



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS**

**PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIA E NANOBIOTECNOLOGIA**

**BRUNO ZSCHABER MAVIGNIER DE CASTRO**

**CARACTERIZAÇÃO DE VESTÍGIOS DE SOLOS VISANDO À PRODUÇÃO  
DE PROVAS MATERIAIS FORENSES**

**Brasília  
2023**

**BRUNO ZSCHABER MAVIGNIER DE CASTRO**

**CARACTERIZAÇÃO DE VESTÍGIOS DE SOLOS VISANDO À PRODUÇÃO  
DE PROVAS MATERIAIS FORENSES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Nanociência e Nanobiotecnologia do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de Brasília, como parte integrante dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Nanociência e Nanobiotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Henrique Sousa

Coorientador: Dr. Juliano de Andrade Gomes

**Brasília  
2023**

**BRUNO ZSCHABER MAVIGNIER DE CASTRO**

**CARACTERIZAÇÃO DE VESTÍGIOS DE SOLOS VISANDO À PRODUÇÃO  
DE PROVAS MATERIAIS FORENSES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Nanociência e Nanobiotecnologia do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de Brasília, como parte integrante dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Nanociência e Nanobiotecnologia.

**Brasília, 30 de junho de 2023.**

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Orientador: Prof. Dr.  
Marcelo Henrique Sousa**

---

**Membro Vinculado: Prof. Dr.  
Juliano Alexandre Chaker**

---

**Membro Externo: Dr.  
Eduardo José Jucá Mallmann**

## FICHA CATALOGRÁFICA

Castro, Bruno Zschaber Mavignier de

Caracterização de vestígios de solos visando à produção de provas materiais forenses / Bruno Zschaber Mavignier de Castro. – Brasília, 2023, 78p.

Orientador: Marcelo Henrique Sousa

Coorientador: Juliano de Andrade Gomes

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Brasília - Instituto de Ciências Biológicas – Programa de Pós-Graduação em Nanociência e Nanobiotecnologia

1. Nanotecnologia 2. Solos forenses 3. Fração argila  
4. Difração de raios X (DRX) 5. Radiação Síncrotron  
6. Potencial Zeta 7. Quimiometria

## RESUMO

O solo é uma mistura de matéria orgânica e inorgânica cujos componentes, entre eles a argila, contêm características individualizadoras específicas. No contexto forense, os vestígios do solo são importantes evidências, uma vez que frequentemente se aderem a indivíduos e objetos associados a ações criminosas. A partir da análise dos referidos vestígios, é possível, por exemplo, relacionar um suspeito a um local de crime ou descartar tal relação. No presente estudo foi levantada a hipótese de que amostras de solo coletadas de locais diferentes podem ser diferenciadas entre si a partir da análise da sua fração de argila isoladamente. Para testar a hipótese apresentada, 16 amostras de Latossolo e 16 amostras de Cambissolo foram coletadas da camada superficial (profundidade entre 0 e 10 cm), em transectos de áreas com mesmas geologia e geomorfologia localizadas no Distrito Federal (DF). No caso do Latossolo, foram realizadas coletas distantes 2 m, 10 m, 100 m e 1.000 m entre si (quatro amostras de solo para cada intervalo), com distância total de 4.446 m e, no caso do Cambissolo, as amostras foram coletadas a cada 2 m, 10 m, 100 m e 300 m de distância entre si (também com quatro amostras de solo para cada intervalo), totalizando 1.646 m. Frações de argila foram extraídas das amostras de solo e analisadas quanto à cristalinidade por difração de raios X (síncrotron) e quanto ao potencial zeta. O conjunto de dados foi submetido à análise multivariada e os resultados variaram de acordo com a técnica utilizada, tanto para as análises realizadas com os dois tipos de solo quanto para as análises realizadas com amostras do mesmo solo. Com base nos resultados, foi possível concluir que as duas técnicas foram eficientes (isoladamente ou em conjunto) para diferenciar as amostras de solo examinadas. Quando as amostras de mesmo solo foram comparadas entre si, ambas as técnicas obtiveram os melhores resultados (discriminação) com as amostras coletadas às maiores distâncias. A análise forense de amostras de solo se apresenta, portanto, como um campo promissor, uma vez que a porção argila presente nas referidas amostras pode ser útil mesmo quando utilizadas técnicas analíticas de rotina.

