

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS - GEOQUÍMICA

JANAINA DE ASSIS MATOS

**MARCADORES DE SOLO PARA USO FORENSE: UMA FERRAMENTA PARA A
ELUCIDAÇÃO DE HOMICÍDIOS NA BAIXADA FLUMINENSE (RJ)**



NITERÓI

2023

JANAINA DE ASSIS MATOS

**MARCADORES DE SOLO PARA USO FORENSE: UMA FERRAMENTA PARA A
ELUCIDAÇÃO DE HOMICÍDIOS NA BAIXADA FLUMINENSE (RJ)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor. Área de Concentração: Geoquímica Ambiental.

Orientador:

Prof^a. Dr^a. Carla Semiramis Silveira

Coorientadora:

Prof^a. Dr^a. Silvana Vianna Rodrigues

NITERÓI

2023

Ficha catalográfica automática - SDC/BGQ
Gerada com informações fornecidas pelo autor

M425m Matos, JANAINA DE ASSIS
Marcadores de solo para uso forense: uma ferramenta para a
elucidação de homicídios na Baixada Fluminense (RJ) /
JANAINA DE ASSIS Matos. - 2023.
167 p.: il.

Orientador: Carla Semiramis Silveira.
Coorientador: Silvana Vianna Rodrigues.
Tese (doutorado)-Universidade Federal Fluminense, Instituto
de Química, Niterói, 2023.

1. Solo. 2. Ciências forenses. 3. Química analítica. 4.
Baixada Fluminense. 5. Produção intelectual. I. Silveira,
Carla Semiramis, orientadora. II. Rodrigues, Silvana Vianna,
coorientadora. III. Universidade Federal Fluminense. Instituto
de Química. IV. Título.

CDD - XXX

Bibliotecário responsável: Debora do Nascimento - CRB7/6368

JANAINA DE ASSIS MATOS

MARCADORES DE SOLO PARA USO FORENSE: UMA FERRAMENTA PARA A ELUCIDAÇÃO DE HOMICÍDIOS NA BAIXADA FLUMINENSE (RJ)

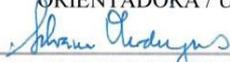
Tese de doutorado apresentada ao Curso de Pós - Graduação em Geociências da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do **Grau de Doutor**. Área de Concentração: **Geoquímica Ambiental**.

Aprovada em dezembro de 2023.

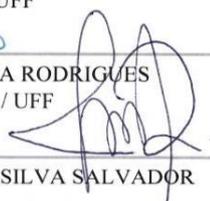
BANCA EXAMINADORA



PROF. DRA CARLA SEMIRAMIS SILVEIRA
ORIENTADORA / UFF



PROF. DRA. SILVANA VIANNA RODRIGUES
CO-ORIENTADORA / UFF



PROF. DR. FÁBIO AUGUSTO DA SILVA SALVADOR
PF



PROF. DR. GABRIEL NUTO NÓBREGA
UFC



PROF. DR. LUCAS MATTOS DUARTE
UFF



PROF. DR. VANDER DE FREITAS MELO/UFPR
UFPR



PROF. DR. . WELINGTON KIFFER DE FREITAS
UFF

NITERÓI
2023

Dedico este trabalho aos meus filhos, Leonardo e Soraia, pela compreensão e paciência, nos momentos em que nos vimos privados de nosso convívio, e principalmente, a Deus, por me proporcionar a felicidade de ter eles em minha vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus, a quem agradeço pela vida, por todo caminho oferecido, por todas as janelas abertas e pelo privilégio de conhecer tantas pessoas maravilhosas, com quem tenho aprendido.

Ao Prof. Dr. Ricardo Augusto Calheiros de Miranda por ter me mostrado o caminho da pesquisa e por ser sempre o meu mentor, aqui ou em qualquer plano.

À Prof^a Dra. Carla Semiramis Silveira, pela orientação, apoio, dedicação, PACIÊNCIA e confiança neste trabalho.

À Prof^a Dra. Silvana Vianna Rodrigues, coorientadora, obrigada por ter me recebido, ter aceitado entrar nessa aventura conosco e pela orientação e apoio.

Ao Prof. Dr. Lucas Mattos Duarte, também meu coorientador, obrigada pelas orientações e por ter aceitado entrar nessa aventura conosco.

A todo o corpo docente do Departamento de Geoquímica Ambiental e do Instituto de Química, pelas aulas ministradas e conteúdos repassados acerca desta importante área do conhecimento científico sobre o meio ambiente. E ao corpo de funcionários do Instituto de Química e da UFF, pois sem suas valiosas atribuições, o curso não conseguiria o mesmo êxito.

Aos meus irmãos de projeto (ForenSo), pelo apoio e convivência!!!!

A Superintendência da Polícia Técnica Científica da Polícia Civil do Estado do Rio de Janeiro pelo apoio à pesquisa. E aos colegas e gestão da Delegacia de Homicídios da Baixada Fluminense, pois sem seu apoio e paciência essa pesquisa não seria possível.

À equipe da FIRJAN pelo apoio na pesquisa, especialmente o querido Vinícius.

A todos aqueles que de uma maneira ou de outra colaboraram para a realização deste trabalho.

"Conhecimento de Geologia: Prático, mas limitado. Diferencia, num relance, solos uns dos outros. Depois de caminhadas, mostrou-me salpicos nas suas calças e disse-me pela sua cor e consistência em que parte de Londres os tinha recebido." Dr.Watson descrevendo as habilidades de Sherlock Holmes - Estudo em Vermelho de Sir Arthur Conan Doyle

RESUMO

Análises de solo, como microvestígio de local de crime, já são usados em outros países e estados brasileiros para apurar se há ou não uma ligação entre o(s) suspeito(s) com o local do crime e/ou identificar uma região geográfica de interesse. Os altos números de homicídios na Baixada Fluminense promovem a imperiosa necessidade de aplicação de investimentos e técnicas de investigação, aliadas a perícia mais eficiente em toda essa região, na busca de solucionar crimes. Esta pesquisa levantou um banco de *fingerprint* para discriminação de solos na região da Baixada Fluminense. Esse banco contou com 51 amostras de solo superficial coletadas pelos municípios de Belford Roxo, Nova Iguaçu, Queimados e Seropédica. Os pontos de amostragem foram selecionados respeitando a diversidade geológica, de classe e uso do solo, aliada a ocorrências de homicídios registrados pela Polícia Civil do Estado do Rio de Janeiro. Das amostras foram levantadas 38 variáveis, distribuídas em análises de cor, densidade de partículas, pH, teor de matéria orgânica, granulométrica, elementar e mineralógica. Modificações foram promovidas e avaliadas na busca de adaptar a metodologia de análise de perfil de n-alcenos por cromatografia gasosa ao solo e condições brasileiras. Os homicídios na área de estudo ocorrem, em maioria, em áreas de classe de solo de perímetro urbano não consolidado e uso de solo urbano. Os solos superficiais apresentaram matizes mais intensificados no sentido da cor vermelha para amarela; pH classificado como “neutro”; grupo textural granulométrico classificado como “médio arenoso”; teor de matéria orgânica menor que 4%; significativa presença de minerais primários e/ou resistentes ao intemperismo, junto a minerais secundários e caulinita; densidade de partículas e análise elementar condizente com a mineralogia. Variáveis relacionadas ao grau de intemperismo dos solos discriminaram bem os solos da área de estudo. Esses solos foram discriminados, minimamente, em até 500 metros, utilizando 28 variáveis distribuídas nas análises elementar, mineralógica, granulométrica e de teor de matéria orgânica do solo. Isso comprova a capacidade de discriminação de solos para interesse forense. As modificações promovidas na metodologia de análise do perfil de n-alcenos resultaram no aumentar da faixa de n-alcenos identificáveis e na redução do tempo de análise, se mostrando promissora para a adição ao *fingerprint* do banco de solo.

Palavras-chave: Pedologia; perícia criminal; análise multivariada.

ABSTRACT

Soil analyses, such as crime scene microtraces, are already used in other countries and Brazilian states to determine whether or not there is a link between the suspect(s) and the crime scene and/or identify a geographic region of interest. The high number of homicides in Baixada Fluminense promotes the imperative need to apply investments and investigation techniques, combined with more efficient expertise throughout this region, in the search for solving crimes. This research created a fingerprint database for soil discrimination in the Baixada Fluminense region. This database included 51 samples of surface soil collected by the municipalities of Belford Roxo, Nova Iguaçu, Queimados and Seropédica. The sampling points were selected respecting the geological diversity, class and land use, combined with homicides recorded by the Civil Police of the State of Rio de Janeiro. From the samples, 38 variables were collected, distributed in color, particle density, pH, organic matter content, particle size, elemental and mineralogical analyses. Modifications were promoted and evaluated in an attempt to adapt the n-alkane profile analysis methodology by gas chromatography to Brazilian soil and conditions. Homicides in the study area occur, for the most part, in areas of unconsolidated urban perimeter soil class and urban land use. The surface soils showed more intensified hues from red to yellow; pH classified as “neutral”; grain size textural group classified as “medium sandy”; organic matter content less than 4%; significant presence of primary and/or weathering-resistant minerals, along with secondary minerals and kaolinite; particle density and elemental analysis consistent with mineralogy. Variables related to the degree of soil weathering well discriminated the soils in the study area. These soils were discriminated, minimally, within 500 meters, using 28 variables distributed in elemental, mineralogical, granulometric and soil organic matter content analyses. This proves the ability to discriminate soils for forensic interest. The modifications made to the n-alkane profile analysis methodology resulted in an increase in the range of identifiable n-alkanes and a reduction in analysis time, proving promising for addition to the soil database fingerprint.

Keywords: Pedology; criminal forensics; multivariate analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Comparativo entre número de registros de homicídios dolosos (com a intenção de matar) e desaparecimentos na Baixada Fluminense, entre os anos de 2017 a 2021	25
Figura 2 - Localização dos principais bancos de fingerprint de solos no mundo	32
Figura 3 - Homicídios, por municípios, na Baixada Fluminense no ano de 2017	34
Figura 4 - Taxa de Homicídios por 100 mil habitantes, por município da Baixada Fluminense, no ano de 2017	35
Figura 5 - Classes de Solo da Baixada Fluminense, levantadas por base cartográfica (1:250.000 – EMBRAPA,2003).....	38
Figura 6 - Uso do solo na Baixada Fluminense, levantados por base cartográfica (1:100.000 – INEA, 2017)	40
Figura 7 - Litologia na Baixada Fluminense, levantada por base cartográfica (1:100.000 – INEA,1998)	41
Figura 8 - Localização da Baixada Fluminense e área de estudo (Nova Iguaçu, Belford Roxo, Queimados e Seropédica)	42
Figura 9 - Litologia nos municípios Seropédica, Nova Iguaçu, Queimados e Belford Roxo, levantados por base cartográfica (1:100.000 – INEA,1998)	45
Figura 10 - Classe de solo nos municípios Seropédica, Nova Iguaçu, Queimados e Belford Roxo, levantados por base cartográfica (1:250.000 – EMBRAPA,2003).....	47
Figura 11 - Uso do solo nos municípios Seropédica, Nova Iguaçu, Queimados e Belford Roxo, levantados por base cartográfica (1:100.000 – INEA,2017).....	48
Figura 12 - Distribuição dos pontos de amostragem (n=51) pela área de estudo	56
Figura 13 - Esquema Amostral utilizado na área de estudo	57
Figura 14 - Fluxograma de tratamento das amostras	59
Figura 15 - Esquema de conservação e acondicionamento das amostras de solo para análises orgânicas da pesquisa: A – congelamento, B – liofilização, C – peneiração e D – acondicionamento.....	59
Figura 16 - Esquema fotográfico da metodologia de análise de cor: A – destorroamento, B – peneiração, C – separação de alíquota seca e D – análise	61

Figura 17 - Esquema fotográfico da metodologia de análise de densidade: A – peneiração, B – secagem, C – pesagem, D – aferição do etanol na proveta, E – adição de etanol, F – aferição de etanol após adição na amostra	63
Figura 18 - Diagrama do sistema de granulômetro a laser (CILAS 1064).....	65
Figura 19 - Esquema fotográfico da metodologia de análise granulométrica: A – peneiração, B – remoção de matéria orgânica, C – secagem, D – pesagem, E – agitação com solução dispersante, F – análise instrumental (CILAS)	66
Figura 20 - Esquema fotográfico da metodologia de análise de pH: A – peneiração, B – pesagem, C – adição de solução de H ₂ O e KCl, D – medição	69
Figura 21 - Esquema fotográfico da metodologia de análise de matéria orgânica do solo: A – congelamento, B – liofilização, C – peneiração, D – acondicionamento, E – pesagem, F – queima em mufla, G – pesagem pós queima	72
Figura 22 - Diagrama do sistema de Espectrometria de Fluorescência de raios X (FRX).....	73
Figura 23 - Esquema fotográfico da metodologia de análise elementar: A – peneiração, B – remoção de matéria orgânica, C – secagem e D – destorroamento, E e F – peneiração da fração fina, G – acondicionamento, H – análise instrumental (FRX)	75
Figura 24 - Difratogramas dos minerais quartzo e caulinita	77
Figura 25 - Esquema fotográfico da metodologia de análise mineral: A – peneiração, B – remoção de matéria orgânica, C – secagem e D – destorroamento, E e F – peneiração da fração fina, G – acondicionamento, H – análise instrumental (DRX).....	79
Figura 26 - Fluxograma do preparo de amostra para análise de perfil de n-alcanos definido para a pesquisa.....	86
Figura 27 - Fluxograma esquemático do preparo das amostras: B1 – amostra branco, B1.2 – amostra branco, saponificada por 16 h (KOH 1 mol/L); B3.1 – amostra 54-010, saponificada por 16 h (KOH 1 mol/L); B3.2 – amostra 54-010, saponificada por 4 h (KOH 2 mol/L) e B3.3 – amostra 54-010, não saponificada (ultrassom).....	87
Figura 28 - Fluxograma esquemático do preparo das amostras 54-010 fortificadas por solução padrão C ₇₋₄₀ 20 ppm: B4 – exposição por 3 h; B5– exposição por 6 h; B6– exposição por 24 h	87
Figura 29 - Mapa de distribuição da matiz de cor na área de estudo	90
Figura 30 - Frequências relativas (%) de matiz de cor nas amostras de solo do banco de solo forense da Baixada Fluminense (n=51).....	91
Figura 31 - Frequência relativa (%) de nome de cor nas amostras de solo do banco de solo forense da Baixada Fluminense (n=51).....	92

Figura 32 - Correlação de Spearman, com significância de 95%, da granulometria na área de estudo (n=51).....	94
Figura 33 - Diagrama textural triangular areia-silte-argila, segundo EMBRAPA (EMBRAPA, 2017), com a plotagem das análises granulométricas das amostras de solo da Baixada fluminense (n=51)	96
Figura 34 - Diagrama de correlação de Spearman, com significância de 95%, do pH dos solos na área de estudo (n=51).....	99
Figura 35 - BoxPlot (mínimo, 1º quartil – Q1, mediana, 3º quartil – Q3, máximo e <i>outliers</i>) da Análise Elementar dos Solos na área de estudo (n=51, elemento>0,1%). <i>Outliers</i> definidos conforme a formulação: $[Q1 - 1,5 \times (Q3 - Q1)]$, $[Q3 + 1,5 \times (Q3 - Q1)]$	102
Figura 36 - Diagrama de correlação de Spearman, com significância de 95%, da análise elementar dos solos na área de estudo (n=51)	103
Figura 37 - Esquema de agrupamento dos minerais (>0,1%) da área de estudo para análise	105
Figura 38 - BoxPlot (mínimo, 1º quartil – Q1, mediana, 3º quartil – Q3, máximo e <i>outliers</i>) da composição mineral dos Solos na área de estudo (n=51, elemento>0,1%). <i>Outliers</i> definidos conforme a formulação: $[Q1 - 1,5 \times (Q3 - Q1)]$, $[Q3 + 1,5 \times (Q3 - Q1)]$	108
Figura 39 - Diagrama de correlação de Spearman, com significância de 95%, da mineralogia dos solos na área de estudo (n=51).....	109
Figura 40 - Cromatogramas da injeção de solução padrão C ₇ -C ₄₀ (10 ppm em heptano), utilizando o método cromatográfico 1 (coluna DB-5, 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm, gás de arraste hélio – 4ml/min, volume de injeção - Splitless 1 µL, temperatura do injetor – 280 °C, temperatura do detector – 340 °C, rampa de temperatura – 40 °C por 4 min/40 a 150 °C - 15 °C.min ⁻¹ /150 a 300 °C - 3 °C.min ⁻¹ /permanecendo por 10 minutos)	111
Figura 41 - Cromatogramas decorrentes da análise da injeção teste de solução padrão C ₇ -C ₄₀ (20 ppm em heptano), utilizando os parâmetros definidos para o método otimizado.....	112
Figura 42 - Cromatogramas da injeção de solução padrão C ₂₂ e C ₃₄ (20 ppm em heptano, cada), utilizando os parâmetros definidos para o método otimizado	113
Figura 43 - Cromatogramas dos brancos do processo: branco sem saponificação – B1, replicata e branco saponificado, 16 h (KOH 1 mol/L) – B1.2, replicata.....	115
Figura 44 - Gráfico comparativo das áreas dos picos cromatográficos dos brancos sem saponificação (B1) e branco saponificado, 16 h (KOH 1 mol/L) (B1.2)	116
Figura 45 - Gráfico comparativo das médias e erros padrões das triplicatas das áreas dos picos cromatográficos das amostras 54-010 (B3.1, B3.2 e B3.3), e branco do processo (B1.2):	

B3.1 – solo saponificado 16 h, 1 mol/L KOH _{etanóico} ; B3.2 – solo saponificado 4 h, 2 mol/L KOH _{etanóico} ; B3.3– solo submetido a extração assistida por ultrassom; B1.2 –branco do processos de saponificação por 16 h, 1 mol/L KOH _{etanóico}	118
Figura 46 - Gráfico comparativo das áreas, com erros padrões, dos picos cromatográficos das amostras 54-010 (B3.1) e branco do processo (B1.2): B3.1 removida a área de B1.2.....	119
Figura 47 - Cromatograma da solução Mix C ₇₋₄₀ 20ppm (A) e cromatograma da replicata de extrato do solo 54-010 após exposição a solução padrão C ₇₋₄₀ 20 ppm por 3 h (B), 6 h (C) e 24 h (D).....	121
Figura 48 - Gráfico comparativo das áreas dos picos cromatográficos das amostras 54-010, fortificadas com solução padrão C ₇₋₄₀ 20 ppm (B4, B5 e B6).....	122
Figura 49 - Gráfico comparativo das áreas dos picos cromatográficos das amostras 54-010, fortificadas com solução padrão C ₇₋₄₀ 20 ppm por 24 h (B6), Branco (B1.2) e amostra 54-010 não fortificado (B3.1)	124
Figura 50 - Conjunto de 38 variáveis levantadas na análise da área de estudo (n=51 amostras)	125
Figura 51 - HCA x PCA das 38 variáveis levantadas na análise da área de estudo (n=51 amostras).....	126
Figura 52 - Vistas da área de coleta da amostra 58-004.....	127
Figura 53 - Loadings na PCA das 38 variáveis levantadas na análise da área de estudo (n=50 amostras), para escolha das variáveis significativas (loadings >[0,5]): (a) PC1 e (b) PC2....	128
Figura 54 - PCA (PC1xPC2) das 28 variáveis levantadas na análise da área de estudo (n=50 amostras): (a) distribuição das variáveis e (b) distribuição das amostras.....	130
Figura 55 - HCA x PCA das 28 variáveis levantadas na análise da área de estudo (n=50 amostras).....	131
Figura 56 - Distribuição das amostras, agrupadas por <i>clusters</i> de 28 variáveis x 50 amostras, pela área de estudo.....	134
Figura 57 - PCA (PC1xPC2) das 28 variáveis levantadas na análise da área de estudo (n=16 amostras de Argissolo): (a) distribuição das variáveis e (b) distribuição das amostras	136
Figura 58 - HCA x PCA das 28 variáveis levantadas na análise da área de estudo (n=16 amostras de Argissolo)	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Linha do tempo do desenvolvimento da pedologia forense	30
Tabela 2 - Ocorrências classificadas como Encontro de Cadáver, na Baixada Fluminense no ano de 2017.....	36
Tabela 3 - Distribuição das classes de Solo na Baixada Fluminense/RJ.....	37
Tabela 4 - Distribuição dos Usos de Solo na Baixada Fluminense/RJ.....	39
Tabela 5 - Distribuição da litologia na Baixada Fluminense/RJ	41
Tabela 6 - Distribuição da litologia nos municípios Seropédica, Nova Iguaçu, Queimados e Belford Roxo	45
Tabela 7 - Distribuição das classes de Solo nos municípios Seropédica, Nova Iguaçu, Queimados e Belford Roxo	46
Tabela 8 - Distribuição do Uso de Solo nos municípios Seropédica, Nova Iguaçu, Queimados e Belford Roxo	48
Tabela 9 - Seis principais combinações (Litologia + Classe de solo > 5%) entre classes de Litologia, Classe e Uso do solo, nos municípios de Seropédica, Nova Iguaçu, Queimados e Belford Roxo, levantados através do QGIS®	50
Tabela 10 - Principais combinações (> 1%) entre classes de Litologia, Solo e Uso do solo e Homicídios, nos municípios de Seropédica, Nova Iguaçu, Queimados e Belford Roxo, no ano de 2017, levantados através do QGIS®.....	52
Tabela 11 - Principais combinações entre classes de Litologia, Solo e Uso do solo e Homicídios, na área de estudo, no ano de 2017	53
Tabela 12 - Principais combinações entre classes de Litologia, Solo e Uso do solo, por classe de homicídios (Delitos), na área de estudo no ano de 2017	54
Tabela 13 - Distribuição das amostras ao longo das combinações de solo na área de estudo	55
Tabela 14 - Codificação das amostras coletadas na área de estudo.....	58
Tabela 15 - Principais Índices de fonte de n-alcanos	82
Tabela 16 - Comparativo entre os parâmetros de Dawson <i>et al.</i> (2004) e o método cromatográfico adaptado (método cromatográfico 1)	85
Tabela 17 - Densidade (n=51) dos solos na área de estudo.....	93
Tabela 18 - Granulometria (n=51) dos solos na área de estudo	95
Tabela 19 - pH _{H2O} , pH _{KCl} e ΔpH (n=51) dos solos na área de estudo.....	97
Tabela 20 - Matéria orgânica (%MOS) dos solos na área de estudo (n=51).....	99
Tabela 21 - Análise elementar (>0,1%) dos solos na área de estudo (n=51)	101

Tabela 22 - Índices de intemperismo químico dos solos na área de estudo (n=51)	104
Tabela 23 - Análise Mineralógica (>0,1%) dos solos na área de estudo (n=51).....	106
Tabela 24 - Razões entre os minerais dos solos na área de estudo (n=51).....	109
Tabela 25 - Conjunto de parâmetros cromatográficos definidos para o método otimizado..	111
Tabela 26 - Tempos de retenção dos n-alcenos C ₉₋₄₀ (20 ppm em heptano) obtidos pelo método otimizado	114
Tabela 27 - Distribuição da HCA por grupos definidos (classe de solo, litologia, uso do solo, cor e município).....	132
Tabela 28 - Quadro comparativo das variáveis identificadas como mais significativas para discriminação em solos forenses (topo do solo) em diferentes trabalhos	139

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- Adim: Unidade Adimensional
- APA: Área de Proteção Ambiental
- CIA: Chemical Index Alteration
- CPP : Código de Processo Penal
- DHBF: Delegacia de Homicídios da Baixada Fluminense
- DP: Delegacia Policial
- DRX: Difractometria de Raios-X
- FRX: Fluorescência de Raios-X
- FTIR: Fourier-transform infrared spectroscopy
- INDE: Infraestrutura Nacional de Dados Espaciais
- LOI: Método de Queima por Ignição
- MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
- ONU: Organização das Nações Unidas
- PCERJ: Polícia Civil do Estado do Rio de Janeiro
- POP: Procedimento Operacional Padrão
- SiBCS: Sistema Brasileiro De Classificação De Solos
- SIG: Sistema de Informação Geográfica
- TFSA: Terra Fina Seca Ao Ar
- UFF: Universidade Federal Fluminense
- WGS: World Geodetic System
- % MOS: Teor De Matéria Orgânica No Solo
- CG-DIC: Cromatografia Gasosa Acoplada a Ionização de Chama
- HPA: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
- HPLC: High-performance liquid chromatography)
- ICP-MS: Inductively coupled plasma mass spectrometry
- ICP-OES: Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy
- IDMJR: Instituto Direito à Memória e Justiça Racial
- ISP: Instituto de Segurança Pública
- MCNR: Mistura Complexa Não Resolvida
- P.A.: “Para Análise”
- PPM:Parte Por Milhão (1 mg/L)
- RS/A: Razão Silte-Argila

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	21
2.1	Objetivo geral	21
2.2	Objetivos específicos	21
2.3	Hipótese	21
3	REFERENCIAL TEÓRICO	22
3.1	Violência e Baixada Fluminense	22
3.2	Inteligência pericial	26
3.3	Pedologia forense	28
4	MATERIAL E MÉTODOS	33
4.1	Caracterização da área de estudo para definição da malha amostral	33
4.1.1	Perfil de homicídios da Baixada Fluminense no ano de 2017	34
4.1.2	Distribuição espacial das características dos solos na Baixada Fluminense	37
4.2	Área de estudo	42
4.2.1	Localização.....	42
4.2.2	Clima.....	43
4.2.3	Relevo.....	43
4.2.4	Litologia.....	44
4.2.5	Classe de solo	46
4.2.6	Uso do solo.....	47
4.2.7	Argumento de dados espaciais para definição dos pontos de amostragem	49
4.3	Amostragem	54
4.4	Análises	60
4.4.1	Cor.....	60
4.4.2	Densidade de partículas	62
4.4.3	Granulometria do solo	64

4.4.4 Ph.....	67
4.4.5 Matéria orgânica do solo	69
4.4.6 Análise elementar da fração fina do solo.....	72
4.4.7 Mineralogia da fração fina do solo	75
4.4.8 Perfil de N-Alcanos: adequação metodológica por cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (CG-DIC).....	79
4.4.9 Interpretação das análises multivariadas	88
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
5.1 Variáveis do solo.....	89
5.1.1 Cor.....	89
5.1.2 Densidade de partículas	92
5.1.3 Granulometria do solo	93
5.1.4 pH's.....	97
5.1.5 Matéria orgânica do solo	99
5.1.6 Análise elementar do solo.....	100
5.1.7 Mineralogia do solo	105
5.1.8 Perfil de N-Alcanos: adequação metodológica por cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (CG-DIC).....	110
5.2 Interpretação das análises multivariadas	125
6 CONCLUSÕES.....	141
REFERÊNCIAS	144
APÊNDICE A – TABELA DE CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS NA ÁREA DE ESTUDO (N=51)	156
APÊNDICE B - TABELA DE COR, DENSIDADE DE PARTÍCULAS, PH E TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA, DAS AMOSTRAS NA ÁREA DE ESTUDO (N=51)	158
APÊNDICE C - TABELA DE ANÁLISE GRANULOMÉTRICA, DAS AMOSTRAS NA ÁREA DE ESTUDO (N=51)	160

**APÊNDICE D - TABELA DE ANÁLISE ELEMENTAR, DAS AMOSTRAS NA
ÁREA DE ESTUDO (N=51) 163**

**APÊNDICE E - TABELA DE ANÁLISE MINERALÓGICA, DAS AMOSTRAS NA
ÁREA DE ESTUDO (N=51) 165**

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o 11º mais violento, em taxa de homicídios por 100 mil habitantes, de todo o mundo (UNODC, 2018). Ao mesmo tempo em que possui uma média de 35% de resolução desses homicídios, diante de uma média mundial de 65% dos casos (Instituto Sou da Paz, 2023). O município de Queimados – na Baixada Fluminense, por exemplo, registrou a maior taxa de homicídios do país, com 134,9 mortes para cada 100 mil habitantes no ano de 2017 (Cerqueira *et al.*, 2018), fazendo com que toda essa região seja estratégica e primordial para o investimento e aplicação de técnicas de investigação e perícia mais eficientes, visando uma drástica queda de índices de criminalidade para todo o Estado. Desde a primeira metade do século passado, a Baixada Fluminense, pertencente à região metropolitana do Estado do Rio de Janeiro, figura no imaginário nacional como uma das regiões mais perigosas, sendo caracterizada pelo alto índice de incidências criminais violentas, especialmente homicídios, promovidos pela articulação entre grupos criminosos (Alves, 2003). Esses homicídios se configuram em um padrão variando de assassinatos, que vão do mais exibicionista aos seguidos de ocultação de cadáver, através das práticas dos cemitérios clandestinos ou deslocamento de cadáver a local distinto do local de morte, conhecido popularmente como “desova” (Rodrigues, 2017).

Mas, como o resto do país, a Baixada Fluminense presencia uma grande deficiência de políticas efetivas de prevenção e repressão, que envolveria o fortalecimento da investigação de homicídios – tanto para retirar criminosos perigosos de circulação, como para dissuadir novos crimes e mortes. Isso é constatado pelo baixo número de peritos criminais disponíveis, e escassos investimentos em equipamento e pesquisas de utilidade forense (Duarte; Benevides, 2011). Como resultado a grande maioria das investigações de homicídios acaba por se basear em indícios testemunhais e possuem caráter cartorial, enquanto a perícia se limita a descrever o fato crime e poucas vezes apontar a autoria (Instituto Sou da Paz, 2023). Desta forma a perícia deixa de apresentar uma postura mais proativa e focada inteligência pericial, isto é, fornecendo dados para a investigação de modo ativo e não somente respondendo quesitos de forma passiva.

Cabe à Polícia Civil do Estado do Rio de Janeiro (PCERJ) as investigações de homicídios, e para isso conta com uma divisão específica para tratar os homicídios da região metropolitana chamada de Divisão de Homicídios. A Divisão de Homicídios

conta com três delegacias, sendo a Delegacia de Homicídios da Baixada Fluminense (DHBF) responsável pelas investigações de homicídios na região da Baixada Fluminense. Na DHBF conta-se com um grupo de Peritos Criminais, responsáveis por fazer coletas em locais de homicídios e exames periciais, quando a estrutura os permite tal. Quando os exames dependem de estrutura e espaços mais adequados, os mesmos são feitos em laboratórios forenses concentrados em maioria na cidade do Rio de Janeiro. Devido à grande demanda e a falta de infraestrutura, muitos exames essenciais a investigação de homicídios é postergada ou não efetuada, acabando por prejudicar o processo de investigação, identificação e indiciamento de autores de crime, uma vez que em crimes contra a vida, a resposta de exames já nos primeiros dias é essencial.

No dia a dia pericial é frequente que evidências importantes para a identificação de autores de crime sejam perdidas por falta de infraestrutura para desenvolvimento e aplicação de técnicas forenses de coleta e análises. E, raramente se vê o uso de microvestígios, como o solo, nas investigações, pois além de contar com um número restrito de profissionais habilitados para tal exame, não contamos com uma metodologia de coleta e análise padrão e sofremos com a ausência de padrões de solo por região que possibilitaria correlação entre amostras, isto é, um banco de dados de padrão de solos.

Os solos podem constituir evidências que conectam uma pessoa ou objeto a um determinado local devido a sua capacidade de onipresença e transferência. Perfis físicos, químicos, mineralógicos, de DNA e outros dados digitais; possibilitam caracterizar aspectos que promovem uma singularidade a um solo de uma região específica, permitindo assim geolocalizar sua origem, mesmo ocorrida a sua transferência (Dawson; Hillier, 2010). Desta forma é feita a identificação de um local de crime, como por exemplo em casos de encontro de cadáver, em que sua morte ocorreu em local distinto, ou na configuração de presença de objetos e/ou pessoas num local de crime. Algumas variáveis do solo são comumente utilizadas em outros países para análises forenses como as granulométricas, elementares, mineralógicas, orgânicas – como perfil de n-alcanos, cor e outros (Pye; Blott, 2009; Dalpe *et al.*, 2010; Dawson; Hillier, 2010; Guedes *et al.*, 2011; Pacheco, 2017; Shirota *et al.*, 2017; Uitdehaag *et al.*, 2017; Menchaca *et al.*, 2018; Fløjgaard *et al.*, 2019; Profumo *et al.*, 2020; Fitzpatrick *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2022) . Essas variáveis permitem a constituição de marcadores capazes de correlacionar ou discriminar esses solos.

Uma base de dados de solos para fins forenses se apresenta como um concentrador de dados de solos, organizados em um sistema de informações geográficas

(SIG), que fornece as informações disponíveis sobre os mesmos: dados do local onde foram recolhidos, contexto geológico envolvente das amostras, bem como os resultados das análises nelas efetuadas, por diversas técnicas analíticas. Assim, é possível através dessas análises, determinar a origem de uma evidência de solo, quando comparado a uma amostra de perfil de origem conhecida, o que é de grande importância numa investigação policial, fazendo com que os solos se tornem uma prova forense relevante (Murphy; Morrison, 2014).

Contudo, encontramos no Brasil, o uso da caracterização dos solos para uso forense de modo não habitual e contínuo, mesmo o manual de quesitos para a perícia da Polícia Federal o prevendo (Brasil, 2012). Iniciativas são observadas no sul do país (Melo *et al.*, 2008; Salvador; Bahniuk, 2017; Correa *et al.*, 2018; Prandel *et al.*, 2018; Testoni *et al.*, 2019), mas ainda são poucas pesquisas para o desenvolvimento do mesmo, considerando a heterogeneidade dos solos ao longo do país.

Assim, é de imperiosa importância a criação de estruturas e técnicas que possibilitem cada vez mais o desenvolvimento das ciências forenses no Brasil. Especialmente quando muitas dessas técnicas já são utilizadas no mundo com frequência, como a análise e o uso de banco de padrão de solos. Com o desenvolvimento e uso desse banco seria possível refinar e estreitar a provável origem de uma amostra coletada em local de crime, fornecendo à inteligência policial informações e evidências cada vez mais robustas para as investigações, já que seria possível de modo rápido correlacionar a evidência encontrada num local de crime com sua origem geolocalizada, suspeito ou vítima.

2 OBJETIVOS E HIPÓTESE

2.1 Objetivo geral

Propor uma parametrização de dados de propriedades de solos, da Baixada Fluminense do Rio de Janeiro, para aplicação forense.

2.2 Objetivos específicos

1. Aplicar e balizar métodos de análises químicas para serem replicados em análises forenses;
2. Desenvolver metodologias analíticas para a análise de n-alcenos substâncias marcadoras de solo para uso forense;
3. Investigar a eficiência de marcadores orgânicos e inorgânicos como variáveis discriminadoras de um solo para uso forense.

2.3 Hipótese

Considerando que grande parte das experiências em discriminação de solos se deu em regiões mais temperadas: O solo tropical também apresenta propriedades físicas e químicas capazes de diferenciar sua origem geográfica espacial para uso em investigação de casos criminais.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Violência e Baixada Fluminense

A Baixada Fluminense, parte da região metropolitana do Estado do Rio de Janeiro, formada por 13 municípios¹, tem seu relevo formado principalmente por planícies costeiras e terrenos construídos a partir de deltas fluviais. É a região mais populosa do Estado, se estende dos municípios de Itaguaí até Guapimirim, sendo superada em população somente pelo município do Rio de Janeiro – Capital do Estado (IBGE, 2011).

Historicamente, a economia da região passou de porto para escoamento agrícola através de transporte fluvial até a Baía de Guanabara, durante o Império, à enormes produções agrícolas de laranja, ao longo da República Velha. Durante o declínio das produções rurais, se iniciou um grande movimento de loteamento e ocupação irregular das grandes propriedades rurais, atraindo uma grande migração de população mais pobre a região. Ao longo da segunda metade do século XX, a região se estabeleceu como “cidades-dormitório”, ao fornecer grande volume de mão-de-obra para outros municípios da região metropolitana, e pouco desenvolvimento econômico local (Lago, 2007). Atualmente, com o crescimento populacional aliado ao desenvolvimento do setor de serviços local e imobiliário, cada vez mais a Baixada Fluminense desenvolve uma economia local mais fortalecida e estável (Rocha, 2015).

No contexto social, a região é conhecida pelos seus índices de pobreza e violência. Tanto no imaginário nacional, quanto no internacional, a Baixada Fluminense figura como uma região caracterizada por ações criminais violentas – promovidas por grupos criminosos organizados. Fatores como ausência do poder público, condição periférica em relação à capital e ocupação irregular da região, geraram chefes locais que controlam o poder de modo violento e com forte influência na política local. Esses “chefes” são indivíduos que utilizam muitas vezes de meios violentos (mandonismo) e práticas de favorecimentos privados (clientelismo); controlando também os ganhos econômicos daquele território, através do monopólio do fornecimento de uma série de serviços, muitos deles públicos, como a oferta de água, transportes ou a garantia da segurança (Rodrigues, 2017).

¹ Belford Roxo, Duque de Caxias, Guapimirim, Itaguaí, Japeri, Magé, Mesquita, Nilópolis, Nova Iguaçu, Paracambi, Queimados, São João de Meriti, e Seropédica.

Alves (2003) destaca que essa relação de mandonismo e clientelismo ocorre desde a época do coronelismo e se mantém na Baixada Fluminense até hoje. Durante o movimento de loteamento, após a decadência econômica das plantações de laranja, a disputa de terras fez emergir e se organizar grupos de jagunços com a função de assassinar e oprimir durante os conflitos de terra. Esses são hoje o que se conhece como grupos de extermínio, que se consolidaram como forças locais pelo exercício do assassinato como ferramenta de poder. Assim, tanto no passado quanto no presente, matar é ter poder na Baixada Fluminense. Na herança da relação coronelista na Baixada Fluminense, uma figura histórica da região é sempre utilizada como exemplo: Tenório Cavalcanti, o Homem da Capa Preta. Ele foi um influente “líder” territorial, especialmente no município de Caxias, com grande controle mandonista, clientelista e político na região. Conhecido por andar com uma capa preta e uma metralhadora – apelidada carinhosamente de Lurdinha – Tenório controlava não só os serviços da região, como também o quantitativo de eleitores (Beloch, 1986). Tornando-se uma referência constante de apoio para políticos e assim capaz de interferir na composição do poder político através da sua influência em números de votos. Essa característica também se mantém na Baixada Fluminense, sendo inclusive responsável por um aumento significativo de homicídios durante os períodos eleitorais, já que o controle de redutos eleitorais se tornou ferramenta essencial na vitória ou derrota dos candidatos aos cargos estaduais e federais.

Atualmente, a Baixada Fluminense se desenvolveu em vários aspectos sociais, como índices em educação, saúde e qualidade de vida (Rocha, 2015). Mas o perfil coronelista ainda se mantém, com as devidas atualizações. Hoje são diferentes grupos criminosos, mas todos com o mesmo perfil mandonista e clientelista. Milícias - grupos armados que formam um poder paralelo, à revelia das forças de segurança do Estado; Grupos de extermínio - grupos armados pautados em promover homicídios; e o Tráfico - grupos armados que formam um poder paralelo, à revelia das forças de segurança do Estado, pautados na venda de drogas ilícitas são os grupos mais presentes na Baixada Fluminense.

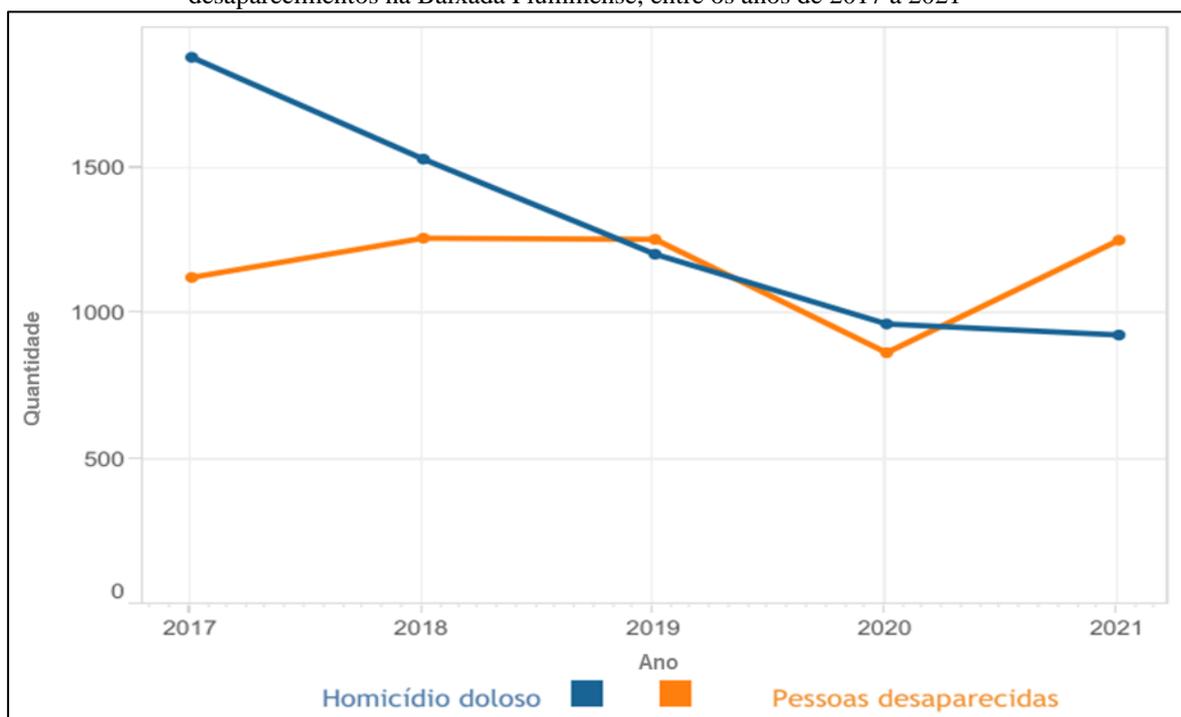
As milícias na Baixada Fluminense, tanto como os grupos de extermínio – consolidados durante a ditadura civil-militar, possuíam um padrão original de assassinatos exibicionistas, isto é, promoviam os homicídios de modo público como recurso de afirmação do poder. A participação de agentes do Estado, especialmente policiais, e o uso dos homicídios como controle de crimes contra o patrimônio (roubo,

furto, arrombamento...) garantiam o silêncio dos moradores, e conseqüentemente a impunidade, por medo ou favor. Esta conjuntura dificulta a polícia judiciária de investigar os crimes e identificar os culpados, já que não havia testemunhas por medo de ser a próxima vítima ou por concordar moralmente com a execução por “matar quem devia morrer”. Se unindo a esse cenário, o tráfico e suas disputas territoriais por pontos de venda de drogas também possuíam o perfil de assassinatos exibicionistas e controle territorial mandatário e clientelista, adicionando o componente de disputa e conflitos com os grupos de extermínio e milícia (Alves, 2003).

Com o avanço das ações públicas na Baixada Fluminense, especialmente em segurança, as investigações de casos de homicídios foram se desenvolvendo e qualificando, aumentando a atuação e efetividade na resolução desses crimes. Isso forçou esses grupos criminosos a migrarem do exibicionismo para os homicídios mais discretos e sem provas. Cano e Duarte (2012) descrevem que a ocultação e/ou desova de cadáver passaram a ser o modus operandi mais utilizado pelos grupos criminosos, isto é, os métodos prioritários passaram a ser o confronto nas disputas territoriais, a execução e a ocultação de cadáver.

Cano e Duarte (2012) ainda destacam que a prática de cemitérios clandestinos (ocultação) ou a remoção do cadáver para área distinta do local do crime (desova), como rios ou campos e matas fechadas, podem ter reduzido os índices de homicídios e diminuído a atenção do poder público sobre a violência na região, mas não diminuíram a quantidade de assassinatos. Os autores afirmam que ativistas defendem essa teoria, e a mesma pode ser avaliada pelos números de desaparecidos registados na região, que apresentam aumento diante da diminuição dos registros de homicídios dolosos (Figura 2).

Figura 1 - Comparativo entre número de registros de homicídios dolosos (com a intenção de matar) e desaparecimentos na Baixada Fluminense, entre os anos de 2017 a 2021



Fonte: ISP, 2022.

Rodrigues (2017) destaca que tanto a milícia, quanto os grupos de extermínio e o tráfico recorrem às execuções com ocultação/desova de cadáveres. Mas também afirma que esse padrão é mais característico das milícias e dos grupos de extermínio. Nos casos de feminicídios, o padrão também é encontrado: o boletim *Feminicídios & Violência de Estado na Baixada Fluminense*², da Iniciativa Direito à Memória e Justiça Racial (IDMJR), que é uma organização atuante em ações de enfrentamento à violência gerada no Estado, afirma que em 2021, 18% dos feminicídios do Estado ocorreram somente na Baixada Fluminense. A IDMJR, responsável pela publicação afirma que recebe constantemente denúncias e relatos sobre mulheres que foram executadas e seus cadáveres ocultados na região. Considerando que mais de 78% dos feminicídios são promovidos pelos parceiros das vítimas e 72% dentro de casa, conforme afirma o Dossiê Mulher (ISP, 2021), o padrão de homicídio seguido de ocultação/desova de cadáver parece se consolidar numa cultura de ação para além dos grupos criminosos, sendo adotado por homicidas fora desses grupos.

Os homicídios na Baixada Fluminense, especificamente os cometidos por esses grupos criminosos, apresentam um padrão recorrente que é a ocultação/desova dos

² Acessável em <https://dmjracial.com/wp-content/uploads/2022/03/Boletim-Feminicidios-2022-8-1.pdf>

cadáveres, reforçando a impunidade desse tipo de crime na região. Assim, para promover a qualificação e desenvolvimento nas investigações dessas ocorrências, o contexto social-histórico, perfil criminal e práticas decorrentes do mesmo devem ser conhecidos, na intenção de seu combate. Esse combate se dará tanto no desenvolvimento de técnicas de investigação, quanto no desenvolvimento de técnicas de obtenção e análises de evidências criminais, como a análise de solos dos locais de crime e locais de encontro de cadáver.

3.2 Inteligência pericial

A perícia é um instrumento, historicamente utilizado para fins judiciais. Para grande parte da população se resume a aplicação da ciência na geração de provas que vão instruir tanto a investigação quanto a instrução do caso e decisões judiciais; não visualizando uma maior aplicação em um modelo de segurança mais amplo (Silva, 2010).

Esta concepção não permite o deslumbre de outro papel extremamente útil para essas ciências, que se constitui em fornecer dados e informações para as inteligências policiais. Através da inteligência pericial, vestígios são convertidos em dados, que analisados e criticados, são convertidos em informações capazes de relacionar crimes, compreender as movimentações criminais e auxiliar na construção de estratégias adequadas de combate à criminalidade (Matos; Ramos, 2022). Assim, as autoras ainda afirmam que, diante da ausência de suspeito e/ou da necessidade de redução de hipóteses numa investigação, a análise qualificada de dados e informações geradas pelo exame de vestígios se torna a melhor arma para solucionar esses casos.

É conhecido um conceito, denominado de princípio de Locard, que afirma: “Quando dois objetos contactam, existem sempre transferência de material entre eles”; a esses materiais é denominado vestígios. Vestígios são elementos materiais encontrados em local de crime e objeto de um exame pericial. A evidência, por sua vez, já é o vestígio comprovadamente relacionado ao fato criminoso (Espindula, 2009). O conjunto de vestígios deixados pela infração legal é chamado de corpo de delito e cabe ao perito oficial proceder sua coleta e exame (Nucci, 2009).

O modo como esses vestígios são coletados, analisados, processados e interpretados dentro de uma estratégia baseada em inteligência, isto é, convertendo dados brutos em informações capazes de promover o controle e redução de crimes, ou

redução permanente de questões criminais específicas é chamada de inteligência forense, ou inteligência pericial (Ribaux; Caneppele, 2018). Esses dados, devidamente interpretados por um Perito Oficial, pessoa com formação e expertise para tal, se constituem em informações relevantes a todos os atores interessados em estudar e compreender o ambiente criminal, atuando na diminuição da criminalidade.

Utilizando técnicas de inteligência pericial é possível identificar, classificar e relacionar crimes em série, através de dados de vestígios correlacionados; possibilitando à investigação solucionar um número maior de crimes, ao relacioná-los a um já solucionado. Também permite, através do uso de dados, selecionar tratamentos e operações relevantes, ao formar a base para a tomada de decisão, do nível estratégico ao operacional. O conhecimento da estrutura de atividades criminosas através de perfis de vestígios é também um ponto interessante: Perfis de componentes presentes em drogas ilícitas são utilizados para identificar e diferenciar entre grupos criminosos que controlam o tráfico, por exemplo (Meola *et al.*, 2021).

Um dos instrumentos mais importantes no processo de inteligência pericial é o banco de dados. O banco de dados é definido como um conjunto de dados lógicos – independente da fonte, podendo ser tanto planilhas, quanto imagens e outras formas – que possuem correlação entre si e significado. Normalmente num banco de dados, do tipo relacional, os dados estão organizados em tabelas onde as colunas correspondem aos atributos e as linhas correspondem aos dados. Mas há bancos de dados do tipo “orientado a objetos”, onde as informações são armazenadas em forma de objetos (módulo contendo rotina de dados e estruturas, capaz de interagir com outros módulos); sendo esses mais utilizados em conjunto com o Sistema de Informações Geográficas - SIG (Câmara; Ribeiro, 2003).

Com os bancos de dados é possível levantar, organizar e analisar informações capazes de promover a correlação entre fatos criminosos, vestígios e possíveis autores. E no caso de bancos de dados georreferenciados, ainda correlacionar com áreas geográficas, promovendo a capacidade de ligar um fato criminal com o autor e/ou vítima. Logo, o uso de inteligência pericial, utilizando análise em banco de dados se constitui em uma ferramenta essencial ao desenvolvimento das ciências forenses, e no combate aos índices de criminalidade.

3.3 Pedologia forense

Em um local de crime, cabe à perícia criminal oficial a função de identificar, coletar e analisar os vestígios encontrados para a obtenção de provas sobre o quê, como, quando, quem, onde, porquê e quais meios utilizados para tal fato criminoso. E entre os perfis de vestígios examinados pelos Peritos Criminais estão os microvestígios ou evidências-traços, que são vestígios em quantidade e/ou dimensões pequenos e de difícil ou impossível visualização pelo olho nu (Velho *et al.*, 2013). Entre os microvestígios podemos considerar fibras, tintas, vidros, sementes, resíduos de pólvora, cabelo, pólen, pelos, madeiras, microrganismos e solo – por exemplo.

A aplicação dos solos em investigações forenses é centenária, inclusive sendo referenciada na literatura, como nos livros da série Sherlock Holmes (Marumo, 2003). Em 1904 na Alemanha, se tem o registro do primeiro caso de análise de solo como prova forense, em que mesmos atributos do solo foram encontrados no local do crime, vítima e autor – que, ao ser confrontado pelas provas, confessou (Velho *et al.*, 2013).

A Pedologia Forense, assim como a Geologia Forense, pode ser definida como “um subconjunto das Geociências Forenses que se preocupa em aplicar informações e métodos científicos das Ciências da Terra, em investigações que possam ser apresentadas à Justiça” (Pye; Croft, 2004). A pedologia apesar de ser uma ciência distinta da geologia, historicamente na literatura forense acaba por se confundir conceitualmente. O que significa que quando se trata de solo como evidência de crime – ele é inserido e discutido nas literaturas e discussões relacionadas à geologia forense.

Os fragmentos de rocha, gemas, minérios, sedimentos, solos e poeiras, por possuírem alta capacidade de agregação ao corpo (unhas, cabelos, sistema respiratório) e a objetos (roupas, calçados, veículos, utensílios de escavação, filtros, entre outros), por exemplo, se apresentam como vestígios capazes de se constituir em provas significativas para a Justiça (Pye; Croft, 2004; Pirrie *et al.*, 2013). As aplicações do uso destes vestígios vão desde a ligação entre um suspeito e/ou objeto a um local de crime; passando pelo rastreamento de contrabandos, como drogas; e incluindo também a revelação de crimes ambientais.

A importância dos estudos pedológicos nas ciências forenses tem crescido significativamente nas últimas décadas. A análise de evidências de caráter geológico em investigações é reconhecida desde o fim do século XIX e, ao longo dos anos (Tabela 1), foi se consolidando como uma recorrente prova potencial pelas forças policiais.

Os estudos de matrizes geológicas, como rochas, solos e sedimentos com interesse forense possuem registros de utilização desde o século XIX. Hans Gross, em 1893, no seu livro “Handbuch für Untersuchungsrichter” (ou Handbook for Examining Magistrates), indicou que particulados do calçado de um suspeito seria um bom possível indicador de sua movimentação (Ruffell; Mckinely, 2005). Em 1908, o homicídio de Eva Disch foi solucionado utilizando o solo como vestígio: O químico alemão Georg Popp utilizou o solo aderido aos sapatos do suspeito e os particulados encontrados no muco nasal de seu lenço, para refazer os movimentos e correlacionou com materiais encontrados no caminho entre o local do estrangulamento da vítima e a casa do suspeito.

George Popp também auxiliou a justiça outra vez com seus exames: Relacionou microscopicamente 3 camadas de solo aderidas ao sapato de um suspeito, com o solo correspondente a casa do suspeito, local de crime e locais onde os sapatos foram escondidos (Guedes; Valetim, 2014). Esse, entre outros eventos, estabeleceu o químico alemão com uma personalidade na vanguarda desses exames forenses.

Ao longo do século XX, países da Europa e América começaram a estabelecer e desenvolver laboratórios de investigação especializados para analisar vestígios forenses geológicos e pedológicos (Ruffell; Mckinely, 2005; Guedes; Valetim, 2014). E um novo marco para as Ciências Forenses se estabeleceu gerando a necessidade do desenvolvimento de novas técnicas e metodologias de análise, referendadas em publicações e pesquisas. No Brasil não encontramos o uso da caracterização dos solos para uso forense de modo habitual e contínuo, mesmo o manual de quesitos para a perícia da Polícia Federal o prevendo (Brasil, 2012). Contudo, iniciativas de pesquisa tem se desenvolvido em todo o país na busca de concretizar o mesmo e vários trabalhos exitosos na área são utilizados em casos reais de crime.

Técnicas de rastreamento no solo, estratégias de amostragem, uso do Sistema de Informações Geográficas (SIG) e Sensoriamento Remoto, caracterização de extração mineral ilícita e aplicação de bancos de dados foram um dos principais subtemas envolvidos em discussões sobre geologia e pedologia forense em eventos científicos pelo mundo, nos últimos anos (Di Maggio *et al.*, 2017; Fukushima, 2013). Apesar do evidente aumento, ainda é bastante incipiente se comparado com as publicações de outras áreas das ciências forenses.

Tabela 1 - Linha do tempo do desenvolvimento da pedologia forense

Hans Gross	1893	Descreve o uso de poeiras do sapato de um suspeito como indicador da sua movimentação.
Georg Popp	1904	Cria o precedente das análises microscópicas de amostras geológicas em investigações forenses.
Locard	1918	Desenvolve os primeiros protocolos científicos para a análise de solo com fins forenses.
Edward Heinrich	1920	Implanta laboratórios de investigação de vestígios geológicos forense, como o solo, nos Estados Unidos.
O FBI	1932	Utiliza exames microscópicos, com coleções de referência geológicas, como o solo, para investigações.
Ray Murray e John Tedrow	1975	Publicam o primeiro livro específico sobre o tema da geologia forense, incluindo análise de solos.

Fonte: Adaptado de RUFFELL; MCKINELY, 2005.

O solo por sua característica heterogênea permite que sua caracterização seja um processo cujo nível de complexidade aumenta conforme o grau de variáveis analisadas das amostras; dando a esta amostra um caráter específico e singular permitindo a comparação entre outras amostras para determinação de analogias e diferenças (Pye, 2007; Murray, 2012). Esses solos apresentam características distintas em composições mineralógicas e químicas; e mesmo entre solos de mesmo perfil mineralógico e perfil químico, as quantificações e a ocorrência de marcadores ambientais podem ser determinantes para a caracterização e individualização espacial dos mesmos. Assim, solos de áreas distintas com o mesmo tipo geológico ou de uso, possuem particularidades capazes de individualizá-los.

