por outro lado, a pequena fração lixiviada de cobre, zinco e cádmio indica uma maior penetração destes metais na folha. A absorção foliar é um importante mecanismo evolutivo, já que os metais podem ser complexados e sequestrados em estruturas celulares como os vacúolos, tornando-se indisponíveis para translocação para a parte aérea (LASAT, 1999).

Basicamente, a translocação de íons metálicos dentro das espécies vegetais, em suas diferentes partes e órgãos, é governada por alguns processos como o movimento através do xilema e floema da planta (Figura 6), imobilização intra e extracelular e capacidade genético-morfológica de tolerância e acumulação. Salt (2001) afirma que uma vez absorvido pelas raízes, o transporte do metal para a parte aérea é controlado por dois principais processos: movimento para dentro do xilema e o volume do fluxo através do xilema, este último sendo mediado pela pressão de raiz e transpiração. Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001), o transporte de metais pesados entre os órgãos da planta também depende das variáveis eletroquímicas dos elementos. Os padrões de distribuição e acumulação dos metais variam consideravelmente para cada elemento, tipo de planta e estação de crescimento. No geral, os elementos moderadamente transportados das raízes para as outras partes são o manganês, níquel, cádmio e zinco e os fortemente ligados nas células das raízes são o cobre, cromo, chumbo e ferro.

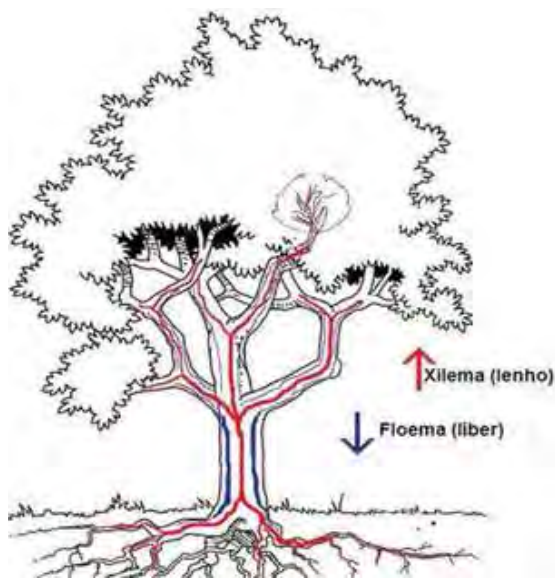


Figura 6. Transporte nas espécies vegetais através do xilema e do floema.

Fonte: Raven et al. (1996).

A partir de determinados níveis de metais pesados no solo, tem sido observada uma redução tanto na biomassa como na qualidade nutritiva das plantas. A redução de biomassa deve-se à inibição de processos fisiológicos

importantes, tais como a fotossíntese, translocação de floema e transpiração (ROSSI; LIMA, 2001). A elevada concentração de metais nutrientes, como o ferro, zinco, cobre, níquel e manganês, ou não nutrientes, como o chumbo, cromo e o cádmio, pode causar danos ao metabolismo normal das plantas. A concentração que causa toxidez nas plantas é fortemente dependente da espécie vegetal e do tipo de metal. As espécies vegetais diferem muito na capacidade de tolerar a presença de metais e os mecanismos de tolerância são geralmente específicos para cada metal (AZZOLINI, 2008). Segundo Fernandes (2006), muitos trabalhos têm sido publicados a respeito de danos fisiológicos provocados pelo excesso de metais em plantas, sendo que estes relatam os seguintes efeitos tóxicos por excesso de metais pesados: mudanças na permeabilidade da membrana celular; reações de grupos tiólicos com cátions metálicos; afinidade com grupos fosfato de ADP e ATP; e inativação de enzimas e/ou proteínas funcionais. Esses danos fisiológicos provocam na planta uma série de distúrbios, causando redução no crescimento, inibição da fotossíntese e respiração, degeneração das principais organelas celulares e, em muitos casos, morte das plantas.

O acúmulo de metais pesados nas plantas pode ocorrer sem que haja manifestação de sintomas de toxicidade (CUNHA et al., 2008; JEEVAN RAO; SHANTARAM, 1996). A toxicidade pode ser resultante: da ligação do metal com os grupos sulfidril das proteínas, levando à inibição da atividade e perda da estrutura; da substituição de elementos essenciais, levando à deficiência dos mesmos; e da formação de radicais livres e espécies reativas de oxigênio que levam ao estresse oxidativo (FOY et al., 1978; HALL, 2002; KUPPER; KRONECK, 2005; PRASAD, 2004). Recentes estudos mostram que um dos principais mecanismos com que elevadas concentrações de metais pesados podem causar danos no tecido das plantas é o estímulo na produção de radicais livres, levando ao estresse oxidativo (FOYER et al., 1997). Alguns metais como o cobre, cádmio, zinco e ferro podem causar estresse oxidativo pela indução na produção de espécies ativas de oxigênio, provocando efeitos na fotossíntese e, conseqüentemente, sérios danos a macromoléculas (FERNANDES, 2006). O crescimento das plantas é usualmente utilizado como um parâmetro para avaliar a toxidez dos metais pesados (KOHL; LOSCH, 2004). O crescimento das raízes geralmente é mais afetado pelos metais pesados, possivelmente por ser este o local de maior acúmulo de metais na maioria das espécies vegetais (LIAO et al., 2000; PANDOLFINI et al., 1992).

Cádmio

Na natureza, o normal é a ocorrência do cádmio em conjunto com minérios de zinco, especialmente a blenda (DANA, 1978; POSTCH, 1967). Na maior parte dos casos, as poluições ambientais causadas por este metal pesado ocorrem em regiões adjacentes a fundições de chumbo, zinco e cobre. Este metal pesado tende a estar presente em maiores concentrações nas camadas superficiais do solo, reflexo de sua adição no meio por aplicação de fertilizantes e restos de vegetais acumuladores de metais. O solo também recebe cádmio por deposição atmosférica (BAIRD, 2002). O acúmulo de húmus, um produto final de decomposição da matéria orgânica, também contribui para o aumento da concentração de cádmio por absorção nos horizontes superficiais (ALLOWAY, 1995). No caso das áreas de detonações, em específico, o cádmio provém dos explosivos e munições inservíveis detonados nestas áreas (Figura 7).

Foto: Silvío Tavares.



Figura 7. Área central de destruição dos explosivos e munições inservíveis.

O cádmio é costumeiramente utilizado como elemento estabilizante ou pigmento. É preciso ter cuidado com este metal pesado, já que ele possui grande potencial em adentrar na cadeia alimentar tanto na fauna e flora do ecossistema como na do homem. Este fenômeno é denominado de magnificação trófica, o qual se caracteriza pelo acúmulo progressivo de certo elemento nocivo na cadeia trófica de um ecossistema. Nas plantas, a absorção dos metais e seu acúmulo tende a ser nas raízes, primeiro órgão vegetal afetado pela contaminação. Isto pode ser observado, na prática, através de sintomas como o escurecimento, inibição e engrossamento do crescimento radicular. Na parte

aérea, os sintomas mais típicos são a clorose, aparecimento de manchas foliares, necrose e morte das folhas (BARCELÓ; POSCHENRIEDER, 1992).

Em função da similaridade do cádmio com o micronutriente zinco, este é absorvido pelas plantas, já que o zinco possui função biológica e é um nutriente essencial à planta. Metais como o cádmio não possuem função biológica conhecida (GADD, 1992) e são extremamente tóxicos. É um elemento carcinogênico, onde, tanto nos animais como no homem, detecta-se um aumento na incidência de cancro pulmonar na associativa relacional entre este sintoma e a exposição ao cádmio (INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER, 1993). Aparentemente, o cádmio pode também apresentar efeitos mutagênicos e teratogênicos uma vez que se constataram anormalidades no desenvolvimento em embriões de cobaias (VALLEE; ULMER, 1972). Outros sintomas como enfisema e bronquite podem ser observados quando da exposição ao metal cádmio. Utiliza-se como um indicador biológico, para fins de monitoramento médico, o nível deste metal no sangue. O limite tolerável de cádmio no sangue gira em torno de 5 mg de cádmio por 100 mL de sangue. Contudo, este limite pode não conferir proteção contra danos renais em caso de exposição em longo prazo (GRANDJEAN, 1998).

Nas plantas, várias propriedades do solo possuem grande influência na movimentação do cádmio e na solubilidade e absorção pelas espécies vegetais. Entre estas propriedades destacam-se, em ordem de importância, o pH da solução do solo, a CTC, o teor de matéria orgânica, o teor de cálcio e a presença de outros metais no sistema solo (KUO; BAKER, 1980; MCBRIDE et al., 1981). Normalmente, o transporte interno dos elementos nas plantas, das raízes para as folhas, possui relação direta com a concentração do devido elemento no solo. Contudo, no cádmio, isto não acontece. Grande parte do cádmio absorvido permanece nas raízes (MALAVOLTA, 1980). Embora as raízes de muitas espécies possam absorver grandes quantidades de cádmio, sua translocação na planta pode ser restrita porque ele é facilmente retido em sítios de troca de compostos ativos localizados na parede celular. No geral, os sintomas externos induzidos pelo elevado conteúdo de cádmio nas plantas são: redução no crescimento, danos ao sistema radicular, clorose nas folhas, coloração vermelho-amarronzada das nervuras e bordas foliar (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984).

Cobre

Grande parte do cobre da litosfera está combinado ao enxofre (S), como sulfeto, outra quantidade aparece ligada à estrutura de outros minerais e à matéria orgânica. O cobre dos minerais passa lentamente para a solução do solo,

podendo depois ser fortemente fixado pelos coloides (MELLO et al., 1984). O cobre é considerado um micronutriente, já que é essencial ao crescimento metabólico e funcionalidades biológicas da planta. Tal elemento é conhecido como sendo essencial às plantas desde o experimento clássico de Sommers em 1931 (BERGMANN, 1992). Porém, assim como qualquer outro micronutriente, este metal pesado pode, em concentrações acima do considerado ideal para cada espécie vegetal, tornar-se tóxico. A dinâmica do cobre no solo é bastante complexa e altamente afetada por inúmeros fatores do meio, principalmente a composição química, física e mineralógica do solo, quantidade de matéria orgânica e o pH (MCBRIDE et al., 1997). O conhecimento do comportamento deste elemento nos solos e o seu comportamento adsorptivo são fundamentais para a prevenção de impactos ambientais causados por este elemento, uma vez que os efeitos desfavoráveis de altas concentrações no meio ambiente estão relacionados com a capacidade dos solos em adsorver tais substâncias (JORDÃO et al., 2000). Normalmente, a contaminação dos solos por compostos contendo cobre resulta da utilização de materiais, tais como: spray, pulverizado como defensivo, fertilizantes, resíduos agrícolas e urbanos, assim como de emissões industriais (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984).