**Palavras-chaves:** Nanotecnologia, Solos forenses, Fração argila, Difração raios X (DRX), Radiação Síncrotron, Potencial Zeta, Quimiometria.

## ABSTRACT

Soil is a mixture of organic and inorganic matter whose components, including clay, contain specific individualizing characteristics. In the forensic context, soil traces are important evidence, since they often adhere to individuals and objects associated with criminal actions. Based on the analysis of said traces, it is possible, for example, to link a suspect to a crime scene or to rule out such a link. In the present study, the hypothesis was raised that soil samples collected from different locations can be differentiated from each other based on the analysis of their clay fraction alone. To test the presented hypothesis, 16 samples of Oxisol and 16 samples of Cambisol were collected from the superficial layer (depth between 0 and 10 cm), in transects of areas with the same geology and geomorphology located in the Federal District (DF). In the case of the Oxisol, collections were carried out 2 m, 10 m, 100 m and 1,000 m apart (four soil samples for each interval), with a total distance of 4,446 m and, in the case of the Cambisol, the samples were collected every 2 m, 10 m, 100 m and 300 m apart (also with four soil samples for each interval), totaling 1,646 m. Clay fractions were extracted from soil samples and analyzed for crystallinity by X-ray diffraction (synchronon) and for zeta potential. The data set was submitted to multivariate analysis and the results varied according to the technique used, both for the analyzes carried out with the two types of soil and for the analyzes carried out with samples of the same soil. Based on the results, it was possible to conclude that the two techniques were efficient (alone or together) to differentiate the examined soil samples. When samples from the same soil were compared to each other, both techniques obtained the best results (discrimination) with samples collected at greater distances. Forensic analysis of soil samples is therefore a promising field, since the clay portion present in said samples can be useful even when routine analytical techniques are used.

**Keywords:** Nanotechnology, Soil Forensic, Clay fraction, X-ray diffraction (XRD), Synchrotron radiation, Zeta Potencial, Chemometric.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Crescimento na quantidade de publicações relacionadas aos temas “ciência forense” e “ciências forenses” no período compreendido entre os anos de 1997 a 2021 ...	17
<b>Figura 2.</b> Composição do solo.....	18
<b>Figura 3.</b> Processo de formação do solo (A) e horizontes do solo (B) .....	19
<b>Figura 4.</b> Vestígios de solo constatados em um calçado .....	21
<b>Figura 5.</b> Escala de textura utilizada para solo .....	23
<b>Figura 6.</b> Mapa pedológico do Distrito Federal (extraído do Atlas do Distrito Federal, Companhia de Planejamento do Distrito Federal – CODEPLAN, 2020).....	24
<b>Figura 7.</b> Ilustração esquemática de um difratômetro de raios X e de um difratograma (adaptada) .....	25
<b>Figura 8.</b> Esquema estrutural da caulinita (adaptado) .....	28
<b>Figura 9.</b> Representação das estruturas cristalinas da hematita (A) e da goethita (B) .....	29
<b>Figura 10.</b> Diagrama mostrando a concentração iônica, a camada estacionária, o plano de deslizamento e o potencial zeta (adaptada) .....	30
<b>Figura 11.</b> Imagem aérea do Distrito Federal (extraída do <i>software Google Earth®</i> ), com destaque para as regiões onde foram realizadas as coletas das amostras de Latossolo (LV1 – LV16) e Cambissolo (CX1-CX16). .....	33
<b>Figura 12.</b> Diagrama ilustrativo das distâncias de coleta das amostras de Latossolo. ....	34
<b>Figura 13.</b> Diagrama ilustrativo das distâncias de coleta das amostras de Cambissolo.....	34
<b>Figura 14.</b> Diagrama ilustrativo dos procedimentos adotados no tratamento das amostras de solo examinadas.....	35
<b>Figura 15.</b> Difratogramas de raios X típicos para amostras de argila de Latossolo (A) e de Cambissolo (B), obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas (SP) – Espectros bruto e ajustado. ....	39
<b>Figura 16.</b> Picos de caulinita em duas regiões do difratograma de raios X utilizados no cálculo do índice de cristalinidade de Hughes & Brown (adaptada) .....	40
<b>Figura 17.</b> Representação esquemática da equação de Bragg (adaptada) .....	41
<b>Figura 18.</b> Gráfico 3D da Análise de Componentes Principais (ACP) dos resultados obtidos com difratometria de raios X das amostras de argila de Cambissolo e Latossolo contendo óxidos de ferro. ....	47
<b>Figura 19.</b> Gráficos 3D da Análise de Componentes Principais (ACP) dos resultados obtidos com difratometria de raios X das amostras de argila de Latossolo (A) e Cambissolo (B) contendo óxidos de ferro. ....	48
<b>Figura 20.</b> Gráfico 3D da Análise de Componentes Principais (ACP) dos resultados obtidos com difratometria de raios X das amostras de argila de Latossolo e Cambissolo contendo óxidos de alumínio.....	49
<b>Figura 21.</b> Gráfico 3D da Análise de Componentes Principais (ACP) dos resultados obtidos com difratometria de raios X das amostras de argila de Latossolo (A) e de Cambissolo (B) contendo óxido de alumínio. ....	50