A ciência do solo forense apresenta caráter metodológico e multidisciplinar. Ela envolve técnicas e conhecimentos de áreas para além da pedologia e geologia, mas também nas áreas de geoquímica, biologia e geofísica. A análise de propriedades físicas como, por exemplo, cor e distribuição de tamanho de partículas, dentre outras, permite uma caracterização do solo com fins forenses (Menchaca *et al.*, 2018). Análises químicas da fração inorgânica são utilizadas complementarmente às análises físicas para o mapeamento geoquímico dos solos (Zissimus *et al.*, 2014). O uso da fração orgânica do solo também foi introduzido na geociência forense, com o intuito de oferecer possíveis marcadores que podem ser usados para comparar amostras cuja origem permanece questionável apesar de análises físicas ou de componentes inorgânicos (Mcculloch *et al.*, 2018).

Na atualidade, a análise de um vestígio pedológico envolve tanto a comparação entre duas amostras, quanto a comparação com base em algum banco de dados que possa fornecer informações sobre amostras similares. Essa ferramenta é cada vez mais requisitada nos eventos de investigação criminal pela importância descrita por Guedes *et al.* (2011, p.79): “Se elas puderem ser distinguidas, as amostras geograficamente bem referenciadas no banco de dados fornecerão informações relevantes para a seleção de áreas de pesquisa para investigações forenses no futuro.”

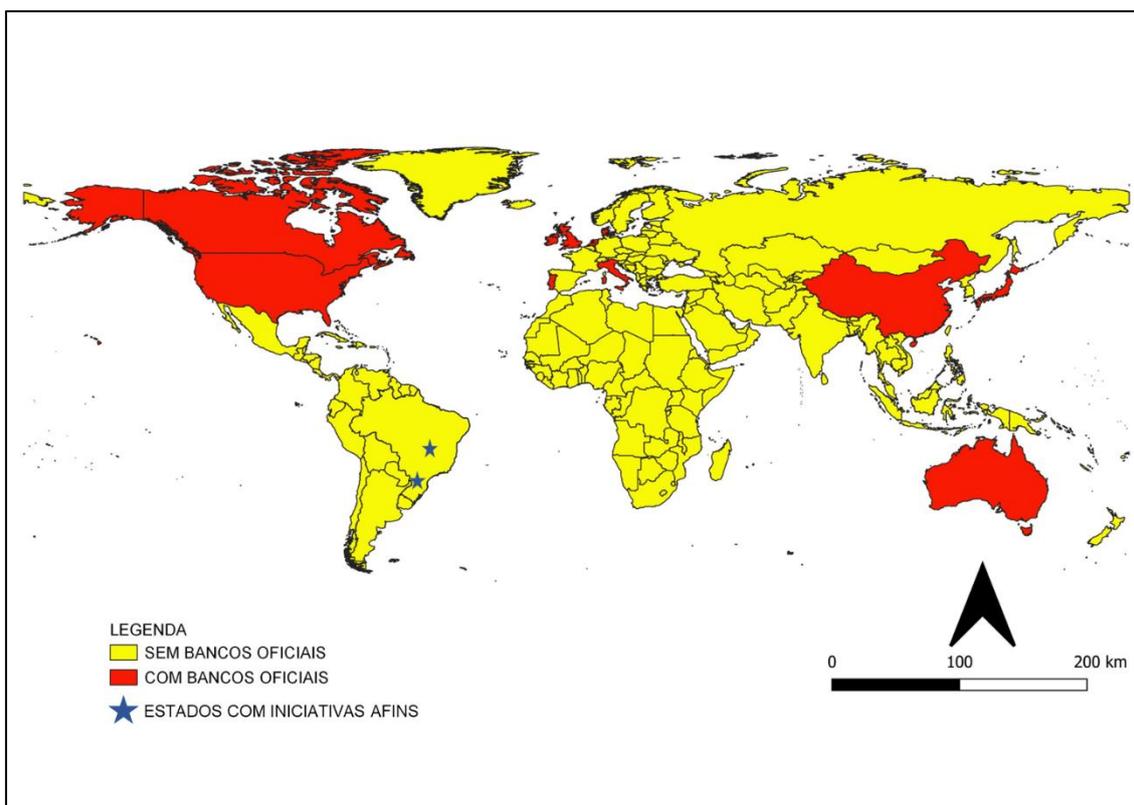
Numa base de dados de solos para fins forenses, a combinação de dados tem como função fornecer as informações disponíveis sobre as amostras de solo nelas registradas: dados do local onde foram recolhidas, contexto geológico envolvente das amostras, bem como o *fingerprint*. O *fingerprint* é o perfil resultante das análises efetuadas de uma amostra, por diversas técnicas analíticas. E seu uso em ciências forenses do solo e em banco de dados de solo é amplamente conhecido (Murray; Tedrow, 1991, 1975; Murray, 2004; Ruffell; Mckinley, 2005; Morgan; Bull, 2007; Pye, 2007; Dawson *et al.*, 2008).

Na investigação de *fingerprint* de solos são incluídas análises de um conjunto de características, que variam entre diferentes parâmetros físicos, químicos e biológicos. Em outros países do mundo (Figura 2), o uso de *fingerprint* em bancos de dados de solos já é habitualmente encontrado na literatura (Pye; Blott, 2009; Dalpe *et al.*, 2010; Dawson; Hillier, 2010; Guedes *et al.*, 2011; Pacheco, 2017; Shirota *et al.*, 2017; Uitdehaag *et al.*, 2017; Menchaca *et al.*, 2018; Fløjgaard *et al.*, 2019; Profumo *et al.*, 2020; Fitzpatrick *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2022). Para a construção de seu *fingerprint*, cada país desenvolveu seu conjunto de parâmetros e técnicas voltadas para a cobertura de malha amostral dos padrões e análises. Enquanto Portugal utiliza análises como a elementar, de cor, granulometria, susceptibilidade magnética, pH (Guedes *et al.*, 2011; Pacheco, 2017);

Alguns países possuem seus próprios institutos forenses de pesquisas, onde desenvolvem esses bancos – como no Reino Unido (Dawson; Hillier, 2010), e outros países desenvolvem seus bancos de *fingerprint* em convênio com universidades – como Portugal (Pacheco, 2017). A existência de um banco de *fingerprint* de solo num país independe da cobertura amostral de toda a dimensão territorial. Países como Japão (Shirota *et al.*, 2017) e Estados Unidos da América (Menchaca *et al.*, 2018) possuem bancos em regiões específicas de Hokkaido e Califórnia, respectivamente.

O Brasil também apresenta iniciativas no mesmo sentido no estado do Paraná e no Distrito Federal (Correa *et al.*, 2018; Prandel *et al.*, 2018; Testoni *et al.*, 2019); envolvendo análises elementar e mineralógica. Assim, apesar de alguns parâmetros e análises serem similares, cabe a cada banco definir quais parâmetros são interessantes para a correlação ou distinção entre amostras considerando as características logísticas, geológica e de uso do solo da região.

Figura 2 - Localização dos principais bancos de *fingerprint* de solos no mundo



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Caracterização da área de estudo para definição da malha amostral

Foram adotados como critérios para definir a área de estudo e privilegiar uma boa distribuição dos pontos de amostragem, as variações dos parâmetros geologias (litologias), classe de solo e uso de solos na Baixada Fluminense; aliado ao perfil de ocorrências de homicídios.

Os argumentos de informações espaciais da litologia, classe de solo, uso do solo e dos homicídios ocorridos na região da Baixada Fluminense foram feitos utilizando o software QUANTUM GIS (QGIS®). O QGIS® é um Software aberto e livre de SIG, suportável em diversos sistemas operacionais, que permite visualizar diferentes formatos de dados vetoriais, matriciais e bancos de dados. Esses dados podem ser gerenciados, editados, e analisados pelo QGIS®, além da criação de novos dados e construção de mapas exportáveis a diferentes formatos.

Para o perfil de homicídios foram utilizados os dados dos anos de 2016, 2017 e 2018, por classe de Homicídio (Delito) registrados na DHBFB. Os mesmos foram sistematizados e geolocalizados em planilhas eletrônicas, com o auxílio de programa de edição de planilha eletrônica. Após os dados incluídos no QGIS®, e com a junção de um mapa da Baixada Fluminense em formato shape file (*.shp), foi gerado um mapa de pontos de homicídios com sistema de coordenadas UTM e Datum WGS-1984. A ferramenta de processamento de análise vetorial “estatística por categorias” foi utilizada para fazer a contagem das ocorrências por combinações de delitos e municípios e gerar dados de estatística analisadas em planilha eletrônica, combinada com dados oriundos do IBGE, posteriormente.

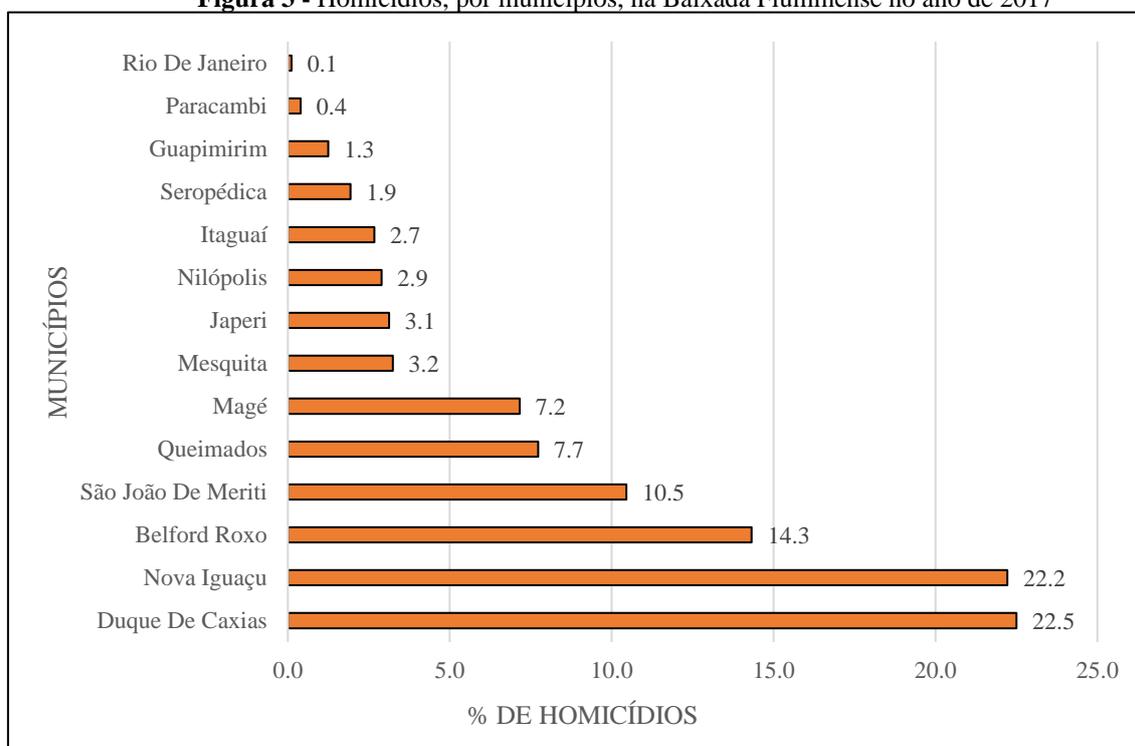
Para levantamento do solo, os dados de Litologia e Uso do solo foram obtidos através de base cartográfica do INEA, e para a Classe de solo os dados foram obtidos em base cartográfica de oriundo da EMBRAPA. Essas bases cartográficas foram obtidos na plataforma de acesso a bases cartográficas da INDE – Infraestrutura Nacional de Dados Espaciais (INDE, 2020). As bases cartográficas foram incluídas individualmente no QGIS®, ajustadas e submetidas a geração de dados de estatística através das ferramentas calculadora de campo, estatística simples e estatística por categorias.

Para o levantamento completo do solo da região e futura escolha da malha amostral, as 4 bases cartográficas (litologia, classe de solo, uso do solo e perfil de homicídios) foram uniformizadas no sistema de referências de coordenadas “SIRGAS 2000 - EPSG:4674”. Estas bases foram sobrepostas, formando uma única base cartográfica através da ferramenta de geoprocessamento de vetor União; seguida da geração de dados de estatística para posterior exportação e análise em planilha eletrônica.

4.1.1 Perfil de homicídios da Baixada Fluminense no ano de 2017

Por ser um ano com um número alto de homicídios e cujos dados estavam mais completos e disponíveis para análises, 2017 foi utilizado para esta pesquisa. Dentro deste ano, ocorreram 1760 homicídios na Baixada Fluminense registrados na DHBF. Por ser foram utilizado para este estudo. Neste ano, o município com maior número absoluto de ocorrências na Baixada Fluminense foi o município de Duque de Caxias (396 vítimas – 22,5%), seguido pelos municípios de Nova Iguaçu (391 vítimas – 22,2%) e Belford Roxo (252 vítimas – 14,3%), tendo o município com menos casos de homicídios, Paracambi com sete vítimas (Figura 3 e Tabela 2).

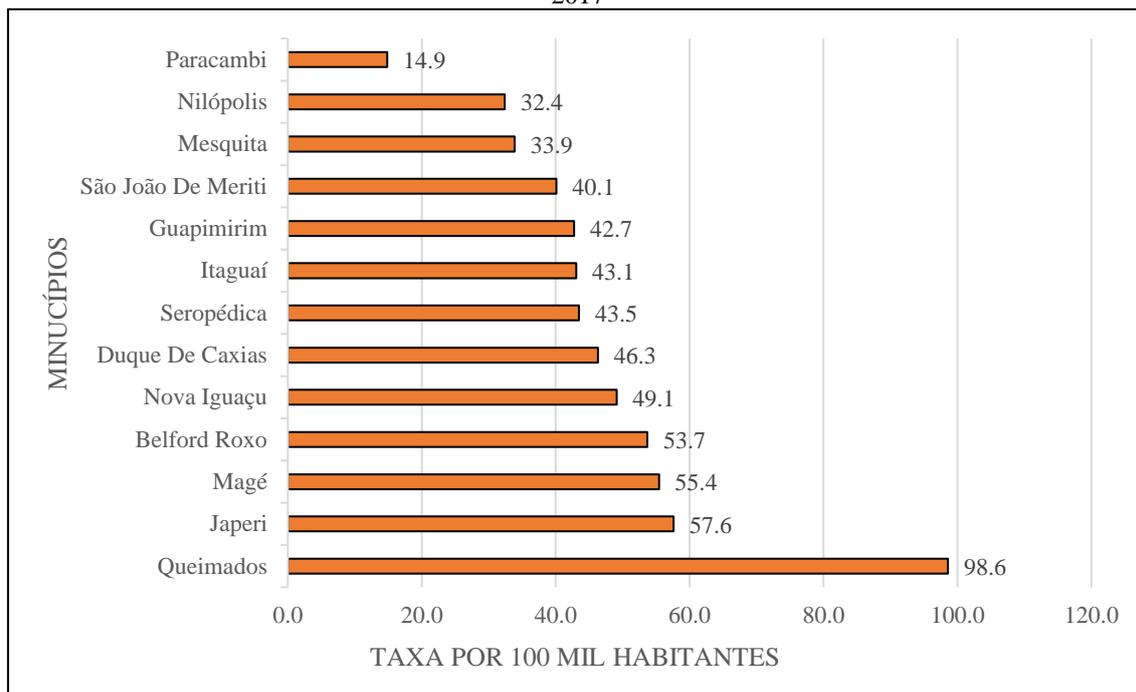
Figura 3 - Homicídios, por municípios, na Baixada Fluminense no ano de 2017



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

É importante considerar também a densidade populacional para uma melhor análise do impacto desses homicídios em cada município da Baixada Fluminense. Numa taxa de homicídio para 100 mil habitantes, os municípios Queimados e Japeri estiveram na frente (Figura 4).

Figura 4 - Taxa de Homicídios por 100 mil habitantes, por município da Baixada Fluminense, no ano de 2017



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Para esta análise os homicídios foram classificados em “Encontro de Cadáver” e “Homicídios (Outros)”. A classe de Encontro de Cadáver se encontra os casos de homicídios em que se observa discrepância entre o local de morte e o local de encontro do corpo da vítima. Esse perfil de homicídios se apresenta como um desafio ímpar para a inteligência policial: no local de encontro de cadáver, dificilmente se encontram testemunhas ou evidências físicas para direcionar a investigação. Sendo a análise dos vestígios encontrados no cadáver, a principal fonte de informação. Nesses casos, o solo encontrado sob a unha, ou outras partes do corpo se constitui num vestígio que pode fornecer informações importantes à investigação. Sendo assim, as investigações de homicídios do tipo “Encontro de Cadáver” possuem grande potencial para ser um dos maiores requisitantes do banco de solos.

Na Baixada Fluminense, os encontros de cadáver apresentaram 1,3% em 2017. Sendo os municípios com mais ocorrências, Belford Roxo e Nova Iguaçu que tiveram sete casos cada (Tabela 2). É importante observar que esta classe é subnotificada, visto que, identificada a dinâmica da causa mortis, muitos desses homicídios foram reclassificados, independente da identificação da intenção criminosa de movimentação/ocultação do corpo.

Tabela 2 - Ocorrências classificadas como Encontro de Cadáver, na Baixada Fluminense no ano de 2017, registrado pela DHBFB

MUNICÍPIO	ENCONTRO DE CADÁVER	HOMICÍDIOS (OUTROS)	TOTAL
Belford Roxo	7	245	252
Duque de Caxias	4	392	396
Guapimirim	0	22	22
Itaguaí	0	47	47
Japeri	1	54	55
Magé	1	125	126
Mesquita	2	55	57
Nilópolis	0	51	51
Nova Iguaçu	7	384	391
Paracambi	0	7	7
Queimados	0	136	136
São João De Meriti	1	183	184
Seropédica	0	34	34

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

A classe Homicídios (Outros) foi atribuída para todos os outros perfis de homicídios ocorridos no período. Os homicídios promovidos por projétil de arma de fogo, por exemplo, são muito comuns numa região conhecida pela ação de grupos criminosos armados (Alves, 2003).

Assim, de acordo com os números absolutos de homicídios, os municípios de Duque de Caxias, Nova Iguaçu e Belford Roxo se apresentam mais imperativos a aplicação de soluções de redução da criminalidade. Já considerando as taxas de

homicídios por 100 mil pessoas, os municípios de Queimados e Japeri também apresentam a necessidade de ações de combate à criminalidade.

4.1.2 Distribuição espacial das características dos solos na Baixada Fluminense

Os perfis de classe de solo na Baixada Fluminense foram levantados através de análise de dados vetoriais em QGIS®, onde se observou a ocorrência de 14 classes, onde Latossolo apresenta a maior presença na área com 20,8%, distribuído na maioria dos municípios com exceção de São João de Meriti, Nilópolis e Seropédica; e o Espodossolo em menor presença, com 0,02% (Tabela 3). Destaca-se que a classe de solo Planossolo (14,3%) tem presença significativa no município de Seropédica, e que a classe Cambissolo (18,6%) se concentra na região norte da Baixada Fluminense, se estendendo de Nova Iguaçu até Guapimirim. Para esta pesquisa, classe de solo do tipo Urbano foi redefinido para “perímetro urbano não consolidado”, e suas porções (12,2%), se encontram predominante nos municípios de Belford Roxo, São João de Meriti e Nilópolis (Figura 5).

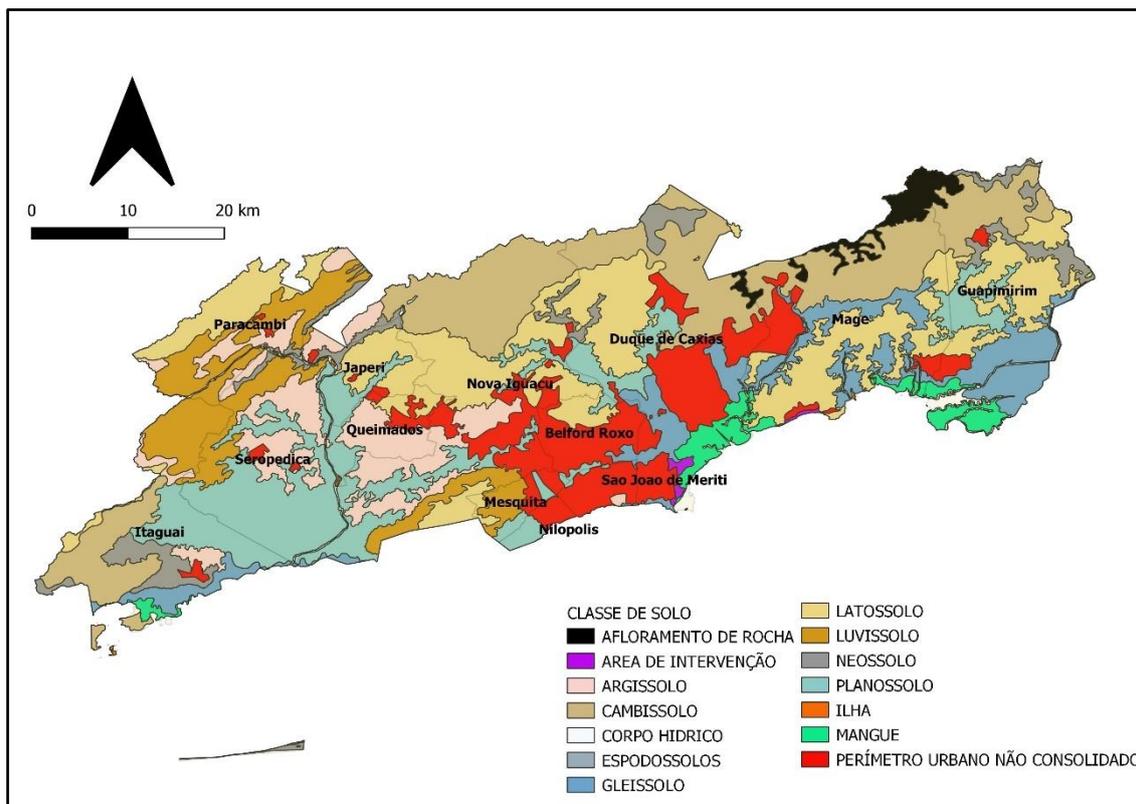
Tabela 3 - Distribuição das classes de Solo na Baixada Fluminense/RJ, com base em EMBRAPA (2003)

Classe de solo	Área (%)
LATOSSOLO	20,8
CAMBISSOLO	18,6
PLANOSSOLO	14,3
PERÍMETRO URBANO NÃO CONSOLIDADO (N.C.)	12,2
ARGISSOLO	8,6
GLEISSOLO	8,0
LUVISSOLO	8,0
NEOSSOLO	4,5
MANGUE³	2,5
AFLORAMENTO DE ROCHA	1,6
CORPO HIDRICO	0,6
OUTROS (ESPODOSSOLOS, AREA DE INTERVENÇÃO, ILHA)	< 0,5

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

³ O termo mangue foi utilizado para designar a classificação “solos indiscriminados de mangue”, utilizada antes da atualização do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2017). Esses solos pela dificuldade de acesso para levantamento morfológico, físico, químicos e mineralógicos não foram discriminados ainda quanto à classe de solo correspondente.

Figura 5 - Classes de Solo da Baixada Fluminense, levantadas por base cartográfica (1:250.000 – EMBRAPA,2003)



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

O plug-in QuickMapServices do QGIS® foi utilizado para sobrepor o mapa da base unificada com uma camada de dados do GoogleMaps® para identificar áreas urbanas edificadas, isto é, sem solo exposto para coleta. No levantamento comparativo entre a base cartográfica de solo e a base do satélite Google®, observou-se que em muitos pontos classificados como solo “urbano” e onde se esperaria – por definição – pavimentação, isso não ocorreu. Logo, acredita-se que a classificação “urbano” só é utilizada para especificar que o solo está em área com presença de residências e comércios. Isto é, nessa área que representa 12,2% da Baixada Fluminense, não se terá informações prévias sobre as classes e características do solo, somente após análises geoquímicas. Assim, optou-se por, para fins desta pesquisa, renomear a classe “urbano” como “perímetro urbano não consolidado” (N.C.).

Os dados de uso do solo na Baixada Fluminense também foram levantados apresentando o uso de vegetação secundária a maior presença na Baixada Fluminense, com 34,0% (média/avançada) e 5,8% (inicial) (Tabela 4). Essa vegetação secundária se concentra ao longo do norte e no extremo oeste, especialmente nas áreas de proteção

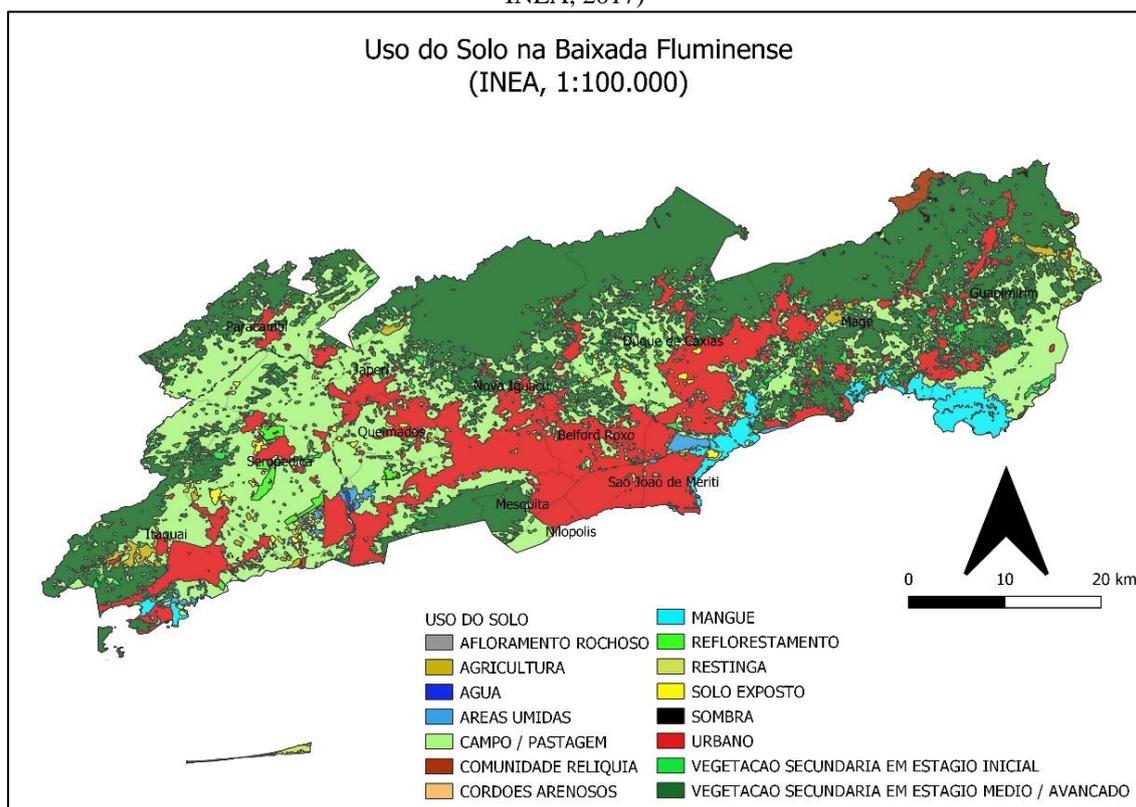
ambiental como a APA de Tinguá (Nova Iguaçu) que se caracterizam como regiões de mata fechada, isto é, de difícil acesso. Já o uso de Campo/Pastagem (33,6%) se concentra principalmente na parte oeste da Baixada Fluminense, especialmente nos municípios de Seropédica e Queimados (Figura 6).

Tabela 4 - Distribuição dos Usos de Solo na Baixada Fluminense/RJ, com base em INEA (2017)

Uso do solo	Área (%)
VEGETAÇÃO SECUNDÁRIA MÉDIO / AVANÇADO	34,0
CAMPO / PASTAGEM	33,6
URBANO	20,0
VEGETAÇÃO SECUNDÁRIA INICIAL	5,8
MANGUE	2,5
AGRICULTURA	1,1
SOLO EXPOSTO	0,9
ÁREAS ÚMIDAS	0,7
REFLORESTAMENTO	0,6
COMUNIDADE RELIQUIA	0,3
OUTROS (ÁGUA, SOMBRA, RESTINGA, AFLORAMENTO ROCHOSO, CORDÕES ARENOSOS)	< 0,2

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Figura 6 - Uso do solo na Baixada Fluminense, levantados por base cartográfica (1:100.000 – INEA, 2017)



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

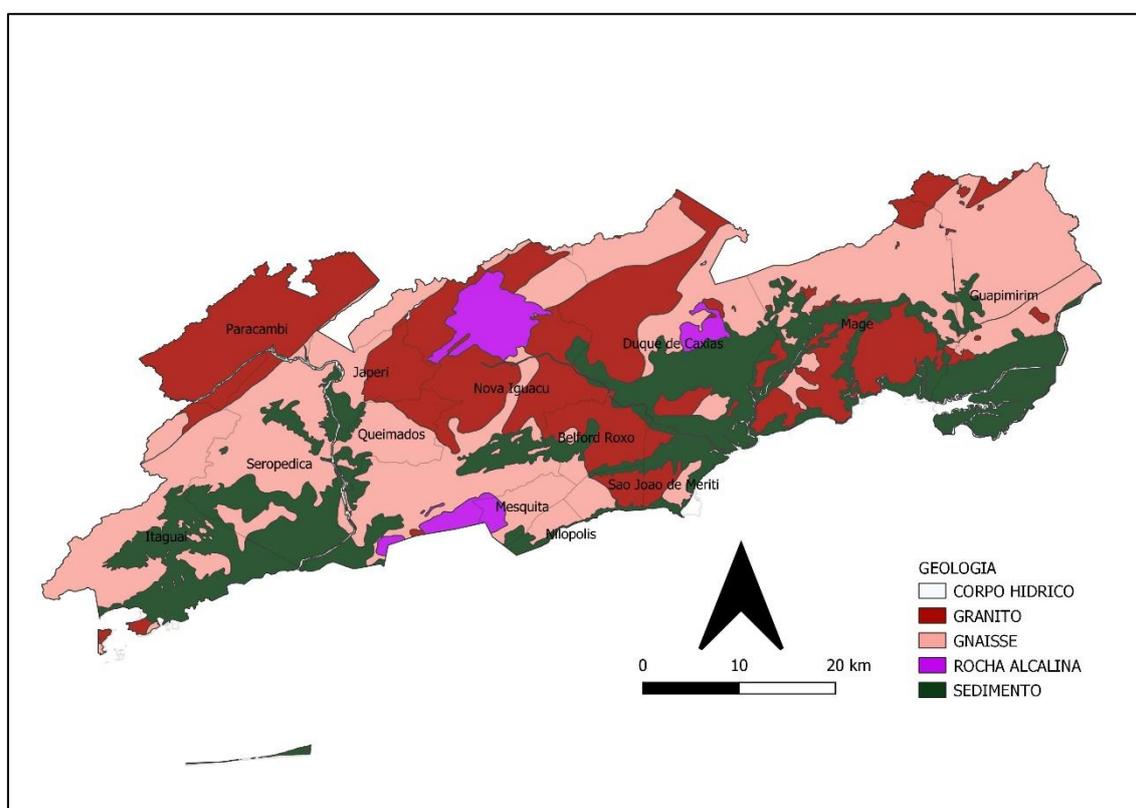
Assim como para a Classe e Uso do solo, a Litologia na Baixada Fluminense foi levantada por base cartográfica em QGIS®. Para facilitar a análise dos dados vetoriais, a litologia foi acondicionada em 4 grandes litologias: Gnaisse, Granito, Sedimento e Rocha Alcalina; e as áreas alagadas foram classificadas como Corpo Hídrico. Gnaisse representam 41,8% da área de Baixada Fluminense (Tabela 5), com presença significativa nos municípios de Queimados, Nova Iguaçu, Guapimirim e Seropédica. Já o Granito apresenta 29,4% de presença, principalmente nos municípios de Nova Iguaçu, Magé, Paracambi e Belford Roxo. O Sedimento, com 24,2%, é encontrado significativamente nos municípios de Seropédica, Duque de Caxias e Belford Roxo. As Rochas Alcalinas (3,8%) são encontradas também no município de Nova Iguaçu e Mesquita (Figura 7).

Tabela 5 - Distribuição da litologia na Baixada Fluminense/RJ, com base em INEA (1998)

LITOLOGIA	Área (%)	UNIDADES GEOLÓGICAS (agrupadas)
GRANITO	29,4	Serra dos Orgãos; Andorinha; Suruí
SEDIMENTO	24,2	Depósitos aluviais, pântano e mangue
ROCHA ALCALINA	3,8	Tinguá e Mendanha
GNAISSE	41,8	Rio Negro, Santo Eduardo
CORPO HIDRICO	0,9	-

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Figura 7 - Litologia na Baixada Fluminense, levantada por base cartográfica (1:100.000 – INEA,1998)



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Diante dos levantamentos de perfis de homicídios e de solo individuais, e buscando privilegiar uma amostragem que contemple a maior variedade entre estes, os municípios de Nova Iguaçu (maior número absoluto de homicídios e presença de litologia de Rocha Alcalina), Belford Roxo (maior número absoluto de encontro de cadáver e presença de litologia de Sedimento), Seropédica (presença de litologia de

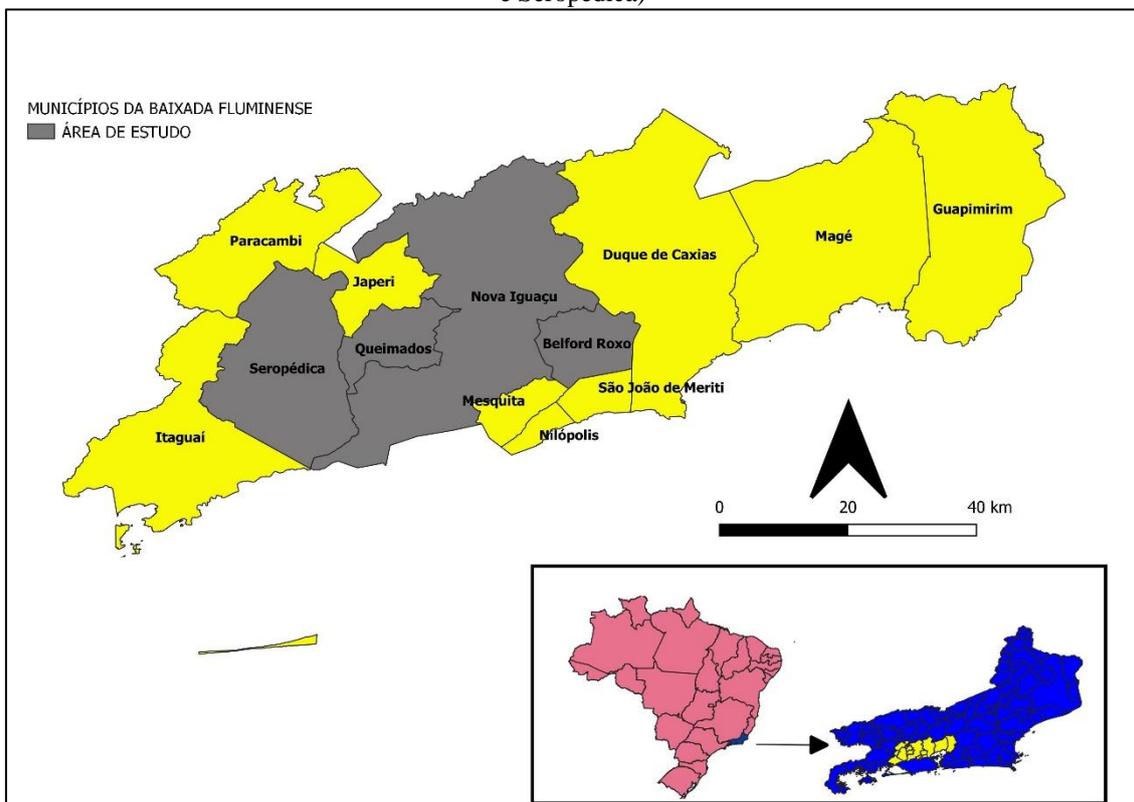
Sedimento e das classes de solo Planossolo e Luvisolo) e Queimados (maior taxa de homicídios) se mostraram mais adequados e interessantes para comporem a área de estudo desta pesquisa.

4.2 Área de estudo

4.2.1 Localização

A Baixada Fluminense se estende longitudinalmente entre a cidade do Rio de Janeiro e a Serra do Mar, e latitudinalmente entre a Baía de Sepetiba e o município de Guapimirim (Figura 8). Essa área se estende por mais de 43.696 km², distribuídos em 13 municípios (IBGE, 2020). Com base no levantamento de argumentos de informações espaciais de interesse da pesquisa foram selecionados quatro municípios para a amostragem: Nova Iguaçu, Belford Roxo, Queimados e Seropédica, que são apresentados nesse capítulo.

Figura 8 - Localização da Baixada Fluminense e área de estudo (Nova Iguaçu, Belford Roxo, Queimados e Seropédica)



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

O maior e um dos primeiros municípios da Baixada Fluminense, criado em 1833, o município de Nova Iguaçu possui uma extensão de 520,6 km², sendo 123 km² destes de área urbana. Conforme dados do IBGE, possui uma população estimada de 825.388 habitantes, e é um dos municípios mais populosos da região, e 43º em Índice de Desenvolvimento Humano (IDH) do Estado do Rio de Janeiro e 1514º do País.

Belford Roxo, município criado a partir da emancipação de Nova Iguaçu em 1990, se estende por uma área de 79 km², com a urbanização ocupando 62,9 km². Em termos de IDH é o 71º do Estado e o 2332º no Brasil, e sua população é estimada em 515.239 habitantes (IBGE, 2020).

Queimados é um município também emancipado de Nova Iguaçu no ano de 1990 e com IDH ocupando a 74º posição no RJ e 2439º no Brasil. Ele tem uma extensão de 75,9 km², sendo 27,7 km² urbanizada, e possui uma população estimada 152.311 habitantes.

Seropédica ocupa uma área de 265,2 km² e sua população é estimada em 83.841 habitantes, em grande proporção ocupando a área urbana de 30,3 km². Criado devido a emancipação do município de Itaguaí em 1995, o município ocupa a 41º posição no IDH do Estado e 1514º do Brasil.

4.2.2 Clima

O clima destes quatro municípios da Baixada Fluminense está classificado entre Tropical Monção e Tropical de Savana, respectivamente os tipos Am e Aw segundo a classificação de Köppen. Na região, janeiro é o mês chuvoso e agosto o de estiagem; com temperaturas mais elevadas ocorrendo nos meses de janeiro e fevereiro e mais baixas ocorrendo em julho (Alvares *et al.*, 2013).

Belford roxo, Queimados e Nova Iguaçu são classificados como clima tropical úmido (Am), enquanto Seropédica apresenta a classificação de clima tropical semiúmido (Aw).

4.2.3 Relevo

O relevo na Baixada Fluminense corresponde a planície localizada na Região Metropolitana do estado do Rio de Janeiro: Uma área plana, rebaixada em relação ao nível do mar. Nas várias planícies existentes, que em geral acompanham os rios,

ocorrem constantes inundações, formando brejos e alagados, principalmente à medida que se aproximam da Baía de Guanabara (Da Silva, 2010).

Em Nova Iguaçu, ao norte se encontra a Serra do Mar e o maciço do Tinguá, área com as maiores elevações da região, e ao sul encontra-se a Serra do Vulcão. Ao longo deste município encontram-se relevo acidentado e planícies. Queimados possui relevo de planícies fluviais e marinhas, com a presença de colinas delimitadas pelos contrafortes da Serra do Mar; enquanto Belford Roxo apresenta relevo levemente acidentado, com a presença significativa de morros de altitude máxima de 120 metros, além de planícies alagadas (CPRM, 2001). Seropédica, por sua vez, se encontra em região de planície costeira fluminense na Baixada de Sepetiba e delimitada pelas Serra do Mar, Maciço da Pedra Branca, Serra dos Órgãos, Serra da Mantiqueira e Mar de Morros (sucessão de morros de pequena altitude).

Na hidrografia, ao longo dos quatro municípios observa-se a presença das Bacias hidrográficas dos rios Guandu, Sarapuí, Iguaçu e Sepetiba. Em Nova Iguaçu, encontra-se as bacias do rio Guandu – destacando-se o rio Cabuçu; bacia do Sarapuí – destacando-se o rio da Prata e bacia do rio Iguaçu – destacando-se o rio Tinguá (Rio de Janeiro, 2006). Queimados também integra a Bacia do rio Guandu, com destaque aos rios Queimados e D’ouro. Belford Roxo integra a Bacia Hidrográfica do rio Iguaçu, se destacando o rio Botas e Sarapuí. E a bacia hidrográfica do rio Sepetiba é presente no município de Seropédica, com destaque para a presença também do rio Guandu (Rio de Janeiro, 2006).

4.2.4 Litologia

De acordo com o levantamento feito pelo INEA, em 1998, na escala 1:100.00, a área de estudo apresenta uma maior proporção da litologia Gnaisse (44,2%), seguida de Granito (26,8%), Sedimento (19,1%) e Rocha Alcalina (9,3%). A litologia de rochas gnássicas, agrupadas no grupo “Gnaisse” se encontra ao longo de toda a área de estudo, nas unidades geológicas Rio Negro, destacando-se os municípios de Seropédica, Queimados e Nova Iguaçu (Tabela 6 e Figura 9). Na unidade de Depósitos Aluviáres se encontra a litologia agrupada de sedimentos, presente nos municípios de Seropédica e Belford Roxo. A litologia de Rochas Alcalinas é somente encontrada ao norte e ao sul da cidade de Nova Iguaçu, correspondendo as APAs de Tinguá e Gericinó-Mendanha, respectivamente, e as unidades Tinguá e Mendanha - Sienito. Rochas Graníticas

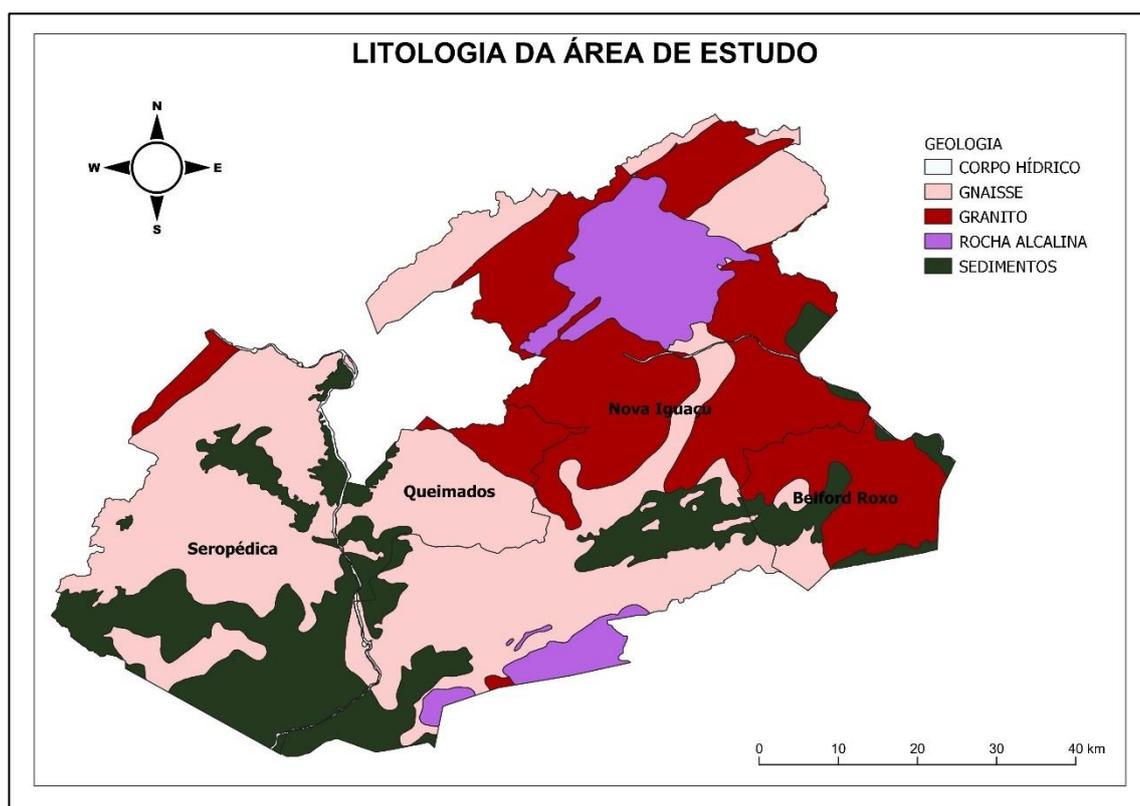
(agrupadas como “Granito”) são oriundas da unidade Serra dos Órgãos, destacando-se os municípios de Belford Roxo, Queimados e Nova Iguaçu.

Tabela 6 - Distribuição da litologia nos municípios Seropédica, Nova Iguaçu, Queimados e Belford Roxo, com base em INEA (1998)

LITOLOGIA	Área (%)	UNIDADES GEOLÓGICAS (agrupadas)
GRANITO	26,8	Serra dos Orgãos
SEDIMENTO	19,1	Depósitos aluviâres, pântano e mangue
ROCHA ALCALINA	9,3	Tinguá e Mendanha
GNAISSE	44,2	Rio Negro
CORPO HÍDRICO	0,6%	-

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Figura 9 - Litologia nos municípios Seropédica, Nova Iguaçu, Queimados e Belford Roxo, levantados por base cartográfica (1:100.000 – INEA,1998)



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

4.2.5 Classe de solo

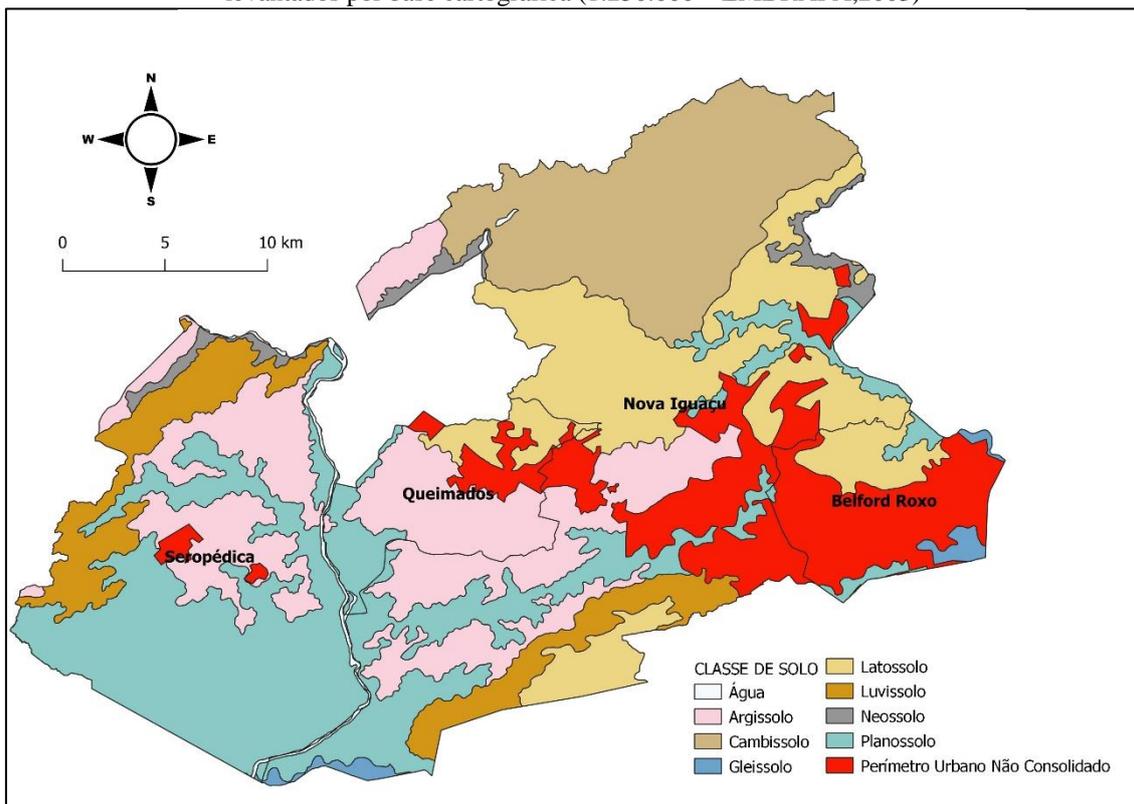
De acordo com o levantamento feito pela EMBRAPA, em 2003, na escala 1:250.00, a área de estudo possui a presença das classes de solo em 1º ordem: Planossolo (subordem Háplico e Nátrico), Argissolo (subordem Vermelho-Amarelo), Latossolo (subordem Vermelho-Amarelo), Cambissolo (subordem Háplico), Luvisolo (subordem Crômico), Neossolo (subordem Flúvico) e Gleissolo (subordem Tiomófico, Húmico e Háplico) (Tabela 7). Na mesma classificação aparece o tipo Urbano, que foi denominado como “perímetro urbano não consolidado” (N.C.) para a presente pesquisa, e Água. A maior cobertura de Planossolo se encontra no município de Seropédica, e Argissolo na região de Queimados e parte de Nova Iguaçu (Figura 10). Belford Roxo apresenta grande cobertura N.C. e Nova Iguaçu a maior variedade de classes entre os 4 municípios.

Tabela 7 - Distribuição das classes de Solo nos municípios Seropédica, Nova Iguaçu, Queimados e Belford Roxo, com base em EMBRAPA (2003)

CLASSE DE SOLO	ÁREA (%)	ÁREA (Km²)
Planossolo	24,6	241,4
Argissolo	18,7	183,8
Latossolo	16,2	159,1
Cambissolo	14,4	141,5
Perímetro Urbano		
Não Consolidado	13,9	137,2
(N.C.)		
Luvisolo	9,1	89,3
Neossolo	1,6	15,7
Gleissolo	0,8	8,2
Água	0,6	5,8

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Figura 10 - Classe de solo nos municípios Seropédica, Nova Iguaçu, Queimados e Belford Roxo, levantados por base cartográfica (1:250.000 – EMBRAPA,2003)



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

4.2.6 Uso do solo

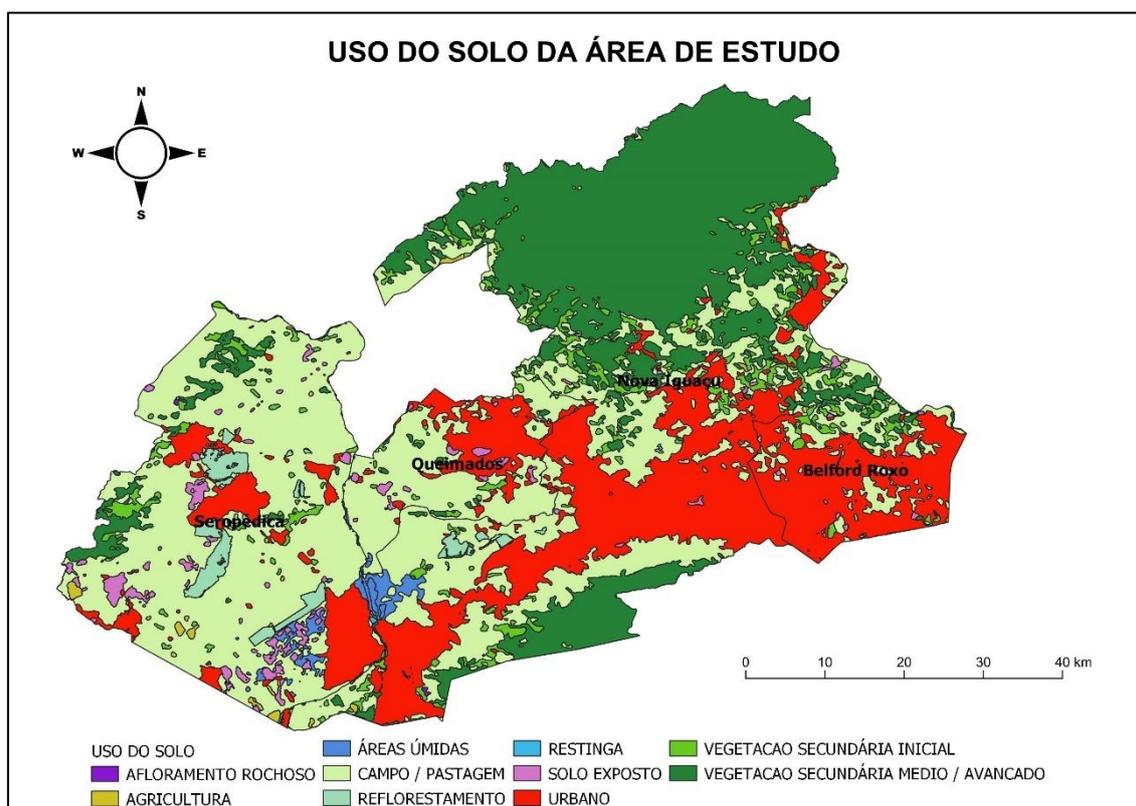
De acordo com o levantamento feito pelo INEA, em 2017, na escala 1:100.00, o uso do solo na área de estudo se classificou em 10 tipos diferentes, com maior cobertura de Campo/Pastagem, Vegetação Secundária (estágio inicial e médio/avançado) e Urbano (Tabela 8). O uso Urbano ocupa grande parte de Belford Roxo, a região central de Nova Iguaçu e a região periférica de Queimados, enquanto o Campo/Pastagem é significativo em Seropédica e Queimados (Figura 11).

Tabela 8 - Distribuição do Uso de Solo nos municípios Seropédica, Nova Iguaçu, Queimados e Belford Roxo, com base em INEA (2017)

USO DO SOLO	ÁREA (%)	ÁREA (Km ²)
VEGETAÇÃO SECUNDÁRIA EM ESTÁGIO MEDIO / AVANÇADO	27,5	269,7
VEGETAÇÃO SECUNDÁRIA EM ESTÁGIO INICIAL	4,4	43,2
CAMPO / PASTAGEM	39,3	385,6
SOLO EXPOSTO	1,6	15,5
REFLORESTAMENTO	1,5	15,0
AGRICULTURA	0,3	3,5
URBANO	24,3	239,0
ÁREAS ÚMIDAS	1,0	10,1
OUTROS (AFLORAMENTO ROCHOSO, RESTINGA)	<0,1	2,4
	<0,1	0,1

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Figura 11 - Uso do solo nos municípios Seropédica, Nova Iguaçu, Queimados e Belford Roxo, levantados por base cartográfica (1:100.000 – INEA,2017)



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Na Baixada Fluminense, até o início do século IX, predominava a vegetação de Floresta tropical nativa, a chamada Mata Atlântica (Silva, 2018), com significativa presença da vegetação de várzea nas áreas alagadiças e manguezais próximas à Baía de Guanabara.

Atualmente, Belford Roxo apresenta uma vegetação correspondente a encontrada em brejos e pântanos, com presença de vegetação secundária e de campo/pastagem; onde as Áreas de Proteção Ambiental (APA) Alto Iguaçu e Maringá-Recantus são responsáveis por preservar grande parte. Nova Iguaçu possui uma significativa cobertura de vegetação primária, secundária e pioneira correspondente à mata atlântica, em grande parte protegida pela APA do Mendanha e pela Reserva Biológica Federal do Tinguá; além de áreas de campo/pastagem e inundação.

Em Queimados, a Mata Atlântica é caracterizada por ambiente de floresta estacional semidecidual, além de áreas de pastagem e agricultura (TCE, 2021). Em Seropédica também se encontra áreas de pastagem e agricultura, e a maior representatividade de Mata Atlântica está na APA do rio Guandu (19,72 km² - 7,4%), caracterizada como Floresta Ombrófila Densa secundária em diferentes estágios de regeneração.