Embora o cátion Cu^{2+} seja a forma mais comum do elemento no solo, há registros de outras nove formas químicas. Entretanto, os íons de cobre são fortemente retidos em sítios de troca, tanto orgânicos como inorgânicos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984). No que concerne à distribuição no perfil, parece haver correlação positiva entre os teores de cobre, argila e matéria orgânica, sendo que, de um modo geral, o horizonte A possui mais cobre que o horizonte B (MELLO et al., 1984). O elemento cobre pode ser adsorvido no solo tanto pelo processo de adsorção específica como a não específica. O cobre é adsorvido por atração eletrostática na dupla camada difusa ou pela complexação de superfície, processo no qual o elemento liga-se à matriz do solo por ligações covalentes, reduzindo sua mobilidade (SELIM, 1992). Na adsorção específica, o teor de matéria orgânica no solo é fator fundamental, já que é ela quem complexa praticamente toda a quantidade de cobre da solução do solo. Ambientes ácidos determinam maior mobilidade do cobre enquanto condições de pH acima de 6 favorecem sua retenção (HOOG et al., 1993). Os fatores que têm maior importância com relação à adsorção do cobre são a presença de óxidos, a CTC, o pH e o teor de argila. Embora este elemento seja um dos metais pesados menos móveis no solo, ele é abundante em soluções de todos os tipos de solos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984).

Nas plantas, o cobre é absorvido na forma Cu^{+2} e altas concentrações de fósforo (P), molibdênio e zinco diminuem o processo que é considerado ativo. Altas concentrações deste elemento no meio diminuem a absorção de ferro, molibdênio e zinco (MALAVOLTA, 1980). Teores em excesso podem causar distúrbios como atraso na germinação de sementes, redução do desenvolvimento de raízes e danos no tecido vegetal. O cobre é um elemento relativamente imóvel nas plantas. As folhas podem acumular altas concentrações de cobre e subsequentemente não liberá-lo para folhas mais novas e outros tecidos (BAKER, 1990). O cobre apresenta algumas funcionalidades bioquímicas, tais como: ocorre em enzimas que possuem funções vitais no metabolismo das plantas, desempenha papel significativo em muitos processos fisiológicos, a exemplo da fotossíntese, respiração e metabolismo de proteínas e paredes celulares, controla a produção de DNA e RNA e está envolvido no mecanismo de resistência às doenças (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984).

Chumbo

Este metal pesado é o principal responsável pela contaminação em áreas de queima e destruição de explosivos e munições inservíveis, áreas estas que possuem a peculiar característica de apresentarem contaminação por variados metais ao mesmo tempo. A contaminação por chumbo tem a principal origem nas emissões atmosféricas. O ar é o principal meio de transporte e distribuição deste metal neste caso (LAGERWEFF; SPECHT, 1970). O chumbo é o principal constituinte na composição de um projétil, já que o mesmo confere o peso necessário e um bom desempenho balístico. Possui alta massa específica e é parte integrante de praticamente toda munição de baixo calibre. É o principal elemento utilizado na constituição da espoleta, a qual é responsável pelo início da queima da carga de projeção. Neste sentido, devido ao fato de os explosivos utilizados com a finalidade de explosão inicial do projétil de bala, na espoleta, serem muito sensíveis e terem chumbo e, às vezes, mercúrio, quando de seu descarte, os mesmos contaminam o solo (SHREVE; BRINK JUNIOR, 1997).

O chumbo está entre os metais pesados poluentes mais tóxicos, não possui função biológica e é um elemento abundante na litosfera, sendo encontrado, geralmente, na composição de minérios. O conteúdo natural de chumbo no solo é influenciado pela rocha de origem, entretanto, devido à poluição por este elemento, a maioria dos solos é facilmente enriquecida com este metal, especialmente nos horizontes superficiais. Por este motivo torna-se difícil separar do total de chumbo existente no solo as contribuições da rocha de origem e antropogênica (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984). O conteúdo

de chumbo no solo varia em função da concentração de húmus, matéria orgânica e argila no solo, sendo a fração argila o mais importante em solos tropicais (ALBERT; PINTA, 1977). A ação antropogênica é a principal fonte de poluição por chumbo, sendo as mais comuns as atividades de mineração, indústrias metalúrgicas, adubos na agricultura e queima de combustíveis fósseis. A indústria bélica e atividades militares, como a detonação de explosivos e munições inservíveis em áreas específicas, também fazem parte deste complexo cenário de potenciais fontes de contaminação pelo metal pesado chumbo. Este metal pesado pode ser transportado por longas distâncias, apesar de possuir baixa mobilidade em ambientes considerados oxidantes, neutros, ácidos ou alcalinos. Inúmeros fatores, como a matéria orgânica, onde é fortemente adsorvido, substâncias coloidais, pH, composição mineralógica, oxi-hidróxidos e concentração do elemento influenciam seu transporte e disponibilidade (PAOLIELLO; CHASIN, 2001). Em solos com pH entre 4 e 6 os complexos orgânicos do chumbo tornam-se solúveis e sofrem lixiviação ou são absorvidos pelas plantas (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

O chumbo apresenta uma grande variedade de fontes de poluição para o meio ambiente e para a população, onde, atualmente, ainda apresenta níveis considerados extremamente altos. No âmbito mundial, existem mais pessoas afetadas de maneira adversa pelo chumbo do que pelo mercúrio, por exemplo. Juntamente com o mercúrio e o cádmio, o chumbo apresenta os maiores riscos ambientais em virtude de seu uso intenso, toxicidade e ampla distribuição. No que concerne à toxidez, o chumbo é mais tóxico na forma de compostos orgânicos se comparado à forma de cátions inorgânicos simples. O envenenamento por chumbo é uma realidade preocupante. Por isto, é adequado que a sociedade continue a tomar medidas graduais para reduzir a níveis mínimos a futura exposição humana ao chumbo (BAIRD, 2002). A intoxicação pelo chumbo é uma séria doença ocupacional que constitui um problema de saúde pública. Este metal causa alterações bioquímicas, fisiológicas e disfunções comportamentais (CALDERÓN-SALINAS et al., 1996). Indivíduos severamente intoxicados por chumbo apresentam alterações neurológicas (GARZA et al., 2006). O mecanismo tóxico do chumbo sobre a maquinaria molecular dos organismos vivos é causado por ligações covalentes das proteínas (GOERING, 1993), interações sobre sítios específicos para cátions divalentes (GARZA et al., 2006) e prejuízo oxidativo (GURER-ORHAN et al., 2004). No que condiz ao mecanismo de interação sobre os sítios específicos em cátions divalentes, o mesmo afeta profundamente diferentes processos biológicos que dependem do cálcio, dos quais podemos citar: transporte do metal, metabolismo energético, apoptose, condução iônica, sinalização inter e intracelulares, processos enzimáticos, maturação das proteínas e regulação gênica (GARZA et al., 2006).

Nas espécies vegetais, evidências na literatura mostram que a solubilidade do chumbo e sua consequente disponibilidade para as plantas dependem, principalmente, do pH do meio, embora outros fatores como o teor de matéria orgânica, CTC e o potencial redox afetem esta solubilidade (JOHN, 1972). De um modo geral, a concentração de chumbo na planta é maior na parte aérea que nas raízes (SPITTLER; FEDER, 1979). Contudo, depósitos semelhantes de chumbo, observados em raízes, caules e folhas, sugerem que o elemento é transportado e depositado de forma similar em todos os tecidos da planta. Vários estudos descrevem o efeito tóxico do chumbo sobre processos, tais como: fotossíntese, mitose e absorção de água, entretanto, os sintomas tóxicos nas plantas não são muito específicos. Efeitos subcelulares podem ser descritos como: inibição da respiração e fotossíntese, devido a distúrbios nas reações de transferência de elétrons (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984). Normalmente, as quantidades encontradas nas plantas são tão pequenas que não afetam a saúde dos animais que a comem. Entretanto, em certos solos este elemento pode se concentrar de tal modo a tornar as forragens de uso impróprio, devido ao eminente perigo de contaminação por bioacumulação.

Valores orientadores de qualidade do solo

Em 1981, com o advento da promulgação da Lei Federal 6.938, a qual dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente - PNMA, dava-se início a uma série de legislações posteriores ligadas pelo assunto antes menosprezado pelo homem, o meio ambiente. De acordo com o artigo segundo desta Lei Federal, a PNMA brasileira tem por objetivo a preservação, melhoria e recuperação da qualidade ambiental propícia à vida. Nesta mesma Lei, através da redação do artigo primeiro, criava-se o Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA). A legislação brasileira começava a dar seus primeiros passos na área ambiental, participe intrínseca e fundamental no conceito tão debatido e utilizado contemporaneamente, o desenvolvimento sustentável. Em 1988, a nova Constituição Federal Brasileira acabou dando forças à Lei aqui mencionada, já que nos seus incisos VI e VII do artigo 23 atribui como competência comum da União, dos Estados-membros, do Distrito Federal e dos Municípios a proteção do meio ambiente e combate à poluição em qualquer de suas formas e a preservação das florestas, da fauna e da flora. Ainda, em 2002, a Lei 10.406, em seu parágrafo primeiro do artigo 1.228, preconiza que o direito de propriedade deve ser exercido de modo que sejam preservados a flora, a fauna, as belezas naturais, o equilíbrio ecológico e o patrimônio histórico e artístico, bem como evitada a poluição do ar e das águas.

Em 2009, com base legal no inciso VII do artigo oitavo da Lei 6.938/1981, o qual atribui competência ao Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) no que condiz ao estabelecimento de normas, critérios e padrões relativos ao controle e à manutenção da qualidade do meio ambiente, é criada a Resolução CONAMA 420. Esta dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por estas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), localizada no Estado de São Paulo, foi a precursora nacional no que concerne ao estabelecimento de valores orientadores. 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 se quantificando as variáveis toxicológicas (DIAS; CASARINI, 1996).