<b>Figura 22.</b> Gráfico 3D da Análise de Componentes Principais (ACP) dos resultados obtidos com difratometria de raios X das amostras de argila de Latossolo e Cambissolo contendo óxidos de ferro e alumínio. ....	51
<b>Figura 23.</b> Gráfico 3D da Análise de Componentes Principais (ACP) dos resultados obtidos com difratometria de raios X das amostras de argila de Latossolo (A) e Cambissolo (B) contendo óxidos de ferro e alumínio. ....	53
<b>Figura 24.</b> Gráfico 3D da Análise de Componentes Principais (ACP) dos resultados obtidos com difratometria de raios X das amostras de argila de Latossolo e Cambissolo em conjunto. ....	54
<b>Figura 25.</b> Gráfico 3D da Análise de Componentes Principais (ACP) dos resultados obtidos com difratometria de raios X das amostras de argila de Latossolo (A) e Cambissolo (B)...	55
<b>Figura 26.</b> Gráfico 3D da Análise de Componentes Principais (ACP) dos resultados obtidos com o potencial zeta das amostras de argila de Latossolo e Cambissolo. ....	56
<b>Figura 27.</b> Gráfico 3D da Análise de Componentes Principais (ACP) dos resultados obtidos com o potencial zeta das amostras de argila de Latossolo (A) e Cambissolo (B). ....	58
<b>Figura 28.</b> Gráfico 3D da Análise de Componentes Principais (ACP) dos resultados obtidos com difratometria de raios X e potencial zeta das amostras de argila de Latossolo e Cambissolo. ....	59
<b>Figura 29.</b> Gráfico 3D da Análise de Componentes Principais (ACP) dos resultados obtidos com difratometria de raios X e potencial zeta das amostras de argila de Latossolo (A) e Cambissolo (B). ....	60



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Dados de análise cristalográfica obtidos por difração de raios X das amostras de argila. ....	45
<b>Tabela 2.</b> Dados (média das medições) do potencial zeta das amostras de argila. ....	46
<b>Tabela 3.</b> Técnicas eficientes para separar as amostras de Cambissolo x Latossolo. ....	69
<b>Tabela 4.</b> Técnicas eficientes para separar as amostras de Cambissolo e Latossolo de acordo com a distância de coleta.....	70