4.2.7 Argumento de dados espaciais para definição dos pontos de amostragem

Na área de estudo, utilizando o QGIS® e planilha eletrônica, buscou-se identificar a distribuição das combinações Litologia + Classe de solo + Uso de solo. (Tabela 9). Ao relacionar com os dados de Homicídios registrados pela DHBF, observa-se que a maioria dos homicídios ocorreram em áreas de Litologia de granito, gnaisse e sedimento; nas áreas de Classe de solo não identificado (N.C.), latossolo, planossolo e argissolo e de Uso de solo em áreas urbanas e de campo/pastagem (Tabela 10).

Tabela 9 - Seis principais combinações (Litologia + Classe de solo > 5%) entre classes de Litologia, Classe e Uso do solo, nos municípios de Seropédica, Nova Iguaçu, Queimados e Belford Roxo, levantados através do QGIS® (continua)

LITOLOGIA	CLASSE DE SOLO	%	USO DO SOLO	%
GRANITO	Latossolo	11,6	VEGETACAO SECUNDARIA EM ESTAGIO INICIAL	1,5
			VEGETACAO SECUNDARIA EM ESTAGIO MEDIO / AVANÇADO	4,4
			CAMPO / PASTAGEM	4,4
			SOLO EXPOSTO	0,1
			URBANO	1,2
			OUTROS (AGRICULTURA, AREAS UMIDAS, REFLORESTAMENTO)	< 0,1
	Não Identificado	6,1	CAMPO / PASTAGEM	1,3
			SOLO EXPOSTO	0,1
			URBANO	4,4
			VEGETACAO SECUNDARIA EM ESTAGIO INICIAL	0,3
			OUTROS (AGRICULTURA, REFLORESTAMENTO)	< 0,1
			AGRICULTURA	< 0,1
GNAISSE	Argissolo	16,1	AREAS UMIDAS	0,1
			CAMPO / PASTAGEM	10,3
			REFLORESTAMENTO	0,6
			SOLO EXPOSTO	0,3
			URBANO	3,4
			VEGETACAO SECUNDARIA EM ESTAGIO INICIAL	0,6
	Luvissolo	8,0	VEGETACAO SECUNDARIA EM ESTAGIO MEDIO / AVANÇADO	0,8
			CAMPO / PASTAGEM	4,5
			URBANO	0,2
			VEGETACAO SECUNDARIA EM ESTAGIO INICIAL	0,7
			VEGETACAO SECUNDARIA EM ESTAGIO MEDIO / AVANÇADO	2,6
			OUTROS (AGRICULTURA, AREAS UMIDAS, SOLO EXPOSTO, AFLORAMENTO ROCHOSO)	< 0,1

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Tabela 9 - Seis principais combinações (Litologia + Classe de solo > 5%) entre classes de Litologia, Classe e Uso do solo, nos municípios de Seropédica, Nova Iguaçu, Queimados e Belford Roxo, levantados através do QGIS® (conclusão)

LITOLOGIA	CLASSE DE SOLO	%	USO DO SOLO	%
	Argissolo	16,1	AGRICULTURA	< 0,1
			AREAS UMIDAS	0,1
			CAMPO / PASTAGEM	10,3
			REFLORESTAMENTO	0,6
			SOLO EXPOSTO	0,3
			URBANO	3,4
			VEGETACAO SECUNDARIA EM ESTAGIO INICIAL	0,6
			VEGETACAO SECUNDARIA EM ESTAGIO MEDIO / AVANÇADO	0,8
			CAMPO / PASTAGEM	4,5
			URBANO	0,2
			VEGETACAO SECUNDARIA EM ESTAGIO INICIAL	0,7
			VEGETACAO SECUNDARIA EM ESTAGIO MEDIO / AVANÇADO	2,6
			OUTROS (AGRICULTURA, AREAS UMIDAS, SOLO EXPOSTO, AFLORAMENTO ROCHOSO)	< 0,1
GNAISSE	Luvissolo	8,0	AGRICULTURA	< 0,1
			AREAS UMIDAS	0,2
			CAMPO / PASTAGEM	5,5
			REFLORESTAMENTO	0,6
			SOLO EXPOSTO	2,5
			URBANO	3,1
			VEGETACAO SECUNDARIA EM ESTAGIO INICIAL	0,2
			VEGETACAO SECUNDARIA EM ESTAGIO MEDIO / AVANÇADO	0,2
			AGRICULTURA	0,2
			AREAS UMIDAS	0,6
			CAMPO / PASTAGEM	8,6
			REFLORESTAMENTO	0,3
			SOLO EXPOSTO	0,8
			URBANO	3,3
SEDIMENTO	Planossolo	14,3	VEGETACAO SECUNDARIA EM ESTAGIO INICIAL	0,2
			VEGETACAO SECUNDARIA EM ESTAGIO MEDIO / AVANÇADO	0,2

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Tabela 10 - Principais combinações (> 1%) entre classes de Litologia, Solo e Uso do solo e Homicídios, nos municípios de Seropédica, Nova Iguaçu, Queimados e Belford Roxo, no ano de 2017, levantados através do QGIS® (continua)

	LITOLOGIA	CLASSE DE SOLO	USO DO SOLO	%
				HOMICÍDIOS OCORRIDOS
HOMICÍDIO	GNAISSE	Perímetro urbano não consolidado (N.C)	URBANO	18,2
	GRANITO	Perímetro urbano não consolidado (N.C)	URBANO	17,4
	SEDIMENTOS	Perímetro urbano não consolidado (N.C)	URBANO	14,1
	GNAISSE	Argissolo	URBANO	8,4
	GNAISSE	Planossolo	URBANO	6,4
	SEDIMENTOS	Planossolo	URBANO	5,2
	GNAISSE	Argissolo	CAMPO / PASTAGEM	3,9
	GRANITO	Latossolo	CAMPO / PASTAGEM	3,8
	GRANITO	Perímetro urbano não consolidado (N.C)	CAMPO / PASTAGEM	3,2
	GRANITO	Latossolo	URBANO	3,1
	GRANITO	Argissolo	URBANO	2,2
	GRANITO	Gleissolo	URBANO	1,5
	GRANITO	Latossolo	VEGETACAO SECUNDARIA EM ESTAGIO MEDIO / AVANÇADO	1,3
	GRANITO	Latossolo	VEGETACAO SECUNDARIA EM ESTAGIO INICIAL	1,2
	GNAISSE	Perímetro urbano não consolidado (N.C)	CAMPO / PASTAGEM	0,7
	SEDIMENTOS	Planossolo	CAMPO / PASTAGEM	0,7
	GNAISSE	Planossolo	CAMPO / PASTAGEM	0,6
	GNAISSE	Perímetro urbano não consolidado (N.C)	SOLO EXPOSTO	0,6

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

O gnaisse é majoritário tanto em ocupação de área, quanto na ocorrência de homicídios, onde a combinação gnaisse+N.C.+urbano (com área territorial de 3,2% da Baixada Fluminense, e 4,4% na área de estudo) está presente em 18,2% dos homicídios. Apesar de não possuir a maior ocupação na área de estudo, a classe de solo “não identificado” e o uso de solo urbano se apresentaram como áreas majoritárias em ocorrências de homicídios, somando respectivamente 52,4% e 77% dos homicídios. Essa discrepância seria atribuída ao fato dessas áreas serem mais habitadas e de maior fluxo comercial e de pessoas.

Em Nova Iguaçu, o município com o segundo maior número de homicídios da Baixada Fluminense em 2017, predominou a combinação sedimento+N.C.+urbano (17,7%). Em Queimados, maior taxa de homicídios por 100 mil habitantes, se apresenta com maior ocorrência a combinação granito+ N.C.+urbano, com 22,4%. Belford Roxo, o município com maiores ocorrências de encontro de cadáver, a combinação predominante foi também granito+ N.C.+urbano (34,9%). Seropédica, município com cobertura da classe de solo planossolo, teve nesta classe a sua maior ocorrência de homicídios: o perfil gnaisse+planossolo+urbano correspondeu a 38,2% (Tabela 11).

Tabela 11 - Principais combinações entre classes de Litologia, Solo e Uso do solo e Homicídios, na área de estudo, no ano de 2017

MUNICÍPIO	LITOLOGIA	CLASSE DE SOLO	USO DO SOLO	% HOMICÍDIOS OCORRIDOS
Belford Roxo	GRANITO	PERÍMETRO URBANO NÃO CONSOLIDADO (N.C)	URBANO	34,9
Nova Iguaçu	SEDIMENTO	PERÍMETRO URBANO NÃO CONSOLIDADO (N.C)	URBANO	17,7
Queimados	GRANITO	PERÍMETRO URBANO NÃO CONSOLIDADO (N.C)	URBANO	22,4
Seropédica	GNAISSE	PLANOSSOLO	URBANO	38,2

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Na classe de Homicídios “Encontro de Cadáver”, observa-se a combinação Granito+Urbano+Urbano (25%) como de maior presença no ano de 2017 (Tabela 12).

Tabela 12 - Principais combinações entre classes de Litologia, Solo e Uso do solo, por classe de homicídios (Delitos), na área de estudo no ano de 2017

DELITO	LITOLOGIA	CLASSE DE SOLO	USO DO SOLO	% DO DELITO
ENCONTRO DE CADÁVER	GRANITO	PERÍMETRO URBANO NÃO CONSOLIDADO (N.C)	URBANO	18,8
HOMICÍDIO (OUTROS)	GNAISSE	PERÍMETRO URBANO NÃO CONSOLIDADO (N.C)	URBANO	18,2

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Com base no levantamento, os critérios para a escolha de pontos da malha amostral buscaram priorizar pontos com as combinações apresentados nas tabelas 10, 11 e 12; e áreas que já foram locais de encontro de cadáver para a área de estudo. Apesar de serem prioritárias, com base no seu percentual de homicídios, muitas combinações apresentaram dificuldades logísticas para coleta; enquanto outras combinações se mostraram de melhor logística e foram coletadas.

4.3 Amostragem

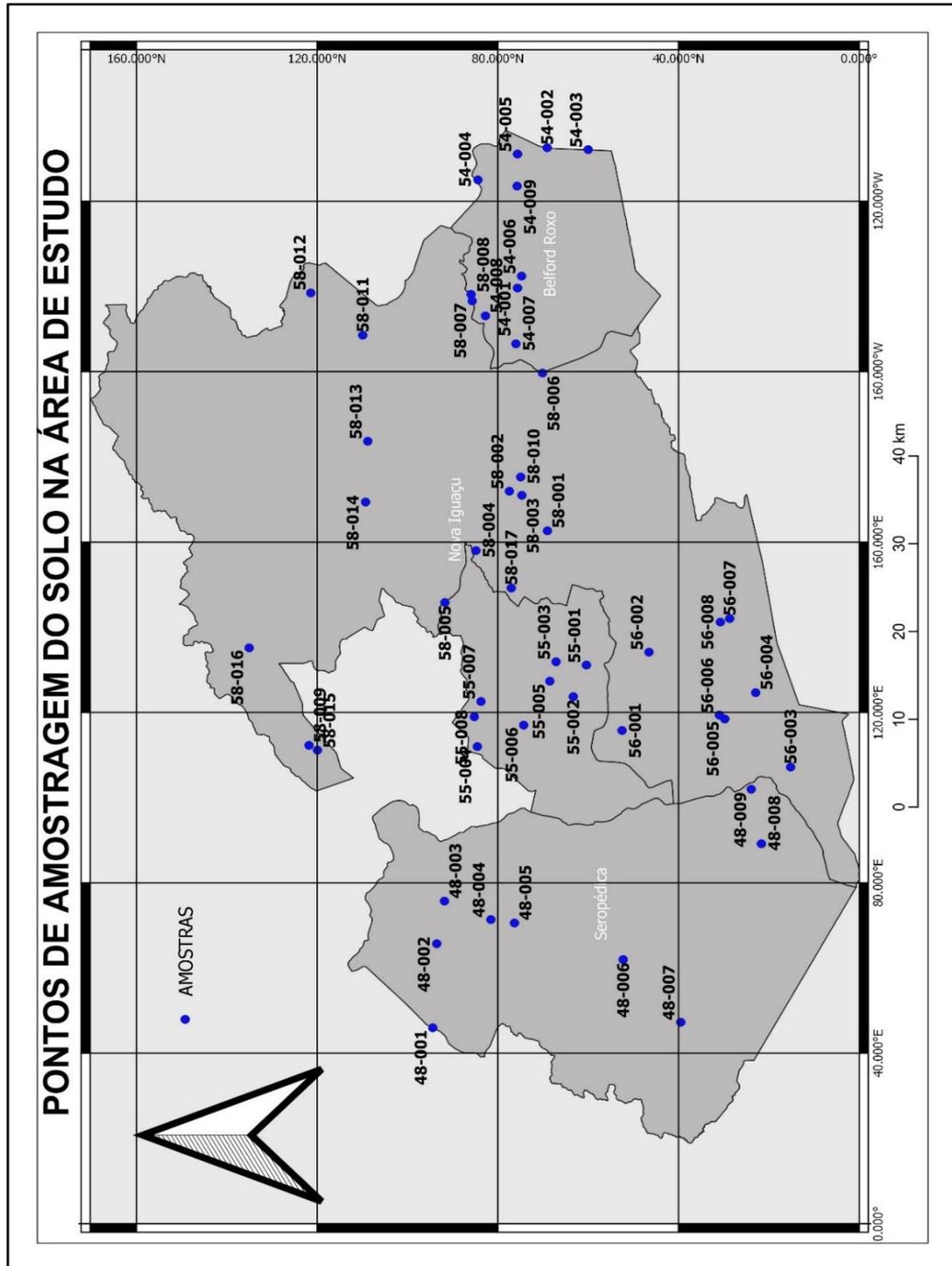
Para a elaboração do banco de dados de *fingerprint* de solos da Baixada Fluminense foram coletadas 51 amostras em diferentes pontos geolocalizados, buscando considerar a distribuição de homicídios e características do solo, ao longo dos municípios de Belford Roxo, Nova Iguaçu, Queimados e Seropédica (Tabela 13 e Figura 12).

Tabela 13 - Distribuição das amostras ao longo das combinações de solo na área de estudo

LITOLOGIA	CLASSE DE SOLO	USO DO SOLO	% HOMICÍDIOS OCORRIDOS	AMOSTRAS COLETADAS
gnaisse	argissolo	campo/pastagem	3,9	8
gnaisse	argissolo	reflorestamento	< 0,1	1
gnaisse	argissolo	urbano	8,4	7
gnaisse	latossolo	campo/pastagem	3,8	1
gnaisse	luvissolo	vegetação avançada	< 0,1	2
gnaisse	luvissolo	vegetação inicial	< 0,1	1
gnaisse	planossolo	campo/pastagem	0,6	1
gnaisse	planossolo	urbano	6,4	3
gnaisse	Não consolidado	urbano	18,2	1
gnaisse	cambissolo	vegetação inicial	< 0,1	1
granito	argissolo	campo/pastagem	0,3	3
granito	latossolo	campo/pastagem	3,8	3
granito	latossolo	urbano	3,1	3
granito	latossolo	vegetação avançada	1,3	1
granito	Não consolidado	campo/pastagem	3,2	4
granito	Não consolidado	urbano	17,4	5
granito	latossolo	vegetação inicial	1,2	1
sedimento	argissolo	campo/pastagem	0,2	1
sedimento	planossolo	campo/pastagem	0,7	4

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

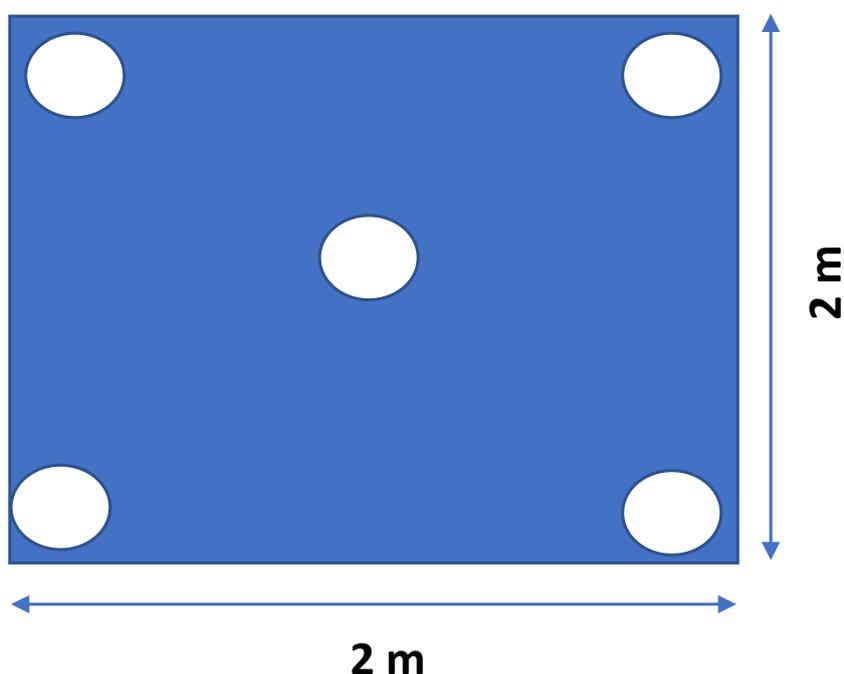
Figura 12 - Distribuição dos pontos de amostragem (n=51) pela área de estudo



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

A metodologia de coleta seguiu, de modo adaptado, o proposto por Testoni *et al.* (2019) (Figura 13): Foram coletadas amostras compostas de topo (0-10 cm) do solo mineral. Essas amostras derivam da junção da coleta dos 4 pontos da extremidade, mais o ponto central de um quadrado (2m x 2m).

Figura 13 - Esquema Amostral utilizado na área de estudo



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Cada amostra foi coletada em pá de metal, previamente limpa com água e etanol, e acondicionadas em 2 sacos plásticos de polietileno (Alíquota A e B), lacradas e transportadas em bolsa térmica refrigerada por gelo artificial.

As amostras foram registradas iniciando pelo número correspondente ao distrito policial responsável pela região, seguido por numeração da ordem de coleta (Tabela 14). Por exemplo, a amostra 58-016 corresponde a 16ª coleta na região da 58ª delegacia policial. Em campo, durante a amostragem também foram levantadas as seguintes informações: Geolocalização, através de aparelho GPS; Aspectos de flora, fauna, uso do solo e Condições atmosféricas; horário e descrições sociais sobre a área.

Tabela 14 - Codificação das amostras coletadas na área de estudo

CÓDIGO DA DP – REGIÃO CORRESPONDENTE	QUANTIDADE DE AMOSTRAS COLETADAS
48– SEROPÉDICA	09
54– BELFORD ROXO	09
55 – QUEIMADOS	08
56 – NOVA IGUAÇU (SUL)	08
58–NOVA IGUAÇU (NORTE)	17

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

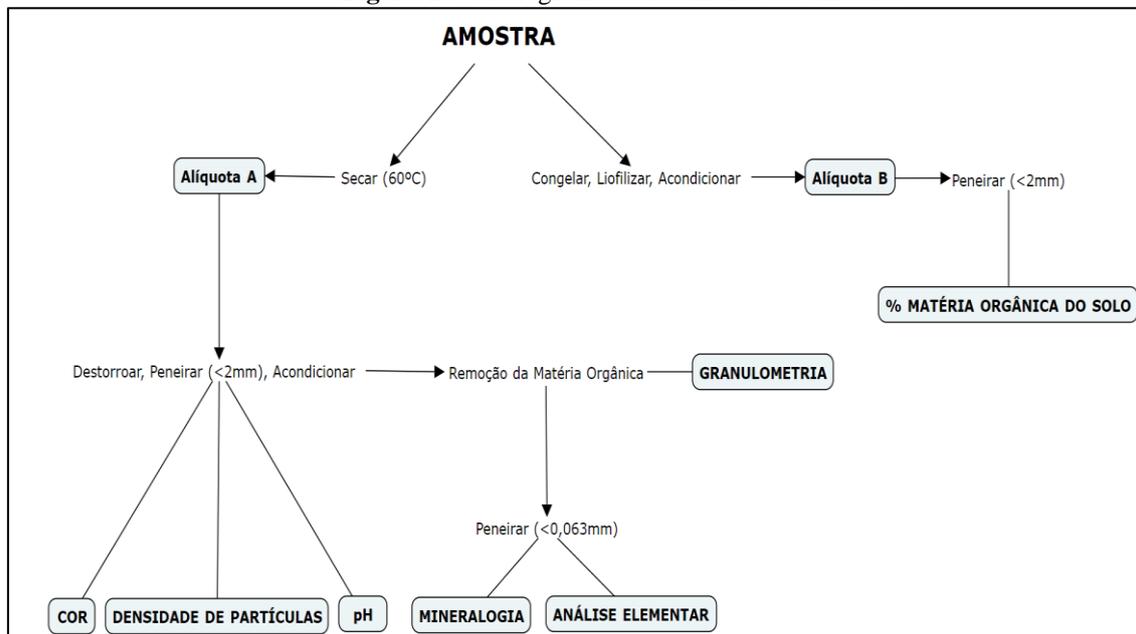
A opção pelo uso de amostra composta se dá diante da comprovação bibliográfica no país sobre a alta correlação entre os pontos de um mesmo quadrado (Testoni *et al.*, 2019), e a necessidade prática de uma amostra por localização geográfica para a melhor elaboração de um banco.

Em laboratório, cada alíquota da amostra (A e B) recebeu um tratamento correspondente (Figura 14): A alíquota (A) foi seca ao ar, destorroadada, peneirada (< 2 mm) e homogenizada para ser submetida a análises inorgânicas e físico-químicas (terra fina seca ao ar – TFSA); a alíquota (B) foi congelada, liofilizada, destorroadada, peneirada (< 2 mm), homogenizada e acondicionada em recipientes de vidro calcinado (450°C, 4h) para ser submetida a análise orgânica (Figura 15). Em ambas as alíquotas, foi adotado o método de separação de frações, trituração e homogeneização proposto pela EMBRAPA (Teixeira *et al.*, 2017).

Parte da alíquota A seca ao ar e peneirada (< 2 mm) (TSFA) foi submetida à remoção da matéria orgânica com peróxido de hidrogênio 30% V/V, sem aquecimento e reposição constante de peróxido até ausência de efervescência, seguida de secagem em estufa a 60 °C. Da parte em que foi removida a matéria orgânica, também foi submetida a remoção de matéria orgânica e peneiração (< 0,063 mm) para a constituição de fração fina (silte + argila). A opção pelo uso da fração fina para as análises elementar e mineralógica deve-se ao fato de que a fração areia do solo é composta predominantemente pelo mineral quartzo, e conseqüentemente pelo elemento Silício (Si). A presença da fração areia nas análises promoveria um efeito diluidor aos minerais e elementos

químicos a serem identificados e quantificados na fração fina, que se apresenta mais diversa e, assim interessante para o objetivo da pesquisa.

Figura 14 - Fluxograma de tratamento das amostras

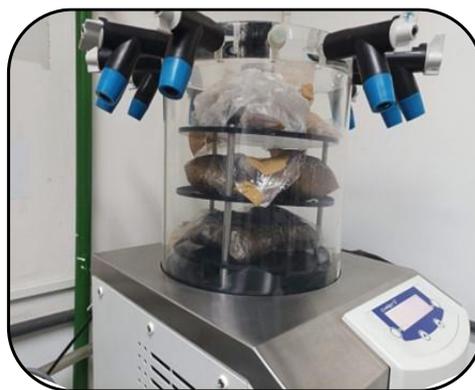


Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Figura 15 - Esquema de conservação e acondicionamento das amostras de solo para análises orgânicas da pesquisa: A – congelamento, B – liofilização, C – peneiração e D – acondicionamento



A



B



C



D

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

4.4 Análises

4.4.1 Cor

A cor do solo, como propriedade morfológica, exerce um importante papel na pedologia. Através dela é possível inferir uma série de informações como mudanças de relevo, vegetação, profundidade, clima, aeração, material de origem, grau de intemperismo, mineralogia e concentração de matéria orgânica. Aliada à sua fácil visualização e determinação, a cor é amplamente utilizada para classificar e interpretar os solos (De Lemos; Dos Santos, 1996). O fato de existirem mais de 1000 cores distintas e ser um conhecido marcador para diferenciação de solos, como afirmado por Pye (2007), fazem da cor um parâmetro interessante para comparação entre solos em uso forense.

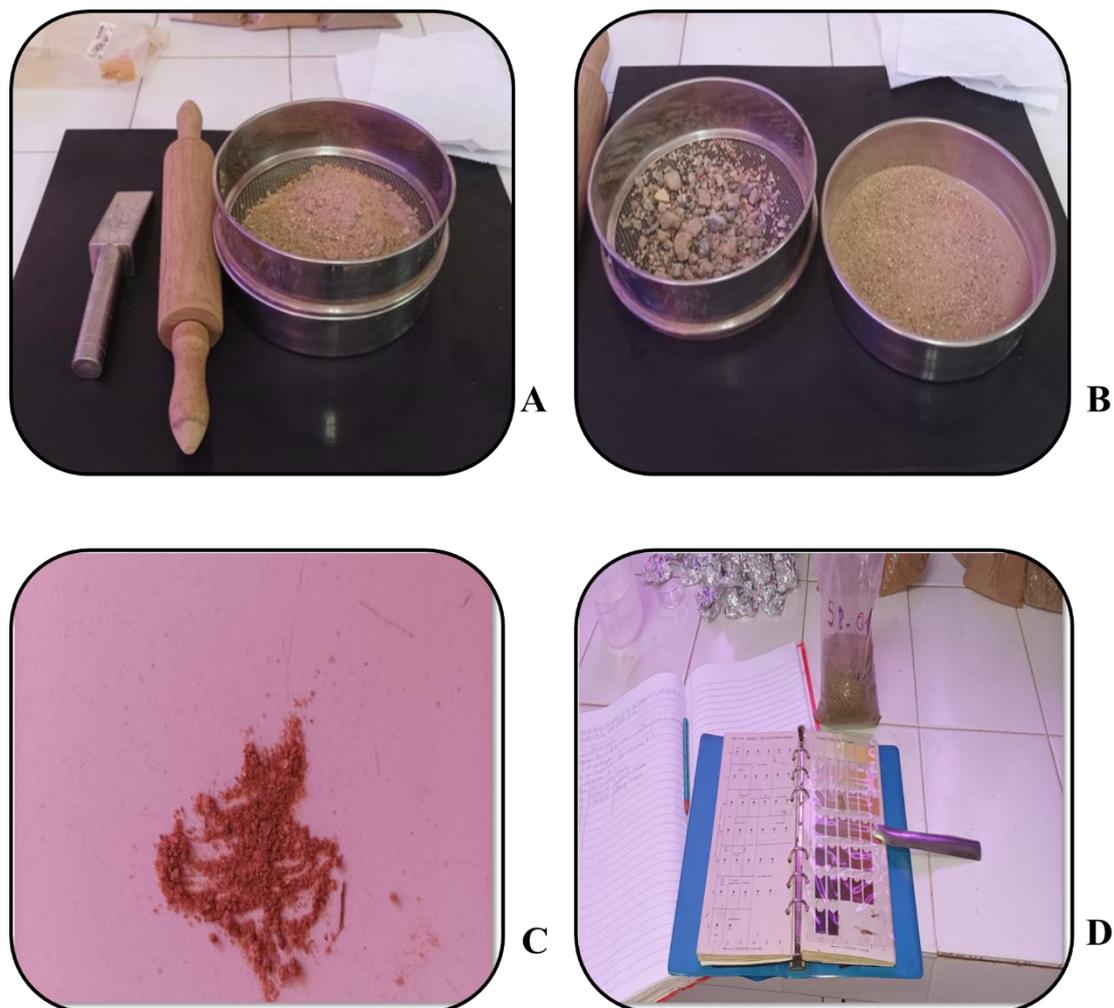
O sistema Brasileiro de Classificação de Solos-SiBCS (EMBRAPA, 2017) utiliza o sistema de cores de Munsell. O sistema Munsell de cores consiste em classificar as cores dos solos baseados em três componentes: Matiz (Hue), Valor (Value) e Cromo (Chroma).

O matiz é a cor espectral dominante. Ele é dividido em cinco cores principais (vermelho - R, amarelo - Y, verde - G, azul - B e roxo - P) e cinco intermediárias (YR- amarelo-vermelho; GY- verde-amarelo; BG- azul-verde; PB- roxo-azul e RP- vermelho-roxo), antecidos por uma numeração indicativa da intensidade desta matiz. O Valor é a luminosidade da cor, que varia do preto absoluto (valor 0) ao branco absoluto (valor 10). E o Cromo corresponde a pureza da cor que varia entre 0 (cores neutras: branco, cinza e preto) a 10 (cores mais vivas). Na carta de cores Munsell utilizada para solos são encontrados 13 matizes (5R, 7,5R, 10R, 2,5YR, 5YR, 7,5YR, 10YR, 2,5Y, 5Y, 10Y, 5GY, Gley 1, Gley 2 e White) e o cromos se apresenta entre 1 a 8 (Guimarães, 2016). Assim, ao observar a notação de cor do solo 5YR 4/6, sabe-se que 5YR refere-se ao matiz, 4 ao valor e 6 ao cromos.

Para esta análise, foi utilizado solo TSFA da alíquota A; ao invés de solo agregado, como definido na metodologia proposta pelo “manual de métodos de análise de solo” da Embrapa (Teixeira *et al.*, 2017). O motivo para esse ajuste se deve ao fato das amostras forenses de solo serem normalmente em pequena quantidade, não sendo característica a presença de agregamentos significativos.

O local para a análise foi o Laboratório de Geoquímica do Instituto de Química da UFF (Figura 16), onde se registrou a cor associada (Matiz, Valor, Cromo e Nome da cor) comparando visualmente com a tabela de Munsell (Soil Color Chart), sob fonte de iluminação proveniente de lâmpada fluorescente tubular combinada com luz natural.

Figura 16 - Esquema fotográfico da metodologia de análise de cor: A – destorroamento, B – peneiração, C – separação de alíquota seca e D – análise



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

4.4.2 Densidade de partículas

A Densidade de Partículas (D_p) é definida como a relação entre a massa de um solo seca a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o volume ocupado pelas partículas. Seu valor é expresso em gramas por centímetro cúbico (g/cm^3). Para Kiehl (1979), esse parâmetro é bastante utilizado em análises de qualidade dos solos devido às suas relações intrínsecas com outros atributos, como a mineralogia e o teor de matéria orgânica no solo (% MOS). No meio forense o uso da densidade para diferenciar entre solos foi utilizado por Petraco e Kubic (2000) que analisaram a densidade, utilizando solução de malonato de tálio no lugar do etanol, e Moorthy e Faud (2012) que analisaram a densidade de diferentes solos da Malásia, ambos com sucesso.

A análise de densidade do solo seguiu o método do Balão Volumétrico, proposto pelo “manual de métodos de análise de solo” da Embrapa (Teixeira *et al.*, 2017). A

análise foi efetuada no laboratório de Geoquímica do Instituto de Química da UFF (Figura 17).

Foram pesados 20,0 g de solo TSFA da alíquota A, em triplicata, e colocados em estufa a 105 °C, de 6 a 12 horas. Após o resfriamento natural do solo, ele foi repesado e a massa anotada para futuro cálculo. O solo foi transferido a um balão aferido de 50,0 mL, com o auxílio de um funil. Também foi preenchida uma proveta de 50,0 mL com etanol.

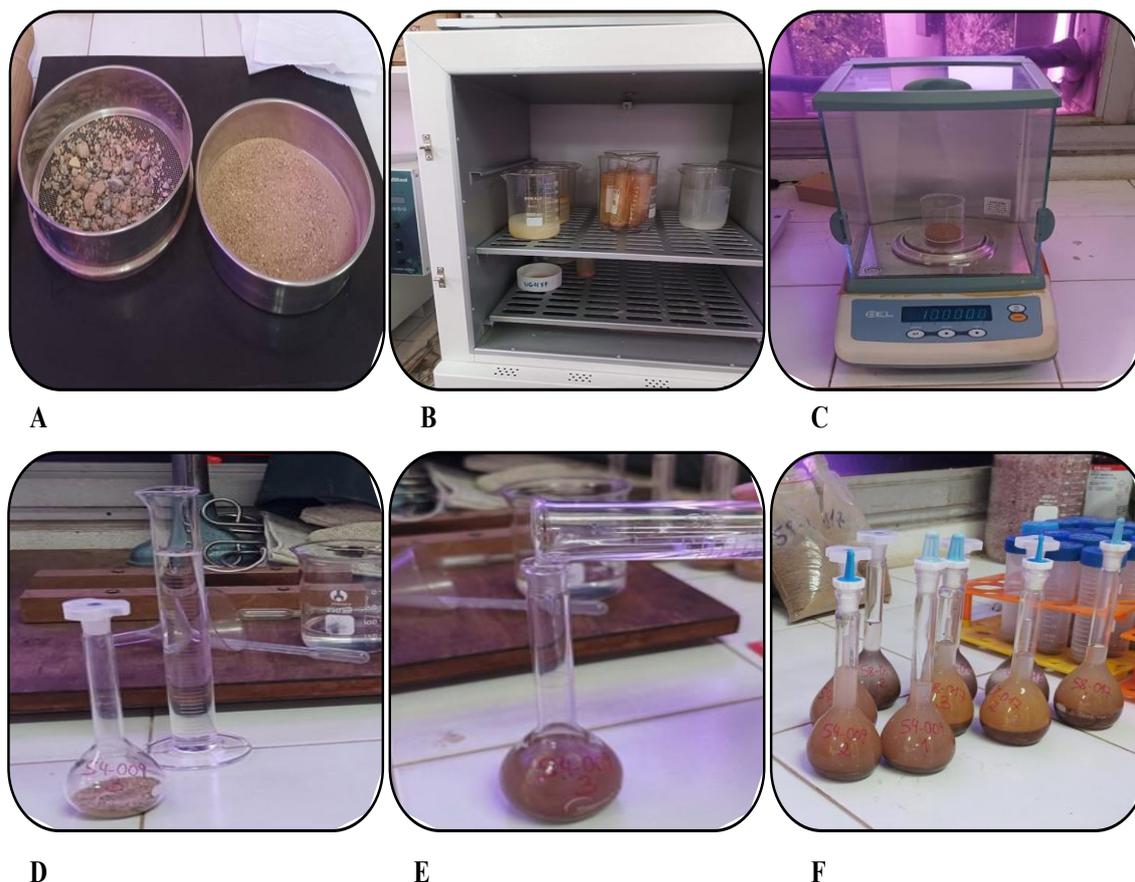
O etanol foi adicionado ao balão volumétrico até cobrir a amostra, agitando bem o balão para eliminar as bolhas de ar que se formam. O etanol foi adicionado novamente, agora preenchendo o volume do balão. O balão foi deixado em repouso até a estabilização do líquido e então anotado o volume de álcool consumido da proveta.

Com os valores anotados de massa do solo e volume de etanol, aplicou-se a Equação 1. Como as amostras foram feitas em triplicata, foi efetuada e utilizada a média das triplicatas como valor de densidade para cada amostra.

$$\text{Equação 1: } \textit{Densidade (g/cm}^3\text{)} = a / (50 - b)$$

Onde, a = massa da amostra seca e b = Volume de etanol gasto

Figura 17 - Esquema fotográfico da metodologia de análise de densidade: A – peneiração, B – secagem, C – pesagem, D – aferição do etanol na proveta, E – adição de etanol, F – aferição de etanol após adição na amostra



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

4.4.3 Granulometria do solo

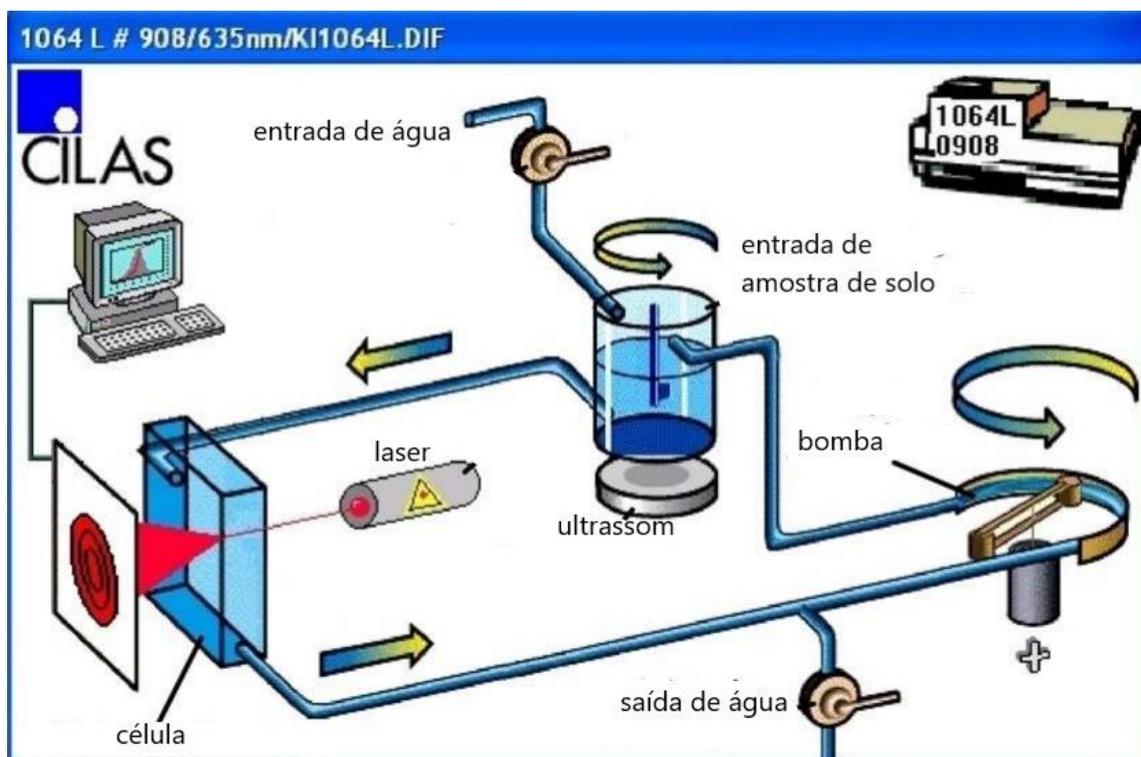
A análise granulométrica do solo tem como objetivo determinar a fração de cada classe específica de tamanho de partícula do solo. Diante dos resultados obtidos, isto é, da distribuição granulométrica, é possível avaliar comportamentos pertinentes às propriedades físicas dos solos (Soares *et al.*, 2006).

Em estudos forenses do solo, a granulometria é um conhecido parâmetro marcador na diferenciação de solos. Sugita e Marumo (2001) obtiveram sucesso em utilizar a distribuição granulométrica e a cor para distinguir mais de 73 amostras de interesse forense; Wanogho *et al.* (1987) foram um dos primeiros a utilizar a técnica de granulometria a laser em suas análises forenses dos solos; Fitzpatrick *et al.* (2017) descreveu casos de homicídios solucionados com o uso da distribuição granulométricas; e hoje bancos de solo forense tem a granulometria como marcadores integrantes do seu *fingerprint* – como no caso do Banco de solos forense de Portugal (Pacheco, 2017).

Normalmente as análises granulométricas podem ser feitas através de variados métodos granulométricos como peneiramento, sedimentação ou análises instrumentais.

Atualmente o uso do analisador de partículas a laser, conhecido como granulômetro a laser é o mais presente em literaturas relacionadas (Pye; Blott, 2004; Sangwan *et al.*, 2020). Esta técnica determina o volume das partículas e conseqüentemente seu raio, e se baseia no princípio de que o ângulo de difração do laser e o tamanho da partícula são inversamente proporcionais (Fermino, 2007): um laser de luz monocromática, normalmente He-Ne, atinge uma célula de medida (célula analisadora) onde circula a solução de solo. Esse feixe incidente sofre difração em contato com as partículas, gerando um padrão de difração que é focado e transferido ao detector fotoelétrico, que gera um sinal proporcional à intensidade da luz incidente. Esse sinal é amplificado e transmitido ao computador que registra e fornece os dados (Figura 18).

Figura 18 - Diagrama do sistema de granulômetro a laser (CILAS 1064)



Fonte: *print screen* do aplicativo do sistema, adaptado pela autora.

A análise utilizou o método de Difração de Laser com granulômetro a laser CILAS modelo 1064, na faixa de 0,04 a 500 micrômetros (μm), conforme proposto por Rodrigues (2014) e ABNT (2016)

As amostras de alíquota A com matéria orgânica removida foram pesadas em 2,0 g, em 30% de triplicata, e acondicionada em tubos falcon de 25,0 mL. Adicionou-se

10,0 mL de solução dispersante (Hexametáfosfato de sódio 40 g/L) em cada tubo e os agitou em mesa agitadora (175 rpm) por 12 h.

Ao CILAS foi adicionada uma peneira de malha 420 μm para reter todas as partículas maiores, que ultrapassariam a capacidade de trabalho do aparelho. Ao se adicionar a amostra no equipamento, as partículas retidas na peneira foram retiradas e acondicionadas para secagem a 60 °C e pesagem posterior de areia (Figura 19). Em seguida a leitura da amostra pelo equipamento foi efetuada, e a curva granulométrica foi calculada utilizando o programa GRADISTAT 9.1 (Blott; Pye, 2001).

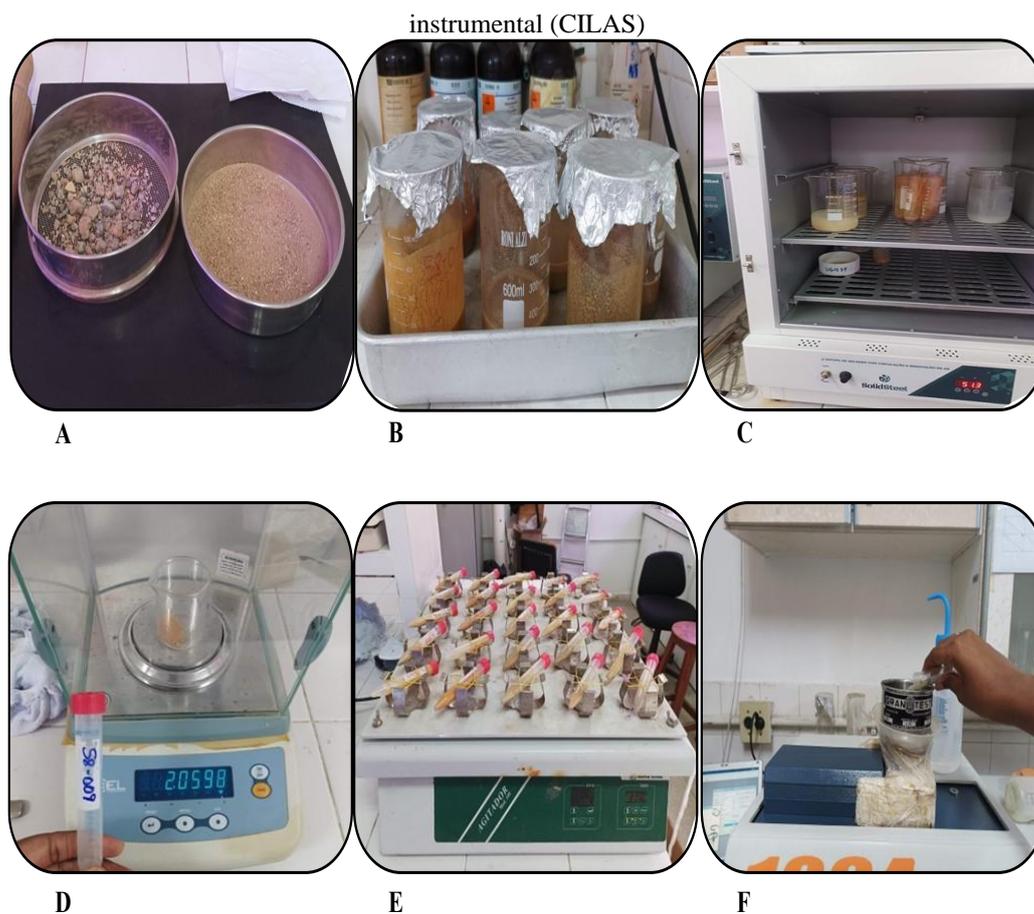
Todo o material não peneirado a 420 μm foi considerado areia grossa e aplicado a Equação 2; para definir sua proporção na amostra total de solo. Em seguida as proporções das outras frações foram recalculadas para a adição do material peneirado, conforme o Equação 3.

Equação 2: *Areia grossa (%) = (massa peneirado x 100) / massa total da amostra*

Equação 3: *Demais frações – areia fina, silte e argila (%) = [medida do grandistat x ((massa total-peneirado) / massa total)] *100.*

Nas amostras feitas em triplicata, foi efetuada e utilizada a média das triplicatas como valor correspondente aos parâmetros de granulometria. Após o ajuste dos dados, também foi calculada a razão silte/argila (RS/A) de cada amostra.

Figura 19 - Esquema fotográfico da metodologia de análise granulométrica: A – peneiração, B – remoção de matéria orgânica, C – secagem, D – pesagem, E – agitação com solução dispersante, F – análise



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

4.4.4 pH

O pH é definido como o logaritmo negativo da atividade de íons hidrogênio; onde o meio é considerado ácido com pH menor que 7, neutro com pH igual a 7 e básico com pH maior que 7.

Nos solos o pH influencia os processos pedogênicos e a disponibilidade de nutrientes (Kiehl, 1979), e essa influência é ainda mais intensificada em solos tropicais: Esses solos são normalmente mais ácidos, por decorrência dos altos volumes de precipitação que geram a lixiviação de bases trocáveis do solo, ou pela ausência de minerais primários e secundários, responsáveis pela reposição das bases (Quaggio, 2000).

Ainda quando se trata de solos, o pH é definido dentro de parâmetros distintos: Acidez ativa, quando o pH reflete o íon hidrogênio em solução de solo, e que é medida através da análise de pH em solução de água; acidez potencial, quando o pH reflete os

íons hidrogênio e alumínio presentes na fase sólida do solo, e é medido através da análise de pH em meio de solução de KCl; e o delta pH (ΔpH), que reflete o perfil das cargas existentes na superfície das partículas do solo, e é medida através da Equação 4.

Equação 4: $\Delta\text{pH} = (\text{pH}_{\text{KCl}}) - (\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}})$.

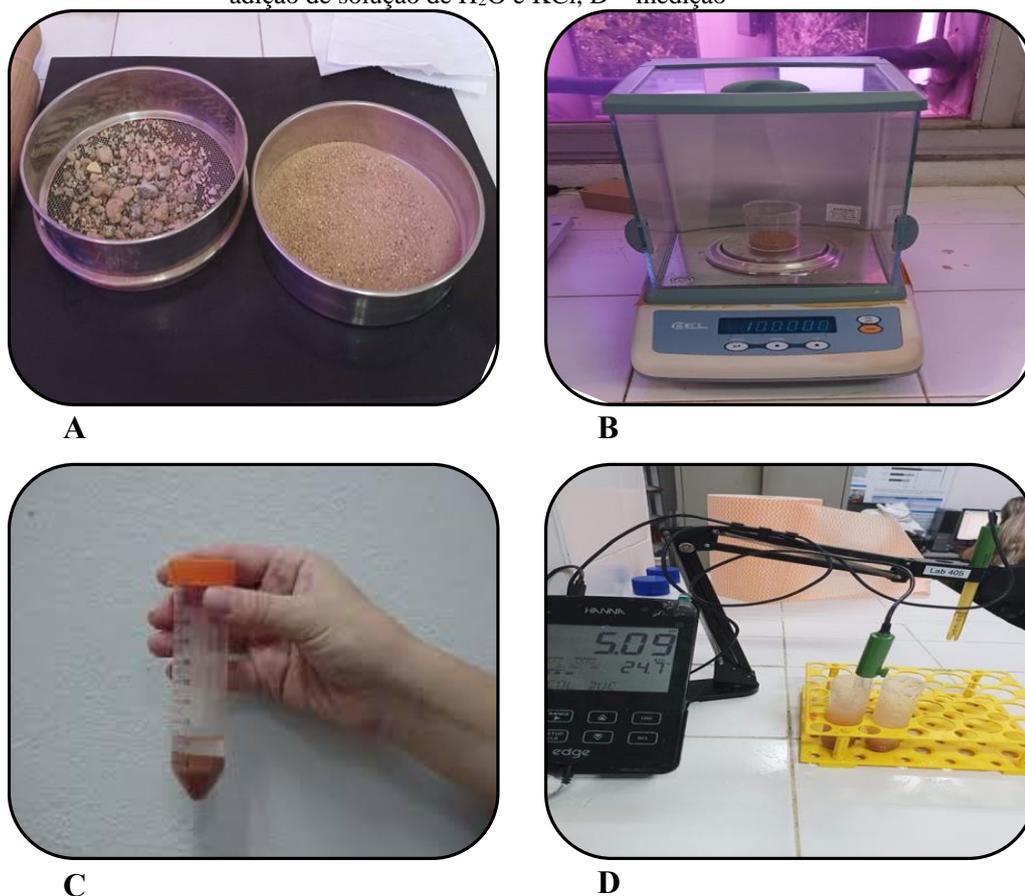
Tanto o pH quanto o ΔpH são marcadores de suma importância nos estudos da retenção de contaminantes para solos, pois a existência de cargas positivas ou negativas confere ao solo uma determinada capacidade de trocar cátions ou ânions (Luchese *et al.*, 2001). No contexto forense, o pH já foi utilizado como parâmetro em análise comparativo de solo em caso de tráfico de animais no Reino Unido (Morgan *et al.*, 2006) e em casos de homicídios como o duplo assassinato ocorrido na Austrália (Fitzpatrick; Raven, 2012), sendo um parâmetro referendado na literatura para uso forense.

A técnica de análise se deu através do uso de potenciômetro com eletrodo combinado, seguindo o método em H_2O e KCl, proposto pelo “manual de métodos de análise de solo” da Embrapa (Teixeira *et al.*, 2017). Análise foi efetuada no laboratório de Geoquímica do Instituto de Química da UFF.

Foi pesado 10 g de solo TFSA da alíquota A, em triplicata, e adicionado em tubo falcon de 50 mL. Ao tubo falcon foram adicionados 25 mL de água destilada. O mesmo processo foi repetido, mas no lugar da água foi adicionado 25 mL de solução salina KCl (1 mol L^{-1}). As amostras foram agitadas e deixadas em repouso por 1 hora.

Durante o repouso das amostras, o potenciômetro foi calibrado com solução padrão de pH igual a 4, 7 e 10. E no momento da medição, cada amostra teve seu tubo falcon agitado, aberto e recebeu a imersão do eletrodo onde, após a estabilização do eletrodo na amostra, foi feita a leitura da medida (Figura 20).

Figura 20 - Esquema fotográfico da metodologia de análise de pH: A – peneiração, B – pesagem, C – adição de solução de H₂O e KCl, D – medição



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Como as amostras foram feitas em triplicata, foi utilizada a média das triplicatas como valor do pH em KCl (pH_{KCl}) e em água (pH_{H_2O}) para cada amostras. Após a compilação dos dados, foi calculado o ΔpH de cada amostras.

4.4.5 Matéria orgânica do solo

O carbono é encontrado no solo em sua maioria na forma orgânica (matéria orgânica) ou inorgânica (minerais carbonatados). A matéria orgânica do solo (MOS) é descrita como todo material orgânico incorporado ao solo. Sua composição envolve variados compostos de origem, especialmente resíduos de biota vegetal, e em vários graus de decomposição, ambos sendo influenciados constantemente pelo local (Cunha *et al.*, 2015). Sua dinâmica é capaz de influenciar os processos químicos, físicos e biológicos nos solos, determinando seu comportamento físico, químico e fertilidade.

Nos solos tropicais, os estudos da matéria orgânica são essenciais para compreender uma série de processos pedogênicos, além de suas propriedades como a

capacidade de retenção de água, fornecimento de nutrientes a alta capacidade de troca catiônica (CTC); interferirem nas propriedades químicas, físicas, biológicas e fertilidade do solo (Hermle *et al.*, 2008).

Difícilmente se encontra muitos estudos forenses focados na análise do teor da MOS (%MOS). Algumas justificativas estariam relacionadas a logística de amostragem e conservação da amostra: as amostras orgânicas possuem um menor tempo de preservação e demandam condições mais rígidas das esperadas para as análises inorgânicas; além dos parâmetros orgânicos variarem em escala menos ampla (metros) que os inorgânicos (km), demandando mais amostragens e análises para caracterização de uma área. Outro fator que justifica a predileção por análises inorgânicas é o fato da MOS, em muitos solos, ser inferior a 5% (Pye; Croft, 2004; Ruffel; Wiltshire, 2004; Cunha *et al.*, 2015; Testoni *et al.*, 2022). Mesmo com essas questões, a MOS tem um impacto importante nas propriedades de um solo (Dawson, 2017), além do fato de muitos locais usados para a ocultação e/ou descarte de corpos (desova) são desertos e fáceis de cavar, como as várzeas dos rios, que possuem considerável presença de solo orgânico (Mazzeto *et al.*, 2019). Assim, a MOS pode fornecer informações essenciais para caracterização de um solo, através de perfis orgânicos (Dawson; Mayes, 2014; Mcculloch *et al.*, 2017; Mcculloch *et al.*, 2018) e biomarcadores, como os utilizados para identificação de vegetação atual e pregressa (Dawson, 2017).

Assim, cada vez mais trabalhos buscam tentar qualificar e até quantificar os componentes da MOS: A pesquisadora Dawson *et al.* (2004, 2017, 2019) tem uma ampla gama de trabalhos publicados sobre a perspectiva da análise do perfil de hidrocarbonetos, álcool e ácidos graxos no solo utilizando cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC). Wang *et al.* (2009) analisou também álcoois e ácidos graxos, para fins de crime ambiental, utilizando a espectrometria de massa (MS) como detector na cromatografia em fase gasosa, devido a sua maior sensibilidade e identificação mais definitiva de compostos.

Cox *et al.* (2000) buscou levantar o perfil da matéria orgânica usando a técnica de infravermelho por transformada de Fourier – FTIR, onde registrou os espectros antes e depois da remoção da matéria orgânica e, sobrepondo os dois espectros quimiometricamente, discriminou os espectros correspondentes à matéria orgânica. McCulloch *et al.* (2017) também buscou levantar perfis orgânicos para solos forenses utilizando a técnica de cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC), com detector de Arranjo de Diodos (DAD). Lara-Gonzálo *et al.* (2015) e Mazzetto *et al.* (2019)

utilizaram a técnica de técnica de pirólise acoplada à cromatografia em fase gasosa e à espectrometria de massas (Pyr CG-MS) na busca de qualificar e quantificar os compostos da MOS, chegando a quantificar 188 compostos orgânicos distintos, como hidrocarbonetos, HPA's e Fenóis. Todos estes autores conseguiram constituir suas técnicas como altamente discriminatórias para serem utilizadas como parâmetro de *fingerprint* para uso geoforenses.

Carvalho *et al.* (2013), investigou a caracterização orgânica de sedimentos para uso forense utilizando razão de isótopos e análise total de carbono; combinado com análise de pólen e marcador de cera vegetal (hidrocarbonetos – n-alcano). O autor conseguiu obter uma clara discriminação entre as amostras, além de demonstrar que a sazonalidade não era um fator discriminante entre as amostras.

O método utilizado no presente trabalho para a análise do teor de matéria orgânica (%MOS) foi o de Loss on ignition (LOI), conforme NBR 13600/1996, adaptado com base em Hoogsteen *et al.* (2015).