A adoção de valores orientadores é de fundamental importância no que tange à proteção e preservação da qualidade dos solos brasileiros, servindo de base tanto para valores a partir dos quais se pode falar de contaminação (BÁSCONES, 2003) quanto para o subsídio de decisões com relação ao controle da poluição em áreas contaminadas ou com suspeita 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 (GUEDES, 2009). Nos incisos XXI, XXII, XXIII e XXIV do artigo sexto da Resolução CONAMA 420/2009, são apresentadas as seguintes definições no que concerne a avaliação da qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas, como os metais pesados, as quais são:

XXI - Valores Orientadores: são concentrações de substâncias químicas que fornecem orientação sobre a qualidade e as alterações do solo e da água subterrânea;

XXII - 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;

XXIII - Valor de Prevenção – VP: é a concentração de valor limite de determi-

nada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais de acordo com o art. 3o (*);

XXIV - 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.

(*) - Artigo 3o; Parágrafo único – São funções principais do solo:

I - servir como meio básico para a sustentação da vida e de habitat para pessoas, animais, plantas e outros organismos vivos;

II - manter o ciclo da água e dos nutrientes;

III - servir como meio para a produção de alimentos e outros bens primários de consumo;

IV - agir como filtro natural, tampão e meio de adsorção, degradação e transformação de substâncias químicas e organismos;

V - proteger as águas superficiais e subterrâneas;

VI - servir como fonte de informação quanto ao patrimônio natural, histórico e cultural;

VII - constituir fonte de recursos minerais; e

VIII - servir como meio básico para a ocupação territorial, práticas recreacionais e propiciar outros usos públicos e econômicos.

A Tabela 4 apresenta uma lista dos valores orientadores de qualidade do solo quanto a alguns metais pesados. Ainda, baseado no artigo 15 desta resolução, as concentrações de substâncias químicas no solo resultantes da aplicação ou disposição de resíduos e efluentes, observada a legislação em vigor, não poderá ultrapassar os respectivos valores de prevenção.

Conforme o artigo 13 da Resolução CONAMA 420/2009, segundo a concentração de substâncias químicas encontradas na área de investigação, os solos são enquadrados em classes de qualidade dos solos. De acordo com a classificação, com base no artigo 20 desta resolução, deverão ser observados os procedimentos de prevenção e controle da qualidade do solo para cada classificação em específico. A Tabela 5 mostra a linha de raciocínio pretendida pelo legislador.

Tabela 4. Valores orientadores de qualidade do solo quanto a metais pesados.

Substâncias	Referência de qualidade	Solo (mg.kg-1 de peso seco) *1			
		Prevenção	Investigação		
			Agrícola APM _{ax}	Residencial	Industrial
Inorgânicos					
Chumbo	E	72	180	300	900
Cobre	*E	60	200	400	600
Cádmio	*E	1,3	3	8	20
Zinco	*E	300	450	1000	2000
Cromo	*E	75	150	300	400
Níquel	*E	30	70	100	130
Manganês	*E	-	-	-	-
Ferro	*E	-	-	-	-

* 1 - Para comparação com valores orientadores, utilizar as recomendações dos métodos 3050b (exceto para o elemento mercúrio) ou 3051 da USEPA-SW-846 ou outro procedimento equivalente, para digestão ácida de amostras de solos na determinação das substâncias inorgânicas por técnicas espectrométricas; *E – a ser definido pelo Estado da Federação.
Fonte: Conselho Nacional do Meio Ambiente (2009).

Tabela 5. Classes de qualidade dos solos e ações de prevenção e controle.

Solos	Art. 13	Art. 20
Classe 1	Solos que apresentam concentrações de substâncias químicas menores ou iguais ao VRQ	Não requer ações
Classe 2	Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior do que o VRQ e menor ou igual ao VP	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	Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior do que o VP e menor ou igual ao VI	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	Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior do que o VI	Requer ações estabelecidas no capítulo IV (*)

(*) Capítulo IV – DAS DIRETRIZES PARA O GERENCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS.

Vegetação como Bioindicadora de Poluição Ambiental

O conhecimento de que certas espécies vegetais são capazes de colonizar solos metalíferos é conhecido desde a década de 40 (BROOKS, 1998). Algumas plantas podem acumular metais pesados, dentro ou fora de seus tecidos, devido à sua grande habilidade em se adaptar às propriedades químicas do meio ambiente. Sendo assim, podem ser consideradas reservatórios intermediários através do qual os metais pesados se movem do solo, água e ar para o homem e animais (FERNANDES, 2006), podendo ser consideradas como receptoras passivas de metais pesados. A resistência das plantas aos íons de metais pesados pode ser obtida por um mecanismo em que a mesma os evita, o que inclui a imobilização do metal nas raízes e na parede celular. A tolerância aos metais pesados está baseada no sequestro dos íons dos metais nos vacúolos, sua ligação com ligantes apropriados como os ácidos orgânicos, proteínas e peptídeos e na presença de enzimas que podem funcionar a altos níveis de íons metálicos (GARBUSI; ALKORTA, 2001). Fernandes (2006) afirma que as plantas podem apresentar diferentes mecanismos de tolerância em resposta ao excesso de metais pesados, incluindo a redução do transporte através da membrana, exclusão, formação de peptídeos ricos em grupos tiólicos, quelação por ácidos orgânicos e aminoácidos e compartimentação de metal em estruturas subcelulares.

A tolerância a metais pesados pode ser definida como a capacidade de uma planta de sobreviver e reproduzir em locais que são tóxicos ou perigosos para a maioria das outras plantas, devido à elevada concentração no solo de um ou mais metais (MACNAIR, 1993; MACNAIR; BAKER, 1994), já que, na maioria dos casos, a contaminação ocorre por vários metais simultaneamente (SOARES et al., 2001). De acordo com o mecanismo de tolerância, as espécies vegetais podem ser classificadas como indicadoras, acumuladoras e exclusoras. Nas indicadoras, o transporte e a absorção dos metais, na parte aérea, são regulados e a concentração interna reflete os níveis externos de contaminação. Nas acumuladoras, os metais concentram-se na parte aérea. Já nas exclusoras, a concentração dos metais pesados na parte aérea é mantida em níveis constantes até que uma concentração crítica no solo seja alcançada, ocorrendo então o aumento do transporte dos metais (BAKER, 1981). As plantas acumuladoras são próprias para a fitoextração e as exclusoras para a fitoestabilização (ACCIOLY; SIQUEIRA, 2000). McGrath et al. (2000) propuseram um modelo da possível resposta das espécies vegetais ao aumento da concentração dos

metais pesados no solo (Figura 8). Este modelo mostra que espécies vegetais hiperacumuladoras possuem a capacidade de acumular metais pesados em concentrações muito acima das plantas indicadoras e exclusoras, sem apresentarem sintomas de toxidez.

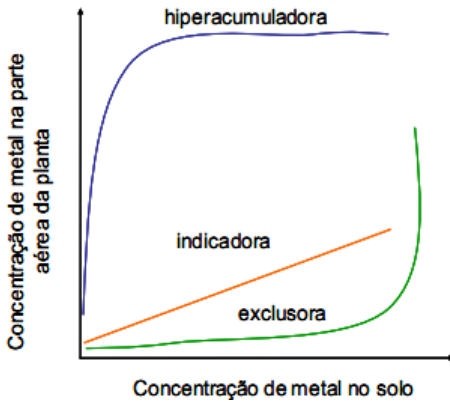


Figura 8. Modelo de resposta das espécies vegetais ao aumento de concentração de metais pesados no solo.

Fonte: McGrath et al. (2000).

De acordo com Kabata-Pendias e Pendias (2001), espécies indicadoras são organismos que servem como mensuradores das condições ambientais que existem em um determinado local. Dentre os organismos utilizados como bioindicadores, destacam-se certas plantas superiores, que podem apresentar alterações típicas nas folhas, perdas foliares, redução de crescimento, alterações nos padrões de floração, ou ainda, alterações na frequência e abundância de populações quando expostas a poluentes atmosféricos (BURGER, 2006; KLUMPP et al., 1996, 2003; KRUPA; LEGGE, 1999; SCERBO et al., 1999). As plantas são importantes bioindicadores de poluição ambiental, sendo bastante utilizadas em estudos ambientais tanto de avaliação de impacto ambiental como de monitoramento de áreas contaminadas. Existem espécies tolerantes capazes de acumular altas concentrações de zinco, chumbo e cobre ou outro metal tóxico, acima de 1% da massa seca, pela formação de fitoquelatinas, que irão sequestrar os íons metálicos, evitando concentrações críticas de metais nas células (MOHR; SCHOPFER, 1995). Estes organismos vivos, conhecidos como bioindicadores, respondem ao estresse a que se encontram submetidos por modificações nos seus ciclos vitais ou pela acumulação de poluentes

(CARNEIRO, 2004; CARRERAS; PIGNATA, 2001; GARTY et al., 1998). Os bioindicadores podem ser utilizados de forma passiva, quando já habitam a área de estudo; ou em método ativo, quando são introduzidos de forma controlada no ambiente a ser investigado (DOMINGOS et al., 1998; SILVA et al., 2000; SUMITA et al., 2003).

Em decorrência das alterações nos organismos vegetais bioindicadores ou comunidades vegetais que reagem de forma previsível e quantificável a perturbações ambientais, por meio de alterações nas suas funções vitais ou composição química, estes podem ser usados para a avaliação da extensão das mudanças em seu ambiente (ARNDT ; SCHWEIZER, 1991). De acordo com De Temmerman et al. (2004), as plantas bioindicadoras são classificadas em quatro grandes grupos: bioindicadoras, biosensoras, bioacumuladoras e biointegradoras. As bioindicadoras são plantas que apresentam sintomas visíveis como necroses, cloroses e distúrbios fisiológicos, tais como redução no crescimento e redução no número e diâmetro das flores. As biosensoras são plantas que reagem ao efeito dos poluentes aéreos com efeitos não visíveis, apresentando alterações moleculares, celulares, fisiológicas e bioquímicas. As bioacumuladoras são plantas que também não apresentam sintomas visíveis e são menos sensíveis aos poluentes aéreos, porém acumulam partículas de poeira e gases dentro dos seus tecidos. As biointegradoras são plantas que indicam o impacto da poluição por intermédio do aparecimento, desaparecimento ou mudança na densidade da população ou até de comunidades. As espécies de plantas superiores que apresentam tolerância a metais pesados pertencem geralmente às seguintes famílias: Caryophyllaceae, Cruciferae, Cyperaceae, Gramineae, Leguminosae e Chenopodiaceae (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Apesar dos efeitos observados em plantas não poderem ser extrapolados para populações humanas, os resultados de experimentos com plantas podem ser utilizados para este fim, considerando a grande sensibilidade de tais organismos, mesmo em situações de baixos níveis de contaminação pelo ar. Assim, é admissível considerar que se um poluente não causa nenhum dano detectável para a maioria das espécies vegetais sensíveis, não afetará também as demais espécies, incluindo o homem (GUIMARÃES et al., 2000). Os vegetais têm sido largamente empregados como método complementar de monitoramento da qualidade do ar e da presença de contaminantes na troposfera (MA, 1999; PIGNATA et al., 1999; SCERBO et al., 1999). Considerando-se que a biomassa vegetal recobre parcela significativa da superfície terrestre, os

vegetais desempenham papel importante na persistência de contaminantes químicos, como os metais pesados. Assim sendo, o uso de organismos vivos, como as espécies vegetais, permite que seja verificada a atividade fisiológica de substâncias nocivas, a ocorrência de intoxicações crônicas de exposições prolongadas e a pesquisa de áreas extensas e em períodos prolongados (CARNEIRO, 2004).