## ABREVIATURAS

ACP	Análise de Componentes Principais
Al	Alumínio
AO	Oxalato de Amônio
CPP	Código de Processo Penal
CSI	Investigação da Cena de Crime ( <i>Crime Scene Investigation</i> )
CX	Cambissolo
DCB	Ditionito-Citrato-Bicarbonato
DNA	Ácido Desoxirribonucleico
Fe	Ferro
Gb	Gibbsita
GPS	Sistema de Posicionamento Global ( <i>Global Positioning System</i> )
Gt	Goetita
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de Hidrogênio
HCl	Ácido Clorídrico
Hm	Hematita
HNO <sub>3</sub>	Ácido Nítrico
IC	Instituto de Criminalística
ICHB	Índice de Cristalinidade
ICHB(kt)	Índice de Cristalinidade da Caulinita
ISGT	Índice de Substituições Isomórficas de Fe por Al na Goethita
ISHm	Índice de Substituições Isomórficas de Fe por Al na Hematita
Kt	Caulinita
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
LV	Latossolo
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	Metassilicato de Sódio Pentahidrato
NaOH	Hidróxido de Sódio
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de Amônio
PCDF	Polícia Civil do Distrito Federal
pH	Potencial Hidrogeniônico
POP	Procedimento Operacional Padrão
RA	Região Administrativa
Si	Silício
TFSA	Terra Fina Seca ao AR

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>1.1. Sociedade x Conflitos</b> .....	12
<b>1.2. Criminalística e os avanços tecnológicos</b> .....	15
<b>1.3. Popularização das Ciências Forenses</b> .....	17
<b>1.4. O solo</b> .....	18
<b>1.5. O solo como evidência forense</b> .....	19
<b>1.6. Área de estudo – Distrito Federal</b> .....	23
<b>1.7. Técnicas de caracterização e análise</b> .....	25
1.7.1. <i>Raios X</i> .....	25
1.7.2. <i>Índice de Intemperismo</i> .....	26
1.7.3. <i>Índice de cristalinidade</i> .....	27
1.7.4. <i>Largura a Meia Altura</i> .....	28
1.7.5. <i>Substituição Isomórfica</i> .....	28
1.7.6. <i>Potencial Zeta</i> .....	30
1.7.7. <i>Análise quimiométrica dos dados</i> .....	30
<b>2. JUSTIFICATIVA</b> .....	31
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	32
<b>3.1. Objetivo geral</b> .....	32
<b>3.2. Objetivos específicos</b> .....	32
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	32
<b>4.1. Tratamento das amostras</b> .....	34
4.1.1. <i>Secagem das amostras</i> .....	35
4.1.2. <i>Dispersão e separação das frações do solo</i> .....	35
4.1.3. <i>Fracionamento químico das amostras</i> .....	36
4.1.3.1. <i>Extração de óxidos de ferro cristalinos da fração argila</i> .....	36
4.1.3.2. <i>Extração de ferro e alumínio amorfos da fração argila</i> .....	37
4.1.3.3. <i>Extração de minerais de aluminossilicato amorfos</i> .....	37
<b>4.2. Medidas de difração de raios X</b> .....	38
<b>4.3. Análise cristalográfica dos minerais da fração argila</b> .....	38
4.3.1. <i>Difratogramas de raios X</i> .....	38
4.3.2. <i>Índice de cristalinidade</i> .....	39
4.3.3. <i>Largura a meia altura</i> .....	40
4.3.4. <i>Índice de intemperismo</i> .....	41
4.3.5. <i>Substituições isomórficas</i> .....	41

4.4.	Análise do potencial zeta.....	42
4.5.	Estatística multivariada.....	43
5.	RESULTADOS .....	46
5.1.	Difratometria de raios X .....	46
5.1.1.	<i>Difratogramas de raios X.....</i>	46
5.1.2.	<i>Índices de cristalinidade e de intemperismo, largura a meia altura e substituições isomórficas .....</i>	53
5.2.	Potencial zeta .....	56
5.3.	Difratometria de raios X e potencial zeta .....	58
6.	DISCUSSÃO .....	60
6.1.	Difração de raios X e análise do potencial Zeta .....	60
6.2.	Difratogramas de raios X .....	62
6.3.	Índices de cristalinidade e de intemperismo, largura a meia altura, substituições isomórficas e potencial zeta.....	65
7.	CONCLUSÃO .....	71
8.	PERSPECTIVAS .....	72
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	73