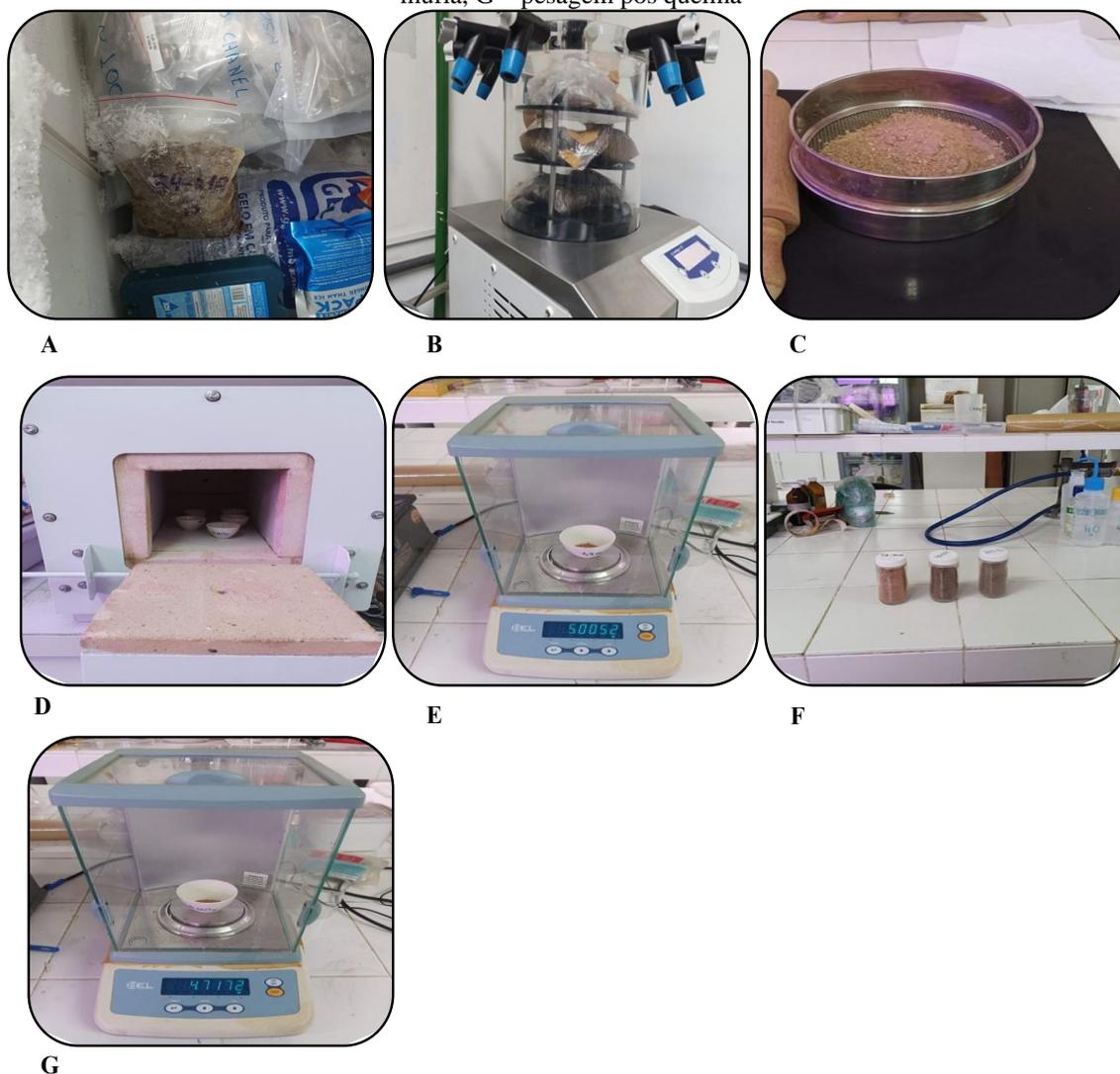
Foram pesados em cadinhos de porcelana 5,0 g do solo liofilizado da alíquota, correspondente a alíquota de amostra B. Destaca-se que esses cadinhos foram previamente calcinados em mufla (440 °C, 3 h) e pesados a massa constante antes da pesagem com solo.

Os cadinhos com solo foram colocados na mufla a 440 °C, por 6 h. Após a queima, os cadinhos foram retirados da mufla e acondicionados em dessecador para resfriar. Ato contínuo, os mesmos foram pesados novamente (Figura 21).

Para o cálculo da porcentagem de matéria orgânica se aplicou a Equação 5. Em 30% das amostras foram feitas triplicata, e nesses casos o valor correspondente da amostra foi a média entre as 3 medidas.

Equação 5: $MOS (\%) = (1 - (Md/Ma)) \times 100$, onde Md = massa de solo depois da mufla e Ma = massa de solo antes da mufla

Figura 21 - Esquema fotográfico da metodologia de análise de matéria orgânica do solo: A – congelamento, B – liofilização, C – peneiração, D – acondicionamento, E – pesagem, F – queima em mufla, G – pesagem pós queima



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

4.4.6 Análise elementar da fração fina do solo

Os elementos químicos são componentes primordiais encontrados no solo, e sua qualificação e quantificação variam conforme a litologia da rocha-mãe que gerou esse solo, processos de intemperismo e ainda contaminações antropogênicas.

A análise desses elementos no solo é um potente instrumento para entender os mecanismos e processos pedogênicos, fertilidade e especialmente caracterizar esse solo para estudos comparativos; pois cada composição elementar de um solo se comporta como uma assinatura.

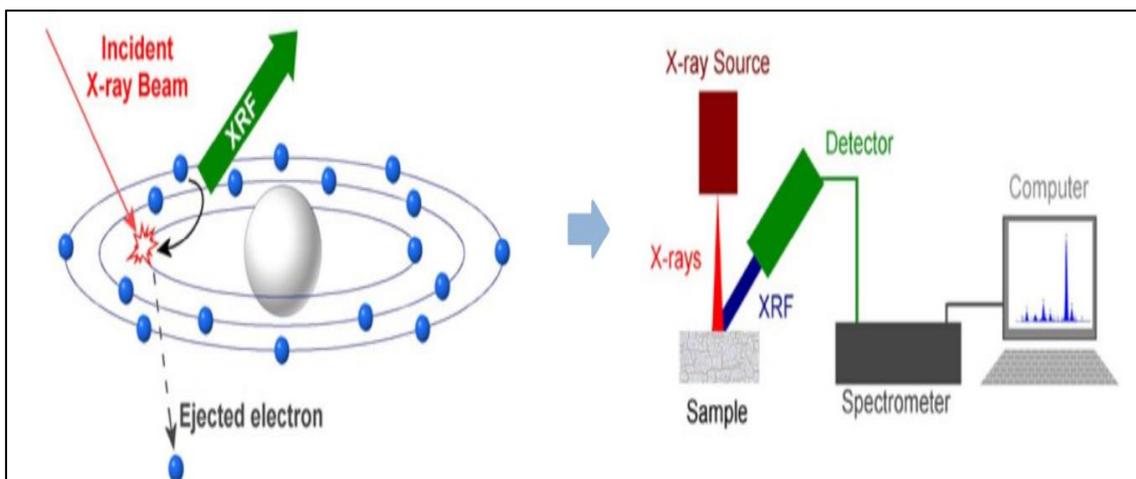
Devido a este potencial de caracterização, a análise elementar do solo é de grande interesse em estudos em solos para fins forenses como amplamente levantado

em literaturas: Fitzpatrick *et al.* (2021) desvendou um duplo homicídio na Austrália utilizando a análise elementar dos solos como um dos exames. Um caso de feminicídio foi solucionado no Brasil, onde uma pequena quantidade de solo aderida ao carro do suspeito (0,5 g) foi comparada com o solo onde foi encontrado o cadáver da vítima: foram obtidas 22 variáveis para comparação, inclusive análise elementar, e o resultado foi de correspondência positiva (Melo *et al.*, 2019). Bancos de padrões de solo para uso forense (Dalpe *et al.*, 2010; Pacheco, 2017; Shirota *et al.*, 2017; Uitdehaag *et al.*, 2017; Menchaca *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2022) também utilizam a análise elementar para o *fingerprint* de seus solos.

A espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica amplamente utilizada para análise de amostras pedológicas. Seu custo baixo, sensibilidade, precisão e rapidez na obtenção dos resultados são os fatores para sua ampla utilização para levantamento de perfis elementares e também a qualifica para uso forense, já que também é uma técnica não destrutível.

A análise de FRX tem como princípio a medição das intensidades dos raios X emitidos especificamente pelos elementos químicos contidos no solo (Zambello, 2001). Um feixe proveniente do tubo de raio x atinge a amostra promovendo a excitação dos seus átomos e a desorganização dos seus orbitais eletrônicos. No processo de reorganização orbital são emitidos feixes (radiação fluorescente) característicos a cada elemento presente e com intensidade proporcional a concentração deste elemento na amostra. Esses feixes são dirigidos ao detector que os decodifica e gera um espectro de dados (Figura 22).

Figura 22 - Diagrama do sistema de Espectrometria de Fluorescência de raios X (FRX)



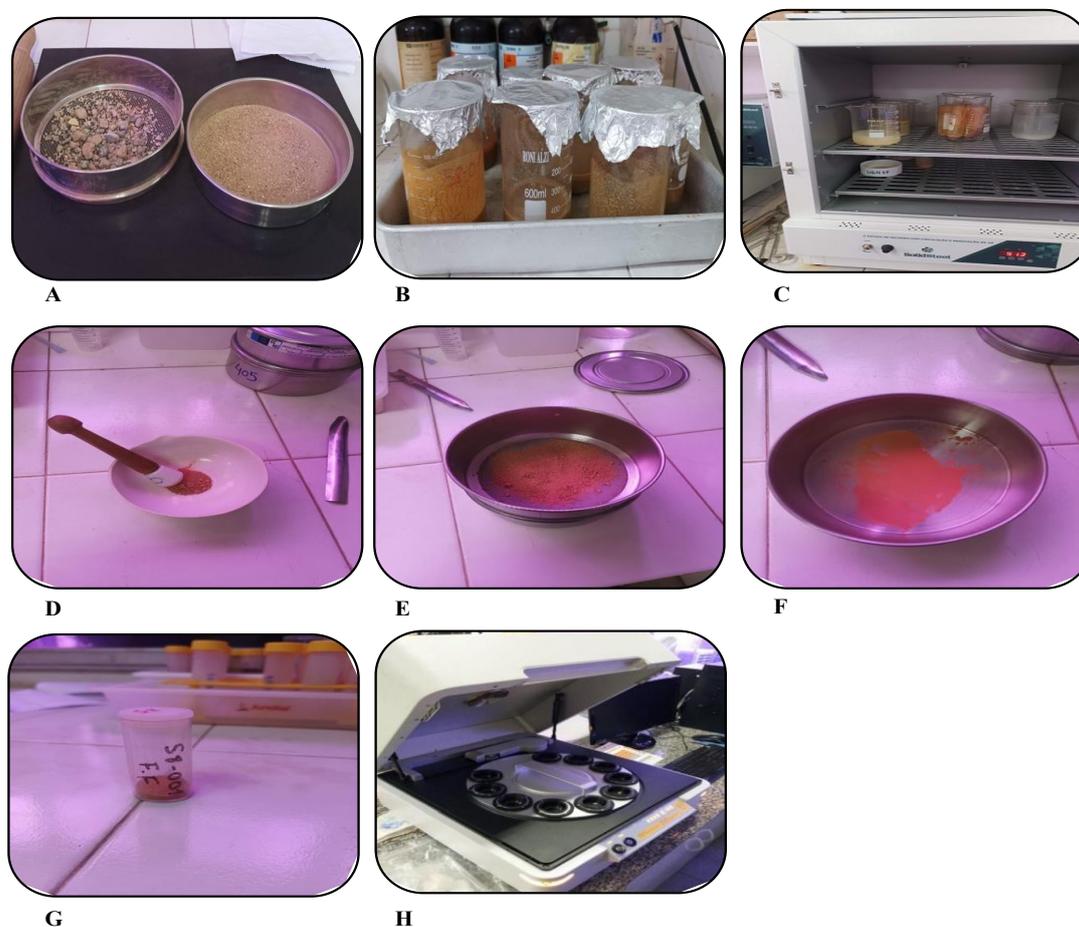
Fonte: Horiba Scientific <<https://www.horiba.com/cz/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/>> Acesso em: 05/09/2021)

Para a análise, foi utilizada a fração fina de solo da alíquota A (Figura 23). Esta foi submetida à análise qualitativa e quantitativa de componentes elementares desde alumínio (Al) até urânio (U) por Fluorescência de Raio-X, com o Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X com Energia Dispersiva (EDXRF), modelo Epsilon 3x, da marca Malvern Panalytical®, do Departamento de Geoquímica da UFF, com radiação ionizante de 40 KV por 25 minutos em cada amostra.

Foram obtidos resultados quantitativos tanto em porcentagem (elementos maiores), quanto em partes por milhão (ppm), onde foram todos convertidos para porcentagem. Também foram calculados índices de razão entre os elementos (Si/Fe, Al/Fe, Si/Al, Si/(Al+Fe)) e a razão molar CIA (Equação 6).

$$\text{Equação 6: } CIA = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)]$$

Figura 23 - Esquema fotográfico da metodologia de análise elementar: A – peneiração, B – remoção de matéria orgânica, C – secagem e D – destorroamento, E e F – peneiração da fração fina, G – acondicionamento, H – análise instrumental (FRX)



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

4.4.7 Mineralogia da fração fina do solo

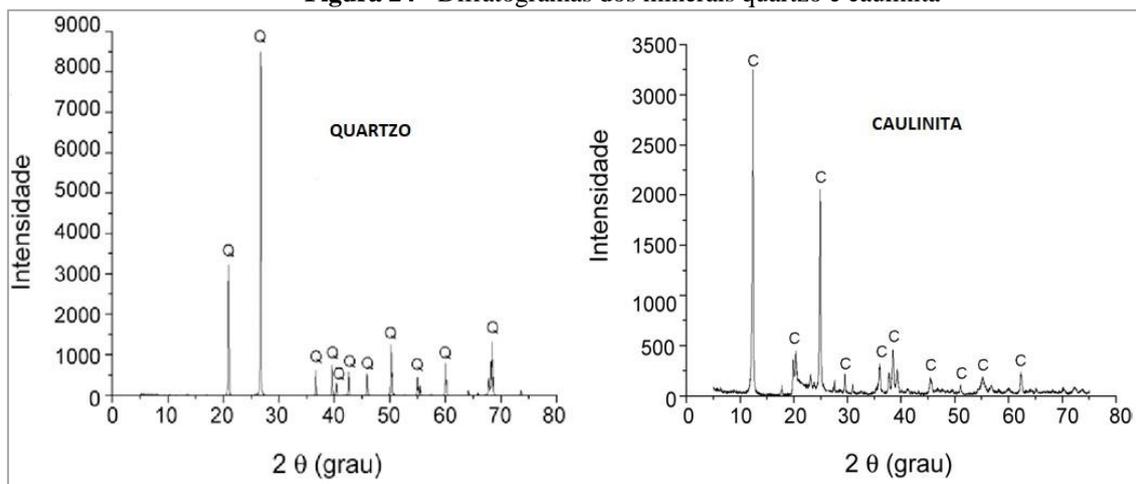
Conceitualmente um mineral é um composto sólido, formado por processos inorgânicos, naturais, cristalino e com uma composição química definida dentro de certos limites. Desta forma a composição química inorgânica de um solo deriva majoritariamente de sua composição mineralógica. A identificação destes pode ser feita através de diferentes métodos que estão dentro do escopo da mineralogia. Os minerais presentes no solo são derivados dos materiais geológicos de origem (minerais primários) e, por processo de intemperismo e pedogênese, outros minerais também podem ser formados (minerais secundários). Dos minerais encontrados nos solos: quartzo, mica, gibbsita, feldspatos e argilominerais – como caulinita são os mais comuns (Murray, 2012). Esta assembleia de minerais varia entre os solos devido aos fatores de sua formação, e como consequência é característica de uma área geográfica.

Em se tratando de pedologia forense é comum o uso de análises mineralógicas. Autores como Murray e Tedrow (1991), Junger (1996) e Houck (2001) descrevem um procedimento padrão de análise de solo utilizando a mineralogia. Essa sequência é reconhecida e ainda utilizada (Melo *et al.*, 2008; Pacheco, 2017; Salvador; Bahniuk, 2017; Menchaca *et al.*, 2018), com adição de técnicas mais sofisticadas, desenvolvidas para essas análises, além da incorporação de novos procedimentos.

Em mineralogia forense de solos, casos de homicídios foram solucionados utilizando amostras de evidências de solo encontradas em objetos como calçados, pneu de veículos e pá. Um caso no Brasil é descrito por Testoni *et al.* (2020) em que uma pá foi apreendida na casa de um suspeito de assassinar e enterrar a vítima (ocultação de cadáver). A partir da terra aderida à pá e utilizando análises, inclusive mineralógicas, foi possível identificar não só a correspondências entre os solos da pá e das covas (o corpo foi desmembrado), como a possível sequência de sepultamento.

Uma gama de técnicas de identificação e quantificação mineral e seu uso em ciências forenses é amplamente conhecida (Murray; Tedrow 1991, 1975; Murray 2004; Ruffell; Mckinley 2005; Morgan; Bull, 2007; Pye, 2007; Dawson *et al.*, 2008). Entre essas técnicas analíticas, destaca-se a Difração de Raio X (DRX) pelo seu caráter de uso mais universalizado, já que há uma ampla literatura o descrevendo para diferentes métodos de análise de composição mineral, inclusive para casos forenses no Brasil. A Difração de Raio X se apresenta hoje como a técnica disponível mais utilizada para a identificação de minerais em materiais de granulação fina de solos (Srodon *et al.*, 2001). Essa técnica possibilita a identificação e quantificação de minerais (Melo *et al.*, 2008; Fitzpatrick *et al.*, 2014; Prandel *et al.*, 2018).

A técnica de DRX) pelo método do pó consiste na identificação mineral de uma amostra pela caracterização da sua estrutura cristalina. Ao se emitir um raio X sobre um mineral, o feixe monocromático é difratado pelos elétrons dos átomos do cristal, em cada plano cristalino, provocando um conjunto de interferências construtivas, sem mudanças no comprimento de onda (Pecharsky; Zavalij, 2008). Essas interferências construtivas são captadas por um detector e são convertidas em sinal eletrônico, que resulta na formação de um gráfico, chamado de difratograma (Figura 24).

Figura 24 - Difratogramas dos minerais quartzo e caulinita

Fonte: VARELA *et al.*, 2005.

Como cada estrutura cristalina possui um padrão de difração específico, é possível identificar compostos minerais através da comparação de padrões de difratogramas (Isphording, 2004). Em uma análise de pó (amostra moída com diferentes compostos cristalinos) a intensidade dos picos, além de refletir as características da estrutura cristalina de cada mineral, reflete a proporção deles na amostra. Um dos métodos mais utilizados para essa quantificação é o método de Rietveld por parâmetros fundamentais, que faz este processo através do uso de modelos matemáticos que buscam minimizar a diferença entre o difratograma medido e os padrões de estruturas cristalinas. Para esse ajuste são consideradas as fendas Soller, o raio primário e secundário do goniômetro e o comprimento e largura da fonte, da fenda do detector e das fendas de incidência e divergência (Mccusker *et al.*, 1999).

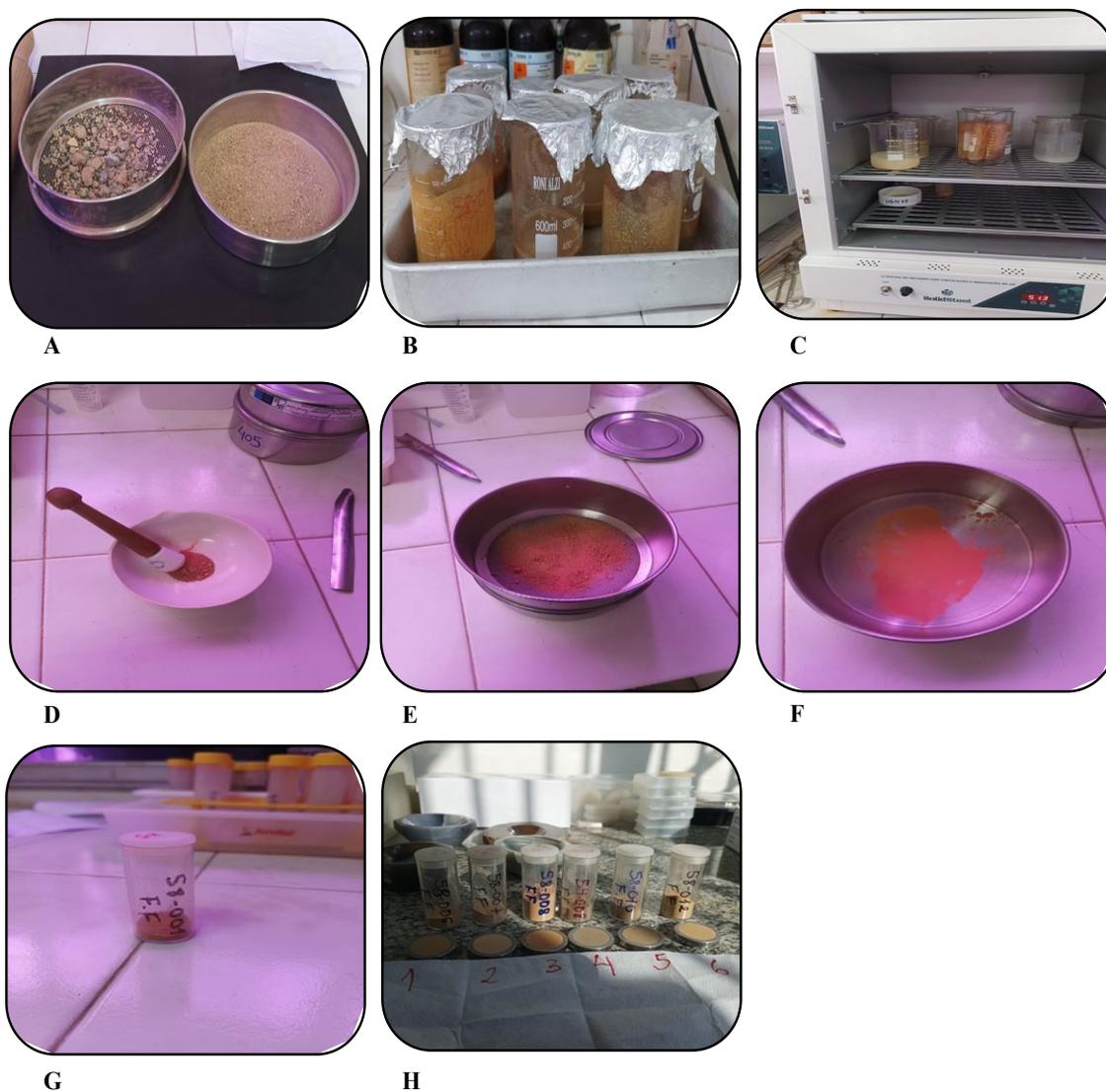
A técnica de DRX é apresentada por Pye (2007) como a mais apropriada para uso forense, devido sua maior diferenciação de solos sob condições de laboratório, especialmente quando associados ao refinamento do método de Rietveld, como desenvolvido no trabalho forense de Ruffell e Wiltshire (2007). Diferentes estudos foram promovidos e trabalhos publicados, estes se encontram sistematizados nos artigos de revisão de Kugler (2003) e Sangwan *et al.* (2020); mas também se destacam estudos de casos criminais solucionados, como o descrito por Fitzpatrick *et al.* (2014) que com a análise mineralógica em DRX solucionou casos de homicídios na Austrália. No Brasil são desenvolvidas metodologias para análises de solos para uso forense pela Universidade Federal do Paraná (UFPR) em conjunto com a Polícia Federal (Melo *et*

al., 2008, 2019; Correa *et al.*, 2018; Prandel *et al.*, 2018; Testoni *et al.*, 2019, 2020, 2021).

Para a análise mineralógica dos solos da Baixada Fluminense, a mesma fração fina do solo preparada para a análise elementar foi utilizada. Uma alíquota foi acondicionada em amostrador e analisada com o aparelho DRX, D2 Phaser, marca Bruker, localizado no Departamento de Geoquímica da UFF (Figura 25). O equipamento foi configurado para analisar conforme os seguintes parâmetros: $\text{CuK}\alpha$, 30 kV, 10 mA, faixa angular de $3^{\circ} \leq 2\theta \leq 100^{\circ}$, passo de $0,02^{\circ}$ em tempo de 3 segundos, fenda de resolução de 0,6 mm, produzindo assim difratogramas correspondentes a cada amostra.

Os difratogramas foram analisados qualitativamente através da comparação dos ângulos dos picos de difração, utilizando o software DIFFRAC.EVA® até encontrar as possíveis fases presentes no material. Para quantificar as fases presentes, utilizou-se o método de Rietveld de parâmetros fundamentais no software DIFFRAC.TOPAS®, com polinômios de Chebychev de quinto, sexto e de sétimo grau para o ajuste da radiação de fundo (*background*) e considerando o deslocamento da amostra (*sample displacement*).

Figura 25 - Esquema fotográfico da metodologia de análise mineral: A – peneiração, B – remoção de matéria orgânica, C – secagem e D – destorroamento, E e F – peneiração da fração fina, G – acondicionamento, H – análise instrumental (DRX)



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

4.4.8 Perfil de N-Alcanos: adequação metodológica por cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (CG-DIC)

Todo solo para assim ser denominado possui presença de matéria orgânica, e esta tem um impacto importante nas suas propriedades. A sua composição envolve compostos variados de origem orgânica, especialmente resíduos de biota vegetal, em vários graus de decomposição, ambos sendo influenciados constantemente pelo local (Cunha *et al.*, 2015). E o fato da composição e abundância dos compostos da MOS

variarem de um solo para outro, a constituem numa ferramenta útil para caracterizar o solo em investigações forenses.

O uso da análise de compostos orgânicos do solo tem sido aplicado com sucesso em vários tribunais (Dawson; Mayes, 2014; Dawson *et al.*, 2004; 2008; 2019) e pode caracterizar localização de proximidade por discriminação do uso do solo (Mayes *et al.*, 2008; Mcculloch *et al.*, 2017; Mcculloch *et al.*, 2018). Análises do perfil orgânico em diferentes técnicas analíticas como CG (Dawson; Mayes, 2014; Lara-Gonzalo *et al.*, 2015; Mazzetto *et al.*, 2019; Testoni *et al.*, 2022), FTIR (Cox *et al.*, 2000; Chauhan *et al.*, 2018) e HPLC (Bommarito *et al.*, 2007; Mcculloch *et al.*, 2017, 2018) são utilizadas; além de análises mais específicas como razão isotópica do carbono (Carvalho *et al.*, 2013), perfil de DNA de microorganismos e polén (Horrocks *et al.*, 1998; Mildenhall *et al.*, 2006; Demanèche *et al.*, 2016; Dawson *et al.*, 2021) e biomarcadores, como os utilizados para identificação de vegetação atual e pregressa (Dawson, 2017; Dixit *et al.*, 2022) e fluidos de decomposição humana (Fitzpatrick, 2008; Queirós *et al.*, 2023). No Brasil, alguns estudos de técnicas de análise orgânica de solos para uso forenses têm sido desenvolvidos, especialmente, com abordagens voltadas para a perfil orgânico em frações de solo, especialmente os correspondentes à assinatura de plantas (Melo *et al.*, 2018; Mazzetto *et al.*, 2019; Testoni *et al.*, 2022).

Na camada superficial do solo, a de maior interesse criminalístico, as frações orgânicas de maior relevância são os perfis de lipídeos e de hidrocarbonetos, especialmente os derivados da cera superficial das plantas (Dawson, 2017). Normalmente são mais estudados os n-alcanos, álcoois e ácidos graxos de cadeia longa livre e esterificada, como os derivados de óleos e gorduras naturais. Porém, análises de perfil completo destes compostos também são utilizadas para identificar contaminações antropogênicas, como os compostos petrogênicos, que foram diferenciados dos biogênicos em solo por Wang *et al.* (2009). Embora representem apenas cerca de 1% da matéria orgânica nos solos, as classes de compostos supracitadas são *fingerprints* do solo forense, devido à sua diversidade e estabilidade química. Podem assim indicar eventos e processos ao longo do tempo, uso do solo ou características da vegetação, para comparação avaliativa de uma amostra de solo questionada com amostras de referência colhidas no local de crime (Fitzpatrick; Donnelly, 2021).

Os n-alcanos, marcadores da cera vegetal, são os mais comumente utilizados para discriminação em casos forenses. Os n-alcanos são hidrocarbonetos alifáticos saturados de cadeia aberta não ramificada, apolares e de baixa reatividade. Eles atuam

como marcadores geoquímicos de fontes naturais e/ou antrópicas, a depender de sua distribuição (Killops; Killops, 2005; Cunha *et al.*, 2015). Diversos autores (Dawson *et al.*, 2004; Adedosu *et al.*, 2013; Berg, 2013; Shanshan *et al.*, 2017; Bliedtner, 2018; Mcculloch, 2018; Stout, 2020; Galoski, 2019) utilizaram o perfil de n-alcano como marcadores em *fingerprint* devido a sua característica persistente nos solos e sedimentos, promovendo capacidade de fornecer um perfil estável e confiável, além de suas fontes de origem.

Em casos forenses, a maioria dos autores identificou como maior fonte de n-alcenos em solo as ceras epicuticular de plantas vascularizadas, especialmente os n-alcenos ímpares – C₂₇₋₃₃ (Dawson *et al.*, 2004; 2017; Mayes *et al.*, 2008; Mcculloch *et al.*, 2018; Testoni *et al.*, 2022;). Essa cera vegetal tem a função de proteger a planta de patógenos, insetos, contaminantes e radiação solar prejudicial, além de controlar a perda de água e sais minerais. Sua composição envolve álcoois primários (C₂₂₋₄₀) e secundários (C_{21-C35}), ácidos graxos (C₂₀₋₂₄), cetonas (C₂₁₋₃₅), aldeídos (C₂₄₋₃₆) e n-alcenos de cadeia carbônica longa (C₂₁₋₃₅) (Dove; Mayes, 2006).

Outras fontes características de áreas urbanas são a queima de combustíveis fósseis, onde os n-alcenos são identificáveis na faixa de 1 a 35 carbonos sem predominância entre par ou ímpar (Medeiros *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2009); e além disso, presença de um perfil nesta faixa, associado à presença de Material Complexo não-Resolvido (MCNR)⁴ indica a presença de óleos de baixa biodegradação.

Para prever essas e outras fontes de origem do perfil de n-alcano de um solo, autores como Lourenço (2003) e Teixeira (2010) descrevem a utilização de variadas razões matemáticas (índices) que utilizam a distribuição relativa dos n-alcenos para definir sua fonte de origem (Tabela 15). Através da análise combinada dos indicativos de fontes dados pelos índices, é possível prever inclusive sua localização geográfica (Wang, 2009).

⁴ MCNR corresponde a uma mistura de hidrocarbonetos ramificados e cíclicos que não foram separados de modo satisfatório por cromatografia gasosa monodimensional, isto é uma mistura não resolvida cromatograficamente.

Tabela 15 - Principais Índices de fonte de n-alcenos

ÍNDICE	FÓRMULA	FONTES
Compostos mais abundantes (C_{máx})	n-alceno de concentração máxima encontrado no perfil	Diesel C ₁₆ - C ₂₀ Cera de Plantas Vasculares C ₂₇ , C ₂₉ (lenhosas); C ₃₁ , C ₃₃ (gramíneas) Queimadas C ₂₈ e C ₂₅ Exaustão Veicular C ₂₁ e C ₂₂ Petróleo Cru C ₁₀ Bactérias Fotossintéticas C ₁₇ e C ₂₆ Bactérias não fotossintéticas C ₁₇ - C ₁₉ e C ₂₅ Fitoplâncton C ₁₇ Zooplâncton C ₁₈ e C ₂₄ Óleo Lubrificante C ₂₀ -C ₂₆
Índice Preferencial de Carbono (IPC)	<p>Razão entre concentrações de n-alcenos:</p> $0,5 \left[\frac{\sum_{a+1}^{b-1} \text{ímpares}}{\sum_{a-2}^b \text{pares}} + \frac{\sum_{a+1}^{b-1} \text{ímpares}}{\sum_{a+2}^b \text{pares}} \right]$ <p>Onde, a e b são n-alcenos pares</p>	Cera de plantas Vasculares 6–3 Queimadas 1,2 – 5,0 Exaustão Veicular 0,93 – 1,20 Petróleo Cru 0,96 – 1,01
Razão entre o material terrígeno e aquático (RTA)	<p>Razão entre concentrações de n-alcenos:</p> $\left\{ \frac{C_{27} + C_{29} + C_{31}}{C_{15} + C_{17} + C_{19}} \right\}$	RTA > 1 fonte terrestre RTA < 1 fonte aquática
Razão entre hidrocarbonetos de baixo peso molecular e de alto peso molecular (LMW/HMW)	<p>Sendo,</p> <p><i>LMW</i> = Somatório das concentrações de n-alcenos entre nC₁₃ e nC₂₀;</p> <p><i>HMW</i> = Somatório das concentrações de n-alcenos entre nC₂₁ e nC₃₃.</p>	$LMW/HMW > 1$ plantas superiores, animais marinhos e bactérias fossilizadas $LMW/HMW \cong 1$ petróleo ou plâncton $LMW/HMW > 2$ óleo recente

Fonte: Adaptado de MEDEIROS *et al.*, 2004; LOURENÇO, 2003; TEIXEIRA, 2010.

Estes índices se apresentam como variáveis capazes de condensar o grande volume de informações geradas numa análise de perfil de n-alceno, para fins de

fingerprint, num dado de fácil obtenção e ainda caracterizar a fonte, auxiliando na discriminação dos solos. Para utilizar todos esses índices, é necessário que a faixa de perfil de n-alcenos seja identificada entre C₁₃₋₃₃, minimamente.

Essas amostras para perfil de n-alceno são normalmente analisadas por GC (cromatografia gasosa), após extração por solvente e separação por colunas de extração em fase sólida. Essa técnica instrumental permite identificar e quantificar compostos com alto grau de exatidão e a reprodutibilidade, pois a GC pode separar e analisar compostos que são vaporizados sem decomposição. O que torna essa análise mais simples e mais rápida, fatores importantes no uso em periciais criminais. O potencial do uso desse perfil de n-alcenos em investigações forenses, para regiões de clima tropical – como a Baixada Fluminense, ainda é pouco desenvolvido e necessitam de mais e maiores estudos.

Para a análise do perfil de n-alcenos a técnica analítica instrumental utilizada foi a Cromatografia Gasosa por Detector por Ionização de Chama (CG-DIC). As injeções dos extratos ocorreram no equipamento Agilent 8890 GC, e a análise dos cromatogramas foi feita no software *OpenChrom*®. Para verificar a capacidade de identificação de n-alcenos pela metodologia, submeteu-se ao preparo e injeções extratos de padrões certificados e solo. Os padrões utilizados foram a solução de n-alceno C_{7-C₄₀} (1000 ppm) e padrões sólidos “para análise” (P.A.) dos alcanos C₂₂ e C₃₄, da empresa MERCK®. O solvente utilizado foi o heptano P.A., em grau de pureza para HPLC, da empresa MERCK®. O hidróxido de potássio (KOH) e os etanóis utilizados para a saponificação também eram P.A. da empresa SIGMA-ALDRICH®. A água utilizada foi a água no grau ultrapura do tipo I, produzida no Laboratório de Cromatografia do Instituto de Química da UFF.

Os parâmetros cromatográficos utilizados inicialmente tiveram como base o artigo “Protocol for the analysis of n-alkanes and Other plant-wax compounds and for their use as markers for quantifying the nutrient supply of large mammalian herbivores” dos autores Dove e Mayes (2006). Versões adaptadas do mesmo protocolo foram utilizadas em diferentes trabalhos envolvendo análise de n-alcenos do solo para fins forenses (Carvalho *et al.*, 2013; Dawson *et al.*, 2004, 2017; Mcculloch *et al.*, 2018). A extração proposta pela metodologia original (Dove; Mayes, 2006) foi bastante satisfatória para solos mais orgânicos de clima temperado e para o perfil de n-alceno de cera vegetal, extraindo e identificando n-alcenos de C₂₁₋₃₅.

Contudo, no Brasil, a análise de compostos da cera vegetal, como o perfil de n-alcenos, apresenta dificuldades devido à baixa concentração nos solos superficiais urbanos. O desmatamento; baixo teor de matéria orgânica; baixo teor de argila (compartimento de compostos orgânicos no solo); carência de vegetação em áreas urbanas, onde se concentram a maioria dos locais de crime; além do clima quente e úmido, hegemônico da região são fatores que causam uma maior degradação desses compostos e/ou sua menor presença. Estas condições promovem uma componente de maior dificuldade na utilização da metodologia de análise, em comparação com países de clima temperado como os do Reino Unido e Portugal. Nesses países, além do clima temperado ser um facilitador no processo de resistência do perfil orgânico apolar, a maior parte dos casos descritos na literatura tiveram suas amostragens em áreas rurais e de parques, com grande presença de vegetação e solos mais orgânicos. O que cria a necessidade de um processo de preparo de amostra capaz de extrair para análise n-alcenos tanto de fontes biogênicas, quanto antropogênicas – isto é, um perfil de faixa maior de n-alcenos, com o mínimo de interferentes e boas resoluções de picos.

A metodologia adaptada por Dawson *et al.* (2004) e adotada por Testoni et al. (2022) foi utilizada inicialmente para a pesquisa, conforme descrito na Tabela 16. Por questões logísticas foi utilizada uma coluna de separação DB-5 (5% fenil, 95% dimetilpolissiloxano), nas dimensões 30 m x 0.25 mm x 0,25- μ m, ao invés da coluna DB-1 (100% dimetilpolissiloxano) proposta. A rampa de aquecimento foi modificada para permitir uma maior faixa de perfil de n-alcenos, já que as temperaturas definidas anteriormente só permitiam a separação de n-alcenos a partir de C21. Os cálculos para estas adaptações foram promovidos através do software de modelador de cromatogramas on-line EZ GC⁵ da empresa RESTEK®, acessado em 11 de maio de 2021.

⁵ Acessível em <https://ez.restek.com/proezgc/en>

Tabela 16 - Comparativo entre os parâmetros de Dawson *et al.* (2004) e o método cromatográfico adaptado (método cromatográfico 1)

	Dawson et al. (2004)	Método Cromatográfico 1
Coluna	DB-1, 30 m x 0.75 mm x 1 µm	DB-5, 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm
Gás	Gás He: 4 mL/min	Gás He: 4 mL/min
Injetor	Splitless 0,7 µL	Splitless 1 µL
Temperatura Inicial	170 °C por 4 min	40 °C por 4 min
Rampa	170 a 215 °C – 30 °C/min 215 a 300 °C – 6 °C/min, t= 22,7 min	40 a 150 °C – 15 °C/min 150 a 300 °C – 3 °C/min, t=70,6 min
Final da Rampa	permanecendo por 3 minutos.	permanecendo por 10 minutos.
Temperatura do Injetor	280 °C	280 °C
Temperatura do Detector	340 °C	340 °C
Gases do Detector	H ₂ = 35 mL/min N ₂ = 50 mL/min Ar Sintético = 350 mL/min	H ₂ = 35 mL/min N ₂ = 50 mL/min Ar Sintético = 350 mL/min

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

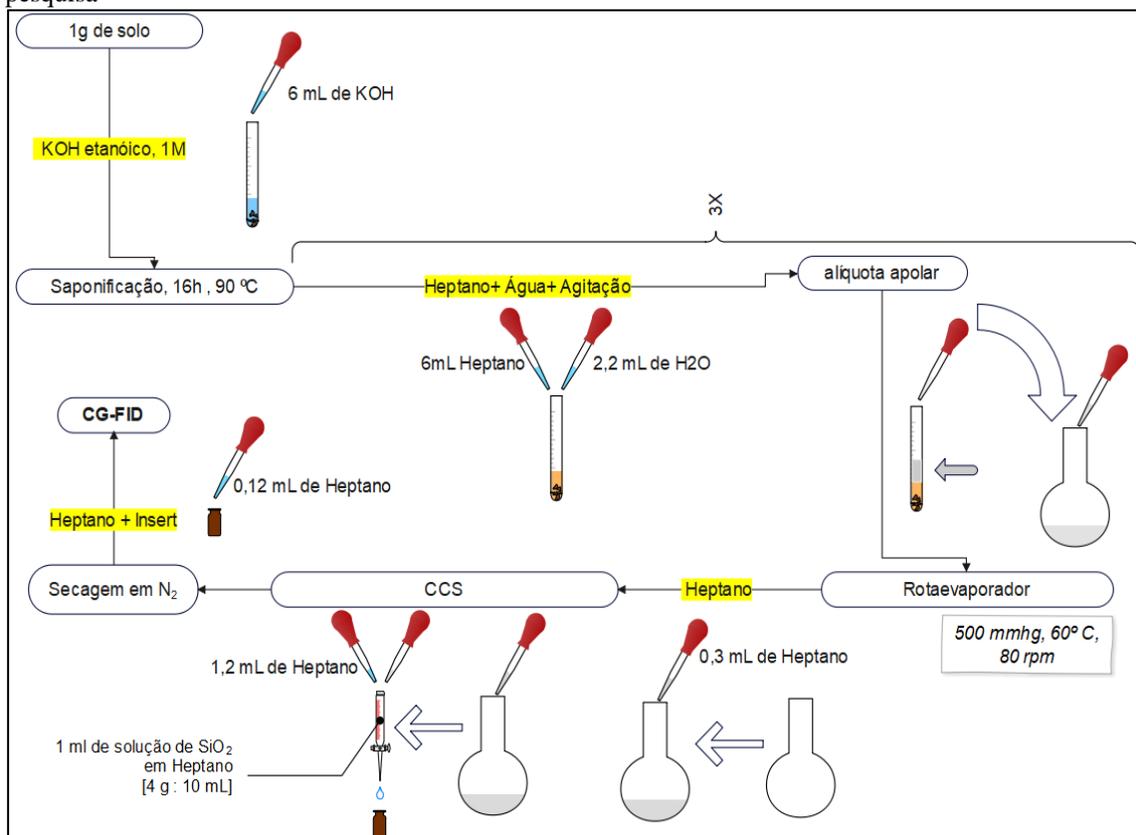
Diante da necessidade de promover um exame com uma faixa maior de n-alcenos, mais rápido, simples e menos custoso, alguns fatores precisavam ser revistos como o alto consumo de gás hélio, a quantidade de rampas e taxas de temperatura, e o tempo total de corrida. Assim, foram geradas novas modificações que foram testadas com a utilização de solução padrão 20 ppm e 10 ppm de C₇₋₄₀ e soluções padrões de C₂₂ e C₃₄, ambos a 10 e 20 ppm.

A metodologia de preparo de amostra para a análise de perfil de n-alcenos segue o proposto por Dove e Mayes (2006) e adaptado por Dawson *et al.* (2004). Considerando que os solos de regiões de clima tropical apresentam concentrações mais baixas de n-alceno (% MOS e % argila da pesquisa, n=51 < 4%) e a faixa de interesse para o perfil de n-alceno de interesse é maior (C₉₋₄₀), foram feitas modificações nas etapas do método de preparo.

A primeira modificação se deu na quantidade de solo utilizada para a análise e, conseqüentemente, na proporção de reagentes utilizados na extração. Na metodologia definida por Dove e Mayes (2006), a massa de solo liofilizado utilizada é de 0,1g; contudo foi decidido utilizar a massa de 1 g de solo liofilizado para a pesquisa.

Considerando a capacidade interferente em n-alcenos menores, e para reduzir custos, o solvente de ressuspensão, antes da injeção no GC, foi trocado de dodecano para heptano. E ao final do processo de extração, para aumentar o fator de concentração dos analitos, o extrato seco obtido foi ressuscendido em 120 μL , ao invés dos 200 μL do processo original (Figura 26).

Figura 26 - Fluxograma do preparo de amostra para análise de perfil de n-alcenos definido para a pesquisa



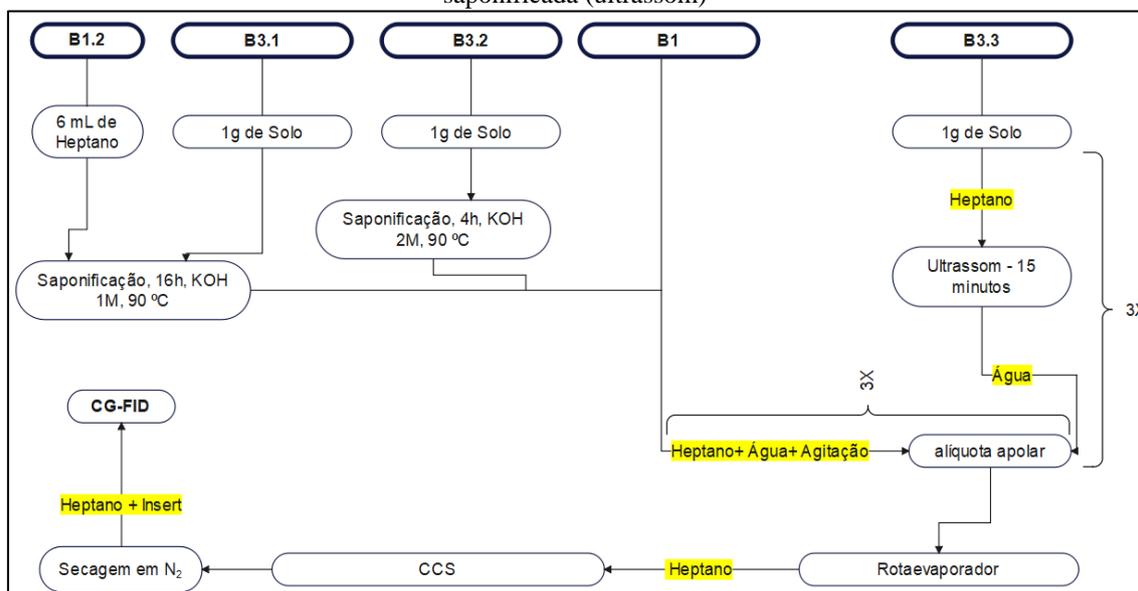
Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Também buscando melhorar a faixa de extração de n-alcenos e reduzir o tempo de análise, testes de modificações no método de preparo foram promovidos. Para testar a eficiência do uso da saponificação, dois brancos foram preparados considerando o uso ou não da saponificação (B1.2 e B1, respectivamente). Também uma amostra de solo liofilizada, denominada 54-010 – oriunda de Belford Roxo – foi preparada considerando a não saponificação (B3.3) e a saponificação em 16 h (B3.1) e 4 h (B3.2) (Figura 27).

Buscando avaliar a capacidade de extração promovida pelo método e a agregação dos n-alcenos ao solo, mais 3 amostras do solo 54-010 (B5, B5 e B6) foram

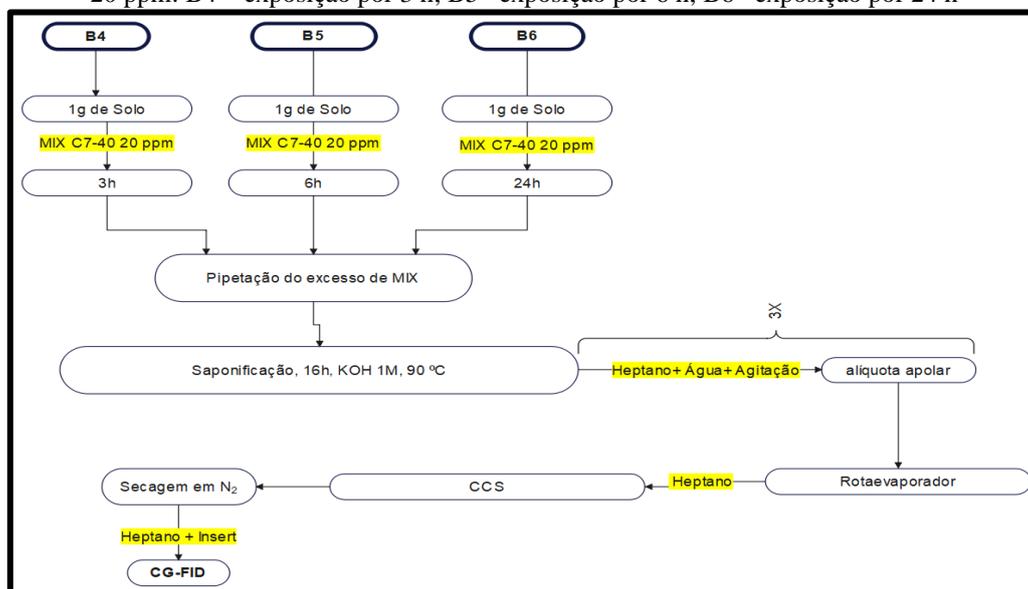
fortificadas com a adição de 2 mL de solução MIX C₇₋₄₀ 20 ppm, em diferentes tempos de exposição (3 h, 6 h e 24 h) (Figura 28).

Figura 27 - Fluxograma esquemático do preparo das amostras: B1 – amostra branco, B1.2 – amostra branco, saponificada por 16 h (KOH 1 mol/L); B3.1 – amostra 54-010, saponificada por 16 h (KOH 1 mol/L); B3.2 – amostra 54-010, saponificada por 4 h (KOH 2 mol/L) e B3.3 – amostra 54-010, não saponificada (ultrassom)



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Figura 28 - Fluxograma esquemático do preparo das amostras 54-010 fortificadas por solução padrão C₇₋₄₀ 20 ppm: B4 – exposição por 3 h; B5 – exposição por 6 h; B6 – exposição por 24 h



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

4.4.9 Interpretação das análises multivariadas

A análise estatística multivariada busca obter o máximo de informação dos resultados, principalmente quando há uma grande quantidade de variáveis e amostras que tornam a interpretação muito complexa (Landim, 2000).

A normalidade das variáveis foi testada através do teste Shapiro-Wilk, apresentando distribuição não normal para a grande maioria dos parâmetros analisados neste estudo. Desta forma, o tratamento estatístico adotado foi o não paramétrico. Os dados foram previamente auto escalonados, isto é, centrados na média e divididos pelo desvio padrão para normalizar os pesos, para as análises multivariadas.

Para a análise exploratória do *fingerprint* de solo para banco forense, foram utilizados os métodos de Análise de Componentes Principais (*Principal Component Analysis – PCA*) e Análise de Agrupamentos Hierárquicos (*Hierarchical Cluster Analysis – HCA*), com o objetivo de identificar grupos de características semelhantes entre as análises efetuadas e eliminar as variáveis menos representativas. O programa RStudio® foi utilizado para a aplicação dos métodos e obtenção dos resultados estatísticos.

A análise de HCA foi realizada mediante método de agrupamento de Variância mínima (Método *Ward*), com distância euclidiana. As estatísticas descritivas básicas foram promovidas através de aplicações disponíveis em programa de planilha eletrônica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Variáveis do solo

5.1.1 Cor

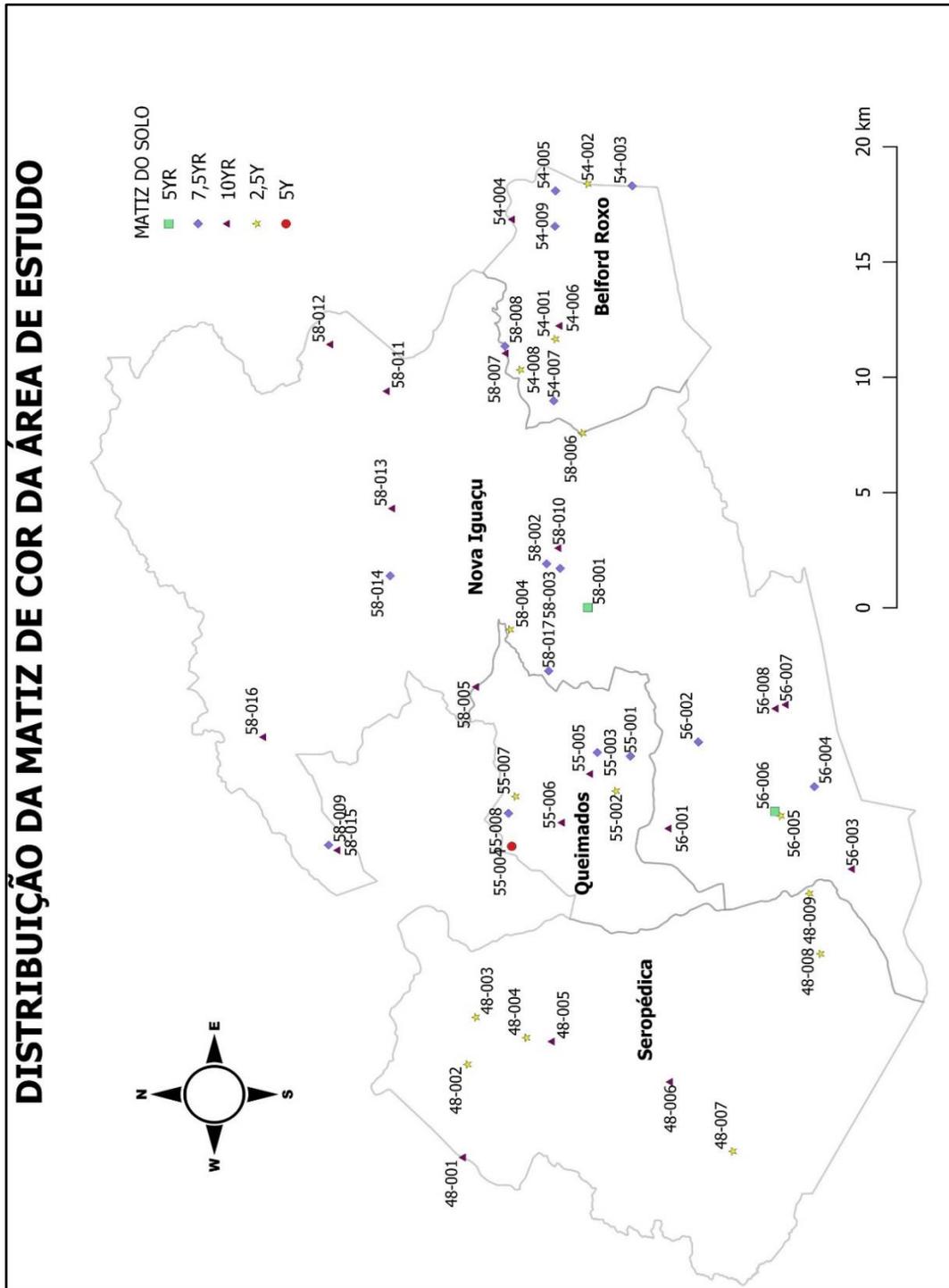
Para a análise, optou-se por considerar somente a matiz e o nome da cor por apresentarem melhores condições de agrupamento, onde no universo de 51 amostras a observou-se 6 matizes e 20 nomes de cores diferentes (Figura 29).

Com frequências acumuladas de 92% das amostras as ocorrências de cor se concentraram em 3 matizes, denotando pouca variação entre as amostras. A matiz 10YR se fez presente com frequência relativa de 37,7% das cores dos solos amostrados, seguido das matizes 7,5YR com 29,4% e 2,5Y com 25,5% (Figura 30). O que significa que no mínimo em 37,7% das amostras não é possível utilizar a matiz da cor para diferenciar entre si.

É conhecido pela literatura que as matizes de cores mais comuns encontradas em solo brasileiro são R, Y e YR (vermelho, amarelo e vermelho-amarelo), o mesmo se repetiu nos solos do conjunto amostral. O que é condizente com a característica pedológica da região, onde em solos tropicais e subtropicais a presença de óxidos de ferro, como goethita e hematita, influenciam diretamente na coloração amarelada e vermelhada dos solos, respectivamente (Schwertmann, 2008).