Um aspecto interessante e favorável com relação ao conjunto de espécies vegetais que temos em nosso planeta é o de que as mesmas conseguem se adaptar a quase todo tipo de ambiente, inclusive àqueles um tanto quanto inóspitos até mesmo para o homem e suas tecnologias e evolução atuais. A maioria das espécies possui a capacidade de simbiose com os mais variados organismos presentes na biota local, fato este que possibilita sua adaptação a, praticamente, quase todo tipo de solo, inclusive àqueles contaminados por poluentes orgânicos e/ou metais pesados. Assim sendo, além das espécies vegetais servirem como bioindicadoras e para biomonitoramento ambiental, elas podem também ser utilizadas na remediação de áreas contaminadas. Os vegetais podem atuar de forma direta ou indireta na remediação ambiental (DIAS, 2000). O conceito de fitorremediação de áreas degradadas consiste do uso de espécies vegetais cujo propósito é a descontaminação de sítios poluídos, por exemplo, com contaminantes orgânicos e metais pesados. A fitorremediação, no geral, é um termo utilizado para designar um conjunto de tecnologias e práticas que empregam plantas e micro-organismos associados para remediar solos contaminados (ANDRADE et al., 2007). O principal objetivo desta técnica, além de propiciar a limpeza ambiental do sítio contaminado, é a redução dos níveis de periculosidade dos contaminantes, como os metais pesados, através de um isolamento, imobilização ou degradação dos mesmos, a um determinado índice de segurança satisfatório à proteção do ecossistema e saúde da sociedade.

Como o Brasil apresenta predominantemente clima tropical, há a possibilidade de cultivar a espécie vegetal de interesse praticamente o ano inteiro. O país detém biomas riquíssimos, estimando-se que nele existam mais de vinte por cento do total de espécies do planeta (BRASIL, 2015). Logo, existe uma vasta reserva de fenogenótipos a serem testados e de genótipos passíveis de incorporação mediante cruzamentos e/ou engenharia genética. Assim sendo, está disponível um farto arsenal de material para a melhoria ou até para a formação de novas espécies transgênicas fitorremediadoras, hiperacumuladoras ou não.

A fitorremediação apresenta-se como uma tecnologia de fácil acesso, utilização e mais barata se comparada com outras técnicas de recuperação de áreas degradadas, possuindo uma capacidade de atender uma maior demanda, e que apresenta grande potencial de desenvolvimento futuro (CHEKOL et al., 2004).

O estudo da poluição ambiental em áreas de destruição de explosivos e munições inservíveis é relativamente novo tanto no cenário internacional como no nacional. A maioria dos estudos aborda a contaminação de sítios militares utilizados para treinamento de tiro e operações afins. Um estudo internacional de destaque que aborda este assunto é a dissertação de mestrado de Travis Jake Anderson, da Universidade de Iowa, intitulada “Phytoremediation of Energetic Compounds at Eglin Air Force Base” (ANDERSON, 2010). Neste estudo, utilizou-se uma metodologia baseada na amostragem aleatória sistemática, em três parcelas amostrais próximas à área de detonação, sendo a mais distante a parcela controle, com 100 pontos amostrais de coleta de solo e vegetação cada e espaçamento entre pontos de aproximadamente 5 metros - m. Ainda, 40 pontos amostrais de solo foram coletados fora das parcelas e próximos, também, da área de destruição. A área não possuía vegetação, sendo que foi introduzida nestas parcelas a espécie gramínea denominada Pensacola Bahia ou *Paspalum notatum*. O objetivo principal do trabalho foi avaliar a fitorremediação pela espécie vegetal acima citada para compostos orgânicos. No âmbito nacional, o presente estudo constitui um avanço nesta linha de pesquisa, sendo pioneiro com relação a este assunto.

Levando-se em consideração fontes antrópicas de poluição atmosférica similares à da área de estudo, alguns estudos têm sido realizados no Brasil. Dentre estes, um estudo de destaque é a dissertação de mestrado de Thaynara Santana Rabelo, da Universidade Federal da Bahia, intitulada Estudo da Contaminação Remanescente de Chumbo e Cádmio no Município de Santo Amaro – BA (RABELO, 2010). Este estudo gerou um artigo denominado “A Study of the routes of contamination by lead and cadmium in Santo Amaro, Brazil” (MACHADO et al., 2013). A metodologia utilizada neste estudo baseou-se em duas etapas: a primeira parte enfocou um levantamento dos trabalhos anteriores realizados na região com o objetivo de identificar pontos amostrais de coleta utilizados e análises prévias de solo e escória. A segunda parte, a metodologia da pesquisa de campo do trabalho em si, consistiu primeiramente em uma investigação preliminar nas ruas e quintais da região de estudo baseada em dados e informações anteriores. Em um segundo momento de investigações

de campo, realizou-se uma simulação das dispersões atmosféricas da fonte de poluição da área (chaminés de uma indústria de mineração e metalurgia), estabelecendo, desta forma, os pontos de coleta de solo e a metodologia de amostragem a ser empregada. Por conseguinte, baseado na simulação desenvolvida, realizou-se uma campanha de investigação detalhada em determinadas ruas representativas no que tange à poluição atmosférico-ambiental da área de estudo. Assim sendo, foi coletado um total de 35 amostras individuais e 7 amostras compostas de solo. O objetivo principal do trabalho foi avaliar a contaminação ambiental remanescente da fonte antrópica de poluição característica da região.

Na dissertação de mestrado da COPPE/UFRJ de Xavier (2012), objetivou-se utilizar as espécies vegetais da flora da área analisada como bioindicadoras do cenário ambiental em função da destruição de explosivos e munições inservíveis. Com isto, possibilitar-se-ia uma visualização panorâmica do quadro de uma possível poluição por contaminantes inorgânicos, estes presentes na constituição química dos explosivos e munições inservíveis detonados na região central de destruição da área. Estudos anteriores na área estudada por Xavier (2012), como os de Amaral Sobrinho (2008), Guedes (2009) e Silva (2010), possibilitaram a formação e caracterização de um diagnóstico no que concerne à contaminação por metais pesados no solo e nas águas superficiais, sendo que o cenário de contaminação apresentado nos respectivos estudos propiciou uma base para a investigação da população florística característica do local, ainda não estudada. A metodologia amostral empregada procurou mimetizar no relevo do sítio estudado, em função dos transectos lineares baseados na rosa dos ventos e das unidades amostrais em formato de círculo, a característica físico-espacial do fenômeno da explosão, procurando ser o mais abrangente possível no que tange a distância alcançada pelos poluentes atmosféricos da região e suprimindo a necessidade de uma simulação atmosférica da complexa e atípica fonte de dispersão atmosférica da região. O trabalho de Xavier (2012) procurou confirmar e/ou corroborar com os anteriores no que tange a avaliação e diagnóstico de impactos ambientais por contaminação de metais pesados no solo e, além disto, procurou, como prioridade do trabalho, avaliar e caracterizar os possíveis impactos ambientais ocasionados pela exposição de poluentes inorgânicos à flora da região de estudo, tais poluentes oriundos de uma deposição atmosférica das partículas metálicas residuais em função das detonações dos explosivos e munições inservíveis, fonte antrópica de contaminação da região.

Estudo de caso em uma área impactada por atividade de destruição de munição no Estado do Rio de Janeiro

A Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) realizou uma investigação desta área de estudo em 2008, na qual se constatou contaminação no solo por metais pesados. A região apresentou contaminação por cádmio, chumbo e cobre. Neste diagnóstico, a área de destruição de explosivos e munições inservíveis, com 1.343,1 m², foi investigada em uma grade regular de amostragem de solo com espaçamento de 5x5 m. Coletaram-se amostras no local onde são realizadas as explosões e obteve-se 30 pontos amostrais, nos quais foram retiradas amostras simples em cinco profundidades: 0-20 centímetros, 20-40 cm, 40-60 cm, 60-80 cm e 80-100 cm; totalizando 150 amostras. Também foram coletadas amostras de solo na área circunscrita à área de destruição em 15 pontos localizados a jusante e a montante nas mesmas profundidades, totalizando 75 amostras. Além disto, foram abertas duas trincheiras para a verificação de contaminação em profundidade superior a um metro onde coletaram amostras simples até a profundidade de 1,6 m.

As concentrações de metais pesados no solo foram determinadas segundo o método EPA 3051, o mesmo utilizado no presente trabalho, para: cobre, ferro, manganês, zinco, cromo, níquel, cádmio e chumbo. Para a interpretação dos resultados, os limites críticos dos teores de metais pesados foram comparados com os valores orientadores para solo e águas subterrâneas no Estado de São Paulo, propostos pela Cetesb (2005). A análise geoestatística foi realizada somente para os metais pesados cádmio, cobre e chumbo, os quais apresentaram concentrações consideradas de contaminação para o solo. Desta forma, os parâmetros mensurados possibilitaram a construção de mapas de variabilidade espacial destes metais. Estes mapas foram feitos no software SURFER 8, em função da interpolação dos dados através do método de regressão geoestatístico de krigagem. Os cálculos de semivariância e validação dos modelos de semivariogramas foram realizados por meio do programa computacional Geostat. Os resultados obtidos pelo Departamento de Solos do Instituto de Agronomia da UFRRJ constataram que a área de destruição de explosivos e munições inservíveis apresentava uma contaminação moderada para os metais cádmio e cobre e elevada para o elemento chumbo. A Figura 9 apresenta a locação dos pontos de amostragem de solo realizados na área de destruição e a Figura 10, à correlação aproximada dos pontos com a área central de destruição.