# **1. INTRODUÇÃO**

## **1.1. Sociedade x Conflitos**

O homem, que é um ser gregário, desde a antiguidade, em decorrência do seu instinto de sobrevivência, teve a necessidade de conviver em grupos, que, ao longo do tempo foram se tornando cada vez maiores, chegando ao que denominamos hoje sociedade. Em consequência dessa convivência, o homem teve que desenvolver um conjunto de relacionamentos que persistem até os dias atuais e que vão desde o relacionamento familiar, até aquele com pessoas diversas que fazem parte do seu convívio [1,2,3].

Vivendo em sociedade, o homem conseguiu proteção e desenvolveu novas técnicas em diversas áreas (ex: agricultura, construção, produção de ferramentas, etc.), o que garantiu a sua sobrevivência. Entretanto, à medida em que os grupos se tornavam maiores, teve que conviver, também, com desentendimentos que, não raro, acarretavam violência [2,3].

Para tentar coibir excessos que, em um primeiro momento, eram resolvidos exclusivamente entre os envolvidos (autor e vítima), com a prevalência do uso da força, foi preciso formalizar normas que tivessem como objetivo limitar as ações incompatíveis com o convívio em sociedade e puni-las, quando necessário, em benefício da coletividade. Essas normas são o que chamamos de leis [2,3,4].

A simples criação das leis, entretanto, não garantia a harmonia na vida em sociedade. Foi preciso criar, também, procedimentos que viabilizassem a sua aplicação após o cometimento de uma conduta tipificada como crime. Esses procedimentos, que têm o objetivo de garantir a justa aplicação da lei penal, se modificaram ao longo dos anos e são utilizados, atualmente, na denominada persecução penal [4,5].

Para que as leis fossem realmente aplicadas de maneira justa, a resolução dos conflitos provenientes da vida em sociedade passou a ser de responsabilidade do Estado, geralmente na pessoa do juiz, que, desde então, deve seguir todas as etapas da persecução penal, valendo-se sempre do maior número de provas que permitam fundamentar o seu convencimento e embasar a sua decisão [5,6].

A persecução penal busca, portanto, fazer uma reconstrução (aproximativa) de um fato passado e garantir a aplicação justa das leis. Através – essencialmente – das provas, o processo pretende criar condições para que o juiz exerça sua atividade, a partir da qual se produzirá o convencimento externado na sentença. É a prova que permite a atividade cognoscitiva do juiz em relação ao fato histórico narrado na peça acusatória. O processo penal e a prova nele admitida integram o que se poderia chamar de modos de reconstrução do convencimento do julgador, que formará a sua convicção e legitimará o poder contido na sentença [5], sempre garantindo o direito da ampla defesa e do contraditório ao acusado.

A palavra prova vem do latim *probatio* e significa, entre outros, “aquilo que demonstra a veracidade de um de um fato; comprovação” [7]. Considerando o seu conceito puramente jurídico, se refere a *cada um dos meios empregados para formar a convicção do julgador*.

O juiz, quando decide um conflito, deve ter certeza da materialidade da infração penal, ou seja, da sua existência e circunstâncias e, no caso de condenação, não pode ter dúvidas de que o acusado realmente cometeu os fatos então alegados. Ao acusado, por sua vez, deve ser garantido o direito de realizar a sua defesa de forma ampla e de contradizer os fatos a ele imputados, tentando, assim, provar a sua inocência [5].

Entre os meios de produção de prova existentes no Direito Processual Brasileiro, cuja diversidade se ampara na ampla defesa conferida ao acusado e no próprio contraditório, assegurado a ambas as partes, apenas a título de ilustração, pode-se citar: o depoimento pessoal; a confissão; a prova testemunhal; as declarações do ofendido; a prova documental; e a prova material [5].