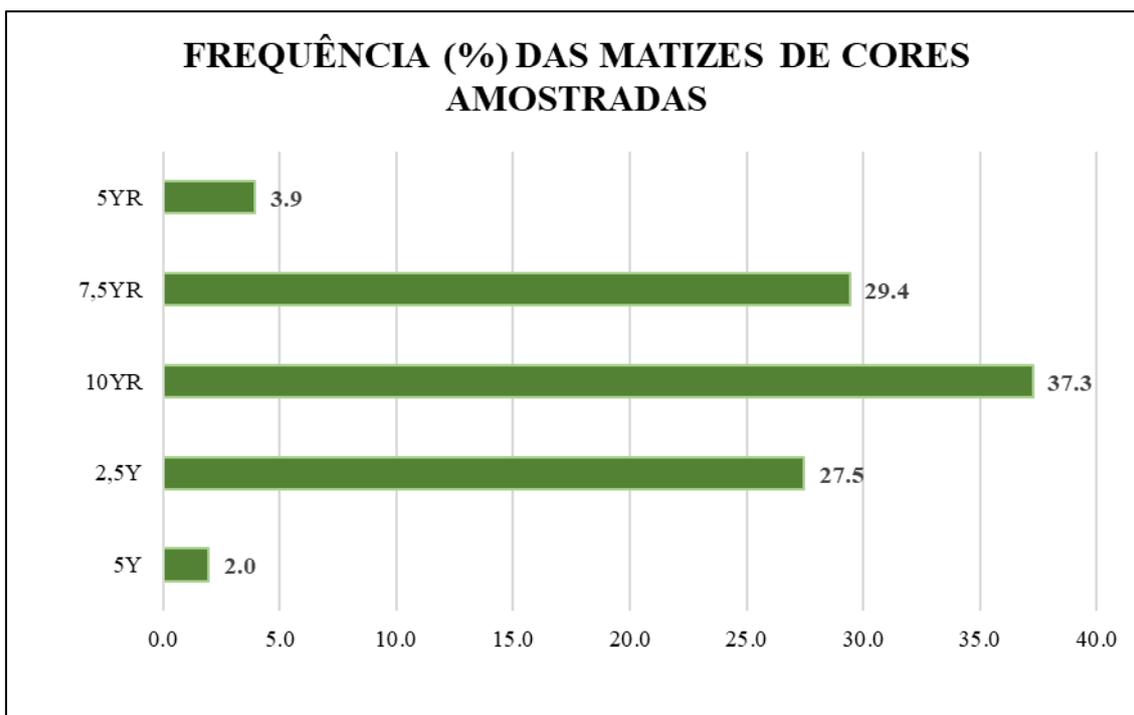
O grupo de matiz de maior ocorrência (10YR, 7,5YR e 2,5Y) apresentam uma tonalidade amarela mais intensificada dentro do espectro YR e Y, caracterizando a possibilidade da presença maior de goethita em detrimento da presença de hematita nos solos amostrados.

Figura 29 - Mapa de distribuição da matiz de cor na área de estudo



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Figura 30 - Frequências relativas (%) de matiz de cor nas amostras de solo do banco de solo forense da Baixada Fluminense (n=51)

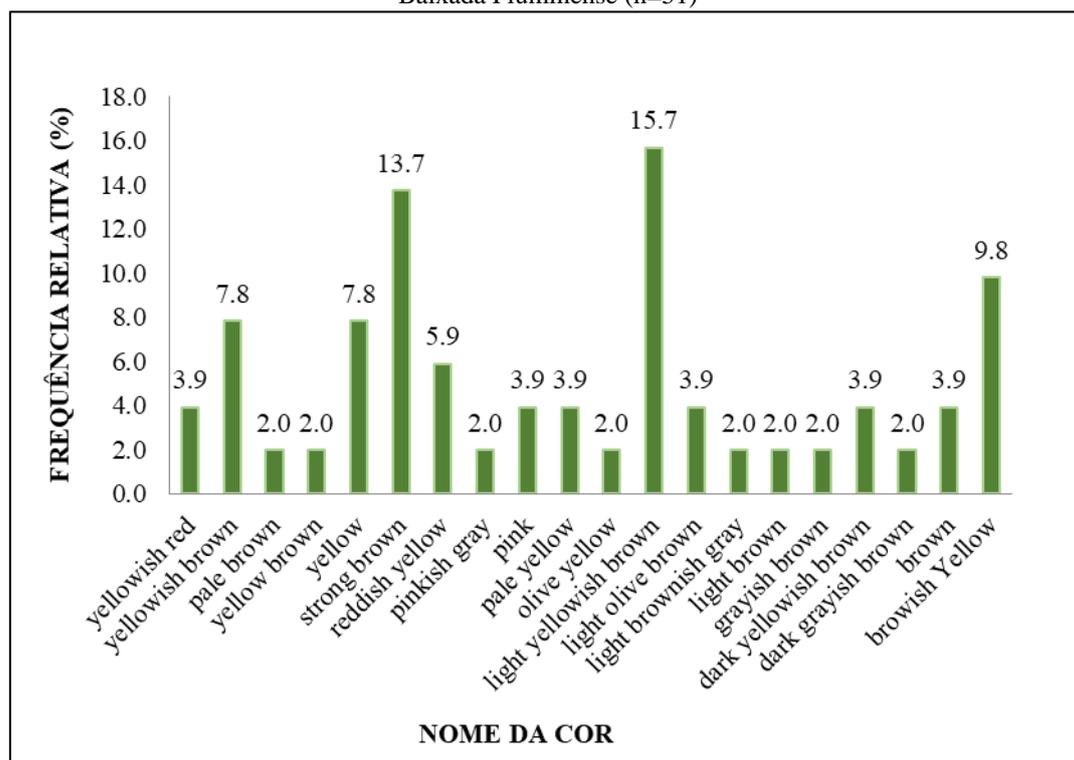


Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Já a distribuição entre classificação de nome das cores se mostrou mais variada, as cores “light yellowish brown”, “strong brown” e “browish yellow” apresentaram frequência relativa de 15,7%, 13,7% e 9,8%, respectivamente. Totalizando juntas 39,2% das amostras analisadas, enquanto os outros nomes de cor variaram entre 7,8% a 2% de ocorrências no conjunto amostral (Figura 31).

A matéria orgânica também é um constituinte essencial para a atribuição da coloração do solo, pois quanto maior for o conteúdo de matéria orgânica, mais escuro será o solo, influenciando no parâmetro valor da cor, além de que em concentração maiores, mascara a tonalidade conferida pelos minerais (De Lemos; Dos Santos, 1996). Os termos “strong” e “dark” denotam que o valor da cor tendeu a patamares mais escuros e, junto ao termo “brown”, podem ser associados a presença de matéria orgânica que escurece a tonalidade da cor do solo. Apesar de raramente ocorrer em solos brasileiros, a presença de cores acinzentadas (gray/grayish) também seriam um indicativo de uma má drenagem, conforme De Lemos e Dos Santos. (1996).

Figura 31 - Frequência relativa (%) de nome de cor nas amostras de solo do banco de solo forense da Baixada Fluminense (n=51)



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Apesar da técnica de análise de cor por tabela de Munsell ser não destrutiva, ser rápida e de simples análise, critérios bem importantes em análises forenses, fatores como acuidade visual, iluminação ambiente e ângulo de visualização são capazes de comprometer a percepção visual do analista a um ponto complicador (Guedes; Valentim, 2014). Devido a isso, muitos autores tem optado por analisar a cor com instrumentos analíticos mais sensíveis e de resultados mais objetivos como sensoriamento remoto (Botelho *et al.*, 2006), Espectroscopia de Reflectância Difusa (Fernandes *et al.*, 2004) ou fotocolorimetria (Guimarães, 2016; Pacheco, 2017).

5.1.2 Densidade de partículas

A densidade de partículas do conjunto amostral apresentou uma média de $2,6 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$, onde o coeficiente de variação das triplicatas foi de 1,3%, denotando boa reprodutibilidade do método pelo analista (Tabela 17). O coeficiente de variação das amostras de densidade foi de 4%, denotando uma variação muito pequena, isto é, sem muita capacidade de diferenciar entre os solos. Os dados não apresentaram distribuição normal.

Tabela 17 - Densidade (n=51) dos solos na área de estudo

n=51	Densidade (g/cm³)
Média	2,6
Desv.Padrão	0,1
Coef.Variação (%)	4
Mínimo	2,3
Máximo	2,9
1 quartil	2,6
Mediana	2,7
3 quartil	2,7
Normalidade¹	0,01

¹ p-valor do teste de Shapiro-Wilk (p>0,05 - dado normal) (p<0,05 dados não paramétricos)

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

A população amostral variou entre 2,3 a 2,9 g/cm³, respectivamente as amostras 56-006 e 56-003 da cidade de Nova Iguaçu, sendo que 75% das amostras variando entre 2,6 a 2,7 g/cm³. As amostras 56-006 e 56-003 se configuraram como dados discrepantes (*outlier*) junto à amostra 58-004, de densidade igual a 2,9 g/cm³.

Schroeder (2017) descreve que a densidade de partículas do solo é um parâmetro que fornece importante informação auxiliar na identificação de minerais. O autor afirma que a densidade de partículas varia normalmente entre 2,4-2,6 g/cm³ em solos superficiais, muito influenciado pela presença de matéria orgânica que reduz os valores de densidade. Em relação aos minerais, as densidades de partícula do solo podem variar entre 2,6-2,7 g/cm³, sendo o valor médio 2,6 g/cm³ o mais comum devido aos minerais mais presentes no solo – como quartzo, feldspatos e silicatos de alumínio – possuem esse valor de densidade.

Os valores encontrados variaram próximo aos valores previstos na literatura, com média correspondente a predominância de minerais como quartzo e feldspatos. Valores abaixo devem ser atribuídos à presença de matéria orgânica e valores superiores à média serem atribuídos à presença de óxidos de Fe e outros minerais pesados – como micas, que costumam elevar a densidade para entorno de 3,0 g/cm³ (Kiehl, 1979).

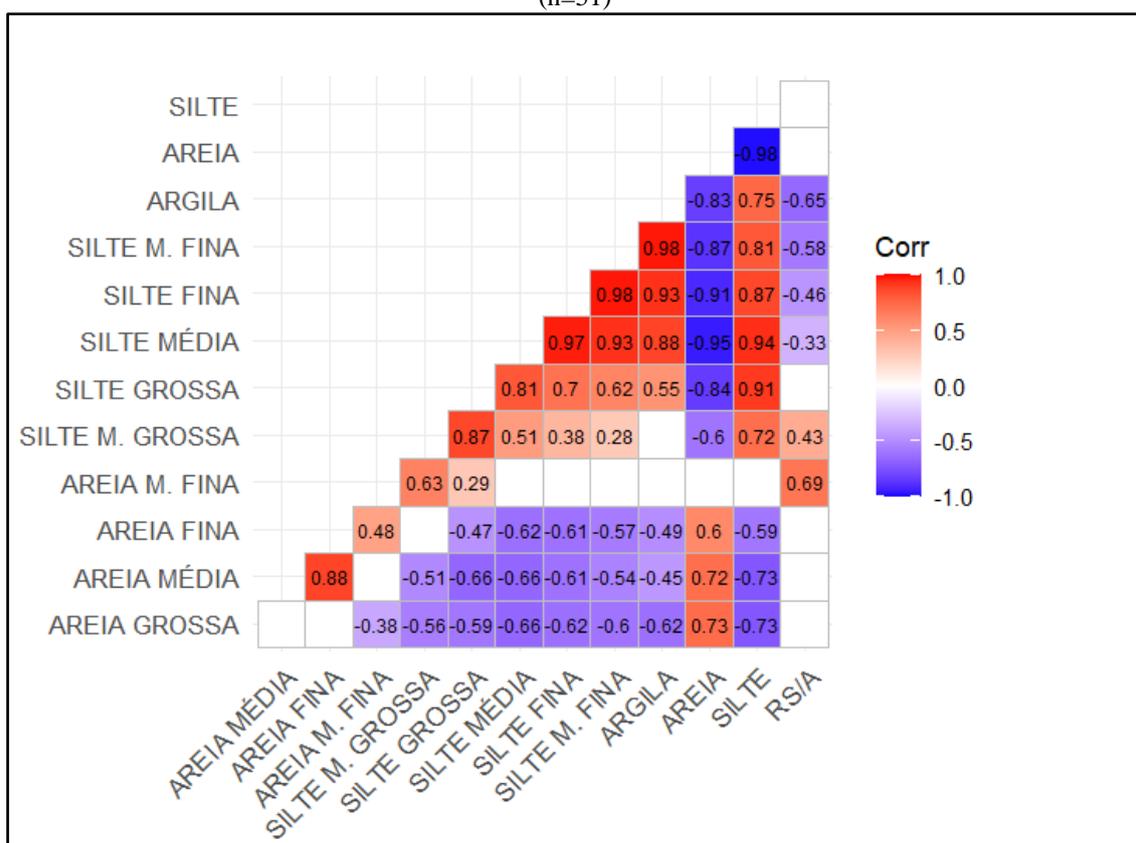
5.1.3 Granulometria do solo

Os resultados foram apresentados inicialmente em 10 parâmetros de tamanho granulométrico diferentes, discriminados como areia grossa, areia média, areia fina,

areia muito fina, silte muito grossa, silte grossa, silte média, silte fina, silte muito fina e argila.

Optou-se por agrupar todos os tamanhos de areia num grupo areia, e fazer o mesmo ao silte para diminuir a quantidade de variáveis a serem adotadas pelo *fingerprint*. Aplicou-se a correlação de Spearman na intenção de verificar a correlação entre os tamanhos granulométricos e os agrupamentos propostos (Figura 32).

Figura 32 - Correlação de Spearman, com significância de 95%, da granulometria na área de estudo (n=51)



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Foi possível observar a alta correlação entre as frações silte individuais, o que justificaria o agrupamento. No caso do grupo areia, o mesmo ocorreu, com exceção da fração areia muito fina que se aproxima mais do grupo silte. Considerando que a fração areia muito fina não teve correlação de Spearman significativa (significância de 95%, $\alpha=0,05$) com quase nenhum tamanho granulométrico, ela foi desconsiderada para esta decisão. Assim, os 10 tamanhos granulométricos foram agrupados em 3 tamanhos: areia, silte e argila, além do cálculo da razão Silte/Argila (RS/A); e seus dados utilizados para análise (Tabela 18)

Tabela 18 - Granulometria (n=51) dos solos na área de estudo

n= 51	AREIA (%)	SILTE (%)	ARGILA (%)	RS/A (Adim)
Média	68,7	27,3	3,9	12,9
Desv.Padrão	16,8	13,0	6,4	6,5
Coef.Variação (%)	24	48	162	50
Mínimo	18,7	3,0	0,5	1,3
Máximo	96,5	57,8	34,3	35,2
1 quartil	57,1	18,6	1,1	9,5
Mediana	75,6	22,6	1,9	12,9
3 quartil	80,2	37,6	3,4	15,9
Normalidade¹	0,0	0,0	<10 ⁻³	0,1

¹ p-valor do teste de Shapiro-Wilk (p>0,05 - dado normal) (p<0,05 dados não paramétricos)

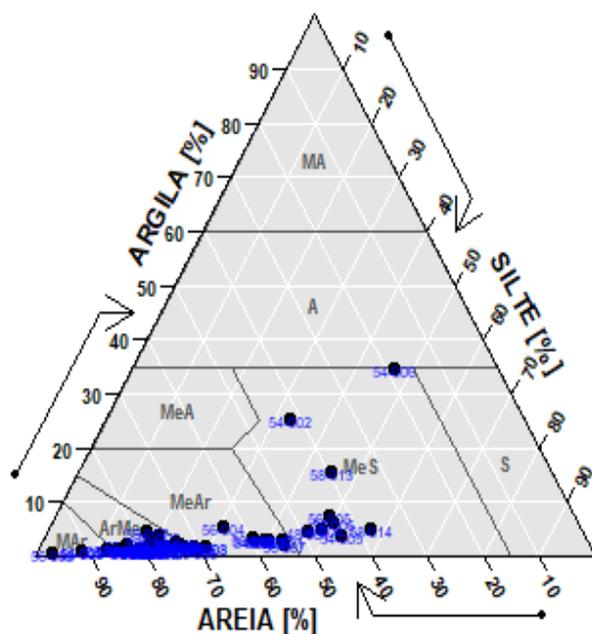
Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

A fração areia é a dominante nas amostras, mas apresenta o menor coeficiente de variação, onde somente uma amostra se apresentou como *outlier*: a amostra 54-007, com 18,69%. A fração argila se mostrou a variável com maior coeficiente de variação e apresentou uma série de *outliers*: 54-007 (34%), 54-002 (25%), 54-003 (21%), 58-017 (15%) e 56-007 (7%), sendo a maioria em pontos de amostragem do município de Belford Roxo. Os valores do coeficiente de variação apresentaram diferenças entre as amostras, sendo um fator interessante para distinção.

Foram efetuadas triplicatas em 15 amostras do conjunto amostral. Em média, o coeficiente de variação entre as triplicatas foi de 3% para areia e 8% tanto em silte, quanto argila. O que denota a eficiência de reprodutibilidade da análise.

Os grupos texturais do conjunto amostral foram definidos pela utilização de um gráfico ternário areia-silte-argila conforme o Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos – SiBCS (Embrapa, 2017). As amostras se concentraram em “arenosa média” e “média arenosa”. Algumas amostras se apresentaram destacadas do conjunto de amostras no grupo textural, sendo classificadas como “muito arenosa” (54-009, 56-004 e 005) e classificadas como “media siltosa” (54-006, 54-002 e 58-013) (Figura 33).

Figura 33 - Diagrama textural triangular areia-silte-argila, segundo EMBRAPA (EMBRAPA, 2017), com a plotagem das análises granulométricas das amostras de solo da Baixada fluminense (n=51)



1	MA	muito argilosa
2	A	argilosa
3	S	siltosa
4	MeS	media siltosa
5	MeA	media argilosa
6	MeAr	media arenosa
7	ArMe	arenosa media
8	MAr	muito arenosa

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Essa distribuição textural corresponde a porcentagem encontrada de areia, silte e argila na pesquisa. A areia é uma fração com minerais resistente ao intemperismo como o quartzo, enquanto na fração argila encontra-se os argilominerais. A maior presença de fração areia é condizente ao preconizado na região, onde os municípios de Queimados e Nova Iguaçu foram conhecidos como áreas propícias para a citricultura, por terem uma textura mais arenosa do que argilosa; sendo inclusive o polo exportador de laranjas nas décadas de 1920 a 1940 (Souza, 2016). Contudo, os valores das frações finas (silte + argila) foram menores do que o esperado na literatura: em amostras de Latossolo, por exemplo, se esperaria mais de 15% de argila, conforme a Embrapa (2017), o que não ocorreu. Considerando que as amostras são de solo superficial, os efeitos antropogênicos (lavagem ou varrição) e naturais (regime de chuvas e ventos) acabam por promover a remoção de quantidade significativa de fração fina. O que leva a proporções granulométricas distintas dos esperados em horizonte B, por exemplo.

A relação silte/argila (RS/A) é utilizada como marcadora de intemperismo em solos tropicais. Calculada pela razão entre os teores de silte e argila, autores concordam

que o solo é considerado muito intemperizado quando essa relação é menor que 0,6 e que quanto menor a razão, maior o intemperismo (Embrapa, 2017; Resende *et al.*, 2007). No presente trabalho, a média da RS/A foi de $12,9 \pm 6,5$, variando entre 1,3 (amostra 54-002) e 35,2 (amostra 56-008). Considerando que o coeficiente de variação da RS/A se encontra em 50%, ela também se apresenta como uma variável interessante na discriminação dos solos.

5.1.4 pH's

Os valores médios de $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, pH_{KCl} e ΔpH foram $7,1 \pm 1,2$; $6,7 \pm 1,4$ e $-0,4 \pm 0,3$ respectivamente (Tabela 19). Ambos, $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ e pH_{KCl} apresentaram boa reprodutibilidade, com pouca variação entre as triplicatas, num coeficiente de variação de 1%.

Tabela 19 - $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, pH_{KCl} e ΔpH (n=51) dos solos na área de estudo

n=51 (Adim)	pH H₂O	pH KCl	Delta pH
Média	7,1	6,7	-0,4
Desv.Padrão	1,2	1,5	0,4
Coef.Variação (%)	17	22	78
Mínimo	4,0	3,7	-1,2
Máximo	9,2	9,0	0,3
1 quartil	6,3	5,6	-0,7
Mediana	7,4	6,9	-0,5
3 quartil	8,0	7,9	-0,2
Normalidade¹	0,03	0,03	0,7

¹ p-valor do teste de Shapiro-Wilk ($p > 0,05$ - dado normal) ($p < 0,05$ dados não paramétricos)

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Os valores de $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ variaram de 4,0 a 9,2, com coeficiente de variação entre as amostras de 22%. O pH_{KCl} variou de 3,7 a 9,0, com coeficiente de variação entre as amostras de 22%.

Conforme preconizado pela EMBRAPA (2017), o $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ dos solos no conjunto amostral variou entre “extremamente ácido” ($\text{pH} < 4,3$) e “fortemente alcalino” ($\text{pH} > 8,3$), sendo que em média ele se classifica em “praticamente neutro” ($6,6 > \text{pH} < 7,3$).

Segundo Amaral (2002), 84% dos solos do Brasil apresentam problemas de acidez. No conjunto amostral da pesquisa, 75% das amostras variaram entre 6,3 e 8,0, caracterizando o horizonte superficial desses solos entre moderadamente ácido a

moderadamente alcalino. Alguns fatores podem ser levantados para justificar este resultado como as características da região – relacionadas ao regime pluvial, efeito da mineralogia e matéria orgânica no solo; os processos antropogênicos de correção da acidez do solo – como a calagem; ou contaminação e/ou outras interferências antropogênicas – como a construção civil e as queimadas, que explicariam essa leve dissonância com as características nacionais.

O ΔpH teve uma variação entre -1,2 a 0,3, com um coeficiente de variação de 78%, sendo assim um marcador discriminante de solo muito interessante.

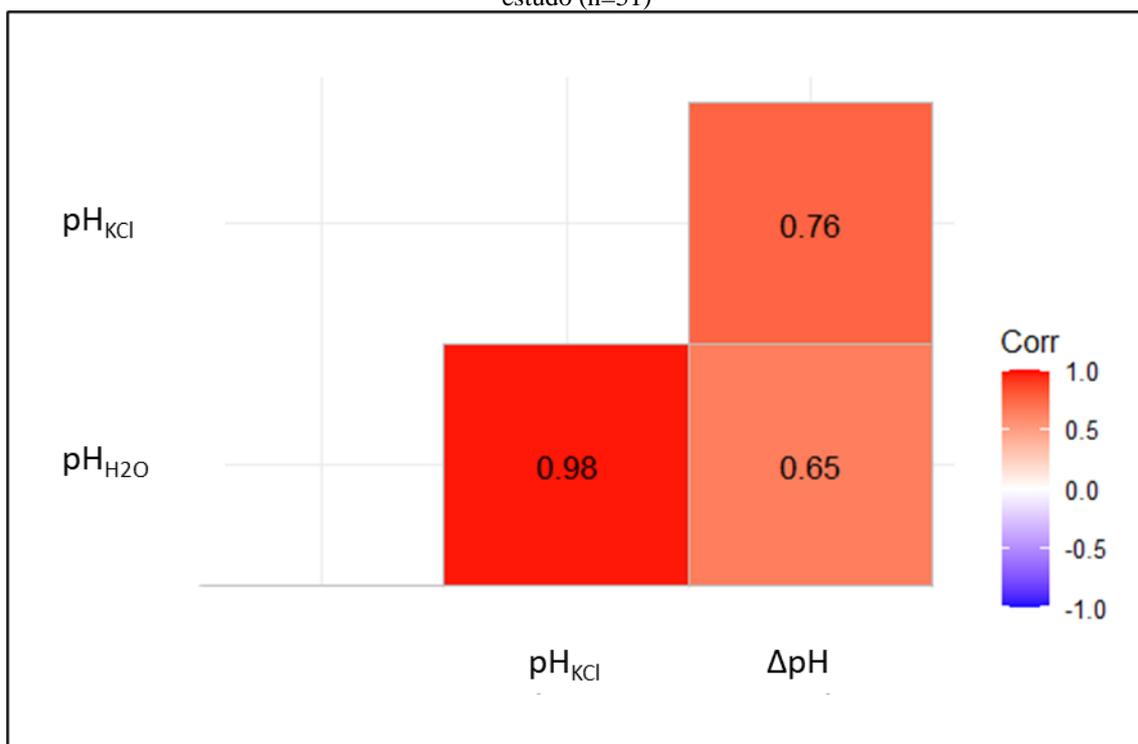
O parâmetro ΔpH com valor igual a zero corresponde ao equilíbrio de cargas no solo, enquanto é seu valor positivo corresponde a predominância de cargas positivas e valor negativo corresponde a predominância de cargas negativas. Essa informação é importante para inferir características do solo e tendências a processos e reações químicas: Em cargas negativas há maior retenção de cátions e em cargas positivas há maior retenção de ânions (Luchese *et al.*, 2001). O %MOS e os argilominerais (principalmente os do tipo 2:1) influenciam nas cargas negativas, e os óxidos de ferro nas cargas positivas.

Em 75% das amostras, o ΔpH foi negativo, isto é, predominando cargas negativas, conforme também encontrado em outras pesquisas pelo país. Dalmolin (2002) encontrou valores de ΔpH negativo apenas nos horizontes superficiais do solo de Latossolos no Rio Grande do Sul, o que também foi observado por Soares *et al.* (2005) que ainda observou a redução da carga negativa e presença de ΔpH positivo conforme aumentava a profundidade do solo. Assim, há uma grande tendência de influência da matéria orgânica e argilominerais sobre esses solos.

Como somente o ΔpH possuía dados paramétricos ($p\text{-valor} > 0,05$), para analisar a correlação entre os 3 parâmetros, se calculou o coeficiente de correlação de Spearman e também se aplicou o teste de significância para 95% de confiança ($\alpha = 0,05$) (Figura 34).

É possível observar a alta correlação entre $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, pH_{KCl} e ΔpH ; não gerando a necessidade das 3 variáveis no *fingerprint* proposto no presente trabalho. Assim, o ΔpH foi escolhido.

Figura 34 - Diagrama de correlação de Spearman, com significância de 95%, do pH dos solos na área de estudo (n=51)



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

5.1.5 Matéria orgânica do solo

O %MOS apresentou um valor médio de $3,3 \pm 1,8\%$, variando entre 0,8 (amostra 56-001) a 8,6% (amostra 54-007) e coeficiente de variação de 56% (Tabela 20). Ao promover a triplicata de 16 amostras se obteve um coeficiente de variação de 9%, atestando a reprodutibilidade da análise.

Tabela 20 - Matéria orgânica (%MOS) dos solos na área de estudo (n=51)

n=51	% MOS
Média	3,3
Desv.Padrão	1,8
Coef.Variação (%)	56
Mínimo	0,8
Máximo	8,6
1 quartil	1,8
Mediana	2,9
3 quartil	4,5
Normalidade¹	0,01

¹ p-valor do teste de Shapiro-Wilk ($p > 0,05$ - dado normal) ($p < 0,05$ dados não paramétricos)

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Considerando a média e o fato de que em 75% das amostras os teores de MOS não passaram de 4,5%, os valores encontrados estão dentro do preconizado pela literatura que afirma que a MOS compõe em média 5% do conteúdo do solo (Embrapa, 2017). É importante ponderar que a técnica de análise escolhida possui problemas inerentes ao seu princípio, uma vez que pode causar uma superestimação do valor da matéria orgânica do solo, decorrente da perda de água estrutural dos minerais e devido à alta temperatura (Hoogsteen *et al.*, 2015). Contudo, a níveis de discriminação, a técnica se apresenta viável, como visto nos trabalhos forenses de McCulloch *et al.* (2018) e Cox *et al.* (2000), onde além de seu teor ser usado para discriminação, pesquisas mais aprofundadas sobre a sua especificação foram promovidas.

Ao observar os dados é possível relacionar a fração argila com a fração de MOS: Em Belford Roxo, por exemplo, elas apresentaram um caráter diretamente proporcional em grande parte dos pontos de amostragem. Isto é, os pontos que possuíam maior teor de argila também possuíam maior teor de matéria orgânica. Essa constatação pode estar relacionada ao fato de que a MOS interage com as partículas de argila do solo, formando complexos organo-minerais e, portanto, apresentando maior estabilidade (Figueiredo *et al.*, 2010).

5.1.6 Análise elementar do solo

A estatística descritiva básica foi aplicada a todos os elementos detectados e quantificados nas amostras (sódio - Na, magnésio - Mg, alumínio - Al, silício - Si, fósforo - P, enxofre - S, cloro - Cl, potássio - K, cálcio - Ca, titânio - Ti, vanádio -V, crômio - Cr, manganês - Mn, ferro - Fe, níquel - Ni, cobre - Cu, zinco - Zn, gálio - Ga, rubídio - Rb, estrôncio - Sr, ítrio - Y, zircônio - Zr, nióbio - Nb, molibdênio - Mo, neodímio - Nd, európio - Eu, Yb, háfnio - Hf, tungstênio - W, rênio - Re, irídio - Ir, chumbo - Pb, bismuto - Bi e tório - Th). Para fins de análise foram considerados os elementos que apresentaram proporção média maior que 0,1%. Seus dados são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 - Análise elementar (>0,1%) dos solos na área de estudo (n=51)

%	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zr
Média	0,23	0,43	11,92	25,86	0,22	3,22	1,87	1,26	0,13	8,58	0,45
Desv.Padrão	0,24	0,33	3,00	2,56	0,10	2,28	2,26	0,44	0,18	3,94	0,30
Coef.Variação (%)	103	76	25	10	46	71	121	35	140	46	67
Mínimo	<LD ²	<LD ²	7,45	20,65	0,076	0,06	<LD ²	0,19	0,01	2,90	0,09
Máximo	1,12	1,13	19,05	31,75	0,46	9,05	12,78	2,62	1,29	20,79	1,49
1 quartil	<LD ²	0,13	9,54	23,89	0,155	1,05	0,50	1,00	0,06	5,99	0,22
Mediana	0,19	0,35	11,49	25,91	0,209	2,94	1,07	1,22	0,10	7,28	0,36
3 quartil	0,32	0,68	13,43	27,37	0,27	5,02	2,62	1,48	0,14	9,68	0,63
Normalidade¹	<10 ⁻³	0,01	0,04	0,5	0,003	0,033	<10 ⁻³	0,012	<10 ⁻³	<10 ⁻³	<10 ⁻³

¹p-valor do teste de Shapiro-Wilk (p>0,05 - dado normal) (p<0,05 dados não paramétricos)

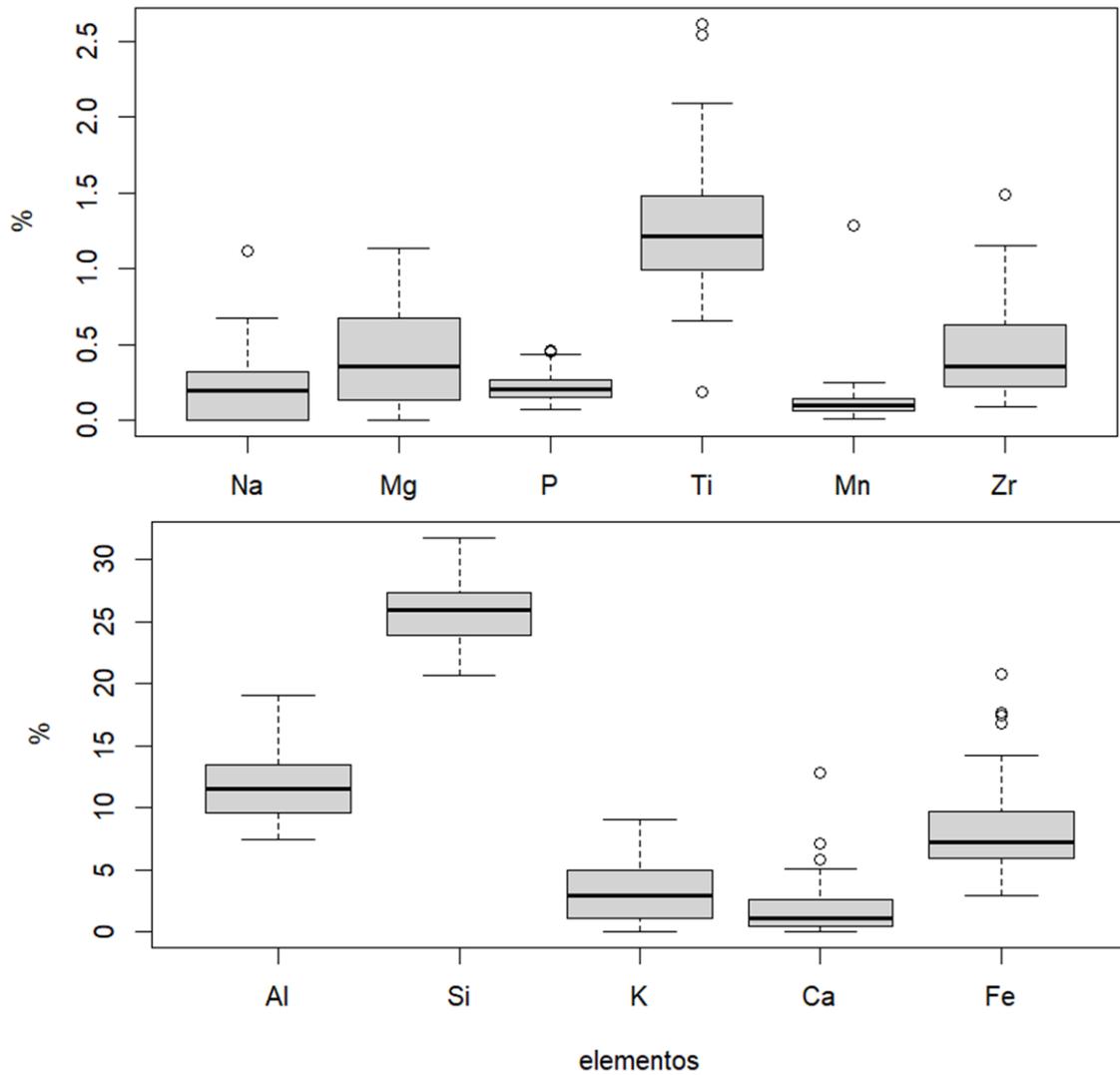
²abaixo do limite de detecção (LD = 0.0001%)

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Em relação ao valor médio, os elementos apresentam a seguinte ordem: Si>Al>Fe>K>Ca>Ti>Zr>Mg>P>Na>Mn, e em relação ao coeficiente de variação apresentou a seguinte ordem: Mn>Ca>Na>Mg>K>Zr>Fe>P>Ti>Al>Si. Os elementos menores (médias menores que 1%) apresentam coeficientes de variação mais altos que os elementos maiores (médias maiores que 1%). Os elementos Si, Al e Ti foram os que apresentaram menores coeficientes de variação, enquanto os elementos Mn, Ca e Na os maiores. Os elementos menores também apresentaram mais *outlier* entre si, com exceção dos elementos Fe e Ca; enquanto os elementos Si, Al, K, Mg e Mn não apresentaram nenhum (Figura 35).

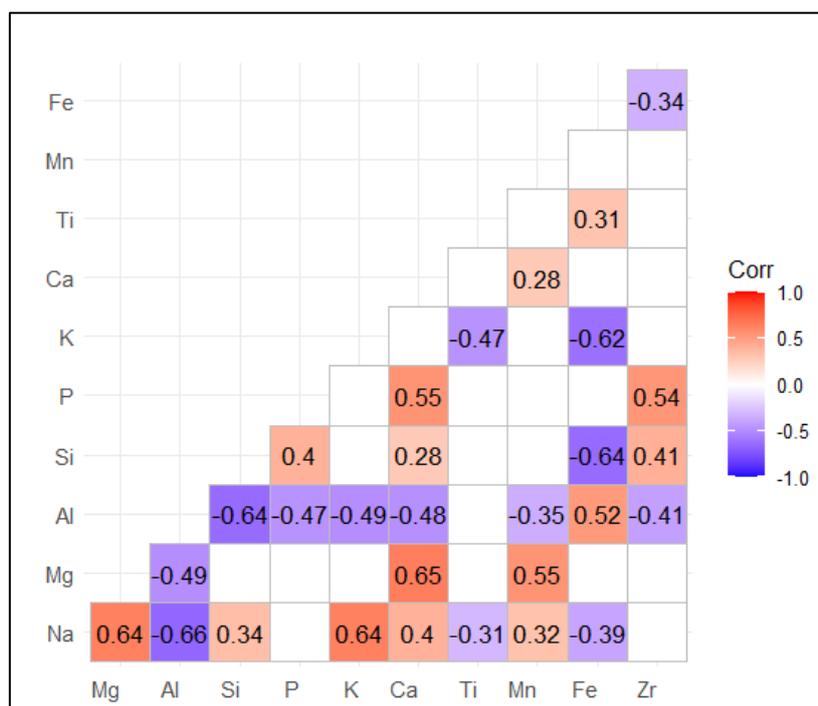
A literatura associa os elementos do solo a sua mineralogia: argilominerais possuem uma presença maior dos elementos Si e Al (Moradi *et al.*, 2016); enquanto os feldspatos apresentam forte presença de K, Ca, Na, Al e Si; e nas micas os elementos K, Si, Al, Na, Fe e Mg também são bem presentes (Meurer, 2006). As correlações de Spearman (significância de 95%) entre os elementos apresentaram correlações positivas e negativas maiores que [0,5] (Figura 36), indicando presença significativa de feldspatos (Na-K), micas (Mg-Mn) e anfibólios (Mg-Ca e Mg-Na) no solo. A presença de minerais resistentes ao intemperismo foi observado como no caso do zircão (P-Zr), que ocorrem em menores teores no solo e ficam abaixo do limite de quantificação no DRX, por exemplo. As correlações Al-Fe, assim como as inversas de Al-Si e Fe-Si, indicam também a presença de oxi-hidroxidos de Fe (goethita) e oxi-hidroxidos de Al (gibbsita), provavelmente resultantes do processo de hidrólise total de minerais primários como feldspatos e anfibólios.

Figura 35 - BoxPlot (mínimo, 1º quartil – Q1, mediana, 3º quartil – Q3, máximo e *outliers*) da Análise Elementar dos Solos na área de estudo (n=51, elemento>0,1%). *Outliers* definidos conforme a formulação: $[Q1 - 1,5 \times (Q3 - Q1)]$, $[Q3 + 1,5 \times (Q3 - Q1)]$



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Figura 36 - Diagrama de correlação de Spearman, com significância de 95%, da análise elementar dos solos na área de estudo (n=51)



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

As razões de elementares são utilizadas na busca de quantificar os avanços do intemperismo com base nas relações entre os elementos químicos envolvidos nesse processo de alteração (Xavier, 2014). Apesar de normalmente essas razões serem calculadas com valores obtidos por Espectrômetro por fonte de plasma (ICP), a pesquisa optou por calcular com os resultados obtidos de composição elementar, as razões Si/Al, Si/Fe, Si/(Fe+Al), Al/Fe e a razão molar CIA foram calculadas (Tabela 22).

A razão entre Si e Al, assim como a razão Al/Fe indicam o grau de alteração dos minerais do solo. Já o índice geoquímico CIA (Chemical Index Alteration), se constitui numa razão molar que fornece o grau de lixiviação dos elementos móveis, como Na, Ca e K; permitindo interpretar a conversão de feldspatos em argilominerais e óxidos/hidróxidos de Al.

A relação Si/Al apresentou média de $2,3 \pm 0,7$, variando entre 1,2 (amostra 54-006) e 3,8 (amostra 48-003), denotando que os solos do conjunto amostral são pouco intemperizados, com influência de silicatos – como o feldspato, como descrito pela EMBRAPA (2017). Já a razão Si/Al+Fe apresentou um valor médio de $1,4 \pm 0,5$ e a Si/Fe apresentou média de $3,7 \pm 1,8$, com ambas também variando entre as amostras 54-

006 (mínimo) e 48-003 (máximo). A relação Al/Fe teve média de $1,6 \pm 0,6$, variando entre as amostras 58-004 (0,5) e 55-004 (3,7).

Tabela 22 - Índices de intemperismo químico dos solos na área de estudo (n=51)

N=51 (%)	CIA	Si/Fe	Al/Fe	Si/Al	Si/Al+Fe
Média	71	3.7	1.6	2.3	1.4
Desv.Padrão	17	1.8	0.6	0.7	0.5
Coef.Variação (%)	24	48	38	31	34
Mínimo	29	1.0	0.5	1.2	0.5
Máximo	99	8.6	3.7	3.8	2.6
1 quartil	59	2.5	2.6	3.4	2.6
Mediana	71	3.5	1.4	2.3	1.4
3 quartil	85	4.5	3.7	5.7	4.1
Normalidade¹	0	0.01	<0.001	0.1	0.5

¹p-valor do teste de Shapiro-Wilk ($p > 0,05$ - dado normal) ($p < 0,05$ dados paramétricos)
 $[Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)] = CIA$

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Price e Velbel (2003) constataram que a aplicação de índices como a CIA, devido ao seu caráter agregador, se torna interessante para condensar vários elementos numa só variável. Outro cuidado em relação a CIA é o fato de esse índice ter sido elaborado para rochas do tipo granito, sendo necessário cuidado na interpretação do grau de intemperismo quando se avalia solo proveniente de outros tipos de rochas.

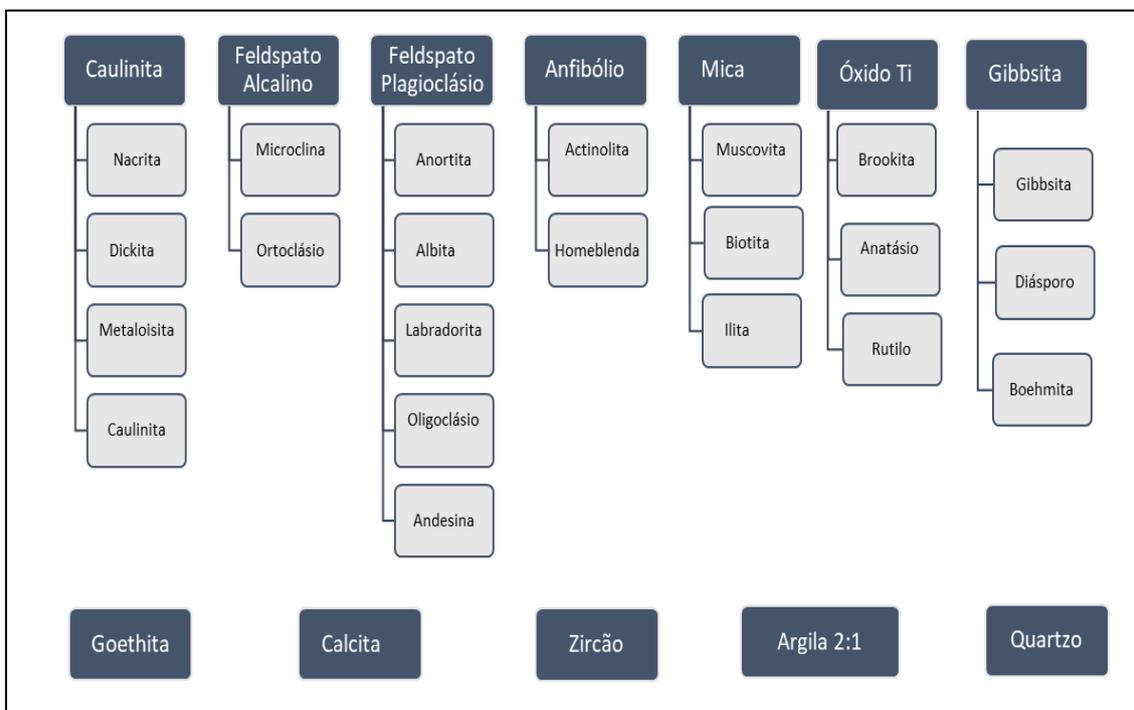
Diante dessas considerações, a CIA apresentou uma média de $72 \pm 17\%$, com extremos entre 29% (amostra 58-004) e 99% (amostra 54-007). Considerando o preconizado por Nesbitt e Young (1982), valores de CIA altos indicam lixiviação de Ca^{2+} , Na^+ e K^+ durante o intemperismo e valores baixos indicariam ausência de alterações químicas e/ou condições climáticas frias e/ou áridas. A média calculada indicou um processo menos intemperizado, variando até formação de caulinita e/ou gibbsita na amostra 54-007. No caso da amostra 58-004, o valor de CIA indica intemperismo de rocha fresca. Neste caso, a grande presença de Ca na amostra – que conferiu a ela uma característica mais similar a carbonática pode ter interferido na interpretação do resultado já que esse índice não é o mais adequado.

Os coeficientes de variação dos índices de intemperismo calculados variaram entre 24 e 48%. Em comparação com a composição elementar, não seriam variáveis mais interessantes para diferenciar entre os solos, contudo ainda são bons pelo seu potencial de variável agregadora.

5.1.7 Mineralogia do solo

Para fins de análise os minerais foram unificados em seus grupos principais (Figura 37) e considerados somente os que apresentaram proporção média maior que 0,1%. Seus dados são apresentados na Tabela 23.

Figura 37 - Esquema de agrupamento dos minerais (>0,1%) da área de estudo para análise



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Em relação ao valor médio, os minerais apresentam a seguinte ordem: caulinita > quartzo > feldspato alcalino > feldspato plagioclásio > mica > goethita > óxido Ti > anfibólio > gibbsita > calcita > argila 2:1 > zircão, e em relação ao coeficiente de variação apresentou a seguinte ordem: argila 2:1 > zircão > calcita > gibbsita > anfibólio > goethita > óxido Ti > feldspato plagioclásio > mica > feldspato alcalino > caulinita > quartzo.

Tabela 23 - Análise Mineralógica (>0,1%) dos solos na área de estudo (n=51)

N=51 (%)	Quartzo	Feldspato Alcalino	Feldspato Plagioclásio	Mica	Óxido Ti	Anfibólio
Média	25.5	17.7	9.9	4.7	2.07	1.4
Desv.Padrão	13.6	11.9	7.3	3.2	1.87	1.9
Coef.Variação (%)	54	67	74	68	91	139
Mínimo	3.5	<LD ²	<LD ²	<LD ²	<LD ²	<LD ²
Máximo	54.6	43.8	24.8	16.6	6.6	8.9
1 quartil	12.4	8.4	3.9	2.9	<LD ²	<LD ²
Mediana	25.6	17.2	8.3	4.3	2.06	0.7
3 quartil	34.5	25.4	16.6	5.7	3.1	2.2
Normalidade¹	0.1	0.06	0.005	<10 ⁻³	<10 ⁻³	<10 ⁻³
	Calcita	Zircão	Caulinita	Goethita	Gibbsita	Argila 2:1
Média	0.95	0.11	33.2	2.85	1.23	0.15
Desv.Padrão	2.26	0.39	19.3	3.84	2.26	1.05
Coef.Variação (%)	238	366	58	135	184	714
Mínimo	<LD ²	<LD ²	4.3	<LD ²	<LD ²	<LD ²
Máximo	12.8	1.9	74.4	16.9	9.0	7.5
1 quartil	<LD ²	<LD ²	19.0	<LD ²	<LD ²	<LD ²
Mediana	<LD ²	<LD ²	28.3	1.57	<LD ²	<LD ²
3 quartil	0.1	<LD ²	49.5	3.9	1.6	<LD ²
Normalidade¹	<10 ⁻³	<10 ⁻³	0.007	<10 ⁻³	<10 ⁻³	<10 ⁻³

¹p-valor do teste de Shapiro-Wilk (p>0,05 - dado normal) (p<0,05 dados paramétricos)

²abaixo do limite de detecção (LD= 0,1%)

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Os minerais de maior presença média no solo não apresentaram *outliers*, ao contrário dos minerais menores que apresentaram bastantes *outliers* especialmente o mineral calcita (Figura 38).

O mineral calcita é um constituinte básico da rocha carbonática calcário, que apesar de não ser característica da geologia da Baixada Fluminense, é amplamente utilizada na construção civil; especialmente na fabricação de cimento, como componentes para pisos ornamentais ou como brita para concretos, pavimentos e fundações (Bertolino *et al.*, 2012). Outro fator interessante é que o elemento cálcio encontrado no solo, apresenta uma proporção maior do que a calcita – o único mineral de cálcio identificado, indicando uma presença não relacionada à deposições naturais. Assim, acredita-se que muitos dos valores encontrados de calcita e cálcio estejam relacionados a processos de deposição antropogênica e não natural, já que é um hábito em regiões urbanas de solo exposto o preenchimento de buracos nas vias com entulho de materiais de construção para nivelar a mesma – chamado “patrolar a rua”. Esse mineral variou de abaixo do limite de detecção a 12,8% na área de estudo.

Minerais como goethita e gibbsita tiveram médias de $2,8 \pm 3,8$ % e $1,2 \pm 2,3$ %, respectivamente. Esses minerais são bem presentes e característicos em solos mais

intemperizados no Brasil (Schaefer *et al.*, 2008), mas apresentaram presença baixa ou não detectável em grande parte do conjunto amostral. Seus resultados estão condizentes com os índices/razões elementares calculados no trabalho e as correlações entre os elementos também observados no trabalho, isto é, predominância de solos menos intemperizados. Não foi detectada a ocorrência do mineral hematita, confirmando o observado na coloração dos solos, onde as maiores ocorrência de matizes (10YR, 7,5YR e 2,5Y) indicavam a presença de goethita em detrimento da hematita. A densidade de partículas encontrada no trabalho foi confirmada pela mineralogia, já que quartzo e feldspatos foram alguns dos minerais mais abundantes, como seria previsto pelo valor médio da densidade encontrada.

As correlações entre os minerais também se mantiveram coerentes aos resultados encontrados (Figura 39): Os feldspatos, característicos de solo menos intemperizados, apresentam correlação positiva significativa maior que [0,5] entre si, com as micas e anfibólios; e correlação negativa significativa maior que [0,5] com a caulinita, óxido de Ti e goethita. Já a caulinita apresentou correlação negativa significativa maior que [0,5] com a goethita e o quartzo. Assim, foi possível observar a presença do processo de intemperismo (alteração de feldspato para caulinita), mas não de modo intensificado: Ainda é significativa a presença de feldspatos e sua relação direta com outros minerais de solo menos intemperizado (mica e anfibólios), em detrimento dos minerais de solos mais intemperizados e/ou resistentes ao intemperismo (caulinita, óxido de Ti, goethita). A correlação negativa entre caulinita e quartzo é explicada pelo fato da caulinita ser presente em solos mais intemperizados, isto é, normalmente com pouca presença de quartzo e feldspatos.

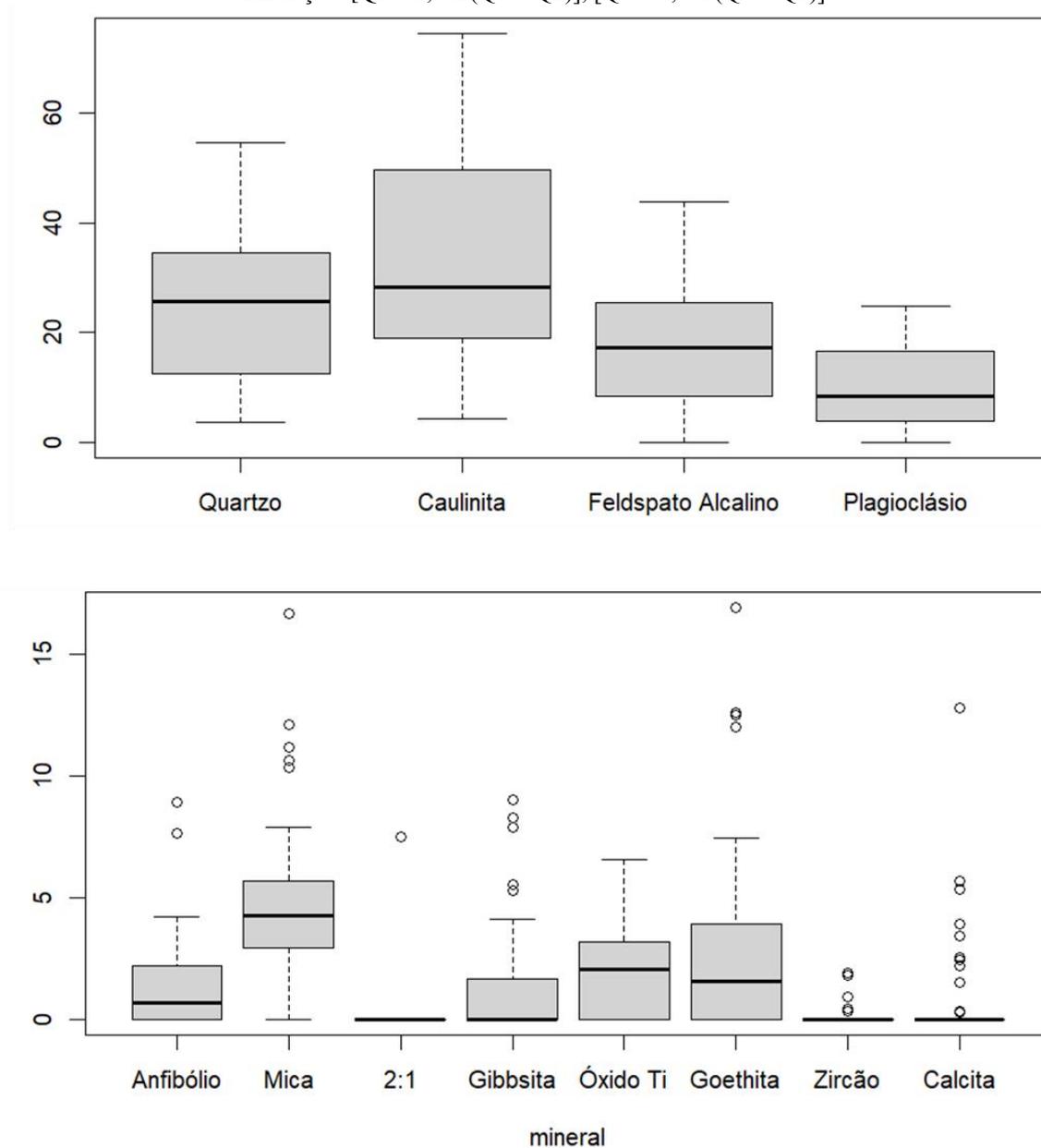
Considerando os minerais quartzos, caulinita e feldspatos como os mais presentes no solo, tanto em ocorrência quanto em percentual médio, foram calculadas razões com base nesses minerais (Tabela 24).

A razão $Kln/Felds$ também busca o mesmo objetivo considerando feldspato (menos intemperizado) e caulinita (mais intemperizado). Já a relação Kln/Qtz utiliza o quartzo que é um mineral resistente ao intemperismo e presente na fração areia e silte em contraponto da caulinita que é um mineral fruto de intemperismo e presente nas frações silte e argila.