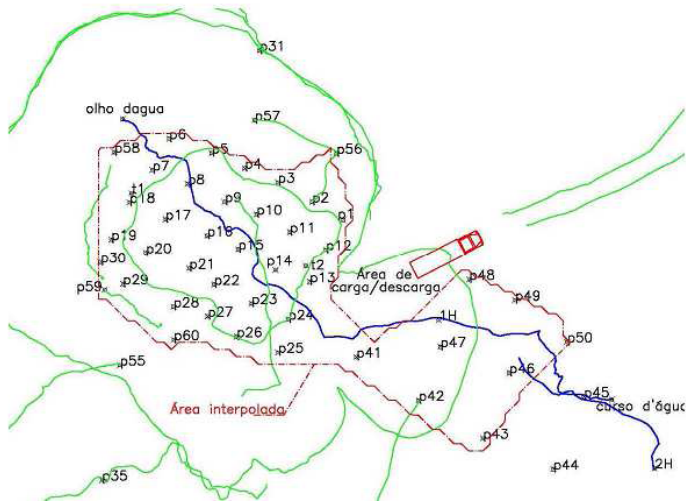


Figura 9. Pontos de amostragem de solo na área de destruição.

Fonte: Amaral Sobrinho (2008).

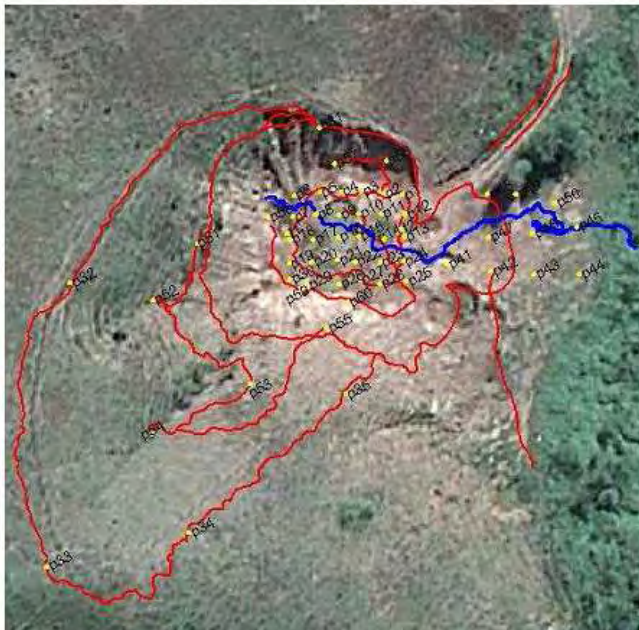


Figura 10. Correlação dos pontos de amostragem com a área central de destruição.

Fonte: Silva (2010).

Diante dos resultados, foram criados mapas de variabilidade espacial, referentes à área interpolada e seus pontos de amostragem, para os elementos cádmio, cobre e chumbo. Dentre estes, somente o chumbo apresentou regiões que se enquadravam no conceito de classe de área contaminada (CETESB, 2005). As Figuras 11, 12 e 13 reproduzem os mapas referidos do estudo feito pela UFRRJ nas profundidades de 0-20 cm e 20-40 cm para os metais cádmio, cobre e chumbo, respectivamente.

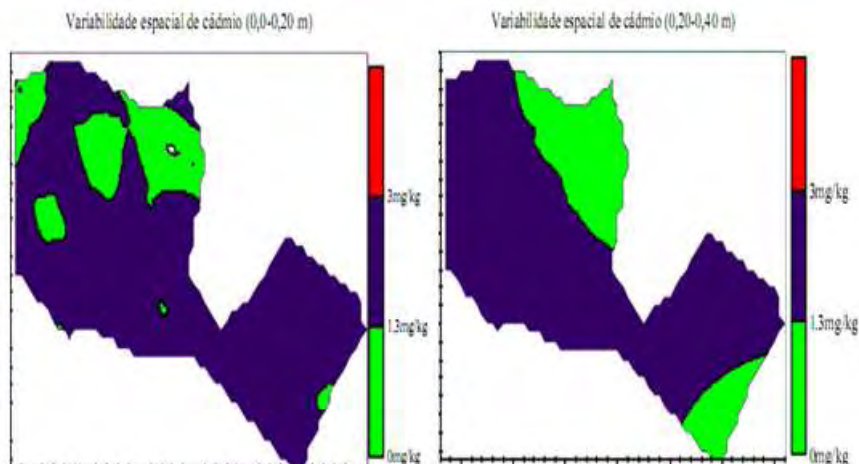


Figura 11. Variabilidade espacial do cádmio na área de estudo.

Fonte: Amaral Sobrinho (2008).

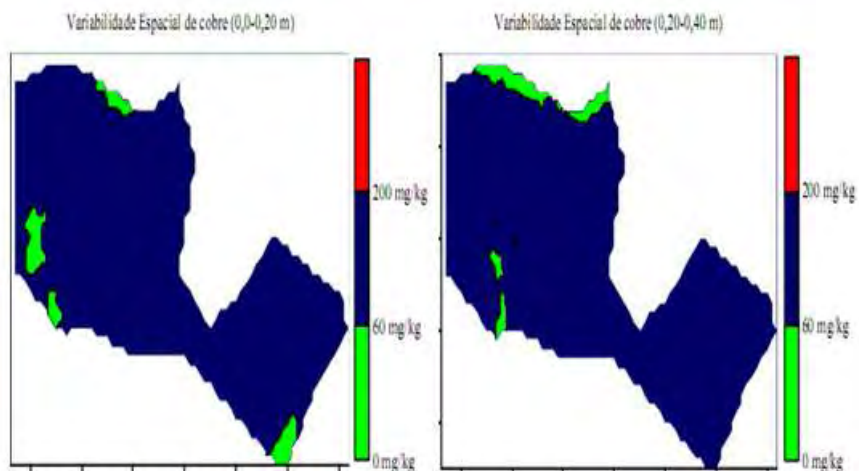


Figura 12. Variabilidade espacial do cobre na área de estudo.

Fonte: Amaral Sobrinho (2008).

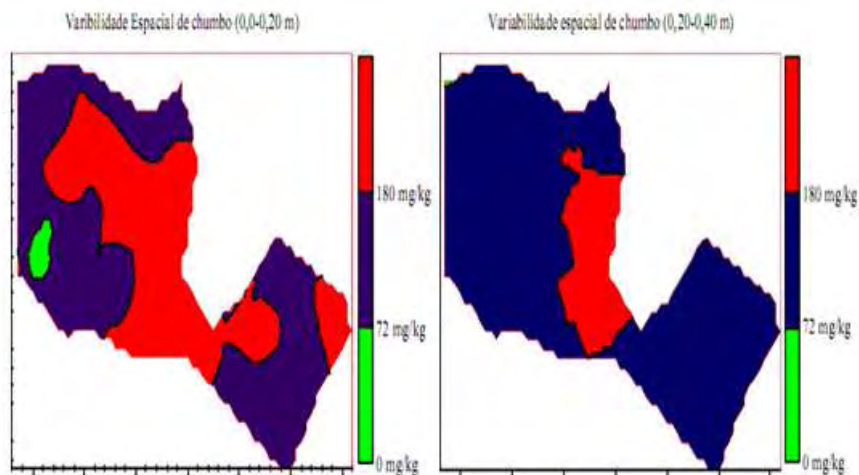


Figura 13. Variabilidade espacial do chumbo na área de estudo.

Fonte: Amaral Sobrinho (2008).

No que concerne aos compostos orgânicos, a despeito do uso de explosivos, como o TNT, na técnica de destruição a céu aberto dos explosivos e munições inservíveis, não foi encontrada na área de estudo, contaminação por compostos orgânicos aromáticos. O responsável pelo diagnóstico destes elementos foi a Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-RJ, a qual utilizou o procedimento analítico baseado no método EPA 8330 adaptado por cromatografia líquida com detector de varredura de diodo (HPLC/CAD).

Em 2009, sob plano de investigação coordenado pela COPPE-UFRJ e IME, atividades de campo como levantamento planialtimétrico, sondagens a percussão com Standard Penetration Test - SPT, levantamento geofísico (eletrorresistividade) e coletas de amostras de solo (deformadas e blocos) perto da área central de destruição na área de estudo foram realizadas. No que concerne à análise laboratorial dos metais pesados, ao contrário deste estudo e da investigação preliminar feita para poluentes inorgânicos, a dissertação de mestrado de Alessandra Almeida Dias da Silva, cujo título se chama Estudo da Contaminação por Metais Pesados em Área de Destruição de Munição, originada da investigação acima mencionada, utilizou o método de extração sequencial de metais pesados em solo (SILVA, 2010). O plano de investigação proposto propiciou dados e informações importantes como a análise dos fluxos subterrâneos e de escoamento superficial, posição do lençol d'água, medida indireta da pluma de contaminação no subsolo e a caracterização física e físico-quími-

ca dos estratos de solo e análise química. Ainda, ensaios de batelada, adensamento, retenção de umidade e permeabilidade no solo foram realizados com o intuito de determinar parâmetros de transporte das espécies metálicas através do solo. No que tange a contaminação por metais pesados no solo, esta investigação validou a investigação preliminar da área de estudo, encontrando elevados teores de cobre e de chumbo na região central de destruição. Além disto, os resultados obtidos através da extração sequencial para o metal pesado chumbo mostraram um comportamento coerente com o citado na literatura, na qual este metal associa-se mais expressivamente com os óxidos de ferro e manganês (fração redutora). O cobre, assim como o chumbo, mostrou um comportamento de acordo com o esperado, além da ligação com substâncias orgânicas apresentou baixa mobilidade. Os teores mais significativos deste metal foram detectados na fração trocável.

Comentários Finais

Assim como ocorre em outras áreas contaminadas e/ou impactadas por atividades antropogênicas, as áreas destinadas a atividades de destruição de munição no Brasil necessitam de muitos estudos se o objetivo for o desenvolvimento de metodologias para a remediação dessas áreas contaminadas por explosivos. Esses estudos devem contemplar em seu desenvolvimento a adoção de uma equipe multidisciplinar para tratar dos temas em questão.

Por ser uma das tecnologias de remediação ambiental das mais baratas e com grande potencial de adoção no país inteiro, a tecnologia da fitorremediação deveria ser incentivada nestes estudos, pois trata-se de uma tecnologia que pode ser utilizada para diversos contaminantes isolados e em conjunto, já que esse tipo de contaminação apresentado neste trabalho, apresenta tanto contaminantes orgânicos, como contaminantes inorgânicos nas áreas impactadas.