As provas materiais, também denominadas provas periciais, são aquelas lastreadas por conhecimentos técnico-científicos, afastando, portanto, a possibilidade de subjetividade, percepções, pressões ou esquecimento, tal qual na confissão e na prova testemunhal, o que praticamente impossibilita uma fundamentação consistente, por parte do juiz, no sentido de desconsiderá-la, exceto quando fica evidente que houve erro ou má-fé do perito no momento da sua produção [5,8].

Ainda em relação aos meios de prova permitidos de acordo com o nosso ordenamento jurídico, merece destaque o fato de que a cientificidade da prova material faz com que esta, ao contrário das demais, quando produzida durante a fase do inquérito, não precise ser repetida na fase processual [9].

Portanto, fica evidente que, apesar de conceitualmente não existir hierarquia entre os possíveis elementos de prova, na prática, se produzidas, as provas materiais se destacam em relação às demais quando estas lhe são contraditórias, pois, devido às suas características, permitem a reconstrução do fato (verdade real) ou do que mais se aproxima do ocorrido (verdade processual), com base na ciência [8].

Nesse contexto, a Criminalística - definida como disciplina que tem por objetivo o reconhecimento e a interpretação dos indícios materiais extrínsecos relativos ao crime ou à identidade do criminoso, utilizando-se de

conhecimentos técnico-científicos, com a finalidade de auxiliar no processo de tomada de decisão durante a persecução penal [10] - ganha destaque, uma vez que as provas periciais devem sempre ser produzidas com base nos seus critérios.

A perícia, cujo termo tem origem etimológica no vocábulo latino *peritia*, por sua vez, pode ser definida como o ramo da Criminalística desempenhado por profissionais que detêm conhecimentos técnico-científicos relacionados ao fato eventualmente punível, encarregados do reconhecimento, da coleta, da análise e da interpretação de vestígios decorrentes do referido fato e, posteriormente, da confecção do laudo pericial, que irá figurar no processo como prova material [8].

O perito, segundo Saad Netto [11], é aquele profissional que detém um saber altamente especializado em determinada área do conhecimento, um saber que transcende o campo do saber comum, razão pela qual é também designado por *especialista* ou *expert*. Portanto, perito é o indivíduo detentor de um conhecimento especializado, que pode ser decorrente de conhecimento científico, de conhecimento artístico ou de qualquer outro tipo de conhecimento. De acordo com a legislação atualmente em vigor no Brasil (Art. 159, Código de Processo Penal – CPP), o trabalho pericial no contexto criminal deve ser realizado, em regra, por Perito Oficial, portador de diploma de curso superior [9].

## **1.2. Criminalística e os avanços tecnológicos**

A Criminalística, da forma como é conhecida hoje, foi concebida no final do Século XIX, quando Hans Gross<sup>1</sup> propôs que os métodos da Ciência Moderna

---

<sup>1</sup> Hans Gustav Adolf Gross (26 de dezembro de 1847 - 9 de dezembro de 1915) foi um jurista e criminologista austriaco, que, devido às diversas contribuições para o campo da criminologia científica, ficou conhecido como o "Pai da Criminalística".



fossem utilizados para solucionar casos criminais [12]. Desde então, determinadas provas vêm sendo produzidas com base em critérios técnico-científicos, o que tem contribuído tanto para a condenação de criminosos quanto, em especial, para a absolvição de inocentes [13].

Ao longo das últimas duas décadas, os avanços das tecnologias utilizadas nos mais diversos campos da Criminalística têm fornecido elementos importantes para a prolação de sentenças mais justas. Não raros são os casos em que, por exemplo, o exame de DNA foi utilizado para a identificação de criminosos sexuais e até mesmo para a correção de sentenças já proferidas, que determinavam a prisão de inocentes [13].