A relação $Kln/Felds$ demonstra a formação de caulinita, mas ainda a presença significativa de feldspatos a serem intemperizados, seu máximo se encontra na amostra 54-006. Já a razão Kln/Qtz apresentou um valor máximo na amostra 58-008 e um

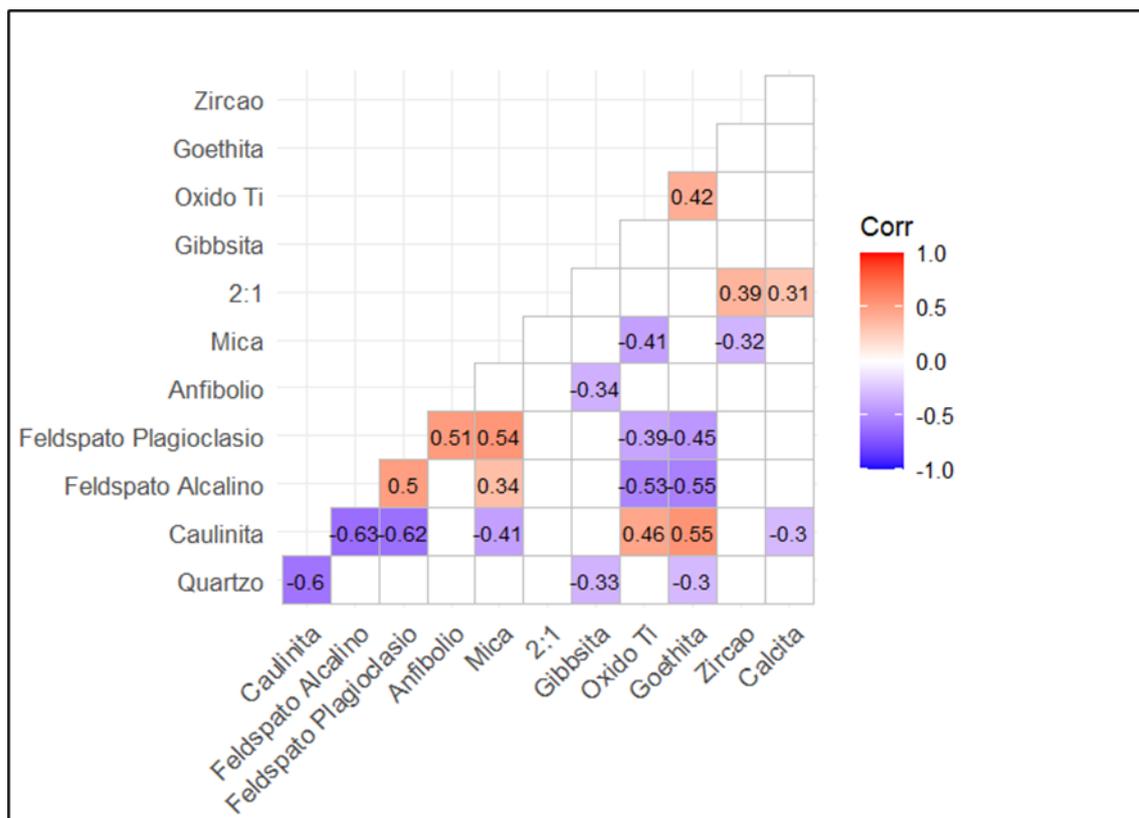
mínimo na amostra 48-002, além de denotar uma leve maior presença de caulinita a quartzo.

Figura 38 - BoxPlot (mínimo, 1º quartil – Q1, mediana, 3º quartil – Q3, máximo e *outliers*) da composição mineral dos Solos na área de estudo (n=51, elemento>0,1%). *Outliers* definidos conforme a formulação: $[Q1 - 1,5 \times (Q3 - Q1)]$, $[Q3 + 1,5 \times (Q3 - Q1)]$



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Figura 39 - Diagrama de correlação de Spearman, com significância de 95%, da mineralogia dos solos na área de estudo (n=51)



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Tabela 24 - Razões entre os minerais dos solos na área de estudo (n=51)

N=51 (%)	Kln/Felds	Kln/Qtz
Média	2.1	2.4
Desv.Padrão	3.2	3.2
Coef.Variação (%)	152	129
Mínimo	0.1	0.1
Máximo	16.8	18.1
1 quartil	0.4	0.5
Mediana	0.8	1.2
3 quartil	1.8	2.9
Normalidade¹	<0.001	<0.001

Kln – Caulinita; Qtz – Quartzo; Felds – Feldspato (alcalino+plagioclásio).

¹ p-valor do teste de Shapiro-Wilk (p>0,05 - dado normal) (p<0,05 dados paramétricos)

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Importante considerar que a proporção de caulinita e quartzo refletem também a condição granulométrica das amostras, onde o quartzo é um mineral mais abundante na fração silte e a caulinita é mais abundante na fração argila. As razões apresentaram

valores de coeficiente de variação entre 130 a 278%, sendo variáveis agrupadoras dos minerais bastante interessantes para a discriminação entre solos.

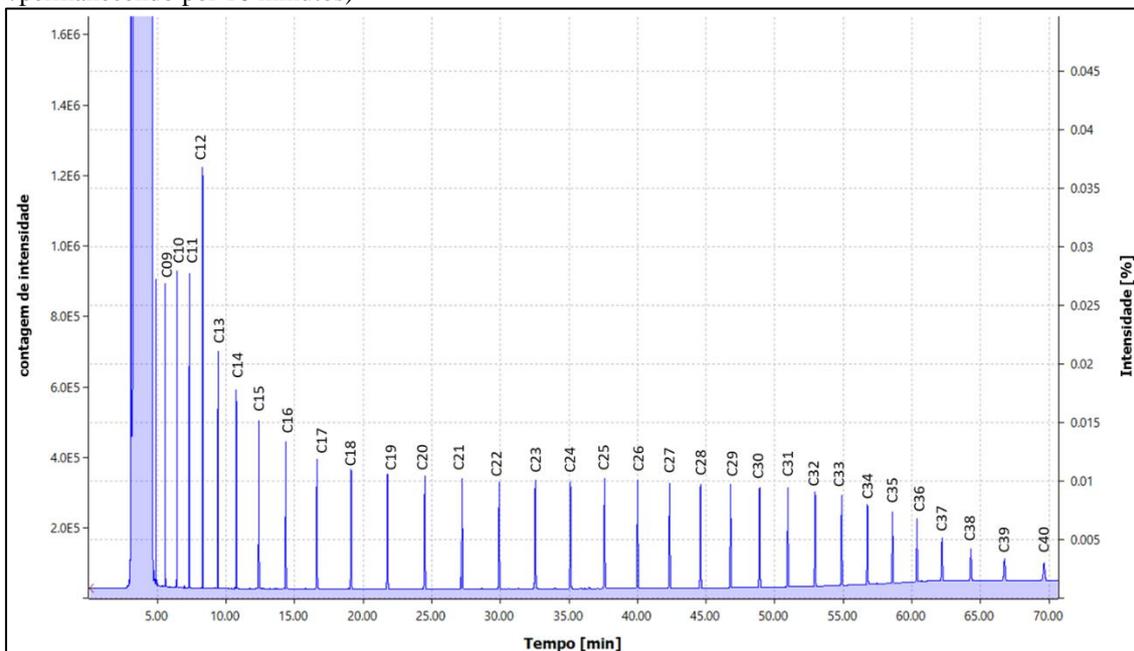
5.1.8 Perfil de N-Alcanos: adequação metodológica por cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (CG-DIC)

Inicialmente buscou-se avaliar o método cromatográfico 1 (coluna DB-5, 30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m, gás de arraste hélio – 4 mL/min, volume de injeção - Splitless 1 μ L, temperatura do injetor – 280 °C, temperatura do detector – 340 °C, rampa de temperatura – 40 °C por 4 min / 40 a 150 °C - 15 °C.min⁻¹/ 150 a 300 °C - 3 °C.min⁻¹/permanecendo por 10 minutos). Injetou-se a solução padrão C₇-C₄₀ 10 ppm para avaliar o desempenho nesta faixa de perfil de n-alcanos. O método foi capaz de resolver satisfatoriamente uma faixa de n-alcanos de C₉₋₄₀ (Figura 40).

O tempo de corrida cromatográfica de 70 minutos e o alto consumo de hélio eram fatores que implicavam negativamente para um exame que se propunha a ser o mais rápido e econômico. Desta forma promovidas modificações nos parâmetros volume de injeção, fluxo do gás de arraste, fluxo do *Splitless* e temperaturas de injeção, detector e rampa. A cada modificação de um dos parâmetros, injeções teste de solução padrão 20 ppm de C₇₋₄₀ foram feitas. Quando um parâmetro era ajustado e testado com resultados satisfatórios, o próximo parâmetro era modificado e testado em conjunto com o anterior; e assim sucessivamente até formar um método cromatográfico novo. Este método era testado em sua totalidade, e caso o resultado não fosse satisfatório, isto é, ausência de separação dos picos e/ou baixa resolução, o procedimento era reiniciado para a elaboração de outro método cromatográfico.

Ao total, 7 otimizações cromatográficas foram elaboradas e avaliadas, onde a sétima otimização identificou os alcanos de C₉ a C₄₀, com boa resolução e separação dos n-alcanos (Figura 41). Assim, sendo adotado como o parâmetro cromatográfico de análise (Tabela 25).

Figura 40 - Cromatogramas da injeção de solução padrão C₇-C₄₀ (10 ppm em heptano), utilizando o método cromatográfico 1 (coluna DB-5, 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm, gás de arraste hélio – 4ml/min, volume de injeção - Splitless 1 µL, temperatura do injetor – 280 °C, temperatura do detector – 340 °C, rampa de temperatura – 40 °C por 4 min/40 a 150 °C - 15 °C.min⁻¹/150 a 300 °C - 3 °C.min⁻¹/permanecendo por 10 minutos)



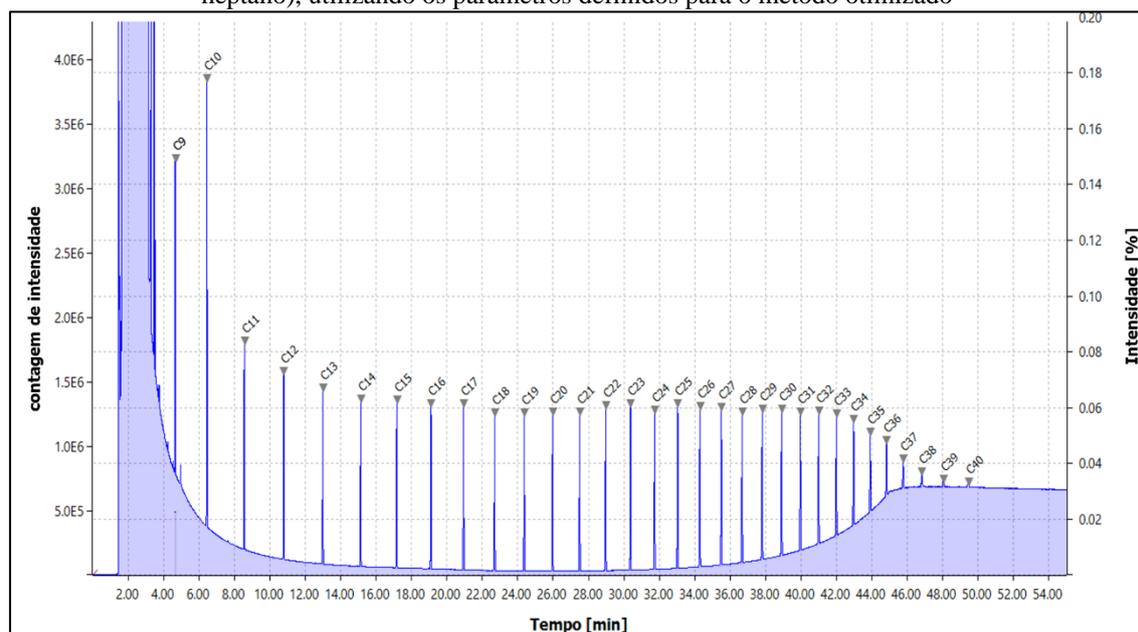
Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Tabela 25 - Conjunto de parâmetros cromatográficos definidos para o método otimizado

PARÂMETROS			
Volume de Injeção	1 µL/splitless	Temperatura do Detector	320 °C
Temperatura do injetor	300 °C	Gás do DIC (H₂)	30 mL/min
Fluxo Splitless	12 mL/min	Gás do DIC (Ar Sintético)	350 mL/min
Tempo Splitless	1 min	Gás do DIC (N₂)	30 mL/min
Fluxo do Gás de Arraste (He)	2 mL/min	Tempo de corrida	55 min
Rampa	50 a 320°C – taxa de 6 °C/min, manter 10 minutos		

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

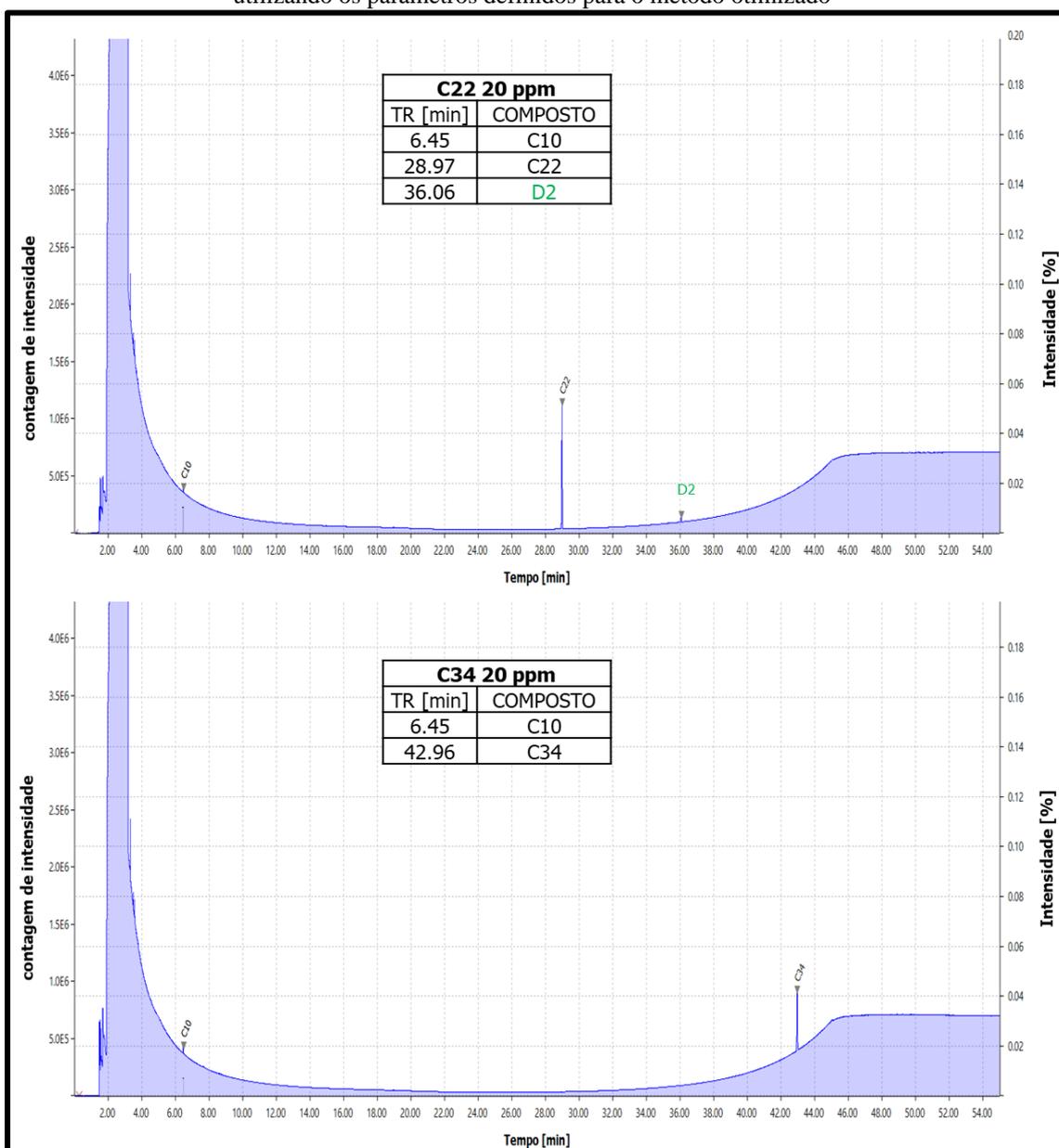
Figura 41 - Cromatogramas decorrentes da análise da injeção teste de solução padrão C₇-C₄₀ (20 ppm em heptano), utilizando os parâmetros definidos para o método otimizado



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Para relacionar as bandas cromatográficas e respectivos tempos de retenção com os n-alcenos contidos na solução padrão C₇₋₄₀ 20 ppm, foram utilizadas duas abordagens envolvendo as soluções padrão C₂₂ e C₃₄. Primeiramente, foi injetado um padrão de C₂₂ e outro padrão de C₃₄, ambos a 20 ppm (Figura 42). Foi constatada a presença de C₁₀ em ambos os padrões, mas os sólidos padrões foram solubilizados em heptano para a produção da solução padrão. Acredita-se que possa estar relacionado a algum resíduo comum desses padrões ou do solvente heptano. O alceno C₂₂ apresentou a presença de um composto desconhecido, denominado de D2, que aparenta ser uma contaminação. Junto a essas constatações, a injeção dos padrões forneceu os tempos dos analitos e serviu como uma referência para os demais n-alcenos da solução (Tabela 25). A segunda abordagem envolveu fortificar uma solução de padrão misto C₇-C₄₀ 20 ppm, com os padrões individuais C₂₂ e C₃₄, ambos a 10 ppm. A solução padrão fortificada foi injetada nas mesmas condições cromatográficas que o padrão anterior. O aumento das áreas de C₂₂ e C₃₄ no padrão fortificado confirmou a identidade desses hidrocarbonetos e permitiu confirmar a identidade dos demais hidrocarbonetos separados e detectados pelo método cromatográfico.

Figura 42 - Cromatogramas da injeção de solução padrão C₂₂ e C₃₄ (20 ppm em heptano, cada), utilizando os parâmetros definidos para o método otimizado



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Tabela 26 - Tempos de retenção dos n-alcenos C₉₋₄₀ (20 ppm em heptano) obtidos pelo método otimizado

TR[MIN]	COMPOSTO	TR[MIN]	COMPOSTO
4.66	C9	33.03	C25
6.46	C10	34.29	C26
8.56	C11	35.50	C27
10.79	C12	36.67	C28
13.00	C13	37.81	C29
15.13	C14	38.90	C30
17.17	C15	39.96	C31
19.10	C16	40.99	C32
20.95	C17	42.00	C33
22.70	C18	42.96	C34
24.37	C19	43.91	C35
25.97	C20	44.83	C36
27.50	C21	45.76	C37
28.97	C22	46.82	C38
30.38	C23	48.04	C39
31.73	C24	49.45	C40

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

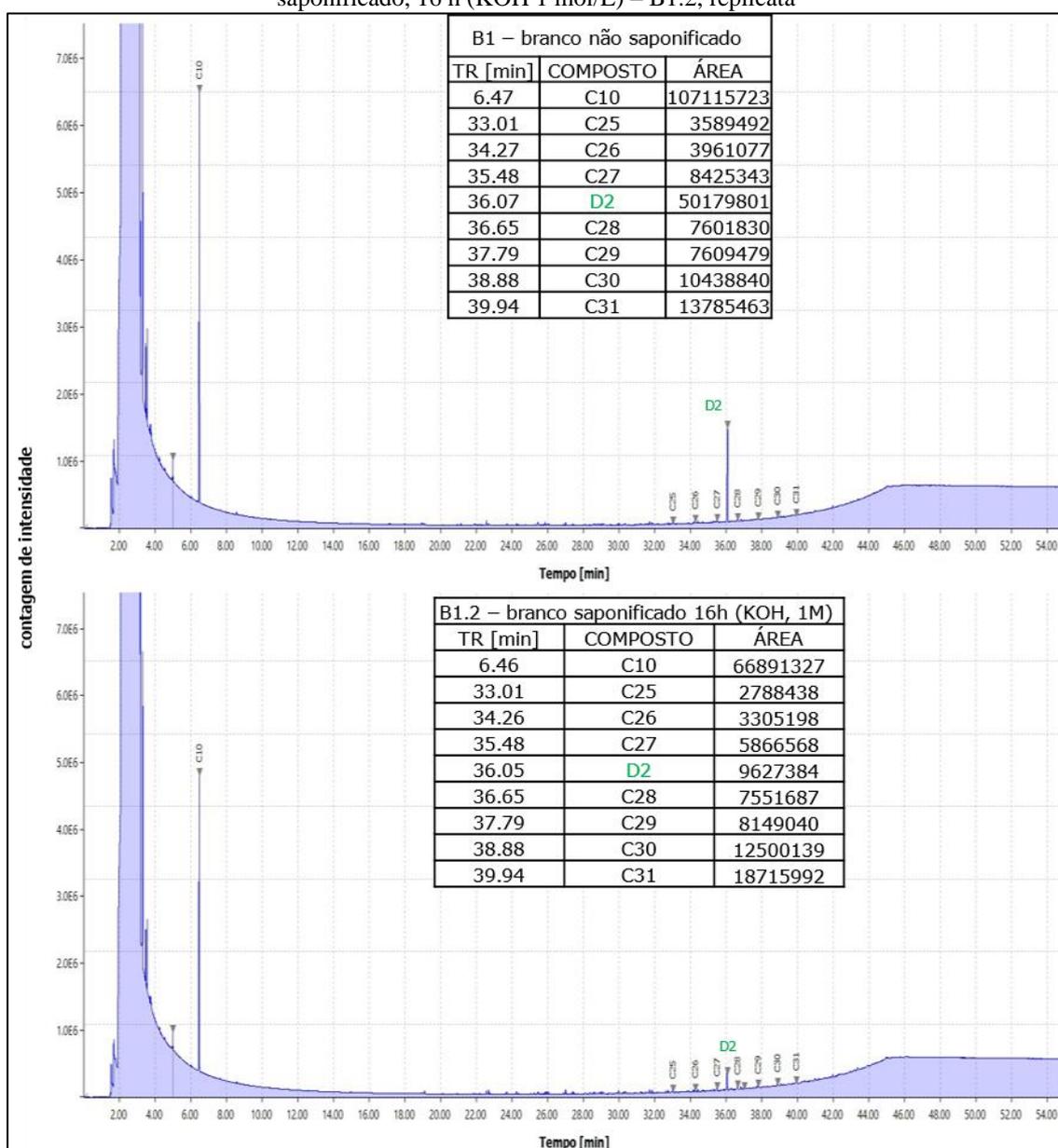
Com os parâmetros cromatográficos para separação e identificação dos hidrocarbonetos estabelecidos, passou-se ao estabelecimento do método de extração dos alcanos nos solos.

Os brancos de processo B1 (não saponificado) e B1.2 (solvente saponificado, 16 h – KOH 1 mol/L), preparados para verificar contaminações no processo de preparo da amostra, apresentaram o mesmo interferente: os n-alcenos C₁₀ e C₂₅₋₃₁, junto ao composto desconhecido D2 – já encontrado no padrão C₂₂ (Figura 43). Uma explicação viável a esta contaminação estaria relacionada a inexistências no preparo ou resíduos oriundos dos reagentes utilizados, como o heptano. No branco B1.2 é possível observar que a área da banda cromatográfica do interferente D2 é menor em 80% (Figura 44). Estes resultados podem conferir à saponificação uma melhor redução de interferentes e melhores áreas nos n-alcenos.

O objetivo da saponificação é promover a hidrólise de ésteres contendo ácidos e álcool graxos permitindo a quantificação total (isto é, livre + esterificado) de álcoois e ácidos (Dove; Mayer, 2006). Considerando que o objetivo desta pesquisa não envolve esses grupos orgânicos seu uso era questionável; especialmente devido à possibilidade

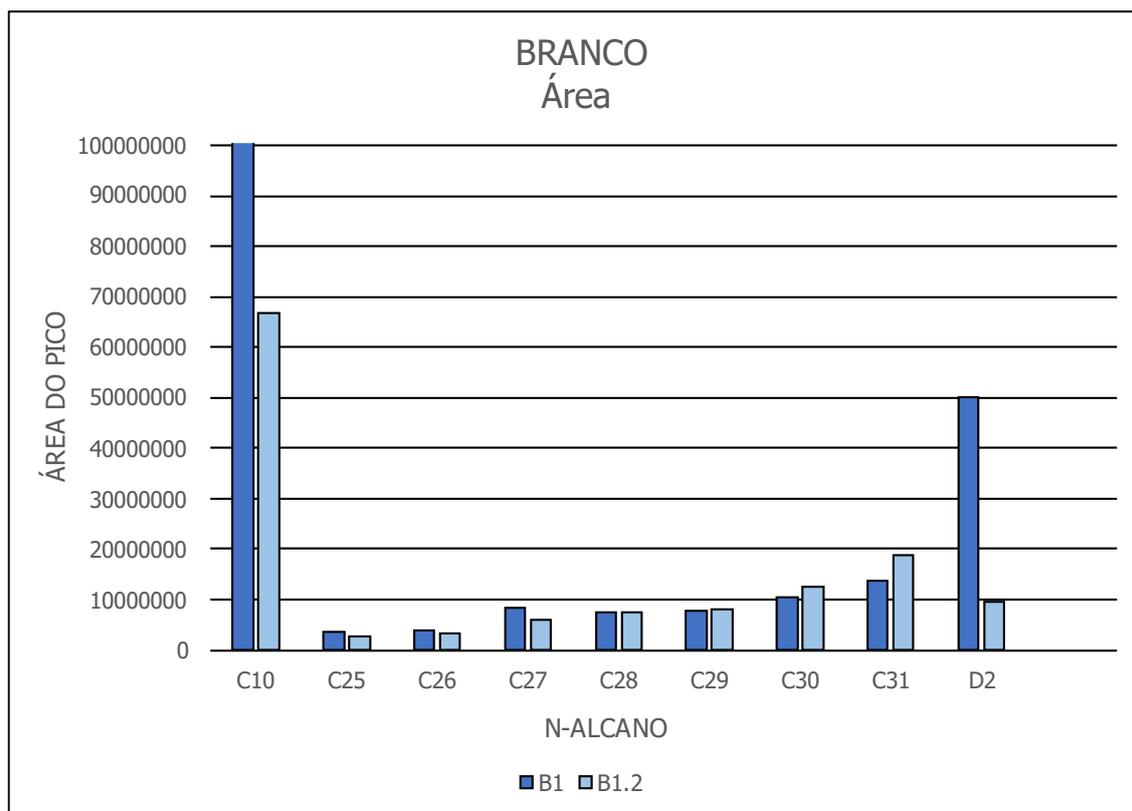
do uso de ultrassom que é referendado em trabalhos como os de Berg (2013) e Savergnini (2018) envolvendo sedimentos. O ultrassom se apresentaria como uma ferramenta metodológica mais rápida do que a saponificação para extração de n-alcenos. Contudo, Lourenço (2003) em sua pesquisa “Metodologia para determinação de biomarcadores geoquímicos orgânicos em sedimentos-Hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, esteróis e alquenonas” constatou que em análise de n-alcenos e HPA’s, a saponificação garante menos interferente. Conferindo à saponificação, nesta pesquisa, o caráter de *cleap-up*.

Figura 43 - Cromatogramas dos brancos do processo: branco sem saponificação – B1, replicata e branco saponificado, 16 h (KOH 1 mol/L) – B1.2, replicata



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Figura 44 - Gráfico comparativo das áreas dos picos cromatográficos dos brancos sem saponificação (B1) e branco saponificado, 16 h (KOH 1 mol/L) (B1.2)



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Considerando a análise dos brancos, o processo de extração com a saponificação se apresentou mais adequado do que um processo que não envolva a saponificação para eliminação e/ou redução de interferentes. Uma questão que influencia negativamente na metodologia original é o tempo de saponificação destinado para o preparo da amostra. O tempo de 16 horas para a saponificação é longo e desgastante no dia a dia de exames periciais. A agilidade é um fator essencial nesse tipo de exame, já que a possibilidade de um homicídio ser desvendado cai drasticamente após as primeiras 24 horas. Buscando na literatura, o artigo “Perfil de n-alcenos em cinco espécies de plantas forrageiras tropicais” de Côrtes *et al.* (2005) conseguiu levantar o perfil de n-alcenos de cera vegetal saponificando por 4 horas numa concentração de $\text{KOH}_{\text{etanóico}}$ 2 mol/L.

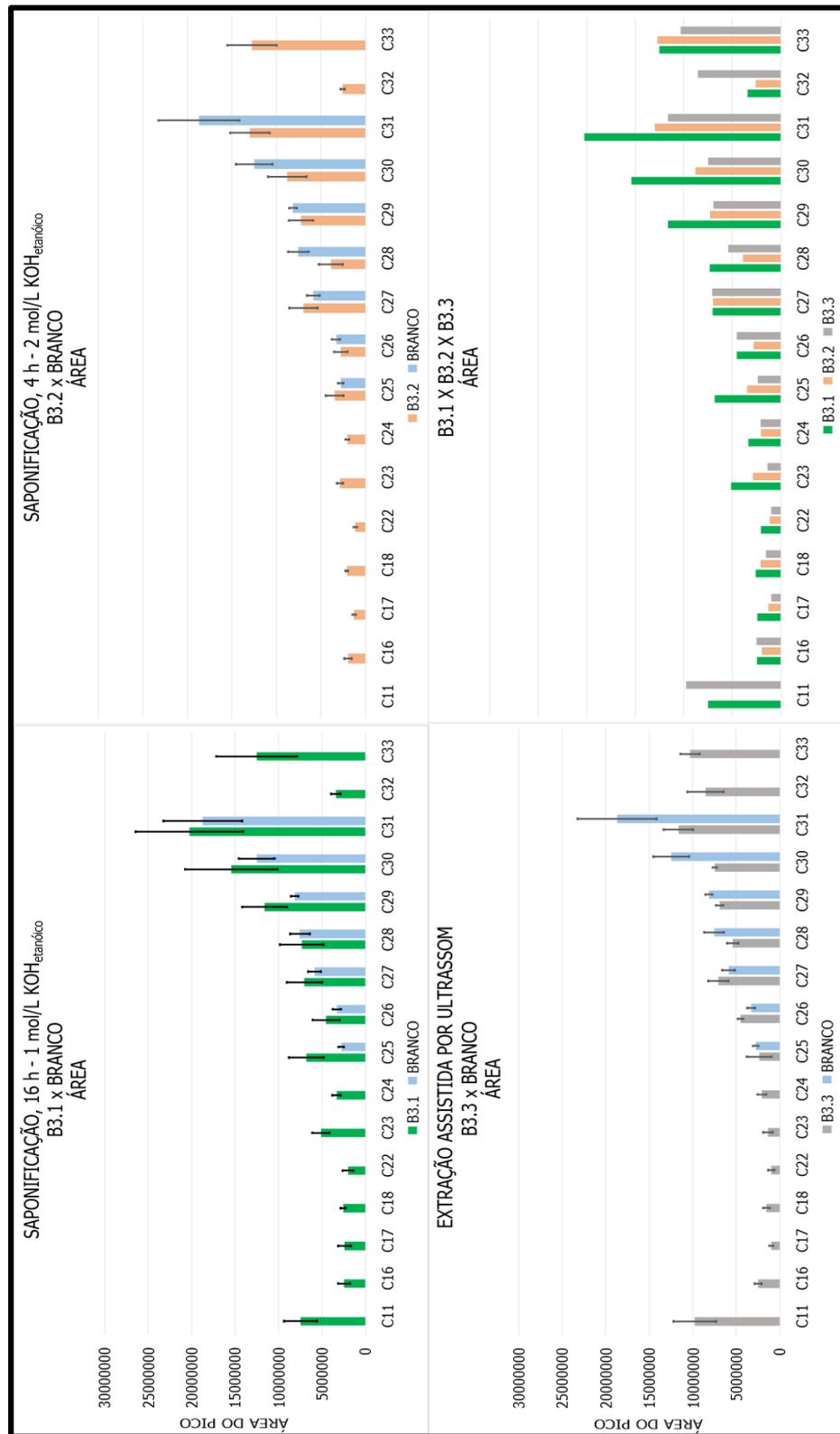
Para testar o efeito da saponificação em diferentes tempos (4 e 16 hs) e da extração assistida apenas por ultrassom (sem saponificação) utilizou-se a amostra de solo 54-010 (B3.1 – saponificada 16 h, B3.2 – saponificada 4 h e B3.3 – extração assistida por ultrassom). Os n-alcenos C_{16-18} e C_{22-33} foram identificados nas 3 condições, e o n-

alcano C_{11} só não foi identificado na amostra B3.2. A ausência do n-alcano C_{11} estaria relacionada a uma possível incapacidade de extração em ultrassom.

Na comparação entre as áreas dos picos das amostras B3.1, 2 e 3, e o branco B1.2, a amostra B3.3 apresentou áreas menores em todos os n-alcanos, com exceção do n-alcano C_{26} e C_{27} (Figura 45). A amostra B3.1 apresentou uma diferença máxima de 144% superior a área do branco (C_{25}), e a amostra B3.2 apresentou uma diferença máxima de 48% inferior (C_{28}). A amostra B3.3 se encontra comprometida quanto a garantia de que houve extração do solo, já que não há garantias de que suas concentrações de n-alcano não sejam decorrentes de contaminação. Enquanto a amostra B3.1 apresenta um desempenho melhor que a amostra B3.2. Estas constatações são também observadas pelas diferenças máximas nas áreas entre a amostra B3.3 e as amostras B3.1 (257% - C_{23}) e B3.2 (110% - C_{23}), e entre as amostras B3.1 e B3.2 (97% - C_{25}). A eliminação do interferente D2 aparenta ser mais significativa na amostra B3.1, com uma diferença 93%, em relação a área na amostra B3.2.

Diante do apresentado, a saponificação aparenta ser uma técnica mais eficiente e interessante do que o ultrassom, especialmente a saponificação por 16 h ($KOH_{\text{etanóico}}$ 1 mol/L). Sendo essa a mais adequada para o uso na pesquisa. É importante consignar que novos estudos podem ser promovidos na saponificação para otimização de tempo e/ou temperatura de aquecimento e/ou concentração de $KOH_{\text{etanóico}}$, buscando o mesmo ou melhores resultados com um tempo de processo menor.

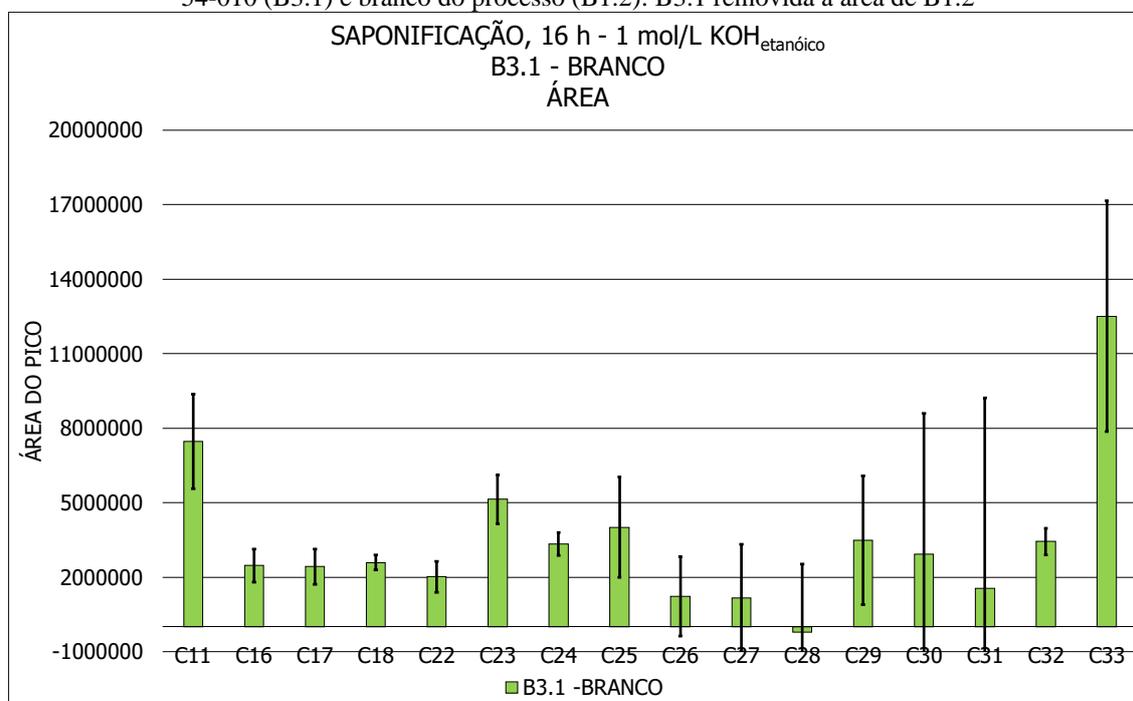
Figura 45 - Gráfico comparativo das médias e erros padrões das triplicatas das áreas dos picos cromatográficos das amostras 54-010 (B3.1, B3.2 e B3.3), e branco do processo (B1.2); B3.1 – solo saponificado 16 h, 1 mol/L KOH_{teanólico}; B3.2 – solo saponificado 4 h, 2 mol/L KOH_{teanólico}; B3.3– solo submetido a extração assistida por ultrassom; B1.2 –branco do processos de saponificação por 16 h, 1 mol/L KOH_{teanólico}



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

A diferença entre o branco do processo B1.2 e a extração do solo B3.1 necessita ser mais significativa em todo o perfil de n-alceno levantado, para aumentar a garantia de que houve real extração no solo. Para avaliar qualitativamente os n-alcenos que realmente poderiam ser considerados como n-alcenos derivados do processo de extração do solo, foram removidas das áreas da amostra B3.1 as correspondentes áreas no branco B1.2 (Figura 46). Os n-alcenos C₁₁, C₁₆₋₁₈, C₂₂₋₂₄ e C₃₁₋₃₂ foram derivados exclusivamente da extração do solo, enquanto os n-alcenos de C₂₅₋₃₁ foram derivados tanto da extração quanto do branco, onde o n-alceno C₂₈ foi somente oriundo do branco. Ao observar o erro padrão atribuído, a faixa de C₂₆₋₃₁ não se mostra confiável quanto a sua extração do solo.

Figura 46 - Gráfico comparativo das áreas, com erros padrões, dos picos cromatográficos das amostras 54-010 (B3.1) e branco do processo (B1.2): B3.1 removida a área de B1.2



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

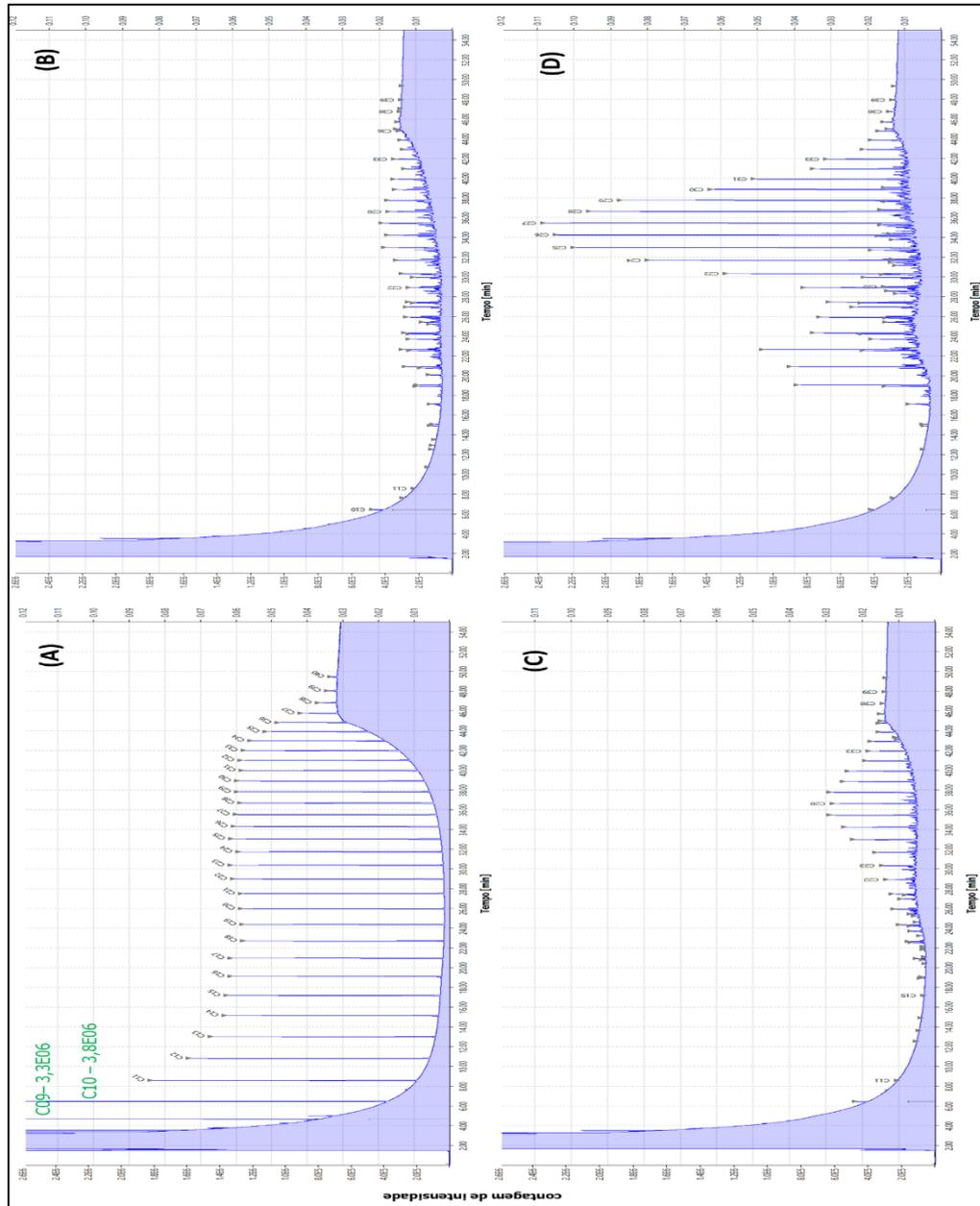
Novas análises e ajustes no preparo de amostras seriam necessários para reduzir e/ou eliminar os n-alcenos C₂₆₋₃₁ do branco da metodologia de preparo e possibilitar que sejam identificados de modo significativo como extraídos do solo.

Soares (2001) descreve que um padrão interno é um composto adicionado, com quantidade conhecida em padrões e na amostra antes da injeção no cromatógrafo. A autora também afirma que uma condição importante do padrão interno é que o composto escolhido não deve existir na amostra. Na metodologia original (Dove;

Mayes, 2006), os autores sugerem como padrões internos os n-alcenos C_{22} e C_{34} . A sua escolha pelos autores é fundamentada no interesse nos n-alcenos ímpares de cadeias longas e não nos n-alcenos pares. Entretanto, para o objetivo proposto na pesquisa, a faixa de perfil de n-alcenos também contemplaria n-alcenos pares, o que já seria um grande fator dificultador do uso destes n-alcenos como padrão interno. Essa impossibilidade é confirmada pelo fato do n-alceno C_{22} ter sido identificado nas amostras 54-010 (B3.1, B3.2, B3.3), isto é, ele é um composto naturalmente encontrada na matriz (solo) das amostras. Outro fator a ser considerado é que o C_{22} é considerado um n-alceno índice de indicação de fonte de exaustão veicular, tornando-o um importante n-alceno marcador de fonte antropogênica. Como a amostra analisada não possuía n-alcenos maiores que C_{33} , o uso do padrão C_{34} ainda seria uma possibilidade. Contudo, para se confirmar esse n-alceno como padrão interno ou a escolha de outro padrão, seria necessário avaliar outros solos para garantir a sua não presença. A definição do padrão interno se mantém, portanto, em aberto nessa metodologia.

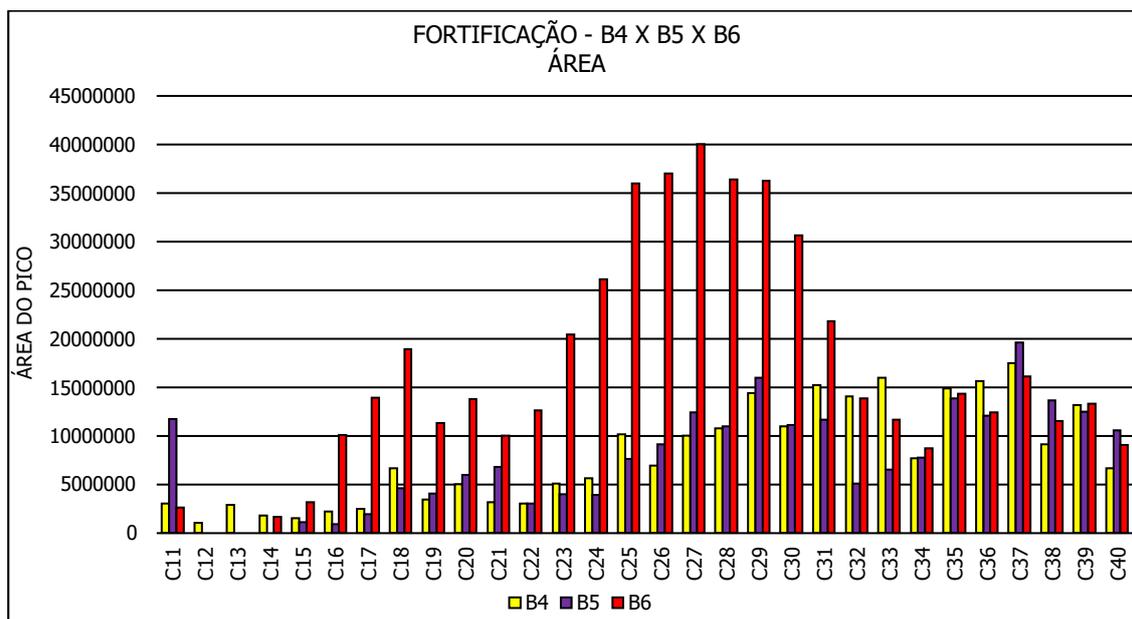
Os cromatogramas dos extratos de amostras de solo 54-010 fortificadas (B4, B5 e B6) com o MIX C_{7-40} a 20 ppm (como descrito em 5.4.8) apresentaram n-alcenos na faixa de C_{10-40} (Figura 47). As intensidades das bandas cromatográficas aumentaram à medida em que se aumentou o tempo de exposição do solo ao MIX C_{7-40} 20 ppm ($t_{B4} < t_{B5} < t_{B6}$). Os n-alcenos C_{12} não apareceu em nenhum dos 3 casos, enquanto as amostras B5 e B6 não apresentaram também o n-alceno C_{13} . Esses resultados indicam três hipóteses: 1) os n-alcenos menores que o C_{14} não foram extraídos com eficiência; 2) a solução fortificada não agregou os alcenos ao solo e/ou 3) esses n-alcenos menores foram evaporados junto ao solvente durante o processo de preparo da amostra. Em relação as áreas dos picos, pouca diferença (14%) foi observada entre as amostras B4 e B5 (Figura 48). Já a amostra B6 apresentou áreas maiores, com diferenças médias de 42% (B4) e 43% (B5). Não houve, portanto, diferenças significativas entre 3 h e 6 h de exposição, enquanto a exposição em 24 h aumentou significativamente as áreas das bandas cromatográficas. A amostra B6.1 teve sua solução de fortificação evaporada nas 24 h de exposição, enquanto nas outras amostras parte dela permaneceu após o tempo de exposição e o excesso remanescente foi retirado por pipetagem. Portanto, em B4 e B5 apenas parte da solução de fortificação foi agregada à amostra. Assim, somente a amostra B6 foi utilizada para análise.

Figura 47 - Cromatograma da solução Mix C₇₋₄₀ 20ppm (A) e cromatograma da replicata de extrato do solo 54-010 após exposição a solução padrão C₇₋₄₀ 20 ppm por 3 h (B), 6 h (C) e 24 h (D)



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Figura 48 - Gráfico comparativo das áreas dos picos cromatográficos das amostras 54-010, fortificadas com solução padrão C₇₋₄₀ 20 ppm (B4, B5 e B6)



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

As áreas das bandas cromatográficas da amostra B6 foram comparadas com as obtidas para a solução padrão C₇₋₄₀ 20ppm, para o branco do processo (B1.2), e para a amostra 54-010 não fortificada (B3.1) (Figura 49). Em relação à comparação com o branco do processo B1.2, as áreas da amostra foram maiores com diferença máxima de 1191% no n-alcano C₂₅.

Na comparação com a amostra 54-010 não fortificada (B3.1), as áreas da foram maiores na maioria dos n-alcenos. Os n- alcenos C₃₃ e o C₁₁ tiveram áreas maiores na amostra não fortificada B3.1, significando que não foram extraídos na amostra B6 – mesmo os tendo sido na amostra B3.1. Estas áreas maiores podem ser explicadas por inexatidões no preparo de amostra, já que o composto D2 não foi identificado nas amostras fortificadas, indicando que as contaminações foram menores e/ou eliminadas. Ao analisar as áreas resultantes da subtração, para cada alceno, entre o solo fortificado (B6) e o solo não fortificado (B3.1), as faixas de n-alcenos de C₁₄₋₃₀, C₃₄₋₄₀ e C₃₂ foram confirmadas como áreas extraídas do solo da amostra B6. O alceno C₃₁ na amostra B6, como na amostra B3.1, possui erro padrão que indica a possibilidade de sua não extração.

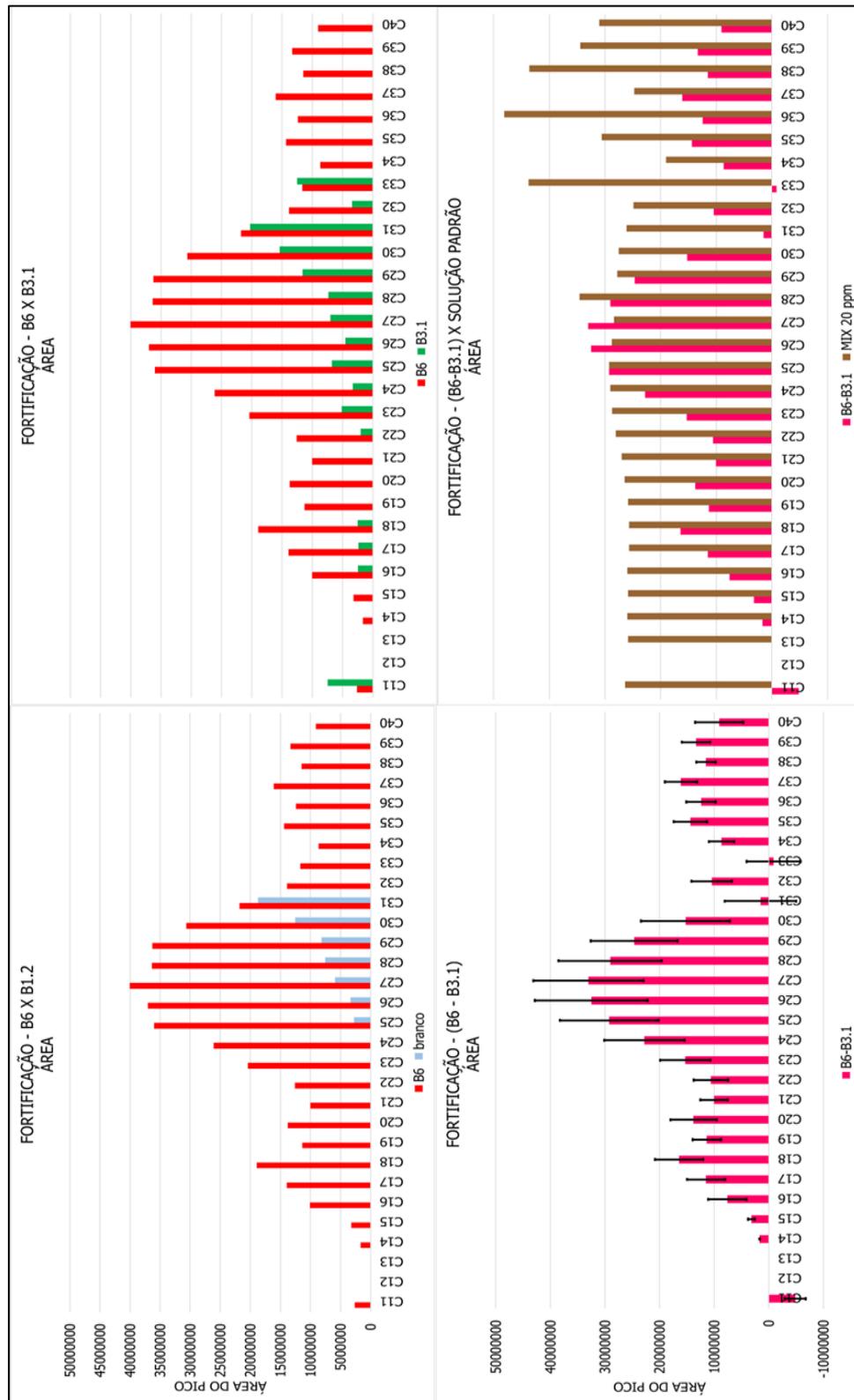
Para uma estimativa qualitativa da recuperação do método de extração foi promovida a comparação da injeção direta da solução padrão C₇₋₄₀ 20 ppm, com as

áreas resultantes da subtração, para cada alcano, entre o solo fortificado (B6) e o solo não fortificado (B3.1).

As áreas foram menores que o padrão, com exceção dos n-alcenos C_{26} e C_{27} que apresentaram recuperações maiores a 100%. Foi confirmado que os n-alcenos da faixa de C_{11-13} e o C_{33} não foram agregados no processo correspondente ao B6. Uma possibilidade é a baixa interação desse n-alcenos com o solo, tendo n-alcenos com maior capacidade de adsorção ao solo do que outros.

Os testes qualitativos foram positivos em garantir que a metodologia de preparo de amostra, mesmo diante das modificações, foi capaz de extrair perfil de n-alceno do solo, e garantir uma identificação dos n-alcenos para fim de comparações. O perfil extraído do solo se encontra na faixa de C_{14-40} , contudo a faixa de C_{16-30} se apresenta mais confiável, devido as suas áreas serem maiores. Mesmo os n-alcenos considerados menos confiáveis (C_{14-15} , C_{32} e C_{34-40}) são interessantes por não terem contaminação no branco e por serem n-alceno utilizados em índices de fonte, como $C_{máximo}$ e LMW/HMW. Marcadores de ação antropogênica, como queimadas e uso de combustível diesel, são identificados pela presença de n-alcenos como o C_{25} e C_{16-20} – respectivamente. E a possibilidade de analisar esses n-alcenos e inferir fontes de origem através dos mesmos é importante quando se trata de solos de áreas urbanas. A baixa concentração dos n-alcenos e a persistência dos interferentes ainda são uma dificuldade, sendo necessárias novas otimizações, especialmente nas reduções de interferentes, para não gerarem a preocupação quanto a real presença de n-alceno extraído do solo nas análises.