Como a evolução das tecnologias vem se direcionando para soluções cada vez mais naturais, já existe um reconhecimento comprovado de que processos de atenuação natural, biorremediação e fitorremediação, podem contribuir de forma significativa no controle das plumas de contaminação do solo e das águas subterrâneas, além de serem economicamente mais viáveis que outras tecnologias empregadas.

A fitorremediação possui também, como importante característica, sua grande versatilidade, podendo ser utilizada para remediação do meio aquático, ar e solo, com variantes que dependem dos objetivos a serem atingidos.

Referências

WON, W. D.; DISALVO, L. H.; NG, J. (1976). Toxicity and mutagenicity of 2,4,6-trinitrotoluene and its microbial metabolites. **Applied and Environmental Microbiology**, 31(4), 576-580p.

ABREU, C. A. de; LOPES, A. S.; SANTOS, G. C. G. dos. Micronutrientes. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F. de; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; LIMA, J. C. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. cap. 11, p. 645-736.

ACCIOLO, A. M. A.; SIQUEIRA, J. O. Contaminação química e biorremediação do solo In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. v. 1, p. 299-352.

AGUIAR, M. R. M. P. de; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1145-1154, 2002.

ALBERT, H.; PINTA, M. **Trace elements in soils**. Amsterdam: Elsevier, 1977. 395 p.

ALBRIGHT, R. D. **Cleanup of chemical and explosive munitions**. Norwich: W. Andrew, 2008. 330 p.

ALLEONI, L. R. F.; IGLESIAS, C. S. M.; MELLO, S. de C.; CAMARGO, O. A. de; CASAGRANDE, J. C.; LAVORENTI, N. A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum Agronomy**, v. 27, n. 4, p. 729-737, Oct./Dec. 2005.

ALLOWAY, B. J.; AYERS, D. C. **Chemical principles of environmental pollution**. 2nd ed. London: Blackie Academic & Professional, 1996. 395 p.

ALLOWAY, B. J. (Ed.). **Heavy metals in soils**. 2nd ed. London: Blackie Academic & Professional, 1995. 368 p.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B. **Avaliação da contaminação por metais pesados de área de destruição de munição e do seu entorno**: relatório final. Rio de Janeiro: FAPUR-UFRRJ, 2008. Divulgação restrita.

ANDERSON, T. J. **Phytoremediation of energetic compounds at Eglin Air Force Base**. 2010. 81 f. Thesis (Master of Science) – University of Iowa, Iowa.

ANDRADE, J. C. da M. e; TAVARES, S. R. de L.; MAHLER, C. F. **Fitorremediação**: o uso de plantas na melhoria da qualidade ambiental. 1. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2007. 176 p.

ARNDT, U.; SCHWEIZER, B. The use of bioindicators for environmental monitoring in tropical and subtropical countries. In: ELLENBERG, H. (Ed.). **Biological monitoring**: signals from the environment. Braunschweig: Vieweg, 1991. p. 199-298.

AZZOLINI, M. **Restauração ecológica de áreas impactadas por cinzas de carvão mineral:** contribuição da mamona (*Ricinus communis* L.) e respostas da espécie a metais pesados. 2008. 181 f. Tese (Doutorado em Botânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. São Paulo: Bookman, 2002. 622 p.

BAKER, A. J. M. Accumulators and excluders: strategies in the response of plants to heavy metals. **Journal of Plant Nutrition**, v. 3, n. 1/4, p. 643-654, 1981.

BAKER, D. E. Copper. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.). **Heavy metals in soils**. New York: J. Wiley, 1990. p. 151-175.

BARBOSA, M. C.; MARQUES, M. E. S. **Relatório da visita à Fábrica CBC de Munições**. 2009. Divulgação restrita.

BARCELÓ, J.; POSCHENRIEDER, C. Respuestas de las plantas a la contaminación por metales pesados. **Suelo y Planta**, v. 2, p. 345-361, 1992.

BÁSCONES, M. I. S. **Determinación de metales pesados em suelos de Medina Del Campo (Valladolid):** contenidos extraíbles, niveles fondo y de referencia. 2003. 275 f. Tesis (Doctorado) – Facultad de Ciencias, Departamento de Química Analítica, Universidade de Valladolid, Medina Del Campo.

BERGMANN, W. **Nutritional disorders of plants:** developments, visual and analytical diagnosis. Jena: Gustav Fischer Verlag, 1992. 741 p.

BERROW, M. L.; MITCHELL, R. L. Location of trace elements in soil profiles: total and extractable content of individual horizons. **Transactions of the Royal Society of Edinburgh**, v. 71, n. 2, p. 103-121, 1980.

BLAYLOCK, M. J.; SALT, D. E.; DUSHENKOV, S.; ZAKHAROVA, O.; GUSSMAN, C.; KAPULNIK, Y.; ENSLEY, B. D.; RASKIN, I. Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents. **Environmental Science and Technology**, v. 31, n. 3, p. 860-865, 1997.

BOSCOV, M. E. G. **Contribuição ao projeto de sistemas de contenção de resíduos perigosos utilizando solos lateríticos**. 1997. 2 v. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

BRASIL. **Lei nº 11.706, de 19 de junho de 2008**. Altera e acresce dispositivos à Lei no 10.826, de 22 de dezembro de 2003, que dispõe sobre registro, posse e comercialização de armas de fogo e munição e sobre o Sistema Nacional de Armas - Sinarm e define crimes. Brasília, DF, 20 jun. 2008. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2008/Lei/L11706.htm>. Acesso em: 3 jul. 2015.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Biodiversidade**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/biodiversidade.html>>. Acesso em: 10 jul. 2015.

BRASIL. Ministério do Trabalho. Portaria nº 3.214, de 8 de junho de 1978. Aprova as Normas Regulamentadoras - NR - do Capítulo V, Título II, da Consolidação das Leis do Trabalho, relativas a Segurança e Medicina do Trabalho. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 6 jul. 1978. Seção 1, n. 127, p. 10.423.

BRICKA, R. M.; WILLIFORD, C. W.; JONES, L. W. **Technology assessment of currently available and developmental techniques for heavy metals-contaminated soils treatment**. Washington, DC: U.S. Army Corps of Engineers, 1993. (Technical report IRRP-93-4).

BRITO, G. C. B.; SOUZA, D. B. de; VASCONCELOS, F. C. W.; BRAGA, L. da C. A importância da bioprospecção de microrganismos em áreas contaminadas com produtos derivados do petróleo. **Revista em Agronegócios e Meio Ambiente**, v. 3, n. 3, p. 291-310, set./dez. 2010.

BROOKS, R. R. Geobotany and hyperaccumulators. In: BROOKS, R. R. (Ed). **Plants that hyperaccumulate heavy metals: their role in phytoremediation, microbiology, archaeology, mineral exploration and phytomining**. Cambridge: CAB International, 1998. p. 55-94.

BROOKS, R. R.; LEE, J.; REEVES, R. D.; JAFFRÉ, T. Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 7, p. 49-77, 1997.

BRUM, T. **Técnicas de remediação ambiental de áreas contaminadas por explosivos**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Defesa) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.

BURGER, J. Bioindicators: a review of their use in the environmental literature 1970-2005. **Environmental Bioindicators**, v. 1, n. 2, p. 136-144, 2006.

CALDERÓN-SALINAS, J. V.; VALDÉZ-ANAYA, B.; MAZÚNIGA-CHARLES; ALBORES-MEDINA, A. Lead exposure in a population of Mexican children. **Human & Experimental Toxicological**, v. 15, n. 4, p. 305-311, 1996.

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. da; RAIJ, B. van; ABREU, C. A. de (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq: FAPESP: POTAFOS, 2001. 600 p.

CAPUTO, H. P. **Mecânica dos solos e suas aplicações: fundamentos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1988. 234 p.

CARNEIRO, R. M. A. **Bioindicadores vegetais de poluição atmosférica: uma contribuição para a saúde da comunidade**. 2004. 146 f. Dissertação (Mestrado em Enfermagem em Saúde Pública) – Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

CARRERAS, H. A.; PIGNATA, M. L. Comparison among air pollutants, meteorological conditions and some chemical parameters in the transplanted lichen *Usnea amblyoclada*. **Environmental Pollution**, v. 111, n. 1, p. 45-52, Jan. 2001.

CETESB. **Decisão de Diretoria nº 195-2005- E, de 23 de novembro de 2005**. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo - 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. São Paulo, 2005. 4 p.

CETESB. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2001. 84 p.

CHANG, T. W.; WANG, M. K.; LIN, C. Adsorption of copper in the different sorbent/water ratios of soil systems. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 138, p. 199-209, 2002.

CHEKOL, T.; VOUGH, L. R.; CHANEY, R. L. Phytoremediation of polychlorinated biphenyl-contaminated soils: the rhizosphere effect. **Environment International**, v. 30, n. 6, p. 799-804, Aug. 2004.

CHIBA, W. A. C.; PASSERINI, M. D.; TUNDISI, J. G. Metal contamination in benthic macroinvertebrates in a sub-basin in the southeast of Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, v.71, n. 2, p. 391-399, 2011.

CHRISTENSEN, T. H.; KJELDSSEN, P.; BJERG, P. L.; JENSEN, D. L.; CHRISTENSEN, J. B.; BAUN, A.; ALBRECHTSEN, H.-J.; HERON, G. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. **Applied Geochemistry**, v. 16, n. 7/8, p. 659-718, Jun. 2001.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). **Resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, DF, 30 dez. 2009. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 3 jul. 2015.

CUNHA, K. P. V. da; NASCIMENTO, C. W. A. do; PIMENTEL, R. M. de M.; ACCIOLY, A. M. de A.; SILVA, A. J. da. Disponibilidade, acúmulo e toxidez de cádmio e zinco em milho cultivado em solo contaminado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 3, p. 1319-1328, 2008.

DANA, J. D. **Manual de mineralogia**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1978. 642 p.

DEMUELENAERE, R. G. de A. **Caracterização de propriedades de transporte de metais pesados em solos residuais do Rio de Janeiro**. 2004. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

DE TEMMERMAN, L.; BELL, J. N. B.; GARREC, J. P.; KLUMPP, A.; KRAUSE, G. H. M.; TONNEIJCK, A. E. G. Biomonitoring of air pollutants with plants: considerations for the future. In: KLUMPP, A.; ANSEL, W.; KLUMPP, G. (Ed.). **Urban air pollution, bioindication and environmental awareness**. Göttingen: Cuvillier Verlag, 2004. p. 337-373.