Esses avanços, inegavelmente, têm garantido um nível elevado de confiabilidade por parte do Poder Judiciário, dos demais operadores do Direito e da sociedade na prova material produzida. Essa confiança transmite grande responsabilidade para os responsáveis pela sua produção, uma vez que testes e análises imperfeitos podem acarretar condenações injustas.

O Cientista Forense, no exercício do seu ofício, deve estar familiarizado com as tecnologias disponíveis, como forma de produzir provas técnicas cada vez mais robustas, que garantam a credibilidade na identificação dos autores de crimes, evitando, assim, que injustiças sejam cometidas. Uma resposta cada vez mais rápida e eficaz por parte do Estado para as demandas relacionadas à Segurança Pública, evidentemente, refletirá positivamente nos números da violência observados atualmente no país.

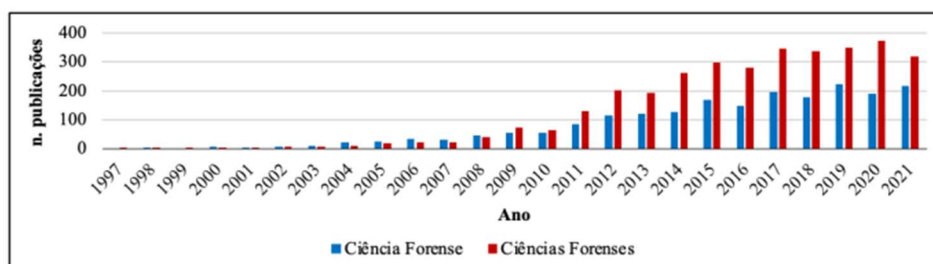
Numerosos profissionais das Ciências Forenses têm trabalhado durante anos para alcançar a excelência em suas áreas, com o objetivo de seguir altos padrões éticos, desenvolver excelentes níveis profissionais, garantir resultados confiáveis em suas práticas e melhorar os processos pelos quais a precisão é

determinada. Embora o trabalho desses profissionais dedicados tenha resultado em um progresso significativo em algumas disciplinas nas últimas décadas, grandes desafios ainda são enfrentados pela comunidade das Ciências Forenses.

Nesse sentido, buscando apresentar mais confiabilidade às conclusões emitidas por Peritos Oficiais durante o desempenho das suas funções, é importante que os métodos tenham uma confiança estatística associada, de modo que a probabilidade de erro possa ser objetivamente estimada. Também é ideal que as análises sejam cada vez mais automatizadas e de baixo custo para maximizar a eficiência.

### 1.3. Popularização das Ciências Forenses

A atenção dada pela mídia para as Ciências Forenses, por meio de reportagens, filmes e séries, tem popularizado a atividade pericial junto à sociedade, o que traz credibilidade ao trabalho realizado pelos Cientistas Forenses. No Brasil, a quantidade de publicações relacionadas ao tema tem se tornado cada vez maior, conforme apresentado por Rodrigues e colaboradores [14] em um estudo realizado considerando-se a série história representada entre os anos de 1997 a 2021, que indica que houve um crescimento significativo de publicações relacionadas aos termos “ciência forense” e “ciências forenses” no período estudado (Figura 1).



**Figura 1.** Crescimento na quantidade de publicações relacionadas aos temas “ciência forense” e “ciências forenses” no período compreendido entre os anos de 1997 a 2021 [14].

Apesar das vantagens decorrentes da popularização do trabalho pericial, a realidade retratada na ficção pode causar uma impressão equivocada do que é realmente vivenciado pelos profissionais na vida real. Séries televisivas famosas transmitem a mensagem de que os laboratórios criminais são bem equipados, com especialistas altamente treinados, com tecnologia de ponta à disposição e com recursos ilimitados para solucionar qualquer caso em tempo reduzido.

Contudo, a diferença entre a percepção do público e a realidade é enorme, seja por limitações relacionadas às deficiências de estrutura física e de pessoal nos órgãos periciais brasileiros, seja por limitações da própria ciência. Essa divergência observada entre a expectativa do público e a realidade deu origem ao termo denominado efeito *CSI*<sup>2</sup>, que ocorre quando, durante o julgamento, os jurados expressam expectativas e exigências incongruentes com a situação real do sistema de justiça criminal [15].