Figura 49 - Gráfico comparativo das áreas dos picos cromatográficos das amostras 54-010, fortificadas com solução padrão C₇₋₄₀ 20 ppm por 24 h (B6), Branco (B1.2) e amostra 54-010 não fortificado (B3.1)

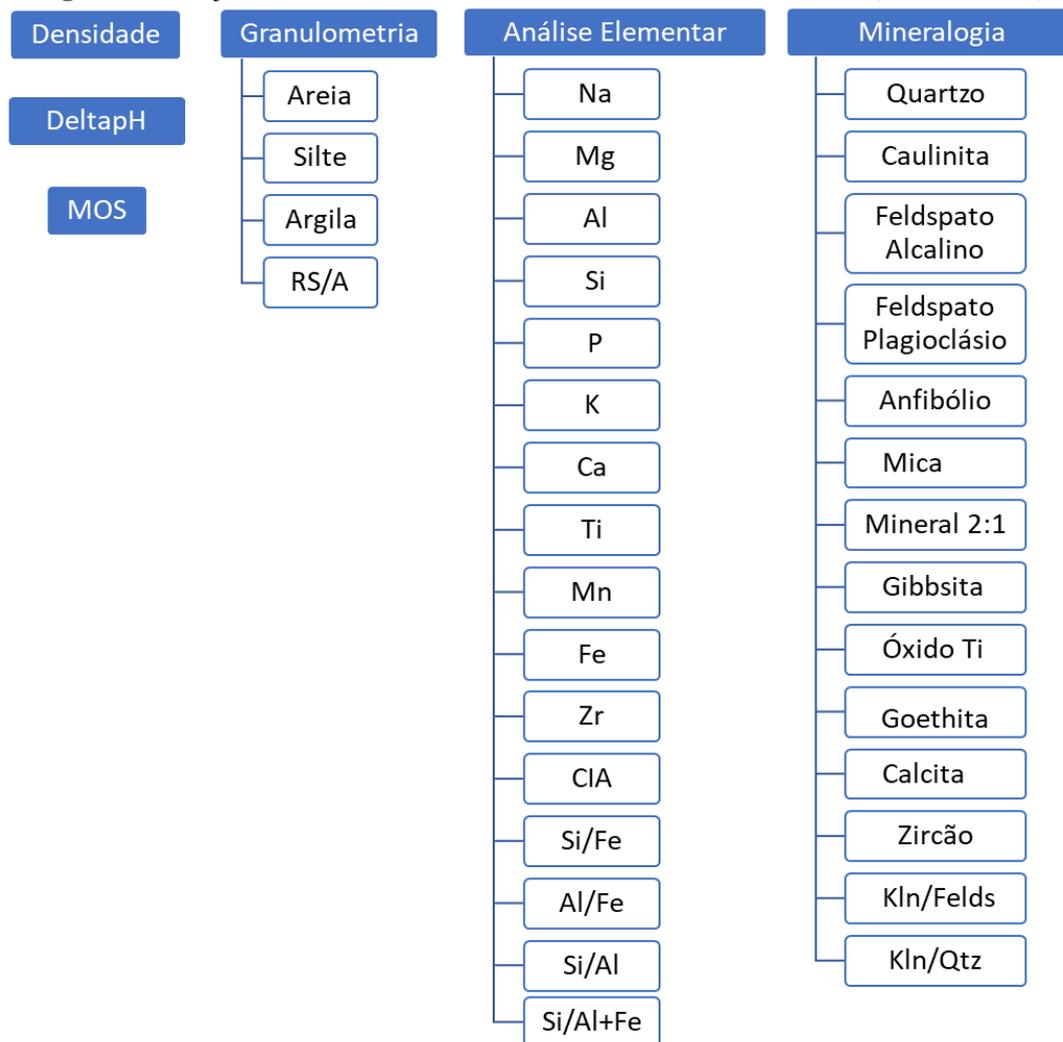


Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

5.2 Interpretação das análises multivariadas

As análises se iniciaram com a aplicação de 38 variáveis selecionadas, conforme análise do coeficiente de correlação, e todas as amostras da pesquisa (n=51) (Figura 50). Apesar de apresentar um baixo valor de coeficiente de variação, a densidade foi mantida devido a sua boa correlação com outras variáveis, tais como os minerais.

Figura 50 - Conjunto de 38 variáveis levantadas na análise da área de estudo (n=51 amostras)



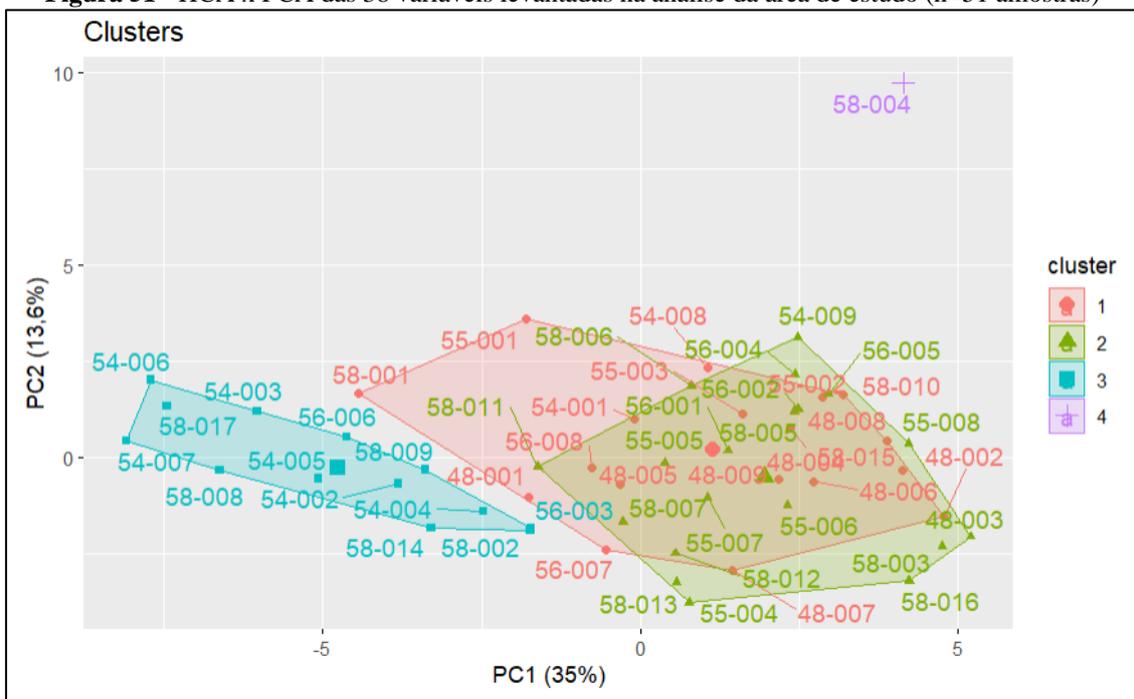
Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Inicialmente foi realizada a PCA para esse conjunto de 51 amostras x 38 variáveis. A PC1 e PC2 foram as principais componentes com um total de 48,6%, onde 26 variáveis apresentaram peso significativo ($loadings > [0,5]$), e nenhuma variável apresentou peso significativo em outras PC's.

Ao distribuir as 38 variáveis na PCA observou-se uma divisão clara na PC1 entre solos de características mais intemperizadas e solos com características menos intemperizadas, onde as amostras se concentraram em uma maior densidade na direção dos solos menos intemperizados (n=29 amostras). Ao aplicar a HCA no conjunto de 51 amostras x 38 variáveis, observou-se a formação de quatro grupos de amostras (Figura 51):

- *cluster 1*: grupo de amostras que aparenta transitar entre os caracteres mais e menos intemperizados e se sobrepõe com a *cluster 2*;
- *cluster 2*: se assemelha a *cluster 1*, mas com um caráter menos intemperizado;
- *cluster 3*: grupo de amostras com caráter mais intemperizado;
- *cluster 4*: composto de uma única amostra *outlier* - 58-004.

Figura 51 - HCA x PCA das 38 variáveis levantadas na análise da área de estudo (n=51 amostras)



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Considerando as 38 variáveis, só foi possível distinguir entre os solos na *cluster 3*, já que as *clusters 1* e *2* se sobrepõem e a *cluster 4* é um *outlier*.

A amostra 58-004 (*cluster 4*) se destaca pelo fato de se apresentar como *outlier* de uma série de variáveis do *fingerprint* (Ca, Mn, P, densidade de partículas e calcita) e no conjunto de amostras também se posiciona do mesmo jeito. Esse ponto de amostragem se apresenta com perfil litologia/classe e uso de solo de

granito/latossolo/urbano, com presença de residências no entorno e vegetação predominantemente gramínea e arbustiva, na região de Austin – Nova Iguaçu, onde faz divisa com o município de Queimados (Figura 52). Não foram encontradas justificativas históricas ou sociais que referendem esses valores, mas por si só, a amostra já se coloca capaz de se diferenciar de todo o conjunto de 51 amostras, conferindo a área uma caracterização clara para sua identificação e discriminação.

Figura 52 - Vistas da área de coleta da amostra 58-004



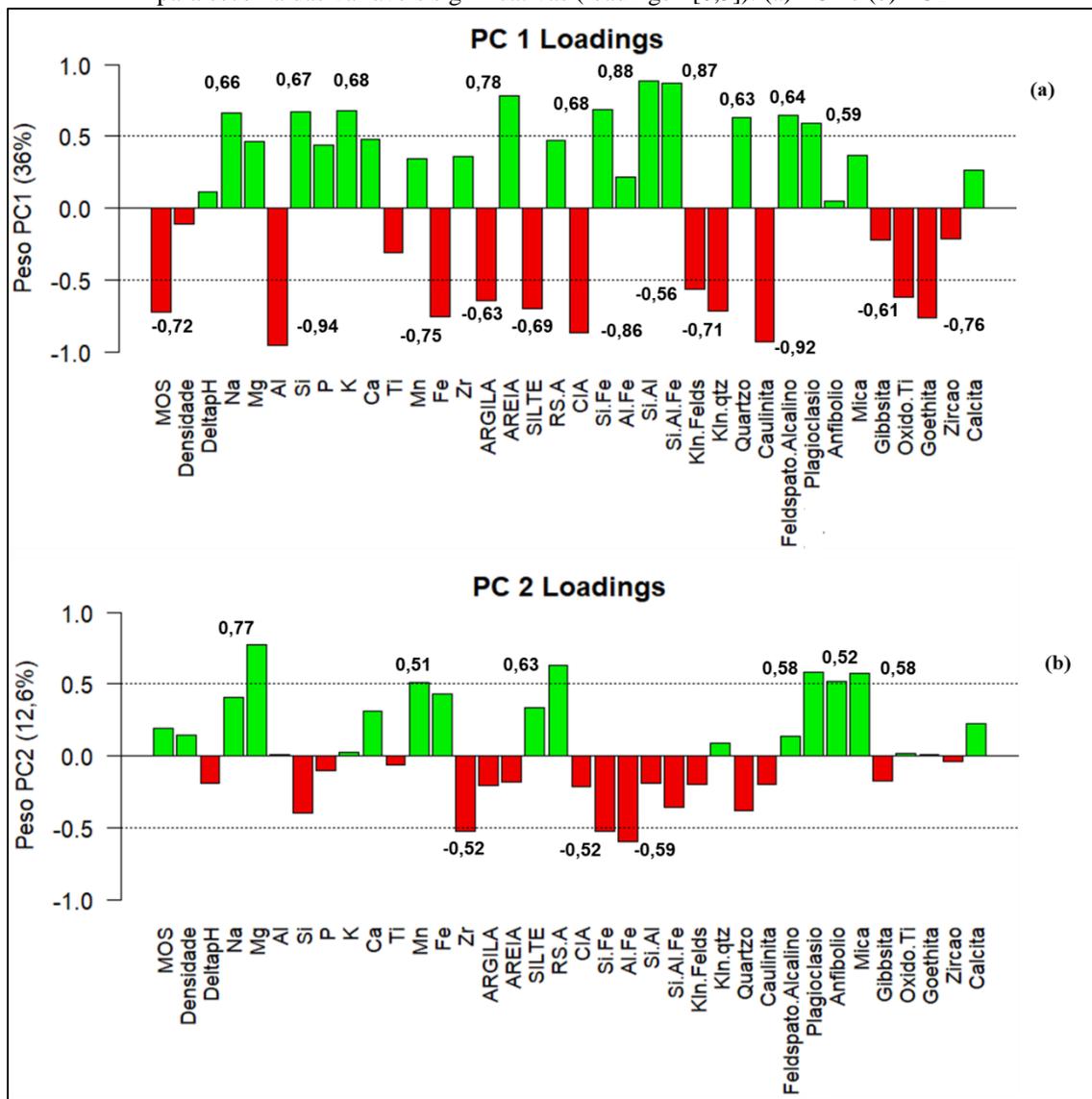
Fonte: Fotos retiradas pela autora, 2022.

Assim, optou-se pela a remoção da amostra 58-004, ao conjunto 38 variáveis x 51 amostras, na busca de uma maior homogeneidade dos dados para melhor verificação dos fatores de diferenciação. E também se aplicou a redução das 38 variáveis, considerando o peso significativo (*loadings* >[0,5]) como critério.

Ao aplicar a PCA no conjunto de 38 variáveis x 50 amostras, a PC1 e PC2 somaram 48,6%. As variáveis com peso significativo passaram a ser 28 variáveis distribuídas pela PC1 (MOS, Na, Al, Si, K, Fe, argila, silte, areia, CIA, Si/Fe, Si/Al, Si/Al+Fe, Kln/Felds, Kln/Qtz, quartzo, caulinita, feldspatos, óxido de Ti e goethita) e

PC2 (Mg, Mn, Zr, RS/A, Si/Fe, Al/Fe, feldspato plagioclásio, anfíbólio e mica) (Figura 53).

Figura 53 - Loadings na PCA das 38 variáveis levantadas na análise da área de estudo (n=50 amostras), para escolha das variáveis significativas (loadings >[0,5]): (a) PC1 e (b) PC2



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Aplicando à PCA as 28 variáveis selecionadas, a soma entre a PC1 e PC2 foi de 59,5%. A distribuição das variáveis na PCA demonstra uma divisão clara no eixo da PC1 entre solos de características mais intemperizadas e solos de características menos intemperizadas (Figura 54), onde as amostras se concentram em maior densidade na direção de solos menos intemperizados (n=29 amostras).

No eixo da PC1 foi possível observar a presença de minerais secundários (goethita, caulinita e óxido de titânio) ao longo do eixo negativo. E também foi observada a presença de minerais primários, como os feldspatos, e de minerais mais resistentes ao intemperismo, como o quartzo, ao longo do eixo positivo da PC1. Na região menos intemperizada da PCA, no eixo positivo da PC2, se encontram as variáveis mais suscetíveis ao intemperismo, enquanto no eixo negativo se encontram as variáveis mais resistentes ao intemperismo.

No grupo mais intemperizado, foi possível observar um maior distanciamento entre as amostras, ao longo da PCA, em comparação com as amostras menos intemperizadas, indicando uma maior capacidade de diferenciação entre estas amostras.

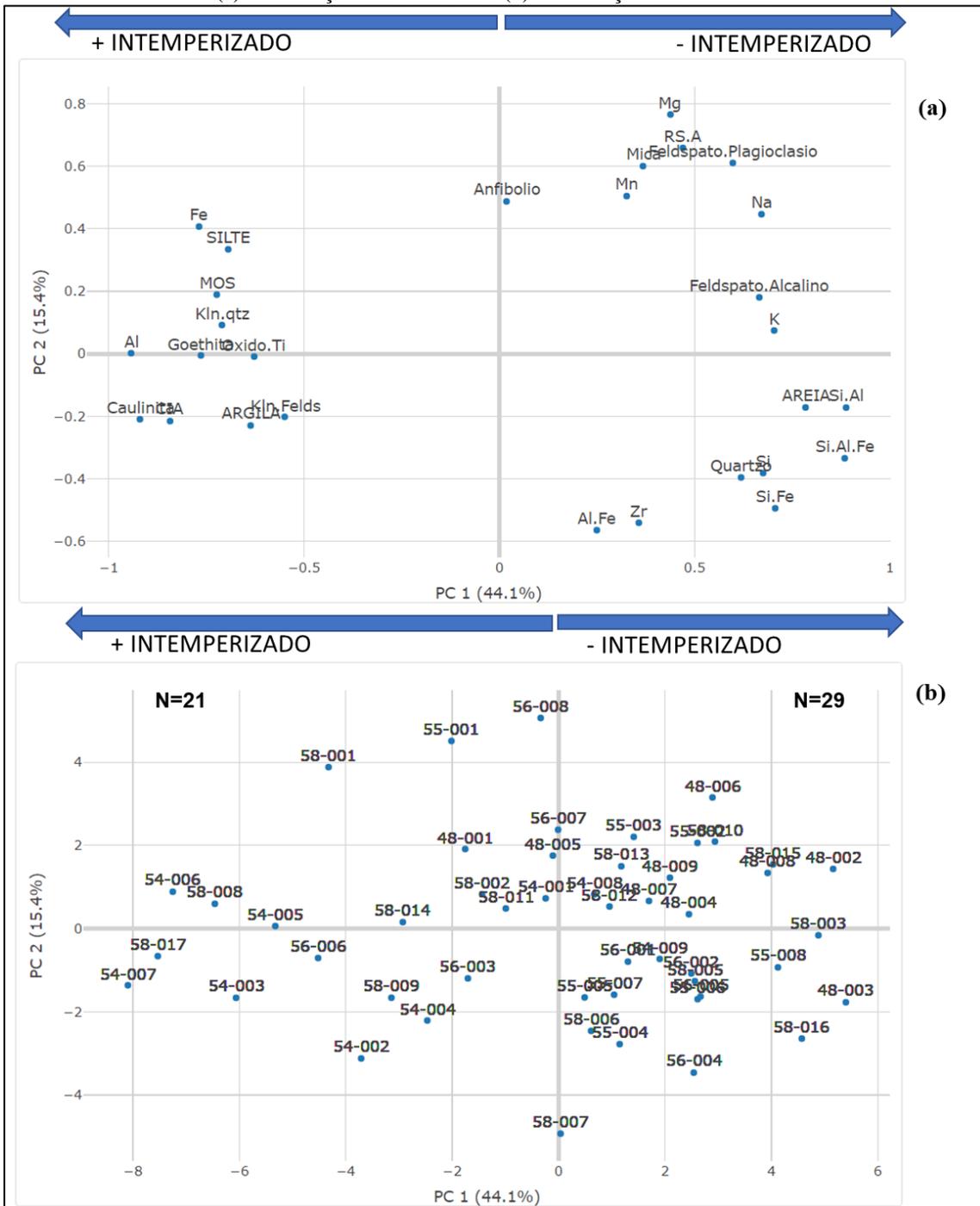
Aplicando a HCA, observou-se a formação de 3 *cluster* distintas, além de uma melhor distribuição ao longo da PCA, promovendo a opção de retirar a amostra 58-004 como acertada. É possível também observar uma amplitude dos valores de Fe, Al, silte, argila e MOS ao longo do eixo da PC1 - aumentando ao longo de eixo positivo para o eixo negativo. Areia e Si cumprem uma tendência de amplitude inversa, isto é, aumentando ao longo de eixo negativo para o eixo positivo. (Figura 55).

A *cluster* 3 está totalmente imersa na região mais intemperizada da PCA. Sendo notória a influência de CIA, minerais secundários como caulinita e goethita, e os elementos Al e Fe. Essas variáveis estão associadas a matéria orgânica e a fração fina do solo (silte e argila). Já a *cluster* 2 está totalmente imersa na região menos intemperizada, sendo influenciada pelo peso dos minerais primários, como os feldspatos. Há uma amplitude grande dos feldspatos, ao longo do eixo PC2 (do eixo positivo ao eixo negativo), mas com maior influência do feldspato alcalino.

A *cluster* 1 se encontra em região intermediária entre as *clusters* 3 e 2, onde influenciam tanto os minerais primários quanto alguns minerais secundários. Também se observa na *cluster* 1 uma amplitude grande, relacionada aos valores dos feldspatos, assim como na *cluster* 2. O distanciamento entre as amostras na *cluster* 1 varia mais do que nas *clusters* 3 e 2, denotando maior possibilidade de discriminação entre as amostras dessa mesma *cluster*.

Destaca-se que as amostras 54-008, 55-004, 55-005, 55-007, 56-001, 58-006, 58-012, 58-013 e 48-007, são interseções entre as *clusters* 1 e 2: mesmo que essas amostras tenham suas *cluster* sido definidas pelo modelo, apresentam características comuns e mistas de ambos os conjuntos de *clusters*.

Figura 54 - PCA (PC1xPC2) das 28 variáveis levantadas na análise da área de estudo (n=50 amostras):
 (a) distribuição das variáveis e (b) distribuição das amostras



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

vermelha do solo diminui. Significando uma tendência de tons mais vermelhos nos solos mais intemperizados e tons mais amarelos nos solos menos intemperizados da área de estudo. Nos municípios, Belford Roxo e Nova Iguaçu apresenta variabilidade dos solos, enquanto Queimados e Seropédicas tendem a solos menos intemperizados.

Tabela 27 - Distribuição da HCA por grupos definidos (classe de solo, litologia, uso do solo, cor e município)

CLUSTER	CLASSE DE SOLO					
	Argissolo	Cambissolo	Latossolo	Luvissolo	Planossolo	N.C.
1	7	0	3	2	4	4
2	13	1	3	1	4	2
3	0	0	2	0	0	4
CLUSTER	LITOLOGIA					
	Gnaisse	Granito	Sedimento			
1	9	9	2			
2	17	4	3			
3	0	6	0			
CLUSTER	USO DO SOLO					
	Campo/Pastagem	Reflorestamento	Urbano	Vegetação Avançada	Vegetação Inicial	
1	10	0	7	2	1	
2	13	1	7	1	2	
3	2	0	4	0	0	
CLUSTER	MATIZ COR					
	10YR	2,5Y	5Y	5YR	7,5YR	
1	10	3	1	2	4	
2	8	10	0	0	6	
3	1	0	0	0	5	
CLUSTER	MUNICÍPIO					
	Belford Roxo	Nova Iguaçu	Queimados	Seropédica		
1	3	12	2	3		
2	2	10	6	6		
3	4	2	0	0		

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Com os dados das *clusters* formadas e o agrupamento mais e menos intemperizado, como discriminantes entre os solos, aplicou-se estes dados a um mapa das amostras da área de estudo (Figura 56). Ao analisar o mapa foi possível observar

que as amostras se diferenciam, quando classificadas em mais e menos intemperizadas, em pelo menos 1 quilômetro. Fato observado entre as amostras 54-008 e 58-008, de municípios diferentes (Belford Roxo e Nova Iguaçu), por exemplo. Mesmo dentro do mesmo município, foi possível diferenciar em pelo menos 1 quilômetro, como nos municípios de Queimados (55-001 e 003) e Nova Iguaçu (58-001 e 003). Também se constatou amostras diferenciadas em 500 metros (56-006 e 005, 58-015 e 009) no município de Nova Iguaçu. Considerando o conjunto de solos classificados como menos intemperizado, a discriminação entre solos se manteve em pelo menos 1 quilômetro nas amostras de Queimados 55-005 e 003, e nas amostras 55-007 (latossolo) e 008 (não consolidado). Para o conjunto de solos classificados como mais intemperizados, a discriminação ocorreu em pelo menos 500 metros, como observada nas amostras de Nova Iguaçu 58-007 e 008.

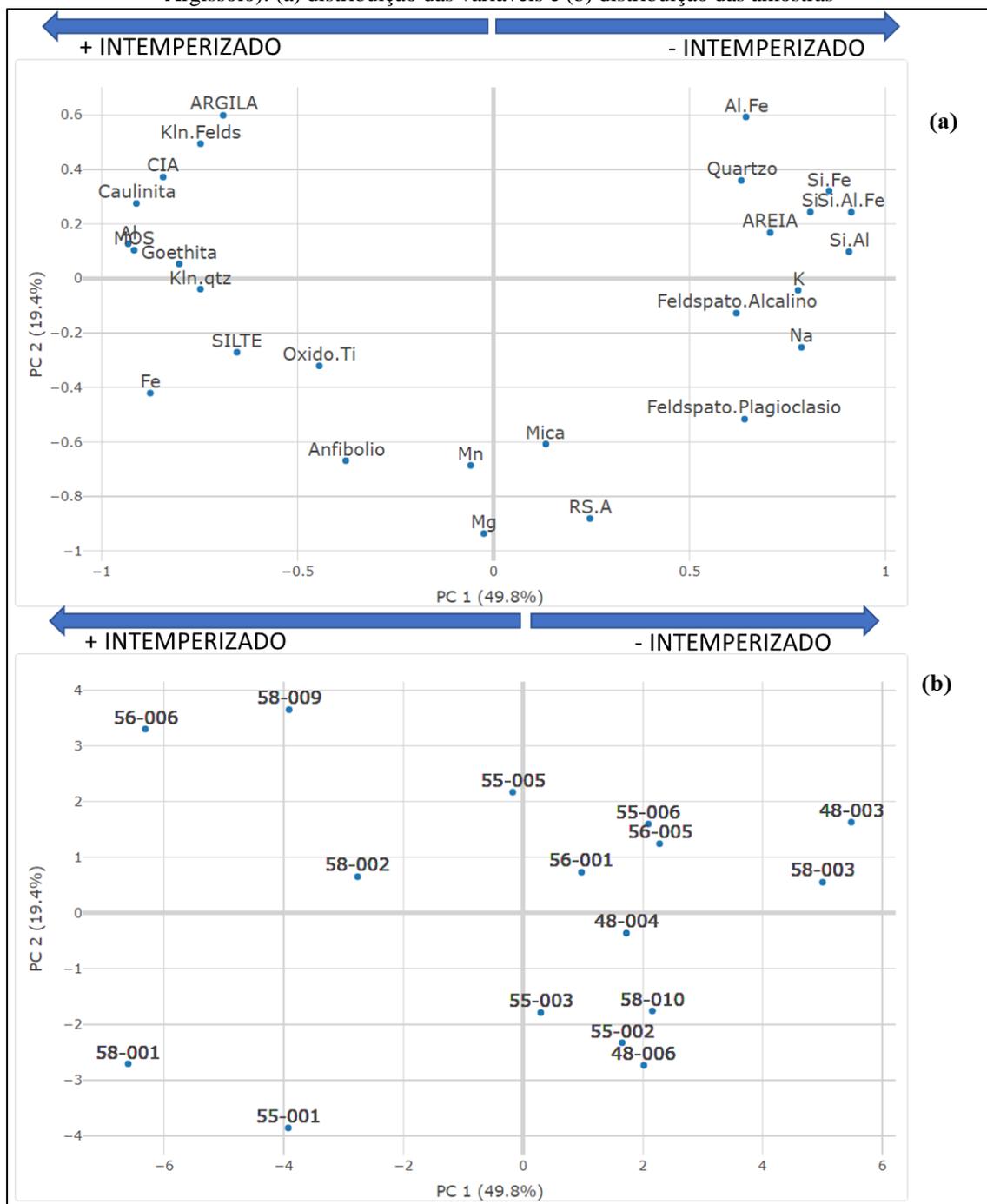
Resultados de distinção entre solos superficiais já foram obtidos no Brasil no trabalho “Soil forensics: How far can soil clay analysis distinguish between soil vestiges?” (Corrêa *et al.*, 2018), onde a discriminação em solos de classe de solo latossolo foi utilizada para esclarecer um homicídio no Brasil. Neste trabalho, os autores conseguiram distinguir em pelo menos 1 quilômetro os solos, utilizando 27 variáveis de *fingerprint* da fração argila do solo.

A classe de solo associada a Argissolo foi a mais representativa do universo amostral, num total de 20 em 51 amostras do conjunto amostral. Sendo assim, optou-se por promover uma análise mais específica entre as amostras dessa suposta classe de solo para observar as variáveis que mais influenciam na discriminação.

Para esta análise multivariada foram utilizadas 16 amostras associadas à Argissolo, pois quatro amostras se encontravam a menos de 500 metros do limite definido pelo mapa de classe de solos no QGIS®, o que poderia dar margem de dúvida sobre o pertencimento da amostra a esta classe em função da escala (1:250.000). Também foram utilizadas para a análise as mesmas 28 variáveis selecionadas para todo o conjunto amostral.

Na PCA a soma de PC1+PC2 foi igual a 69,2%, sendo mantida a separação entre mais e menos intemperizados ao longo da PC1 (Figura 57). Ao longo do eixo PC2 há uma tendência a solos com minerais mais resistentes ao intemperismo no eixo positivo, também se observa um aumento de Al, argila e caulinita ao longo do eixo. O Fe demonstra um aumento no sentido inverso do eixo PC2, denotando maior presença na forma de minerais primários (mica e anfibólio). Ainda se observa uma tendência de maior densidade de amostras nos quadrantes do eixo positivo da PC1 (menos intemperizado), onde se encontra minerais primários.

Figura 57 - PCA (PC1xPC2) das 28 variáveis levantadas na análise da área de estudo (n=16 amostras de Argissolo): (a) distribuição das variáveis e (b) distribuição das amostras

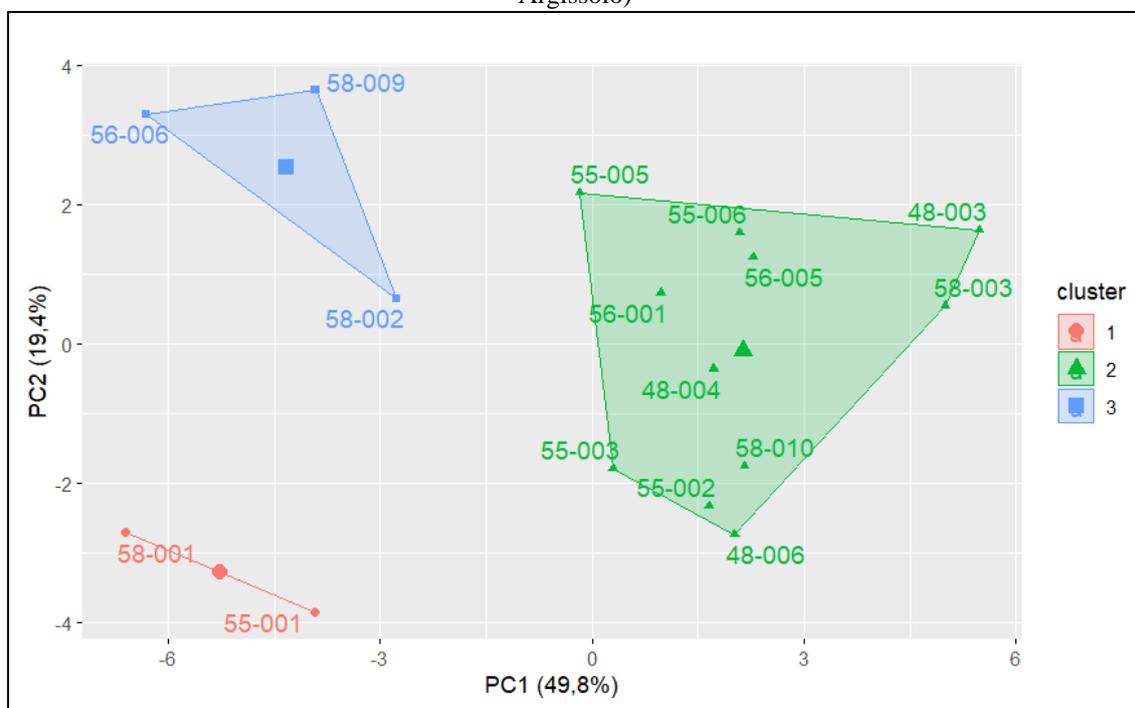


Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Os 3 agrupamentos se apresentaram bem distintos e influenciados pelas seguintes variáveis: O Fe, Mn, Mg, mica, anfibólio foram as variáveis de maior influência na *cluster 1*; Os minerais primários na *cluster 2* tiveram maior peso de influência; e na *cluster 3*, Al, caulinita e MOS foram as variáveis mais influenciadoras

(Figura 58). Assim, mesmo dentro de uma classe de solos com as características do argissolo, foi possível diferenciar usando variáveis resultantes das análises.

Figura 58 - HCA x PCA das 28 variáveis levantadas na análise da área de estudo (n=16 amostras de Argissolo)



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Como observado, o uso de 28 variáveis distribuídas entre as análises elementar, granulométrica, mineralógica e matéria orgânica do solo (MOS) seriam já capazes de discriminar entre solos da área de estudo. Essas variáveis possuem pesos distintos quanto a capacidade de discriminação nas amostras da área de estudo. Esses pesos foram levantados com base nos valores de *loading* da PCA (28 variáveis x 50 amostras) e utilizados para ranquear a prioridade durante um exame pericial.

Ao promover o ranqueamento pelo módulo dos valores de *loading* da PC1, as primeiras 10 variáveis foram: Al > Caulinita > Si/Al > Si/Al+Fe > CIA > areia > Fe > Goethita > MOS > Kln/Qtz. A análise elementar apresentou cinco variáveis neste ranqueamento, a análise mineralógica apresentou duas variáveis, a granulometria apresentou uma variável, além da presença da MOS. Assim, as análises elementar, mineralógica, granulométrica e de teor de matéria orgânica se apresentaram – nesta ordem – como as mais adequadas para a discriminação entre solos. Essas análises são de simples produção e suas variáveis são possíveis de serem levantadas por um conjunto de técnicas: para a análise elementar (FRX, ICP-MS e ICP-OES), para a análise

mineralógica (FTIR, RAMAN e DRX), para a análise granulométrica (peneiração, sedimentação, difração a laser) e teor de MOS (LOI, Walkley-Black, Análise Elementar – CNHS/O). E quanto ao fator de destruição da amostra, as análises elementar e mineralógica são pouco destrutivas (remoção da matéria orgânica e processos de peneiração), dependem de pouco processo de preparo e suas análises são promovidas pela mesma alíquota de amostra. Enquanto a granulométrica, apesar de ter um processo de preparo menos destrutivo (remoção da matéria orgânica), sua recuperação após análise possui complexidades. A análise de teor de matéria orgânica depende de um maior processo de preservação da amostra orgânica, e a amostra é bastante destruída durante a análise.

Esse estabelecimento de uma ordem de prioridade é pertinente pois em muitos locais de crime a quantidade de vestígio amostrada é escassa e, diante da manutenção de amostra para contra prova, muitas vezes não há quantidades disponíveis com margem para perda em exames destrutivos. Sendo assim necessário optar por análises específicas no conjunto de análises viáveis, buscando sempre manter a qualidade de discriminação dos solos.

Diante da variabilidade granulométrica dos solos na área de estudo, ao promover o preparo das amostras – especialmente separação de fração fina do solo – foram necessárias minimamente de 50,0 g a 98,0 g de solo, variando do solo mais argiloso ao mais arenoso, para garantir todas as análises conforme as metodologias utilizadas, desconsiderando triplicatas. Considerando as análises definidas como mais adequadas para discriminação nesta pesquisa, essa variação passa a ser de 10,0 g a 57,0 g. Se somente for utilizada a fração fina (análise mineralógica e elementar), a quantidade de solo necessária seria de 2,5 g a 50,0 g. Apesar da faixa de quantidade mínima ser maior do que normalmente é encontrado agregado em vestígios suportes (calçados, pá, roda...), esses valores podem ser diminuídos conforme a necessidade e adaptações simples das metodologias.

As variáveis selecionadas por esta pesquisa também foram identificadas em outros trabalhos de solo forense (Tabela 28), onde se pode observar que apesar das variações promovidas pela diferença metodológicas, climáticas, geológicas e geográficas entre os países (Pye; Blott, 2004; Fitzpatrick; Raven, 2012; Pacheco, 2017; Menchaca *et al.*, 2018), ou mesmo dentro do Brasil (Corrêa *et al.*, 2018; Pradel *et al.*, 2019; Melo *et al.*, 2019; Testoni *et al.*, 2020, 2021), as variáveis se apresentaram como significativas na discriminação entre solos.

Alguns desses trabalhos também utilizaram HCA e PCA para o levantamento estatístico dos seus dados, tanto para buscar um *fingerprint*, quanto para diferenciar entre solos em casos reais. No artigo “Soil forensics: How far can soil clay analysis distinguish between soil vestiges?”, Côrrea *et al.* (2018) obteve 57,1% de explicação na PC1 + PC2, com 32 amostras e 27 variáveis, onde caulinita, gibbsita, hematita, goethita foram os minerais mais significativos para discriminar entre os solos da região metropolitana do Paraná. No trabalho “The Use of a Sequential Extraction Technique to Characterize Soil Trace Evidence Recovered from a Spade in a Murder Case in Brazil”, Testoni *et al.* (2020) obteve 58,5% de explicação na PC1 + PC2, com 34 amostras e 21 variáveis, onde Al, Fe, Mg e Zn foram considerados os elementos mais significativos para discriminar entre os solos da região metropolitana do Paraná.

Tabela 28 - Quadro comparativo das variáveis identificadas como mais significativas para discriminação em solos forenses (topo do solo) em diferentes trabalhos (continua)

AUTOR	LOCAL	ELEMENTOS	MINERALOGIA	GRANUL.	% MOS	TIPO DE AMOSTRA
Este Trabalho¹	Baixada Fluminense, Rio de Janeiro, Brasil (940,2 km ²)	Al, Si, Fe, CIA	caulinita, goethita, quartzo	sim	SIM	TSFA e Fração fina do solo (<0,063 mm)
PYE e BLOTT, 2004	Costa de Sefton, Merseyside, Reino Unido (46,05 km ²)	–	–	sim	–	TSFA
FITZPATRICK e RAVEN, 2012	Oakbank, Adelaide Hills, Austrália (27,1 km ²)	–	caulinita, mica, quartzo, feldspatos	–	–	Fração fina do solo (< 0,063 mm)
PACHECO, 2017	Lisboa, Portugal (100,05 km ²)	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Zr	–	–	–	TSFA
MENCHACA et al., 2018	Riverside County, California, EUA (93 km ²)	–	–	sim	–	TSFA

1 – As 10 principais variáveis.

– “não analisado”

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Tabela 28 - Quadro comparativo das variáveis identificadas como mais significativas para discriminação em solos forenses (topo do solo) em diferentes trabalhos (conclusão)

AUTOR	LOCAL	ELEMENTOS	MINERALOGIA	GRANUL.	% MOS	TIPO DE AMOSTRA
PRANDEL et al., 2019	Curitiba, Paraná, Brasil (434,89 km ²)	Si, Al, Fe, Ti, K, S, Ca	caulinita, gibbsita, anatase, quartzo	sim	–	ARGILA
CORRÊA et al., 2018	Brasília, Distrito Federal, Brasil (20 km ²)	–	caulinita, gibbsita, hematita, goethita	–	–	ARGILA
MELO et al., 2019	Região Metropolitana de Curitiba, Paraná, Brasil (377,55 km ²)	Al, P, Si	feldspato alcalino, quartzo	–	–	TSFA
TESTONI et al., 2020	Região Metropolitana de Curitiba, Paraná, Brasil (2.047,86 km ²)	Mg, Zn, Pb, Al, Fe	caulinita, gibbsita, hematita, quartzo	–	–	Fração fina do solo (<0,063mm)
TESTONI et al., 2021	Região Metropolitana de Curitiba, Paraná, Brasil (904,13 km ²)	Si, Al, Fe, Ti, K, S, Ca, P e Zn	caulinita, gibbsita, feldspato alcalino	–	SIM	TSFA

1 – As 10 principais variáveis.

– “não analisado”

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

6 CONCLUSÕES

Com o objetivo de criar um banco de dados de propriedades de solos para aplicação forense foram efetuadas análises de *fingerprint* de 51 amostras distribuídas por 4 municípios da Baixada Fluminense do Rio de Janeiro. Buscando identificar variáveis discriminadoras do solo foram efetuadas análises de cor, pH, densidade de partículas, granulométrica, mineralógica, elementar e de matéria orgânica do solo.

Das 38 variáveis levantadas, algumas não se mostraram interessantes para a discriminação devido a uma série de fatores: o pH pode apresentar uma grande variabilidade, dentro de um mesmo topo de solo, decorrente de regimes pluviométricos; a densidade de partículas não mostrou variabilidade suficiente para a discriminação do conjunto amostral; elementos químicos como P e Ti, e minerais como gibbsita e zircão não se mostraram significativos devido a pouca presença e/ou pouca variabilidade entre as amostras. O elemento Ca e o mineral calcita, apesar da presença significativa em algumas amostras, não se mostraram condizentes com o esperado a região, sendo mais provável que se encontrem por influência mais antropogênica do que natural nesses solos. Essas variáveis podem não ser interessantes para a discriminação num conjunto *fingerprint*, mas separadamente elas podem promover *outliers* interessantes para especificar uma amostra e/ou região amostral.

Destoante do esperado a um solo tropical foi observado no conjunto amostral a presença significativa de MOS, Fe, Al, fração areia com presença predominante de quartzo e fração argila composta por feldspatos, mica e argilominerais 1:1 – como a caulinita. O mesmo associado ao baixo teor de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, e a maior proporção de Al sobre Si seria explicado pela sua característica meno intemperizada e/ou resistente ao intemperismo.

O *fingerprint* proposto para amostras de solo na Baixada Fluminense foi capaz de discriminar entre conjuntos agrupados (mais e menos intemperizados); ou dentro de um conjunto específico, como observado na classe associada à Argissolo. Também discriminou a partir de *outliers* do conjunto amostral. Logo, esse fingerprint proposto já é capaz de comparar entre uma amostra de solo desconhecida e uma padrão é atribuir similaridades. O que para casos criminais, como homicídios, significa já ser capaz de relacionar um suspeito/suporte com um local de crime, comparando entre o solo aderido a um suporte (pá/roda/calçado) e o solo do local conhecido e definido.

As 28 variáveis definidas como discriminatórias para a área de estudo estão divididas entre variáveis características de processos mais intemperizados (MOS, Al, Fe, argila, silte, CIA, Kln/Felds, Kln/Qtz, caulinita, óxido de Ti e goethita) e de processos menos intemperizados (Na, K, Si, Mg, Mn, Zr, areia, Al/Fe, Si/Fe, Si/Al, Si/Al+Fe, RS/A, Si/Fe, quartzo, feldspatos, anfibólio e mica), assim como os solos influenciados por essas variáveis. Variáveis como Si, Fe, Al, quartzo e caulinita foram presentes em todos os solos e também são conhecidas como abundantes, denotando a capacidade de discriminação utilizando variáveis comuns encontradas em solos. As variáveis das análises elementar, mineralógica, granulométrica e de teor de matéria orgânica (MOS) apresentaram estatisticamente as maiores influências na discriminação dos solos, nesta ordem. O uso do conjunto de 28 variáveis ou só das variáveis de maior influência dependerá da quantidade de solo disponível para o preparo da amostra, que em casos forenses é diminutiva. E a discriminação ainda será capaz de ser feita, com qualidade diretamente proporcional a quantidade de variáveis utilizadas.

A distância entre os solos discriminados ocorreu minimamente, com distâncias de 1 Km entre solos mais e menos intemperizados. O mesmo foi observado entre amostras de solos menos intemperizados. Já em solos de mesmo município (Nova Iguaçu) e entre solos classificados como mais intemperizados, essa discriminação ocorreu em distâncias mínimas de 500 metros. Identificados esses valores mínimos de distância, apresenta-se necessária a ampliação e reavaliação periódica da malha amostral de solos padrão para o uso em predição geográfica, isto é, no momento é incipiente a quantidade de amostras da malha amostral para que ao analisar um solo se possa identificar sua localização geográfica, utilizando o banco de *fingerprint* (n=51 amostras). Isto é, em casos de desaparecimento ou sequestro, é possível, mas não seguro utilizar um vestígio de solo para prever a localização de um cativo, por exemplo.

As adaptações na metodologia de preparo de amostra e nos parâmetros cromatográficos para análise do perfil de n-alcenos, elaboradas nesse trabalho foram capazes de promover a identificação de um maior perfil de n-alcenos e um menor tempo de análise do que o previsto no procedimento original. O habilitando a ser mais uma ferramenta útil para fornecer variáveis ao *fingerprint* e marcadores importantes na discriminação entre solos. Contudo, será necessário que mais adaptações sejam elaboradas na metodologia de análise, para promover uma maior confiabilidade nos resultados diante possíveis contaminações e promover um menor tempo de análise.

Assim, se mostrou viável a parametrização para discriminação de solos da Baixada Fluminense e seu uso potencial para as ciências forenses. Como outros exames forenses, somente o exame do solo não é recomendado como prova numa investigação ou processo criminal, porém o seu uso proporciona informações essenciais para os mesmos.

REFERÊNCIAS

- ADEDOSU, T. A. *et al.* N-Alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) profile of soil from some polluted sites in Niger Delta, Nigeria. **Environmental earth sciences**, v. 68, p. 2139-2144, 2013.
- ALVARES, C. A.; STAPE, J. L.; SENTELHAS, P. C.; DE MORAES, G.; LEONARDO, J.; SPAROVEK, G. Köppen's Climate Classification Map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 22, n. 6, p. 711-728, 2013.
- ALVES, J. C. S. **Dos barões ao extermínio**: uma história da violência na Baixada Fluminense. [S. l.]: Associação de Professores e Pesquisadores de História, CAPPH-CLIO, 2003.
- AMARAL, A. S. **Mecanismos de correção da acidez do solo no sistema plantio direto com aplicação de calcário na superfície**. 2002. 106 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13600**: Solo - Determinação do teor de matéria orgânica por queima a 440°C. Rio de Janeiro: ABNT, 1996. 2 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7181**: Solo – Análise Granulométrica. Rio de Janeiro: ABNT, 2016. 12 p.
- BELOCH, I. **Capa preta e Lurdinha**: Tenório Cavalcanti e o povo da Baixada. [S. l.]: Editora Record, 1986.
- BERG, M. M. **Análise geoquímica de biomarcadores em sedimentos na Região do Coari–Amazonas, Brasil**. 2013. 177 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- BLIEDTNER, M. *et al.* Leaf wax n-alkanes in modern plants and topsoils from eastern Georgia (Caucasus) – implications for reconstructing regional paleovegetation. **Biogeosciences**, v. 15, n. 12, p. 3927-3936, 2018.
- BLOTT, S. J.; PYE, K. GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. **Earth surface processes and Landforms**, v. 26, n. 11, p. 1237-1248, 2001.
- BOMMARITO, C. R.; STURDEVANT, A. B.; SZYMANSKI, D. W. Analysis of forensic soil samples via high-performance liquid chromatography and ion chromatography. **Journal of forensic sciences**, v. 52, n. 1, p. 24-30, 2007.
- BOTELHO, M. R. *et al.* Medida da cor em solos do Rio Grande do Sul com a carta de Munsell e por colorimetria. **Ciência Rural**, v. 36, p. 1179-1185, 2006.
- BRASIL. Departamento de Polícia Federal (DPF). **Manual de orientação de quesitos da perícia criminal**. Brasília: Diretoria Técnico Científica, 2012. 155 p.

CÂMARA, G.; RIBEIRO, G. R. Arquitetura de sistemas de informação geográfica. *In: CÂMARA, G.; MONTEIRO, A. V. M.; DAVIS, C. Introdução à ciência da geoinformação*. São José dos Campos: INPE, 2003.

CANO, I.; DUARTE, T. **No sapatinho**: a evolução das milícias no Rio de Janeiro (2008-2011). Rio de Janeiro: Fundação Heinrich Böll, 2012.

CARVALHO, A. *et al.* Organic matter characterization of sediments in two river beaches from northern Portugal for forensic application. **Forensic science international**, v. 233, n. 1-3, p. 403-415, 2013.

CERQUEIRA, D. R. C. *et al.* **Atlas da violência 2018 - políticas públicas e retratos dos municípios brasileiros**. Rio de Janeiro: IPEA, 2018.

CHAUHAN, R.; KUMAR, R.; SHARMA, V. Soil forensics: a spectroscopic examination of trace evidence. **Microchemical Journal**, v. 139, p. 74-84, 2018.

CORRÊA, R. S. *et al.* Soil forensics: how far can soil clay analysis distinguish between soil vestiges?. **Science & Justice**, v. 58, n. 2, p. 138-144, 2018.

CÔRTEZ, C. *et al.* Perfil de n-alcanos em cinco espécies de plantas forrageiras tropicais. **Acta Scientiarum. Animal Sciences**, v. 27, n. 3, p. 309-317, 2005.

COX, R. J. *et al.* The forensic analysis of soil organic by FTIR. **Forensic science international**, v. 108, n. 2, p. 107-116, 2000.

CPRM - SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. **Mapa geomorfológico do Estado do Rio de Janeiro**. Brasília, 2001.

CROFT, D. J.; PYE, K. Colour theory and the evaluation of an instrumental method of measurement using geological samples for forensic applications. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 232, n. 1, p. 49-62, 2004.

DA CUNHA, T. J. *et al.* Matéria orgânica do solo. *In: NUNES, R. R.; REZENDE, M. O. O. (ed.). Recurso solo: propriedades e usos. [S. l.]: Editora Cubo, 2015. p. 273–293.*

DA SILVA G. L.; BRANDÃO, A. M. O clima urbano de São João de Meriti/RJ: um estudo aplicado à análise do campo térmico e ilhas de calor. **Revista Brasileira de Climatologia**, v. 7, 2010.

DALMOLIN, R. S. D. **Matéria orgânica e características físicas, químicas, mineralógicas e espectrais de Latossolos de diferentes ambientes**. 2002. 151 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

DALPE, C. *et al.* Trace element analysis of canadian surface soil and associated quartz by LA-ICP-MS: preliminary development of a geo-location database for forensic investigations. *In: INTERNATIONAL ANNUAL MEETINGS OF THE*

AMERICAN SOCIETY OF AGRONOMY, 2010. **Proceedings...** Long Beach, CA: Crop Science Society of America (CSSA) and Soil Science Society of America (SSSA), 2010. Disponível em: <https://scisoc.confex.com/crops/2010am/webprogram/Paper63392.html>. Acesso em: 18 dez. 2022.

DAWSON, L. A. *et al.* The use of plant hydrocarbon signatures in characterizing soil organic matter. **Geological Society**, London, Special Publications, v. 232, n. 1, p. 269-276, 2004.

DAWSON, L. A.; CAMPBELL, C. D.; HILLIER, S.; BREWER M. J. Methods of characterizing and fingerprinting soils for forensic application. **Soil analysis in forensic taphonomy**, v. 27, p. 283-328, 2008.

DAWSON, L. A.; HILLIER, S. Measurement of soil characteristics for forensic applications. **Surface and Interface Analysis**, v. 42, issue 5, 2010.

DAWSON, L. A.; MAYES, R. W. Criminal and environmental soil forensics: soil as physical evidence in forensic investigations. *In*: MURPHY, B. L.; MORRISON, R. D. (ed.). **Introduction to environmental forensics**. 3. ed. [*S. l.*]: Elsevier Ltd, 2014.

DAWSON, L. A. Soil organic characterisation in forensic case work. **Journal of International Geoscience**, v. 40, p. 017–018, 2017.

DAWSON, L. A. *et al.* Plant wax compounds and soil microbial DNA profiles to ascertain urban land use type. **Geological Society London**, Special Publications, v. 492, 2019.

DAWSON, L. A.; MACDONALD, L. M.; RITZ, K. Plant wax compounds and soil microbial DNA profiles to ascertain urban land use type. *In*: FITZPATRICK, R. W.; DONNELLY, L. J. (ed.). **Forensic Soil Science and Geology**. [*S. l.*]: Geology Society London, 2021. v. 10.

DE LEMOS, R. C.; DOS SANTOS, R. D. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 2. ed. Campinas: Sociedade Brasileira de ciências do Solo/SNLCS, 1996. 84 p.

DEMANÈCHE, S.; SCHAUSER, L.; DAWSON, L.; FRANQUEVILLE, L.; SIMONET, P. Microbial soil community analyses for forensic science: application to a blind test. **Forensic Sci. Int.**, v. 270, p. 153–158, 2016.

DI MAGGIO, R. M. *et al.* Global developments in forensic geology. **Episodes Journal of International Geoscience**, v. 40, n. 2, p. 120-131, 2017.

DIXIT, A.; AGRAWAL, S.; PANDEY, A. Plant Wax—A remarkable geomarker in soil forensics and trace evidence analysis. **Asian Journal of Forensic Sciences**, v. 1, n. 1, p. 4-16, 2022.

DOVE, H.; MAYES, R. W.; FREER, M. Effects of species, plant part, and plant age on the n-alkane concentrations in the cuticular wax of pasture plants. **Australian Journal of Agricultural Research**, v. 47, n. 8, p. 1333-1347, 1996.

- DOVE, H.; MAYES, R. W. Protocol for the analysis of n-alkanes and other plant-wax compounds and for their use as markers for quantifying the nutrient supply of large mammalian herbivores. **Nat. Protoc.**, v. 1, p. 1680–1697, 2006.
- DUARTE, Alessandra; BENEVIDES, Carolina. Brasil é negligente com perícia e impunidade. **Caderno O País do Jornal O Globo**, p. 3, 25/09/2011.
- DUDLEY, R. J. The use of colour in the discrimination between soils. **Journal of the Forensic Science Society**, v. 15, n. 3, p. 209-218, 1975.
- EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2017. v. 3.
- ESPINDULA, A. **Perícia criminal e cível**. 3. ed. Campinas: Ed Millenium, 2009.
- FERMINO, G. M. **Análise da granulometria, mineralogia e densidade dos sedimentos Carbonáticos em testemunho do Arquipélago de Abrolhos no Estado da Bahia**. 2007. 68 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geologia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- FERNANDES, R. B. A. *et al.* Quantificação de óxidos de ferro de Latossolos brasileiros por espectroscopia de refletância difusa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p. 245-257, 2004.
- FIGUEIREDO, C. C.; RESCK, D. V. S.; CARNEIRO, M. A. C. Labile and stable fractions of soil organic matter under management systems and native cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, p. 907-916, 2010.
- FITZPATRICK, R. W.; RAVEN, M. D. How Pedology and mineralogy helped solve a double murder case: using forensics to inspire future generations of soil scientists. **Soil Horizons**, v. 53, n. 5, 2012. DOI: 10.2136/sh12-05-0016.
- FITZPATRICK, R. W. Nature, distribution, and origin of soil materials in the forensic comparison of soils. *In*: TIBBETT, M.; CARTER, D. O. (ed.). **Soil analysis in forensic taphonomy: chemical and biological effects of buried human remains**. New York: Taylor & Francis Group, 2008. 366 p.
- FITZPATRICK, R. W.; RAVEN, M.; SELF, P. The role of pedology and mineralogy in providing evidence for 5 crime investigations involving a wide range of earth materials. **Episodes Journal of International Geoscience**, v. 40, n. 2, p. 148-156, 2017.
- FITZPATRICK, R. W.; DONNELLY, L. J. An introduction to forensic soil science and forensic geology: a synthesis. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 492, n. 1, p. 1-32, 2021.
- FLØJGAARD, C. *et al.* Predicting provenance of forensic soil samples: Linking soil to ecological habitats by metabarcoding and supervised classification. **PLoS One**, v. 14, n. 7, p. e0202844, 2019.

FUKUSHIMA, H. Forensic geology review: 2010 to 2012. *In: INTERPOL INTERNATIONAL FORENSIC SCIENCE MANAGERS SYMPOSIUM*, 17., 2013, Lyon. **Annals...** Lyon: INTERPOL, 8 th-10 th October 2013. p. 206.

GALOSKI, C. E. *et al.* Uso de n-alcenos para rastrear erosão e principais fontes de sedimentos em uma bacia hidrográfica no sul do Brasil. **Ciência do Meio Ambiente Total**, v. 682, p. 447-456, 2019.

GUEDES, A.; VALENTIM, B. Dados geológicos em ciências forenses. *In: DINIS, P. A.; GOMES, A.; MONTEIRO RODRIGUES, S. (ed.). - Proveniência de materiais geológicos: abordagens sobre o Quaternário de Portugal*. Coimbra: Associação Portuguesa para o Estudo do Quaternário, 2014. p. 269-279

GUEDES, A. *et al.* Characterization of soils from the Algarve region (Portugal): a multidisciplinary approach for forensic applications. **Science & Justice**, v. 51, n. 2, p. 77-82, 2011.

GUIMARÃES, T. L. B. **Determinação da cor do solo pela carta de Munsell e por colorimetria**. 2016. 57 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Agronomia) - Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

HERMLE, S. *et al.* The effect of the tillage system on soil organic carbon content under moist, cold-temperate conditions. **Soil and Tillage Research**, v. 98, n. 1, p. 94-105, 2008.

HOOGSTEEN, M. J. J. *et al.* Estimating soil organic carbon through loss on ignition: effects of ignition conditions and structural water loss. **European Journal of Soil Science**, v. 66, n. 2, p. 320-328, 2015.

HORROCKS, M. *et al.* Forensic palynology: variation in the pollen content of soil surface samples. **Journal of Forensic Science**, v. 43, n. 2, p. 320-323, 1998.

HOUCK, M. M. (ed.). **Mute witnesses: trace evidence analysis**. [S. l.]: Academic Press, 2001.

INFRAESTRUTURA NACIONAL DE DADOS ESPACIAIS (INDE). **SIG Brasil: o portal brasileiro de dados geoespaciais**. Disponível em: <http://www.inde.gov.br/>. Acesso em: 12 mar. 2020.

IBGE. **Censo 2010**. Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: <http://www.censo2010.ibge.gov.br/>. Acesso em: 12 mar. 2020.

IBGE. **Perfil dos municípios brasileiros: 2019**. Rio de Janeiro, 2020. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br>. Acesso em: 12 mar. 2020.