DIAS, A. E. X. Biorremediação de áreas afetadas por resíduos sólidos tóxicos. In: SISSINO, C. L. S.; OLIVEIRA, R. M. de (Org.). **Resíduos sólidos, ambiente e saúde: uma visão multidisciplinar**. Rio de Janeiro: Fiocruz, 2000. p. 79-98.

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. 50 p.

DOMINGOS, M.; KLUMPP, A.; KLUMPP, G. Air pollution impact on the Atlantic forest in the Cubatão region, SP, Brazil. **Ciência e Cultura**, v. 50, n. 4, p. 230-236, Jul./Aug. 1998.

ENVIRONMENT CANADA. **Export and import of hazardous waste regulations**. Quebec, 1999. Disponível em: <<http://www.ec.gc.ca/tmd/engclass.htm>>. Acesso em: 3 jul. 2015.

ESTADOS UNIDOS. Environmental Protection Agency. **Consortium for site characterization technology fact sheet**. Washington, DC: Office of Solid Waste and Emergency Response, 1997. EPA 542-F-97-020.

ESTADOS UNIDOS. Environmental Protection Agency. **Handbook on the management of munitions response actions**: interim final. Washington, DC: Office of Solid Waste and Emergency Response, 2005. 92 p. EPA 505-B-01-001.

FADIGAS, F. de S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. do; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C. dos; FREIXO, A. A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, v. 61, n. 2, p. 151-159, 2002.

FADIGAS, F. de S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. do; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C. dos; FREIXO, A. A. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 3, p. 699-705, 2006.

FAQUIN, V. **Nutrição mineral de plantas**. Lavras: UFLA: FAEPE, 2005.

FERGUSON, C. C. Assessing risks from contaminated sites: policy and practice in 16 european countries. **Land Contamination & Reclamation**, v. 7, n. 2, p. 33-54, 1999.

FERNANDES, M. S. **Nutrição mineral de plantas**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2006.

FERNANDES, R. B. A.; LUZ, W. V.; FONTES, M. P. F.; FONTES, L. E. F. Avaliação da concentração de metais pesados em áreas olerícolas no Estado de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 11, n. 1, p. 81-93, 2007.

FLOKSTRA, B. R.; AKEN, B. van; SCHNOOR, J. L. Microtox (R) toxicity test: detoxification of TNT and RDX contaminated solutions by popular tissue cultures. **Chemosphere**, v. 71, n. 10, p. 1970-1976, 2008.

FORD, R. G.; SCHEINOST, A. C.; SPARKS, D. L. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. **Advances in Agronomy**, v. 74, p. 41-62, 2001.

FOY, C. D.; CHANEY, R. L.; WHITE, M. C. The physiology of metal toxicity in plants. **Annual Review of Plant Physiology**, v. 29, p. 511-566, 1978.

FOYER, C. H.; LOPEZ DELGADO, H.; DAT, J. F.; SCOTT, I. M. Hydrogen peroxide and glutathione associated mechanisms of acclimatory stress tolerance and signaling. **Physiologia Plantarum**, v. 100, n. 2, p. 241-254, Jun. 1997.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. **Groundwater**. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1979.

GADD, G. M. Biosorption. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 55, n. 3, p. 302-304, 1992.

GARBISU, C.; ALKORTA, I. Phytoextraction: a cost effective plant-based technology for the removal of metals from the environment. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 3, p. 229-236, 2001.

GARTY J.; KLOOG N.; COHEN Y. Integrity of lichen cell membranes in relation to concentration of airborne elements. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 34, n. 2, p. 136-144, 1998.

GARZA, A.; VEGA, R.; SOTO, E. Cellular mechanisms of lead neurotoxicity. **Medical Science Monitor**, v. 12, n. 3, p. 57-65, 2006.

GOERING, P. L. Lead-protein interactions as a basis for lead toxicity. **Neurotoxicology**, v. 14, n. 2/3, p. 45-60, 1993.

GORONTZY, T.; DRZYGA, O.; KAHL, M. W.; BRUNS-NAGEL, D.; BREITUNG, J.; VON LOEW, E.; BLOTEVOGEL, K. H. Microbial degradation of explosives and related compounds. **Critical Reviews in Microbiology**, v. 20, n. 4, p. 265-284, 1994.

GRANDJEAN, P. Health significance of metal exposures. In: WALLACE, R. B.; DOEBBELING, B. N.; LAST, J. M. (Ed.). **Public health & preventive medicine**. 14th ed. Stamford: Appleton & Lange, 1998.

GUEDES, J. do N. **Diagnóstico e estudo da variabilidade espacial da contaminação por metais pesados em solos e águas superficiais de área de destruição de munição**. 2009. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. In: VIDAL-TORRADO, P.; ALLEONI, L. R. F.; COOPER, M.; SILVA, A. P. da; CARDOSO, E. J. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. v. 4, p. 345-390.

GUIMARÃES, E. T.; DOMINGOS, M.; ALVES, E. S.; CALDINI JUNIOR, N.; LOBO, D. J. A.; LICHTENFELS, A. J. F. C.; SALDIVA, P. H. N. Detection of genotoxicity of air pollutants in and around the city of São Paulo (Brazil) with the Tradescantia-micronucleus (Trad-MCN) assay. **Environmental and Experimental Botany**, v. 44, n. 1, p. 1-8, Aug. 2000.

GURER-ORHAN, H.; SABIR, H. U.; ÖZGÜNES, H. Correlation between clinical indicators of lead poisoning and oxidative stress parameters in controls and lead-exposed workers. **Toxicology**, v. 195, n. 2/3, p. 147-154, Feb. 2004.

HALL, J. L. Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance. **Journal of Experimental Botany**, v. 53, n. 366, p. 1-11, Jan. 2002.

HATER, R. D.; NAIDU, R. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. **Soil Science Society of American Journal**, v. 65, n. 3, p. 597-612, 2001.

HEWITT, A. D.; JENKINS, T. F.; WALSH, M. E.; WALSH, M. R.; BIGL, S. R.; RAMSEY, C. A. **Protocols for collection of surface soil samples at military training and testing ranges for the characterization of energetic munitions constituents**. Hanover: U.S. Army Engineer Research and Development Center, Cold Regions Research and Engineering Laboratory, 2007. ERDC/CRREL TR-07-10.

HOGG, D. S.; MCLAREN, R. G.; SWIFT, R. S. Desorption of copper from some New Zealand soils. **Soil Science Society of American Journal**, v. 57, n. 2, p. 361-366, 1993.

HOUAISS, A. **Dicionário Houaiss da Língua Portuguesa**. Rio de Janeiro: Objetiva, 2001.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry. **IARC Monographs**, v. 58, 1993.

JEEVAN RAO, K.; SHANTARAM, M. V. Effect of urban solid wastes on dry matter yield, uptake of micronutrients and heavy metals by maize plants. **Journal of Environmental Biology**, v. 17, p. 25-32, 1996.

JENKINS, T. F.; BARTOLINI, C.; RANNEY, T. A. **Stability of CL-20, TNAZ, HMX, RDX, NG, and PETN in moist, unsaturated soil**. Hanover: Engineer Research and Development Center, 2003.

JL, G. L.; LI, H. Y. Electrostatic adsorption of cations. In: YU, T. R. (Ed.). **Chemistry of variable charge soils**. New York: Oxford University Press, 1997. p. 65-111.

JOHN, M. K. Cadmium adsorption maxima of soils as measured by the Langmuir isotherm. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 52, n. 3, p. 343-350, 1972.

JORDÃO, C. P.; ALVES, N. M.; PEREIRA, J. L.; BELLATO, C. R.; ALVAREZ, V. H. Adsorção de íons Cu²⁺ em Latossolo Vermelho-Amarelo Húmico. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 5-11, 2000.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC Press, 1984. 315 p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2001.

KLUMPP, A.; DOMINGOS, M.; KLUMPP, G. Assessment of the vegetation risk by fluoride emissions from fertiliser industries at Cubatão, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 192, n. 3, p. 219-228, Dec. 1996.

KLUMPP, A.; KLUMPP, G.; ANSEL, W. EuroBionet: standardised methods for biomonitoring air quality in European cities. **EnviroNews International Society of Environmental Botanists**, v. 9, n. 3, p. 4-6, Jul. 2003.

KÖHL, K. L.; LÖSCH, R. Experimental characterisation of metal tolerance. In: PRASAD, M. N. V. (Ed.). **Heavy metal stress in plants: from biomolecules to ecosystems**. Berlin: Springer, 2004. p. 434-454.

KRUPA, S. V.; LEGGE, A. H. Foliar injury symptoms of Saskatoon serviceberry (*Amelanchier alnifolia* Nutt.) as a biological indicator of ambient sulfur dioxide exposures. **Environmental Pollution**, v. 106, n. 3, p. 449-454, 1999.

KUO, S.; BAKER, A. S. Sorption of copper, zinc, and cadmium by some acid soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 44, n. 5, p. 969-974, 1980.

KUPPER, H.; KRONECK, P. M. H. Heavy metal uptake by plants and Cyanobacteria. In: SIGEL, A.; SIGEL, H.; SIGEL, R. K. O. (Ed.). **Metal ions in biological systems**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. v. 44, p. 97-144.

LAGERWERFF, J. V.; SPECHT, A. W. Contamination of roadside soil and vegetation with cadmium, nickel, lead, and zinc. **Environmental Science & Technology**, v. 4, n. 7, p. 583-586, 1970.

LASAT, M. M. Phytoextraction of metals from contaminated soil: a review of plant/soil/metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues. **Journal of Hazardous Substance Research**, v. 2, 1999.

LAURITZEN, E. K.; STRAARUP, M.; SÁNCHEZ, I. G. Industrial ammunition stockpile recovery: saving energy and resources and protecting the environment. **Journal of Mine Action**, v. 10, n. 2, 2006. Disponível em: <<https://commons.lib.jmu.edu/cisr-journal/vol10/iss2/9>>. Acesso em: 5 out. 2010.

LIAO, M. T.; HEDLEY, M. J.; WOOLLEY, D. J.; BROOKS, R. R.; NICHOLS, M. A. Copper uptake and translocation in chicory (*Cichorium intybus* L. cv Grasslands Puna) and tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill. cv Rony) plants grown in NFT system. I. Copper uptake and distribution in plants. **Plant and Soil**, v. 221, n. 2, p. 135-142, 2000.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. New York: J. Wiley, 1979. 449 p.

MACHADO, S. L.; RIBEIRO, L. D.; KIPERSTOK, A.; BOTELHO, M. A. B.; CARVALHO, M. de F. Diagnóstico da contaminação por metais pesados em Santo Amaro - BA. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 2, p. 140-155, abr./jun. 2004.

MACHADO, S.; RABELO, T. S.; PORTELLA, R. B.; CARVALHO, M. de F.; MUÑOZ MAGNA, G. A. A study of the routes of contamination by lead and cadmium in Santo Amaro, Brazil. **Environmental Technology**, v. 34, n. 5, p. 559-571, 2013.

MACNAIR, M. R.; BAKER, A. J. M. Metal-tolerant plants: an evolutionary perspective. In: FARAGO, M. E. (Ed). **Plants and the chemical elements, biochemistry, uptake, tolerance and toxicity**. Weinheim: VCH, 1994. p. 67-85.

MACNAIR, M. R. The genetics of metal tolerance in vascular plants. **New Phytologist**, v. 124, n. 4, p. 541-559, 1993.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral das plantas**. São Paulo: Ceres, 1980. 251 p.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental**: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos. São Paulo: ProduQuímica e Comércio, 1994. 153 p.

MALAVOLTA, E.; PIMENTEL-GOMES, F.; ALACARDE, J. C. **Adubos e adubações**. São Paulo: Nobel, 2002. 200 p.

MARQUES, M. O.; MELO, W. J.; MARQUES, T. A. Metais pesados e o uso de biossólido na agricultura. In: TSUTIYA, M. T.; COMPARINI, J. B.; ALEM SOBRINHO, P.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P. de C. T. de; MELFI, A. J.; MELO, W. J. de; MARQUES, M. O. (Ed.). **Biossólidos na agricultura**. 1. ed. São Paulo: SABESP, 2001. p. 365-403.

MARQUES, T. C. L. L. de S. e M.; MOREIRA, F. M. de S.; SIQUEIRA, J. O. Crescimento e teor de metais de muda de espécies arbóreas cultivadas em solo contaminado com metais pesados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, n. 1, p. 121-132, jan. 2000.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. 2nd ed. London: Academic Press, 1995. 889 p.

MA, T. H. The international program on plant bioassay and the report of the follow-up study after the hands-on workshop in China. **Mutation Research**, v. 426, n. 2, p. 103-106, 1999.

MATTIAZZO, M. E.; GLÓRIA, N. A. Parâmetros para adição a solos de resíduos contendo metais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25., 1995, Viçosa, MG. **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**: resumos expandidos. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo: Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Solos, 1995. p. 2315-2317.

MCBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soil**. New York: Oxford University Press, 1994. 406 p.

MCBRIDE, M. B.; TYLER, L. D.; HOVDE, D. A. Cadmium adsorption by soils and uptake by plants as affected by soil chemical properties. **Soil Science Society of America Journal**, v. 45, n. 4, p. 739-744, 1981.

MCBRIDE, M.; SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W. Solubility control of Cu, Zn, Cd e Pb in contaminated soils. **European Journal of Soil Science**, v. 48, n. 2, p. 337-346, 1997.

MCCORMICK, N. G.; FEEHERRY, F. E.; LEVINSON, H. S. Microbial transformation of 2,4,6-trinitrotoluene and other nitroaromatic compounds. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 31, n. 6, p. 949-958, 1976.

MCGRATH, S. P.; DUNHAM, S.; CORRELL, R. L. Potential for phytoextraction of zinc and cadmium from soils using hyperaccumulator plants. In: TERRY, N.; BANUELOS, G. (Ed.). **Phytoremediation of contaminated soil and water**. Boca Raton: CRC Press, 2000. p. 109-127.

MELLO, F. de A. F. de; BRASIL SOBRINHO, M. O. C.; ARZOLLA, S.; SILVEIRA, R. I.; COBRA NETTO, A.; KIEHL, J. de C. **Fertilidade do solo**. 2. ed. Piracicaba: Nobel, 1984. 400 p.

MENGEL, K.; KIRKBY, E. A. **Principles of plant nutrition**. 4th ed. Bern: International Potash Institute, 1987. 687 p.

MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Genesis, 2000. 173 p.

MITCHELL, J. K. Conduction phenomena: from theory to geotechnical practice. **Géotechnique**, v. 41, n. 3, p. 299-340, 1991.

MITSIOS, I. K.; DANALATOS, N. G. Bioavailability of trace elements in relation to root modification in the rhizosphere. In: PRASAD, M. N. V.; SAJWAN, K. S.; NAIDU, R. (Ed.). **Trace elements in the environment: biogeochemistry, biotechnology and bioremediation**. Boca Raton: CRC Press: Taylor & Francis, 2006. p. 25-37.

MOHR, H.; SCHOPFER, P. **Plant physiology**. Berlin: Springer-Verlag, 1995. 629 p.

PANDOLFINI, T.; GABBRIELLI, R.; COMPARINI, C. Nickel toxicity and peroxidase activity in seedlings of *Triticum aestivum* L. **Plant, Cell & Environment**, v. 15, n. 6, p. 719-725, 1992.

PAOLIELLO, M. M. B.; CHASIN, A. A. M. **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos**. Salvador: Centro de Recursos Ambientais, 2001. 144 p. (Cadernos de referência ambiental, v. 3).

PIGNATA, M. L.; GUDIÑO, G. L.; CAÑAS, M. S.; ORELLANA, L. Relationship between foliar chemical parameters measured in *Melia azedarach* L. and environmental conditions in urban areas. **Science of the Total Environment**, v. 243/244, p. 85-96, 1999.

PRASAD, M. N. V. (Ed.). **Heavy metal stress in plants: from biomolecules to ecosystems**. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag, 2004. 461 p.

POSTCH, C. **Mineralogia**. Rio de Janeiro: Livraria São José, 1967. 337 p.

PRUTTON, C. F.; MARON, S. H. **Fundamental principles of physical chemistry**. New York: Macmillan, 1951. 806 p.

RABELO, T. S. **Estudo da contaminação remanescente de chumbo e cádmio no município de Santo Amaro-BA**. 2010. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental Urbana) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. **Biologia vegetal**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1996. 728 p.

ROSSI, C.; LIMA, G. P. P. Cádmio e a atividade de peroxidase durante a germinação de sementes de feijoeiro. **Scientia Agrícola**, v. 58, n. 1, p. 197-199, 2001.

ROSS, S. M. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In: ROSS, S. M. (Ed.). **Toxic metals in soil-plant systems**. New York: Wiley, 1994. p. 63-152.

ROWE, R. K.; QUIGLEY, R. M.; BOOKER, J. R. **Clayey barrier systems for waste disposal facilities**. London: CRC Press, 1995. 390 p.

SALT, D. E.; BLAYLOCK, M.; KUMAR, N. P.; DUSHENKOV, S.; ENSLEY, B. D.; CHET, I.; RASKIN, I. Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants. **Biotechnology**, v. 13, n. 5, p. 468-474, 1995.

SALT, D. E. Responses and adaptations of plants to metal stress. In: HAWKESFORD, M. J.; BUCHNER, P. (Ed.). **Molecular analysis of plant adaptation to the environment**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001. p. 159-179.

SCERBO, R.; POSSENTI, L.; LAMPUGNANI, L.; RISTORI, T.; BARALE, R.; BARGHIGIANI, C. Lichen (*Xanthoria parietina*) biomonitoring of trace element contamination and air quality assessment in Livorno Province (Tuscany, Italy). **Science of the Total Environment**, v. 241, p. 91-106, 1999.

SCHROEDER, H. A.; TIPTON, I. H.; NASON A. P. Trace metals in man: strontium and barium. **Journal of Chronic Diseases**, v. 25, n. 9, p. 491-517, 1972.

SELIM, H. M. Modeling the transport and retention of inorganics in soils. **Advances in Agronomy**, v. 47, p. 331-384, 1992.

SHREVE, R. M.; BRINK JUNIOR, J. A. **Indústrias de processos químicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1997.

SILVA, A. A. D. da. **Estudo da contaminação por metais pesados em área de destruição de munição**. 2010. 156 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SILVA, L. C. da; AZEVEDO, A. A.; SILVA, E. A. M. da; OLIVA, M. A. Flúor em chuva simulada: sintomatologia e efeitos sobre a estrutura foliar e o crescimento de plantas arbóreas. **Revista Brasileira de Botânica**, v. 23, n. 4, p. 385-393, 2000.

SOARES, C. R. F. S.; ACCIOLY, A. M. de A.; MARQUES, T. C. L. de S. e M.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S. Acúmulo e distribuição de metais pesados nas raízes, caule e folhas de mudas de árvores em solo contaminado por rejeitos de indústria de zinco. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, v. 13, n. 3, p. 302-315, 2001.

SPITTLER, T. M.; FEDER, W. A. A study of soil contamination and plant lead uptake in Boston urban gardens. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 10, n. 9, p. 1195-1210, 1979.

SUMITA, N. M.; MENDES, M. E.; MACCHIONE, M.; GUIMARÃES, E. T.; LICHTENFELS, A. J. F. C.; LOBO, D. J. A.; SALDIVA, P. H. N. *Tradescantia pallida* cv. *purpurea* Boom in the characterization of air pollution by accumulation of trace elements. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 53, n. 5, p. 574-579, 2003.

SWAINE, D. J.; MITCHELL, R. L. Trace-element distribution in soil profiles. **Journal of Soil Science**, v. 11, n. 2, p. 347-368, 1960.

THIBOUTOT, S.; AMPLEMAN, G.; HEWITT, A. D. **Guide for characterization of sites contaminated with energetic materials**. Hanover: U.S. Army Engineer Research and Development Center, 2002. (Technical report ERDC/CRREL TR-02-1).

THOMÉ, A.; KNOP, A. Movimento de contaminantes no solo. In: SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE O USO DA ÁGUA NA AGRICULTURA, 2., 2006, Passo Fundo. **Anais...** Passo Fundo: UPF: Plantio Direto Eventos, 2006. v. 1, p. 1-14.

VALLEE, B. L.; ULMER, D. D. Biochemical effects of mercury, cadmium, and Lead. **Annual Review of Biochemistry**, v. 41, n. 10, p. 91-128, 1972.

WHO. **Trace elements in human nutrition and health**. Geneva, 1996. 361 p.

WON, W. D.; DISALVO, L. H.; NG, J. Toxicity and mutagenicity of 2,4,6-trinitrotoluene and its microbial metabolites. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 31, n. 4, p. 576-580, 1976.

XAVIER, R. B. L. **Impacto da atividade de destruição de munição na vegetação circundante: estudo de caso para metais pesados**. 2012. 185 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.