INSTITUTO DE SEGURANÇA PÚBLICA (ISP). **Dossiê Mulher**. Rio de Janeiro: Governo do Rio, Secretaria de Segurança, Instituto de Segurança Pública, 2018. Disponível em: <http://www.ispvisualizacao.rj.gov.br/Mulher.html>. Acesso em: 22 jul. 2021.

INSTITUTO DE SEGURANÇA PÚBLICA (ISP). **Série Histórica**. Rio de Janeiro: Governo do Rio, Secretaria de Segurança, Instituto de Segurança Pública, 2022. Disponível em: https://public.tableau.com/shared/KG4HDCNSH?:display_count=y&:origin=viz_share_link&:embed=y. Acesso em: 08 out. 2022.

INSTITUTO SOU DA PAZ. **Onde mora a impunidade**. 6. ed. 2023. Disponível em: <https://static.poder360.com.br/2023/12/1702396279397Onde20mora20a20Impunidade202023201.pdf>. Acesso em: 15 dez. 2023.

JUNGER, E. P. Assessing the unique characteristics of close-proximity soil samples: just how useful is soil evidence? **Journal of Forensic Science**, v. 41, n. 1, p. 27-34, 1996.

KIEHL, E. J. **Manual de edafologia: relações solo-planta**. São Paulo: Ceres, 1979. 262 p.

KILLOPS, S.; KILLOPS, V. **Introduction to organic geochemistry**. 2. ed. EUA: Blackwell Publishing, 2005.

KUGLER, W. X-ray diffraction analysis in the forensic science: the last resort in many criminal cases. **Advances in X-ray Analysis**, v. 46, p. 1-16, 2003.

LAGO, L. C. A "periferia" metropolitana como lugar do trabalho: da cidade-dormitório à cidade plena. **Cadernos IPPUR/UFRJ/Instituto de Pesquisa e Planejamento Urbano e Regional da Universidade Federal do Rio de Janeiro**, Ano XXI, n. 2, p. 9–28, ago-dez 2007.

LANDIM, P. M. B. **Análise estatística de dados geológicos multivariados – Laboratório de Geomatématica**. Rio Claro: UNESP, 2000. 16 p. (Texto didático, 03).

LARA-GONZALO, A. *et al.* Pyrolysis GC–MS for the rapid environmental forensic screening of contaminated brownfield soil. **Organic Geochemistry**, v. 87, p. 9-20, 2015.

LIU, F. *et al.* Mapping high resolution National Soil Information Grids of China. **Science Bulletin**, v. 67, n. 3, p. 328-340, 2022.

LOURENÇO, R. A. **Metodologia para determinação de biomarcadores geoquímicos orgânicos em sedimentos-Hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, esteróis e alquenonas**. 2003. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

LUCHESE, E. B.; FAVERO, L. O. B.; LENZI, E. **Fundamentos da química do solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos Editora, 2001.

MATOS, J. A.; RAMOS, D. R. J. Inteligência pericial e balística: banco de dados de componentes de munição na Baixada Fluminense. **Risp – Revista de Inteligência de Segurança Pública**, Rio de Janeiro, v. 1, n. 4, p. 123-140, nov. 2022. Disponível em:

<http://www.policiacivilrj.net.br/publicacoes/risp/risp-numero-4-volume-1-2022.pdf>. Acesso em: 20 dez. 2022.

MAYES, R. W.; MACDONALD, L. M.; ROSS, J. M.; DAWSON, L. A. Discrimination of domestic garden soils using plant wax compounds as markers. *In*: RITZ, K.; DAWSON, L. A.; MILLER, D. (ed.). **Criminal and environmental soil forensics**. Cham, Switzerland: Springer, 2008. p. 463–476.

MAZZETTO, J. M. L. *et al.* Potential of soil organic matter molecular chemistry determined by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry for forensic investigations. **Science & Justice**, v. 59, n. 6, p. 635-642, 2019.

MCCULLOCH, G. *et al.* High performance liquid chromatography as a valuable tool for geoforensic soil analysis. **Australian Journal of Forensic Sciences**, v. 49, n. 4, p. 421-448, 2017.

MCCULLOCH, G. *et al.* The discrimination of geoforensic trace material from close proximity locations by organic profiling using HPLC and plant wax marker analysis by GC. **Forensic Science International**, v. 288, p. 310–326, 2018.

MCCUSKER, L. B. *et al.* Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 1, p. 36-50, 1999.

MEDEIROS, P. M.; BICEGO, M. C.; Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. I. Santos, SP—Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49, p. 761–769, 2004.

MELO, V. F.; BARBAR, L. C.; ZAMORA, P. G. P; SCHAEFER, C. E; CORDEIRO, G. A. Chemical, physical and mineralogical characterization of soils from the Curitiba Metropolitan Region for forensic purpose. **Forensic Science International**, v. 179, p. 123–134, 2008.

MELO, V. F. *et al.* Can analysis of a small clod of soil help to solve a murder case?. **Science & Justice**, v. 59, n. 6, p. 667-677, 2019.

MENCHACA, P. R.; GRAHAM, R. C.; YOUNGLOVE, T. Developing and testing a soil property database for forensic applications in southern California. **Journal of forensic sciences**, v. 63, n. 4, p. 1043-1052, 2018.

MEOLA, S. *et al.* Illicit drug profiling practices in finland: an exploratory STudy about EnD users' perceptions. **Forensic Science International**, p. 110848, 2021.

MEURER, E. J. *et al.* **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Evangraf, 2006. v. 5

MILDENHALL, D. C.; WILTSHIRE, Patricia E. J.; BRYANT, Vaughn M. Forensic palynology: why do it and how it works. **Forensic science international**, v. 163, n. 3, p. 163-172, 2006.

MILDENHALL, D. C. *et al.* Forensic palynology: why do it and how it works. **Forensic Science International**, v. 163, n. 3, p. 163-173, 2006.

MOORTHY, T. N.; FUAD, W. N. S. W. M. Study on subsoil profile by density gradient tube technique at Royal Malaysian Police College Campus in forensic perspective for crime investigation. **Journal for Bloomers of Research**, v. 5, n. 1, p. 501-508, 2012.

MORADI, A. V.; SARI, A.; AKKAYA, P. Geochemistry of the Miocene oil shale (Hançili Formation) in the Çankırı-Çorum Basin, Central Turkey: Implications for Paleoclimate conditions, source–area weathering, provenance and tectonic setting. **Sedimentary Geology**, v. 341, p. 289–303, 2016.

MORGAN R. M.; WILTSHIRE P.; PARKE A.; BULL P. A. The role of forensic geoscience in wildlife crime detection. **Forensic Sci. Int.**, v. 162, n. 1–3, p. 152–162, 2006. DOI: 10.1016/j.forsciint.2006.06.045.

MORGAN, R. M.; BULL, P. A. Forensic geoscience and crime detection. **Minerva Medicolegale**, v. 127, p. 73-89, 2007.

MURPHY, B. L.; MORRISON, R. D. (ed.). **Introduction to environmental forensics**. [S. l.]: Academic Press, 2014.

MURRAY, R. C.; TEDROW, J. C. F. **Forensic geology**. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1991. 240 p.

MURRAY R. C. **Evidence from the Earth: forensic geology and criminal investigation**. Missoula, MT: Mountain Press Publishing, 2004. 227 p.

MURRAY, L. Solving crimes with geology. **Engineering & Technology**, v. 14, n. 5, p. 54-57, 2019.

MURRAY, R. C. Forensic examination of soils. **Forensic Chemistry Handbook**, p. 109-130, 2012.

MURRAY, R. C.; TEDROW, J. C. F. **Forensic geology: Earth sciences and criminal investigation**. New Brunswick, NJ: Rutgers University Press, 1975.

NUCCI, G. S. **Provas no Processo Penal**. São Paulo: Revista dos Tribunais, 2009.

PACHECO, A. **Caracterização de solos da região de Lisboa para aplicação forense**. Porto: Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, 2017.

PEREIRA, T. F. **Utilização de métodos quimiométricos em dados de natureza multivariada**. 2003. 84 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2003.

PETRACO, N.; KUBIC, T. A density gradient technique for use in forensic soil analysis. **Journal of Forensic Sciences**, v. 45, n. 4, p. 872-873, 2000.

PIRRIE, D.; RUFFELL, A.; DAWSON, L. A. Geoforese ambiental e criminal: uma introdução. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 384, n. 1, p. 1-7, 2013.

PRANDEL, L. V.; MELO, V. de F.; BRINATTI, A. M.; SAAB, S. da C.; SALVADOR, F. A. S. X-ray diffraction and rietveld refinement in deferrified clays for forensic science. **Journal of Forensic Science**, p. 1–7, 2017.

PRANDEL, L. V. *et al.* X-ray Diffraction and rietveld refinement in deferrified clays for forensic Science. **Journal of forensic sciences**, v. 63, n. 1, p. 251-257, 2018.

PRANDEL, L. V. *et al.* Spectroscopic techniques applied to discriminate soils for forensic purposes. **Soil Research**, v. 58, n. 2, p. 151-160, 2019.

PROFUMO, A. *et al.* GC-MS qualitative analysis of the volatile, semivolatile and volatilizable fractions of soil evidence for forensic application: A chemical fingerprinting. **Talanta**, v. 219, p. 121304, 2020.

PYE, K.; CROFT, D. J. Forensic geoscience: introduction and overview. **Geol. Soc. London Spec. Publ.**, v. 232, p. 1–5, 2004.

PYE, K. *et al.* Elemental analysis of soil samples for forensic purposes by inductively coupled plasma spectrometry — precision considerations. **Forensic Sci. Int.**, v. 160, p. 178–192, 2006.

PYE, K. **Geological and soil evidence: forensic applications**. [S. l.]: CRC Press, 2007.

PYE, K.; BLOTT, S. J. Particle size analysis of sediments, soils and related particulate materials for forensic purposes using laser granulometry. **Forensic Science International**, v. 144, n. 1, p. 19-27, 2004.

PYE, K.; BLOTT, S. J. Development of a searchable major and trace element database for use in forensic soil comparisons. **Science & Justice**, v. 49, n. 3, p. 170-181, 2009.

QUAGGIO, J. A. **Acidez e calagem em solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2000. 111 p.

QUEIRÓS, S. S. *et al.* Lipidic compounds found in soils surrounding human decomposing bodies and its use in forensic investigations—a narrative review. **Science & Justice**, 2023.

RESENDE, M. *et al.* **Pedologia: base para distinção de ambientes**. 5. ed. Lavras: Editora UFLA, 2007. 322 p.

RIBAUUX, Olivier; CANEPPELE, Stefano. Forensic intelligence. *In*: ROSSY, Q. (ed.). **The Routledge International Handbook of Forensic Intelligence and Criminology**. Routledge, 2018. p. 136-148.

RIO DE JANEIRO. **Resolução Estadual CERHI-RJ N° 18**, de 08 de novembro de 2006, divide o território do Rio de Janeiro para fins de gestão Recursos Hídricos. Disponível em: <https://www.ceivap.org.br/legirj/ResolucoesCERHI/Resolucao-CERHI%20107.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2021.

ROCHA, A. S. Os efeitos da reestruturação econômica metropolitana na Baixada Fluminense: apontamentos sobre o “novo” mercado imobiliário da região. Espaço e Economia. **Revista Brasileira de Geografia Econômica**, Ano 3, n.º 6, Janeiro / Junho de 2015. Disponível em: <http://espacoeconomia.revues.org/1677>. Acesso em: 10 dez. 2015.

RODRIGUES, A. Homicídios na Baixada Fluminense: Estado, mercado, criminalidade e poder. **Geo Uerj**, n. 31, p. 104-127, 2017.

RODRIGUES, J. G. **Caracterização geoquímica e mineralógica de perfis de intemperismo e sua contribuição para escorregamentos: o caso da bacia do Córrego do Príncipe, em Teresópolis, RJ.** 2014. Dissertação (Mestrado em Geociências – Geoquímica Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Geociências (Geoquímica), Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2014.

RUFFELL, A.; WILTSHIRE, P. Conjunctive use of quantitative and qualitative X-ray diffraction analysis of soils and rocks for forensic analysis. **Forensic science international**, v. 145, n. 1, p. 13-23, 2004.

RUFFELL, A.; MCKINLEY, J. Forensic geoscience: applications of geology, geomorphology and geophysics to criminal investigations. **Earth-Science Reviews**, v. 69, n. 3-4, p. 235-247, 2005.

SALVADOR, F. A.; BAHNIUK, A. Mineralogia e geologia forense para resolver uma trapaça de comércio exterior. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 48., 2017, Porto Alegre. **Anais[...]**. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Geologia, 2017. p. 477.

SANGWAN, P. *et al.* Soil as a tool of revelation in forensic science: a review. **Analytical Methods**, 2020.

SAVERGNINI, F. **Composição e distribuição espacial da matéria orgânica sedimentar nos estuários do Rio Paraíba do Sul, Rio das Ostras e Rio São João, RJ.** 2013. 203 f. Tese (Doutorado em Geociências - Geoquímica Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Geociências (Geoquímica), Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2013.

SCHAEFER, C. E. G. R.; FABRIS, J. D.; KER, J. C. Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review. **Clay Minerals**, v. 43, p. 137-154, 2008.

SCHROEDER, D. **Solos: fatos e conceitos.** São Paulo: ANDA, 2017.

SCHWERTMANN, U. Iron oxides. *In*: CHESWORTH, W. (ed.). **Encyclopedia of soil science.** [S. l.]: Springer Netherlands, 2008. p. 363-369.

- SHANSHAN, W. *et al.* Distribution, origin, and characteristics of n-Alkanes in surface soils from the Yellow River Delta Natural Reserve, China. **Soil Science Society of America Journal**, v. 81, n. 4, p. 915-922, 2017.
- SHIROTA, Y. *et al.* Construction of a forensic soil database of the Hokkaido region in Japan by synchrotron radiation X-ray analysis. **Journal of Japanese Society for Analytical Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 607-612, 2017.
- SILVA, A. A. G. **A perícia forense no Brasil**. 2010. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- SILVA, R. C. Vegetação do estado do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro. **Infoescola**, 2018. Disponível em: <https://www.infoescola.com/geografia/vegetacao-do-rio-de-janeiro/>. Acesso em: 24 fev. 2020.
- SOARES, L. M. V. Como obter resultados confiáveis em cromatografia. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 60, n. 1, p. 79-84, 2001.
- SOUZA, R. L. E os Pomos eram de ouro: a importância da Citricultura de Nova Iguaçu para a economia fluminense e brasileira nas décadas de 1920 à de 1940. **Epígrafe**, v. 3, n. 3, p. 171-194, oct. 2016. Doi: <http://dx.doi.org/10.11606/issn.2318-8855.v3i3p171-194>.
- STOUT, S. A. Leaf wax n-alkanes in leaves, litter, and surface soil in a low diversity, temperate deciduous angiosperm forest, Central Missouri, USA. **Chemistry and Ecology**, v. 36, n. 9, p. 810-826, 2020.
- SUGITA, R.; MARUMO, Y. M. Validity of color examination for forensic soil identification. **Forensic science international**, v. 83, n. 3, p. 201-210, 1996.
- SUGITA, R.; MARUMO, Y. M. Screening of Soil Evidence by a Combination of simple Techniques: validity of particle size distribution. **Forensic Science International**, v. 122, p. 155-158, 2001.
- TCE - Tribunal de Contas do Estado do Rio de Janeiro. **Estudo socioeconômico: Queimados**. 2021. Disponível em: https://www.tcerj.tc.br/portalnovo/publicadordearquivo/estudos_socioeconomicos. Acesso em: 28 dez. 2022.
- TEIXEIRA, C. C. **Estudo geoquímico em sedimentos da Amazônia Central**. 2010. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- TEIXEIRA, P. C. *et al.* **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, 2017. v. 4
- TESTONI, S. A.; MELO, V. F.; DAWSON, L. A.; SALVADOR, F. A. D. S.; KUNII, P. A. Validation of a Standard Operating Procedure (SOP) for forensic soils investigation in Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 43, 2019.

- TESTONI, S. A. *et al.* The use of a sequential extraction technique to characterize soil trace evidence recovered from a spade in a murder case in Brazil. **Journal of Forensic Sciences**, v. 65, n. 6, p. 1921-1934, 2020.
- TESTONI, S. A. *et al.* Evaluation of forensic soil traces from a crime scene: robbery of a safety deposit box in Brazil. **Geological Society**, London, Special Publications, v. 492, n. 1, p. 181-196, 2021.
- TESTONI, Samara *et al.* Soil colour and plant-wax markers: application in forensic investigations under urban subtropical environments. **Forensic Sciences**, v. 2, n. 1, p. 57-71, 2022.
- UNODC - United Nations Office on Drugs and Crim. **Global study on homicide**. 2023. Disponível em: https://www.unodc.org/documents/data-and-analysis/gsh/2023/Global_study_on_homicide_2023_web.pdf. Acesso em: 15 dez. 2023.
- UITDEHAAG, Stefan *et al.* Forensic comparison of soil samples using nondestructive elemental analysis. **Journal of forensic sciences**, v. 62, n. 4, p. 861-868, 2017.
- VARELA, M.; NASCIMENTO, R.; MARTINELLI, A.; HOTZA, D.; MELO, D.; MELO, M. Otimização de uma metodologia para análise mineralógica racional de argilominerais. **Cerâmica**, v. 51, 2005. Disponível em: 10.1590/S0366-69132005000400013. Acesso em: 10 set. 2021.
- VELHO, J. A.; COSTA, A. K.; DAMASCENO, C. T. M. **Locais de crime: dos vestígios à dinâmica criminosa**. Campinas: Millennium, 2013.
- WANG, Z. *et al.* Forensic differentiation of biogenic organic compounds from petroleum hydrocarbons in biogenic and petrogenic compounds cross-contaminated soils and sediments. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 7, p. 1174-1191, 2009.
- WANOGHO, S.; GETTINBY, G.; CADDY, B. Particle size distribution analysis of soils using laser diffraction. **Forensic Sci. Int.**, v. 33, p.117–128, 1987.
- XAVIER, R. A.; NETO, A. L. C. Caracterização geomorfológica da Bacia do rio Turvo-RJ: Médio Vale do rio Paraíba do Sul (MVPRS). **Revista Brasileira de Geomorfologia**, v. 15, n. 1, 2014.
- ZAMBELLO, F. R. **Análise multielementar quantitativa de solos e sedimentos por espectrometria de fluorescência de raios-x**. 2001. 53 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- ZISSIMOS, A. M.; CHRISTOFOROU, I. C.; MORISSEAU, E.; COHEN, D. R.; RUTHERFORD, N. F. Distribution of water-soluble inorganic ions in the soils of Cyprus. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 146, p. 1–8, 2014.

APÊNDICE A – TABELA DE CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS NA ÁREA DE ESTUDO (N=51)

AMOSTRA	GEOLOGIA	CLASSE DE SOLO	USO DO SOLO	MUNICÍPIO	COORDENADAS	TEMPO	VEGETAÇÃO
55-001	gnaise	argissolo	urbano	Queimados	-22.744903;-43.569905	bom	arbustos/grama
55-002	gnaise	argissolo	campo/pastagem	Queimados	-22.739107;-43.584658	bom	arbustos/grama
55-003	gnaise	argissolo	urbano	Queimados	-22.731507;-43.568356	bom	grama
55-004	gnaise	argissolo	urbano	Queimados	-22.696807;-43.608010	bom	arbustos/grama
55-005	gnaise	argissolo	urbano	Queimados	-22.728766;-43.577418	bom	arbustos/grama
55-006	gnaise	argissolo	campo/pastagem	Queimados	-22.717237;-43.597988	bom	arbustos
55-007	gnaise	latossolo	campo/pastagem	Queimados	-22.698399;-43.586936	bom	grama
55-008	gnaise	não consolidado	urbano	Queimados	-22.695466;-43.594075	bom	grama
54-001	granito	latossolo	urbano	Belford Roxo	-22.71452;-43.39357	bom	arbusto/grama
54-002	granito	não consolidado	urbano	Belford Roxo	-22.72760;-43.32796	nublado	arbustos/grama
54-003	granito	não consolidado	campo/pastagem	Belford Roxo	-22.74566;-43.32881	nublado	arbustos/grama
54-004	granito	não consolidado	campo/pastagem	Belford Roxo	-22.69706;-43.3430	nublado	arbustos/grama
54-005	granito	não consolidado	urbano	Belford Roxo	-22.71452;-43.33091	nublado	arbustos
54-006	granito	latossolo	urbano	Belford Roxo	-22.71629;-43.3880	nublado	grama
54-007	granito	não consolidado	urbano	Belford Roxo	-22.71381;-43.41966	nublado	grama
54-008	granito	latossolo	vegetação inicial	Belford Roxo	-22.700365;-43.406560	nublado	grama/arbustos
54-009	granito	não consolidado	campo/pastagem	Belford Roxo	-22.714328;-43.345888	bom	arbusto/grama
56-001	gnaise	argissolo	campo/pastagem	Nova Iguaçu	-22.760619;-43.600476	bom	arbustos/grama/árvores
56-002	gnaise	argissolo	urbano	Nova Iguaçu	-22.772496;-43.563856	bom	grama
56-003	gnaise	planossolo	urbano	Nova Iguaçu	-22.834957;-43.617623	bom	grama
56-004	sedimento	planossolo	campo/pastagem	Nova Iguaçu	-22.819553;-43.582791	bom	grama
56-005	gnaise	argissolo	urbano	Nova Iguaçu	-22.805950;-43.595128	bom	grama
56-006	gnaise	argissolo	urbano	Nova Iguaçu	-22.803519;-43.593280	bom	grama
56-007	gnaise	luvisolo	vegetação avançada	Nova Iguaçu	-22.808083;- 43.548145	nublado	arbusto/grama/arvores

56-008	gnaise	luvissolo	vegetação inicial	Nova Iguaçu	-22.803995;-43.549788	nublado	arbusto/grama/arvores
58-001	gnaise	argissolo	campo/pastagem	Nova Iguaçu	-22.727688;-43.507090	bom	arbustos/grama
58-002	granito	argissolo	campo/pastagem	Nova Iguaçu	-22.710929;-43.488587	bom	arbusto/grama
58-003	granito	argissolo	campo/pastagem	Nova Iguaçu	-22.716439;-43.490519	bom	grama
58-004	granito	latossolo	urbano	Nova Iguaçu	-22.696161;-43.516368	bom	arbusto/grama
58-005	granito	latossolo	campo/pastagem	Nova Iguaçu	-22.682497;-43.540626	bom	arbusto/grama
58-006	gnaise	planossolo	urbano	Nova Iguaçu	-22.682497;-43.540626	nublado	grama
58-007	granito	latossolo	campo/pastagem	Nova Iguaçu	-22.694516;-43.399603	nublado	arvores/arbustos
58-008	granito	latossolo	campo/pastagem	Nova Iguaçu	-22.694029;-43.396542	nublado	arvores/arbustos
58-009	gnaise	argissolo	campo/pastagem	Nova Iguaçu	-22.622528;-43.607443	nublado	arbusto/grama/arvores
58-010	gnaise	argissolo	campo/pastagem	Nova Iguaçu	-22.715911;-43.481948	nublado	grama/arbustos
58-011	granito	não consolidado	campo/pastagem	Nova Iguaçu	-22.646242;-43.415628	nublado	grama/arvores
58-012	granito	não consolidado	urbano	Nova Iguaçu	-22.623315;-43.395863	nublado	arbusto/grama/arvores
58-013	gnaise	planossolo	campo/pastagem	Nova Iguaçu	-22.648462;-43.465202	nublado	arbusto/grama/arvores
58-014	granito	latossolo	vegetação avançada	Nova Iguaçu	-22.647496;-43.493646	nublado	arbusto/grama/arvores
58-015	gnaise	argissolo	campo/pastagem	Nova Iguaçu	-22.626265;-43.609682	nublado	arbusto/grama/arvores
58-016	gnaise	cambissolo	vegetação inicial	Nova Iguaçu	-22.596162-43.561837	nublado	árvore/arbusto
58-017	granito	não consolidado	urbano	Nova Iguaçu	-22.71176-43.53388	nublado	arbusto/grama/arvores
48-001	granito	argissolo	campo/pastagem	Seropédica	-22.677126;-43.739531	bom	grama
48-002	gnaise	luvissolo	vegetação avançada	Seropédica	-22.678886-43.700213	bom	arbusto/grama/arvores
48-003	gnaise	argissolo	campo/pastagem	Seropédica	-22.682294;-43.680283	bom	arbusto/grama/arvores
48-004	sedimento	argissolo	campo/pastagem	Seropédica	-22.702756;-43.688919	bom	grama
48-005	sedimento	planossolo	campo/pastagem	Seropédica	-22.713177;-43.690523	bom	grama
48-006	gnaise	argissolo	reflorestamento	Seropédica	-22.761098;-43.707614	bom	arbusto/grama
48-007	sedimento	planossolo	campo/pastagem	Seropédica	-22.786507;-43.736932	bom	arbusto/grama
48-008	sedimento	planossolo	campo/pastagem	Seropédica	-22.822073-43.653467	bom	arbusto/grama
48-009	gnaise	planossolo	urbano	Seropédica	-22.817584-43.627974	bom	arbusto/grama

APÊNDICE B - TABELA DE COR, DENSIDADE DE PARTÍCULAS, PH E TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA, DAS AMOSTRAS NA ÁREA DE ESTUDO (N=51)

AMOSTRA	COR VALOR	COR CROMA	COR MATIZ	COR NOME	DENS,	pHH2O	pHKCl	ΔpH	MOS
55-001	5	8	7,5YR	strong brown	2,64	8,53	8,16	-0,37	3,47
55-002	6	4	2,5Y	light yellowish brown	2,59	8,63	8,40	-0,23	1,58
55-003	5	6	7,5YR	strong brown	2,66	8,26	8,19	-0,08	1,99
55-004	7	4	5Y	pale yellow	2,49	6,23	5,70	-0,53	1,47
55-005	6	4	10YR	light yellowish brown	2,56	7,52	7,05	-0,47	2,53
55-006	5	4	10YR	yellowish brown	2,51	5,55	4,59	-0,96	1,80
55-007	7	6	2Y	yellow	2,50	8,26	8,00	-0,26	1,81
55-008	7	2	7,5YR	pinkish gray	2,54	8,50	8,47	-0,03	1,83
54-001	6	4	2,5Y	light yellowish brown	2,68	8,43	8,37	-0,07	4,72
54-002	6	6	2,5Y	olive yellow	2,69	7,76	7,61	-0,16	4,44
54-003	6	8	7,5YR	reddish yellow	2,62	4,07	3,74	-0,33	2,79
54-004	7	6	10YR	yellow	2,61	7,87	7,49	-0,39	2,59
54-005	4	6	7,5YR	strong brown	2,52	6,77	6,42	-0,35	8,23
54-006	5	6	10YR	yellow brown	2,67	7,72	7,46	-0,26	3,99
54-007	4	6	7,5YR	strong brown	2,56	3,96	3,70	-0,25	7,64
54-008	4	2	2,5Y	dark grayish brown	2,68	8,14	7,96	-0,17	3,58
54-009	7	3	7,5YR	pink	2,67	9,19	8,99	-0,21	1,10
56-001	6	6	10YR	browish Yellow	2,69	8,55	8,52	-0,03	0,76
56-002	5	4	7,5YR	brown	2,61	7,32	6,87	-0,45	2,08
56-003	4	4	10YR	dark yellowish brown	2,34	6,08	5,41	-0,66	6,02
56-004	6	3	7,5YR	light brown	2,68	6,61	6,07	-0,53	1,00
56-005	7	6	2,5Y	yellow	2,52	7,40	7,70	0,30	1,67
56-006	5	8	5YR	yellowish red	2,87	5,64	5,23	-0,41	4,69

56-007	6	6	10YR	brownish yellow	2,61	5,07	3,93	-1,14	4,43
56-008	6	6	10YR	brownish yellow	2,69	5,95	4,78	-1,17	4,67
58-001	5	8	5YR	yellowish red	2,66	6,79	6,01	-0,78	4,72
58-002	5	6	7,5YR	strong brown	2,57	5,83	5,14	-0,70	4,70
58-003	7	3	7,5YR	pink	2,67	7,66	7,92	0,26	1,32
58-004	7	3	2,5Y	pale yellow	2,86	8,99	8,86	-0,13	1,38
58-005	5	4	10YR	yellowish brown	2,66	7,34	6,77	-0,56	2,78
58-006	5	4	2,5Y	light olive brown	2,73	8,07	8,01	-0,06	2,40
58-007	4	3	10YR	brown	2,67	6,94	6,23	-0,71	3,08
58-008	5	8	7,5YR	strong brown	2,78	7,17	6,92	-0,25	3,45
58-009	6	8	7,5YR	reddish yellow	2,72	5,41	4,95	-0,47	4,55
58-010	5	4	10YR	yellowish brown	2,84	8,14	7,94	-0,20	1,82
58-011	6	6	10YR	browish Yellow	2,72	4,76	3,98	-0,78	3,42
58-012	6	4	10YR	light yellowish brown	2,70	7,55	6,82	-0,72	2,67
58-013	5	6	10YR	yellowish brown	2,64	6,84	5,61	-1,23	3,98
58-014	6	6	7,5YR	reddish yellow	2,64	5,33	4,40	-0,94	5,22
58-015	6	3	10YR	pale brown	2,69	7,63	6,78	-0,85	2,04
58-016	6	6	10YR	brownish yellow	2,67	7,26	6,81	-0,45	1,80
58-017	5	8	7,5YR	strong brown	2,68	5,62	5,19	-0,43	6,31
48-001	4	3	10YR	dark yellowish brown	2,51	7,77	7,24	-0,53	5,82
48-002	6	2	2,5Y	light brownish gray	2,51	6,98	6,33	-0,65	1,97
48-003	7	6	2,5Y	yellow	2,68	7,55	7,02	-0,53	0,77
48-004	6	3	2,5Y	light yellowish brown	2,68	7,33	7,06	-0,27	1,99
48-005	5	2	10YR	grayish brown	2,68	7,33	6,80	-0,53	4,07
48-006	6	4	10YR	light yellowish brown	2,68	7,69	7,22	-0,47	2,11
48-007	5	3	2,5Y	light olive brown	2,49	6,33	5,63	-0,71	5,87
48-008	6	4	2,5Y	light yellowish brown	2,67	8,18	8,30	0,12	1,35
48-009	6	3	2,5Y	light yellowish brown	2,50	8,02	7,72	-0,30	3,81

APÊNDICE C - TABELA DE ANÁLISE GRANULOMÉTRICA, DAS AMOSTRAS NA ÁREA DE ESTUDO (N=51)

AMOSTRA	GRANULOMETRIAS									SOMATÓRIO		
	AREIA GROSSA	AREIA MÉDIA	AREIA FINA	AREIA MUITO FINA	SILTE MUITO GROSSA	SILTE GROSSA	SILTE MÉDIA	SILTE FINA	SILTE MUITO FINA	ARGILA	AREIA	SILTE
55-001	41,14	8,04	8,67	14,61	12,28	6,91	3,53	1,86	1,49	1,45	72,47	26,08
55-002	63,91	3,33	5,05	9,62	7,55	4,71	2,55	1,40	1,05	0,85	81,90	17,25
55-003	45,38	4,83	7,14	11,10	10,32	8,03	5,57	3,39	2,38	1,85	68,46	29,70
55-004	55,68	1,54	6,79	11,63	8,81	6,04	3,74	2,20	1,82	1,75	75,64	22,61
55-005	52,96	14,19	8,28	7,18	4,84	3,76	2,87	2,04	1,90	1,99	82,60	15,41
55-006	48,76	4,13	9,04	11,64	8,12	6,17	4,46	2,86	2,45	2,36	73,58	24,05
55-007	44,43	7,75	10,58	16,04	10,18	5,45	2,51	1,15	0,90	1,02	78,80	20,18
55-008	52,25	8,75	8,41	10,81	6,96	4,68	3,34	2,08	1,52	1,20	80,22	18,58
54-001	43,50	<L,D	0,91	9,86	13,55	12,83	8,19	4,63	3,53	3,01	54,26	42,72
54-002	41,93	<L,D	<L,D	<L,D	0,64	5,50	8,86	7,71	10,30	25,06	41,93	33,01
54-003	29,53	3,27	7,83	9,13	7,15	5,97	5,36	4,13	6,66	20,97	49,75	29,28
54-004	49,68	<L,D	0,81	8,78	12,06	11,43	7,30	4,12	3,14	2,68	59,27	38,05
54-005	35,10	<L,D	0,72	10,55	14,25	12,74	10,07	6,25	5,36	4,96	46,37	48,67
54-006	30,05	<L,D	1,13	12,20	16,77	15,88	10,14	5,73	4,36	3,73	43,38	52,89
54-007	18,69	<L,D	<L,D	<L,D	<L,D	4,58	12,72	12,84	16,89	34,28	18,69	47,03
54-008	45,43	9,45	8,01	10,12	7,93	6,57	4,84	3,03	2,45	2,17	73,00	24,83
54-009	58,35	16,26	10,29	6,26	3,08	2,13	1,45	0,85	0,66	0,67	91,17	8,16
56-001	35,55	15,27	14,97	16,57	8,82	4,01	1,88	1,01	0,91	1,01	82,37	16,63
56-002	40,02	16,53	11,36	10,94	7,21	5,28	3,50	2,03	1,60	1,52	78,86	19,63
56-003	68,83	2,51	1,69	4,33	5,80	5,71	4,34	2,71	2,18	1,91	77,35	20,74

56-004	82,10	6,27	5,46	2,63	0,99	0,66	0,52	0,39	0,44	0,54	96,46	3,00
56-005	70,15	7,78	7,36	6,05	3,05	1,95	1,30	0,83	0,74	0,78	91,35	7,87
56-006	25,70	15,58	11,46	10,89	8,91	7,67	6,28	4,09	3,96	5,45	63,63	30,92
56-007	30,35	<L,D	3,18	10,25	11,09	11,01	10,35	8,29	8,12	7,38	43,77	48,84
56-008	43,78	<L,D	4,23	22,91	15,81	7,00	3,08	1,39	0,99	0,80	70,92	28,27
58-001	24,84	<L,D	5,54	24,09	19,26	11,48	6,81	3,58	2,31	2,09	54,47	43,44
58-002	29,26	6,49	8,89	14,95	12,27	9,94	7,18	4,30	3,45	3,27	59,59	37,13
58-003	37,13	16,33	12,52	12,22	8,06	5,90	3,41	1,72	1,36	1,34	78,20	20,46
58-004	51,87	15,88	11,25	7,47	3,67	2,90	2,57	1,89	1,44	1,05	86,47	12,48
58-005	53,44	10,77	9,89	10,60	5,83	3,47	2,22	1,35	1,15	1,27	84,71	14,02
58-006	62,47	4,05	4,85	6,64	5,84	4,96	3,78	2,64	2,36	2,43	78,00	19,57
58-007	49,59	14,17	6,92	5,39	4,18	4,56	4,81	3,51	3,32	3,54	76,07	20,39
58-008	33,50	<L,D	0,72	9,29	14,50	13,54	10,68	6,56	5,06	6,15	43,51	50,34
58-009	48,15	12,43	8,17	9,00	5,41	3,94	3,24	2,33	2,91	4,42	77,75	17,82
58-010	60,02	2,36	6,40	11,49	7,86	4,98	2,91	1,68	1,28	1,02	80,27	18,72
58-011	57,17	4,50	4,76	6,88	6,77	6,46	5,07	3,17	2,61	2,61	73,31	24,08
58-012	37,92	5,50	7,87	16,03	12,31	8,26	5,32	2,91	2,02	1,85	67,33	30,82
58-013	48,18	3,29	9,14	16,39	9,35	5,58	3,42	1,87	1,43	1,37	76,98	21,64
58-014	37,14	0,13	5,16	14,33	13,66	10,82	7,73	4,52	3,46	3,04	56,77	40,19
58-015	35,67	10,17	14,22	16,67	10,42	6,56	3,10	1,34	0,90	0,94	76,74	22,32
58-016	50,05	11,61	10,42	12,75	6,73	3,33	1,85	1,10	0,99	1,17	84,83	14,00
58-017	29,68	<L,D	1,24	8,30	10,11	10,90	9,76	6,85	7,83	15,32	39,23	45,45
48-001	26,15	<L,D	0,69	10,66	15,25	16,25	12,75	7,75	5,77	4,75	37,49	57,76
48-002	49,89	5,48	10,15	14,60	9,29	5,08	2,38	1,23	0,97	0,94	80,11	18,95
48-003	39,70	15,59	13,69	11,81	6,77	4,95	3,17	1,73	1,34	1,25	80,79	17,96
48-004	60,68	5,48	6,37	10,19	7,02	4,52	2,35	1,23	1,08	1,09	82,71	16,20
48-005	42,13	<L,D	0,12	6,79	12,37	13,86	10,11	5,71	4,55	4,35	49,04	46,61

48-006	62,44	0,09	4,02	10,90	10,18	6,39	2,96	1,30	0,91	0,80	77,45	21,75
48-007	39,36	0,18	5,58	12,32	12,58	11,24	7,87	4,45	3,50	2,93	57,44	39,64
48-008	68,93	1,02	3,04	6,42	6,70	6,00	3,66	1,89	1,31	1,02	79,42	19,56
48-009	42,37	5,34	9,39	13,78	10,04	7,37	5,01	2,87	2,08	1,74	70,88	27,37

L.D= 0,01%

APÊNDICE D - TABELA DE ANÁLISE ELEMENTAR, DAS AMOSTRAS NA ÁREA DE ESTUDO (N=51)

AMOSTRA	ELEMENTOS [%]											ÍNDICE				
	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zr	CIA [%]	Si/Fe	Al/Fe	Si/Al	Si/Al+Fe
55-001	0,113	1,075	12,558	22,029	0,289	1,953	3,210	1,623	0,225	17,469	0,212	68	1,26	0,72	1,75	0,73
55-002	0,224	0,713	10,128	25,526	0,373	4,526	4,635	1,143	0,248	8,416	0,474	51	3,03	1,20	2,52	1,38
55-003	0,254	0,663	11,989	26,418	0,403	2,938	2,706	1,091	0,195	8,798	0,358	67	3,00	1,36	2,20	1,27
55-004	0,118	0,121	13,430	25,380	0,183	6,651	<L,D	1,187	0,059	3,608	0,674	74	7,03	3,72	1,89	1,49
55-005	<L,D	0,335	12,275	27,122	0,239	2,877	0,71	1,336	0,14	7,184	0,683	81	3,78	1,71	2,21	1,39
55-006	0,147	0,153	8,462	29,846	0,206	3,928	0,602	1,244	0,151	5,686	0,423	70	5,25	1,49	3,53	2,11
55-007	0,065	0,336	11,377	26,498	0,212	3,626	0,989	1,017	0,042	5,418	0,676	74	4,89	2,10	2,33	1,58
55-008	0,194	0,541	9,516	26,633	0,227	6,054	7,075	1,367	0,245	4,122	0,878	41	6,46	2,31	2,80	1,95
54-001	0,313	0,389	10,878	26,957	0,227	2,177	3,225	1,347	0,088	8,836	0,278	64	3,05	1,23	2,48	1,37
54-002	<L,D	0,069	14,303	25,424	0,125	0,346	1,161	1,593	0,021	5,484	0,378	89	4,64	2,61	1,78	1,28
54-003	<L,D	<L,D	16,764	22,270	0,156	0,076	0,062	1,903	0,009	13,853	0,178	99	1,61	1,21	1,33	0,73
54-004	<L,D	<L,D	16,067	29,148	0,163	0,672	0,449	0,77	0,042	6,596	0,309	94	4,42	2,44	1,81	1,29
54-005	<L,D	0,211	16,853	23,687	0,305	0,858	1,950	1,217	0,054	10,351	0,089	84	2,29	1,63	1,41	0,87
54-006	<L,D	0,074	17,444	20,650	0,210	0,491	0,963	2,615	0,070	20,790	0,216	91	0,99	0,84	1,18	0,54
54-007	<L,D	<L,D	16,941	22,081	0,123	0,061	0,114	1,667	0,011	13,945	0,468	99	1,58	1,21	1,30	0,71
54-008	0,302	0,675	11,489	25,357	0,317	2,649	5,832	1,326	0,118	8,328	0,465	53	3,04	1,38	2,21	1,28
54-009	0,244	0,610	8,610	26,739	0,424	0,282	0,601	0,186	0,126	10,227	1,149	87	2,61	0,84	3,11	1,42
56-001	0,127	0,329	10,963	26,418	0,263	4,977	1,639	1,096	0,081	7,111	0,523	65	3,72	1,54	2,41	1,46
56-002	0,295	0,439	9,011	29,173	0,381	3,084	1,370	1,800	0,14	7,249	0,935	68	4,02	1,24	3,24	1,79
56-003	0,074	0,266	12,793	27,775	0,232	3,208	0,749	1,027	0,039	7,213	0,231	79	3,85	1,77	2,17	1,39
56-004	0,072	0,186	8,779	31,753	0,434	1,554	0,669	2,545	0,155	7,047	0,99	81	4,51	1,25	3,62	2,01
56-005	0,182	0,458	8,859	28,580	0,295	2,413	4,022	1,151	0,097	6,712	0,633	55	4,26	1,32	3,23	1,84
56-006	<L,D	0,068	15,515	23,808	0,076	0,784	0,276	1,297	0,036	12,827	0,297	94	1,86	1,21	1,53	0,84

56-007	0,544	0,353	11,357	25,992	0,105	5,069	<L,D	1,031	0,170	7,938	0,222	73	3,27	1,43	2,29	1,35
56-008	0,652	1,134	12,320	23,833	0,090	0,423	0,492	1,457	0,145	12,176	0,117	88	1,96	1,01	1,93	0,97
58-001	<L,D	0,957	15,207	22,501	0,113	0,795	1,022	1,487	0,142	17,654	0,193	89	1,27	0,86	1,48	0,68
58-002	0,133	0,382	12,402	25,357	0,076	4,554	0,417	1,031	0,128	9,466	0,187	76	2,68	1,31	2,04	1,16
58-003	0,677	0,337	8,473	27,073	0,153	7,726	2,802	0,77	0,064	3,908	0,295	46	6,93	2,17	3,20	2,19
58-004	0,116	0,956	7,454	24,628	0,462	1,707	12,780	1,238	1,286	14,263	1,078	29	1,73	0,52	3,30	1,13
58-005	0,3	0,492	9,901	29,920	0,287	3,830	1,073	1,252	0,100	8,879	1,487	69	3,37	1,12	3,02	1,59
58-006	0,109	0,296	10,995	27,621	0,274	1,642	2,935	1,636	0,065	7,098	0,87	68	3,89	1,55	2,51	1,53
58-007	<L,D	0,038	12,583	29,570	0,251	0,73	0,857	1,471	0,029	3,868	0,787	88	7,64	3,25	2,35	1,80
58-008	<L,D	0,088	19,052	22,580	0,146	0,447	0,505	0,99	0,121	12,716	0,195	95	1,78	1,50	1,19	0,71
58-009	<L,D	0,097	16,242	22,045	0,155	1,248	0,165	1,218	0,027	8,999	0,301	94	2,45	1,80	1,36	0,87
58-010	0,476	0,832	9,560	24,947	0,244	3,942	5,115	1,150	0,105	7,279	0,447	48	3,43	1,31	2,61	1,48
58-011	0,200	0,143	13,429	22,346	0,203	5,062	<L,D	1,490	0,188	9,582	0,251	78	2,33	1,40	1,66	0,97
58-012	0,323	0,216	12,592	24,471	0,182	6,398	0,732	0,79	0,106	6,963	0,645	68	3,51	1,81	1,94	1,25
58-013	0,394	0,692	13,224	23,882	0,158	6,350	0,916	0,91	0,139	6,096	0,304	68	3,92	2,17	1,81	1,24
58-014	<L,D	0,059	14,973	24,006	0,103	4,564	<L,D	0,8	0,191	9,143	0,461	83	2,63	1,64	1,60	1,00
58-015	0,677	0,847	9,060	26,783	0,456	5,134	2,543	1,290	0,085	5,547	0,349	54	4,83	1,63	2,96	1,83
58-016	0,244	0,114	7,584	23,902	0,158	9,051	<L,D	0,659	0,035	2,904	0,630	54	8,23	2,61	3,15	2,28
58-017	<L,D	<L,D	16,564	22,052	0,154	0,212	0,263	1,648	0,023	16,803	0,357	97	1,31	0,99	1,33	0,66
48-001	0,223	0,68	12,944	25,405	0,155	2,702	1,990	0,86	0,096	9,770	0,125	73	2,60	1,32	1,96	1,12
48-002	1,117	0,567	7,597	26,787	0,241	6,391	2,343	2,091	0,108	5,078	0,241	46	5,28	1,50	3,53	2,11
48-003	0,532	0,326	7,877	30,137	0,209	5,336	1,379	0,78	0,064	3,520	0,392	56	8,56	2,24	3,83	2,64
48-004	0,234	0,84	9,812	29,074	0,223	2,119	1,720	1,521	0,086	6,754	0,455	71	4,30	1,45	2,96	1,76
48-005	0,264	0,729	11,732	25,911	0,118	2,653	1,700	1,410	0,077	8,160	0,188	73	3,18	1,44	2,21	1,30
48-006	0,516	1,095	10,604	26,566	0,171	4,347	1,796	0,99	0,099	7,577	0,212	64	3,51	1,40	2,51	1,46
48-007	0,415	0,662	10,341	27,950	0,125	6,476	1,185	0,83	0,077	5,275	0,206	61	5,30	1,96	2,70	1,79
48-008	0,568	0,741	8,810	28,421	0,223	5,086	2,818	1	0,165	6,796	0,229	52	4,18	1,30	3,23	1,82
48-009	0,386	0,677	10,117	25,667	0,159	4,092	4,573	0,99	0,099	5,879	0,223	52	4,37	1,72	2,54	1,60

L.D= 0,001%

APÊNDICE E - TABELA DE ANÁLISE MINERALÓGICA, DAS AMOSTRAS NA ÁREA DE ESTUDO (N=51)

AMOSTRA	MINERAIS [%]											
	Quartzo	Caulinita	Feldspato Alcalino	Feldspato Plagioclásio	Anfibólio	Mica	Clorita	Gibbsita	Óxido Ti	Goetita	Calcita	Zircão
55-001	12,45	36,25	10,04	11,99	7,62	6,89	<L,D	<L,D	5,19	6,19	3,40	<L,D
55-002	27,43	16,14	29,04	8,93	0,77	11,16	<L,D	<L,D	2,08	<L,D	2,52	<L,D
55-003	30,98	18,51	18,40	17,29	3,26	10,31	<L,D	<L,D	1,24	<L,D	<L,D	<L,D
55-004	12,31	39,71	32,75	7,44	<L,D	1,75	<L,D	3,48	1,37	0,93	0,27	<L,D
55-005	32,15	38,43	16,31	6,98	<L,D	3,46	<L,D	<L,D	<L,D	2,66	<L,D	<L,D
55-006	38,77	25,17	21,30	6,76	<L,D	5,58	<L,D	<L,D	2,41	<L,D	<L,D	<L,D
55-007	26,33	41,94	22,20	2,38	1,74	3,59	<L,D	<L,D	1,82	<L,D	<L,D	<L,D
55-008	30,77	15,85	35,74	4,51	<L,D	5,11	<L,D	2,30	<L,D	<L,D	5,35	<L,D
54-001	32,71	33,86	9,83	8,49	3,24	4,56	<L,D	1,39	<L,D	3,51	2,41	<L,D
54-002	23,78	59,85	2,60	4,63	2,18	1,65	<L,D	<L,D	3,87	1,46	<L,D	<L,D
54-003	21,35	61,02	<L,D	<L,D	<L,D	<L,D	<L,D	<L,D	5,64	11,99	<L,D	<L,D
54-004	21,13	60,36	2,60	4,31	0,87	4,26	<L,D	0,25	1,72	4,48	<L,D	<L,D
54-005	8,92	74,43	5,08	4,20	<L,D	3,84	<L,D	0,53	3,00	<L,D	<L,D	<L,D
54-006	9,22	60,35	3,58	<L,D	<L,D	3,82	<L,D	4,09	3,14	12,50	<L,D	1,91
54-007	12,45	66,72	<L,D	<L,D	<L,D	<L,D	<L,D	1,76	6,47	12,60	<L,D	<L,D
54-008	37,09	20,58	14,09	12,20	4,19	2,70	<L,D	0,28	4,88	<L,D	2,17	<L,D
54-009	42,14	9,23	15,62	10,47	1,77	2,52	7,50	1,51	3,25	<L,D	5,65	0,34
56-001	25,56	29,82	28,06	4,88	<L,D	4,69	<L,D	<L,D	2,43	4,56	<L,D	<L,D
56-002	45,81	18,53	13,25	11,23	0,53	4,65	<L,D	<L,D	2,00	4,00	<L,D	<L,D
56-003	11,03	58,56	10,82	3,80	<L,D	4,65	<L,D	2,67	2,41	6,06	<L,D	<L,D
56-004	52,61	28,34	8,41	2,44	<L,D	3,81	<L,D	<L,D	2,95	1,45	<L,D	<L,D
56-005	50,86	22,07	8,91	8,35	1,39	3,81	<L,D	<L,D	2,56	2,05	<L,D	<L,D
56-006	15,36	63,84	6,42	<L,D	2,17	4,94	<L,D	<L,D	<L,D	7,26	<L,D	<L,D

56-007	14,05	25,65	17,66	18,84	<L,D	16,65	<L,D	1,84	2,48	2,84	<L,D	<L,D
56-008	10,41	26,92	17,81	24,06	<L,D	12,08	<L,D	<L,D	5,07	3,64	<L,D	<L,D
58-001	9,44	50,38	8,29	7,47	8,92	3,59	<L,D	<L,D	4,48	7,42	<L,D	<L,D
58-002	7,27	54,10	25,50	7,62	<L,D	4,48	<L,D	<L,D	<L,D	<L,D	<L,D	<L,D
58-003	21,33	8,98	43,80	20,78	1,88	3,24	<L,D	<L,D	<L,D	<L,D	<L,D	<L,D
58-004	54,65	9,20	13,45	1,56	<L,D	2,15	<L,D	<L,D	1,55	2,04	12,80	<L,D
58-005	39,15	21,56	17,29	13,21	2,31	3,14	<L,D	<L,D	<L,D	2,41	<L,D	0,94
58-006	46,11	29,45	8,44	4,61	<L,D	2,06	<L,D	<L,D	2,34	3,89	3,10	<L,D
58-007	32,79	48,70	4,87	3,68	<L,D	1,27	<L,D	5,29	3,00	<L,D	<L,D	0,41
58-008	3,55	64,23	8,80	3,92	2,25	2,02	<L,D	5,54	3,37	6,31	<L,D	<L,D
58-009	32,29	41,01	3,65	3,45	<L,D	4,31	<L,D	8,29	3,31	3,69	<L,D	<L,D
58-010	26,00	16,20	22,09	21,75	3,80	6,25	<L,D	<L,D	<L,D	<L,D	3,89	<L,D
58-011	17,62	36,13	25,38	11,29	<L,D	1,28	<L,D	1,52	3,16	<L,D	0,34	1,81
58-012	9,56	23,18	40,88	9,54	<L,D	6,89	<L,D	7,87	<L,D	1,66	<L,D	<L,D
58-013	6,17	25,50	36,67	16,85	0,57	5,26	<L,D	8,98	<L,D	<L,D	<L,D	<L,D
58-014	5,82	51,05	29,59	2,98	<L,D	1,59	<L,D	1,85	3,56	3,56	<L,D	<L,D
58-015	34,32	9,36	26,61	18,37	1,31	7,79	<L,D	0,68	0,72	<L,D	<L,D	<L,D
58-016	34,78	7,24	41,25	3,80	<L,D	5,47	<L,D	2,08	<L,D	<L,D	4,34	<L,D
58-017	11,29	65,27	<L,D	<L,D	<L,D	<L,D	<L,D	<L,D	6,56	16,88	<L,D	<L,D
48-001	20,15	39,45	14,01	16,38	1,03	5,03	<L,D	<L,D	<L,D	3,96	<L,D	<L,D
48-002	28,48	4,34	35,06	24,80	0,67	3,51	<L,D	<L,D	0,41	1,57	<L,D	<L,D
48-003	42,21	10,38	22,23	18,20	2,52	3,77	<L,D	<L,D	<L,D	<L,D	<L,D	<L,D
48-004	38,93	23,81	6,22	17,83	3,43	7,71	<L,D	<L,D	2,06	<L,D	<L,D	<L,D
48-005	22,19	31,06	17,23	20,38	3,38	5,75	<L,D	<L,D	<L,D	<L,D	<L,D	<L,D
48-006	23,52	19,54	20,81	23,28	2,23	10,63	<L,D	<L,D	<L,D	<L,D	<L,D	<L,D
48-007	17,44	21,31	36,38	16,31	1,01	3,92	<L,D	<L,D	3,04	0,59	<L,D	<L,D
48-008	44,09	7,45	19,68	14,57	1,77	7,89	<L,D	<L,D	0,80	2,58	<L,D	<L,D
48-009	25,99	20,03	23,41	17,09	2,40	5,83	<L,D	0,46	1,02	0,59	2,21	<L,D

L.D= 0,01%

AMOSTRA	ÍNDICES			
	Kln/Gibs	Kln/Felds	Kln/qtz	Qtz/Felds
55-001	<L,D	1,65	2,91	0,57
55-002	<L,D	0,43	0,59	0,72
55-003	<L,D	0,52	0,60	0,87
55-004	11,42	0,99	3,23	0,31
55-005	<L,D	1,65	1,20	1,38
55-006	<L,D	0,90	0,65	1,38
55-007	<L,D	1,71	1,59	1,07
55-008	6,90	0,39	0,52	0,76
54-001	24,45	1,85	1,04	1,78
54-002	<L,D	8,28	2,52	3,29
54-003	<L,D	<L,D	2,86	
54-004	245,37	8,73	2,86	3,06
54-005	139,15	8,02	8,35	0,96
54-006	14,75	16,85	6,55	2,57
54-007	37,98	<L,D	5,36	
54-008	73,71	0,78	0,55	1,41
54-009	6,12	0,35	0,22	1,62
56-001	<L,D	0,91	1,17	0,78
56-002	<L,D	0,76	0,40	1,87
56-003	21,96	4,01	5,31	0,75
56-004	<L,D	2,61	0,54	4,85
56-005	0,00	1,28	0,43	2,95
56-006	0,00	9,94	4,16	2,39
56-007	13,93	0,70	1,83	0,38
56-008	<L,D	0,64	2,59	0,25

Kln – Caunita; Qtz – Quartzo; Felds – Feldspato (alcalino+plagioclasio),

58-001	<L,D	3,20	5,34	0,60
58-002	<L,D	1,63	7,44	0,22
58-003	<L,D	0,14	0,42	0,33
58-004	<L,D	0,61	0,17	3,64
58-005	<L,D	0,71	0,55	1,28
58-006	<L,D	2,26	0,64	3,53
58-007	9,21	5,70	1,49	3,84
58-008	11,60	5,05	18,11	0,28
58-009	4,95	5,78	1,27	4,55
58-010	<L,D	0,37	0,62	0,59
58-011	23,78	0,99	2,05	0,48
58-012	2,95	0,46	2,43	0,19
58-013	2,84	0,48	4,13	0,12
58-014	27,58	1,57	8,77	0,18
58-015	13,74	0,21	0,27	0,76
58-016	3,48	0,16	0,21	0,77
58-017	<L,D	<L,D	5,78	
48-001	<L,D	1,30	1,96	0,66
48-002	<L,D	0,07	0,15	0,48
48-003	<L,D	0,26	0,25	1,04
48-004	<L,D	0,99	0,61	1,62
48-005	<L,D	0,83	1,40	0,59
48-006	<L,D	0,44	0,83	0,53
48-007	<L,D	0,40	1,22	0,33
48-008	<L,D	0,22	0,17	1,29
48-009	43,45	0,49	0,77	0,64