#### 1.4. O solo

O solo é a camada superior da crosta terrestre, formada por partículas minerais, matéria orgânica, água, ar e organismos vivos (Figura 2) [16]. Os elementos em questão sofrem influência da vegetação, da ação temporal do

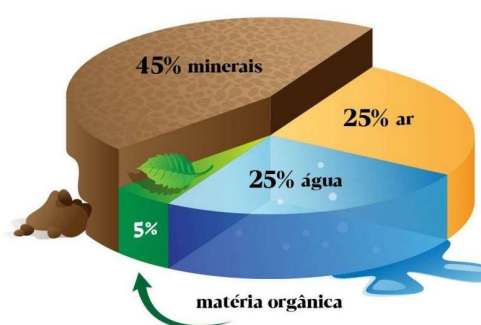


Figura 2. Composição do solo [16]

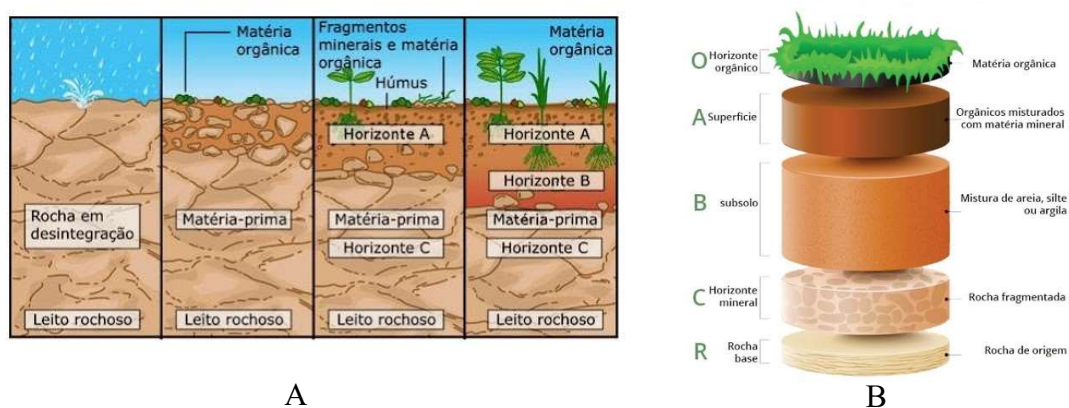
clima, do intemperismo e da lixiviação, que lhes conferem uma variedade

---

<sup>2</sup> *Crime Scene Investigation – CSI* (Investigação Criminal) foi uma série dramática americana exibida pelo canal Columbia Broadcasting System (CBS). A série, que é centrada nas investigações do grupo de cientistas forenses do departamento de criminalística da polícia de Las Vegas, Nevada, estreou no dia 6 de outubro de 2000 nos Estados Unidos e passou quinze anos no ar, sendo finalizada no dia 27 de setembro de 2015.

extremamente grande de características individualizadoras [21], mesmo quando presentes em uma área pedogenicamente uniforme (Figura 3-A) [22-24].

A combinação desses fatores resulta na formação de perfis pedológicos diferenciáveis por horizontes diagnósticos e por seus atributos físicos, químicos e biológicos (Figura 3-B) [21]. O número de combinações possíveis entre os fatores de formação de solos (material parental, clima, relevo, organismos e tempo) e os processos pedogenéticos forma incontáveis tipos de solos, cada um com características específicas [21], que apresentam grande valor forense, uma vez que podem ajudar no trabalho de investigação para solucionar eventos potencialmente de origem criminosa [18].



**Figura 3.** Processo de formação do solo (A) [22] e horizontes do solo (B) [23].

### 1.5.O solo como evidência forense

Vestígio pode ser definido como todo objeto ou material bruto, visível ou latente, constatado ou recolhido, que se relaciona à infração penal (Art. 158-A, §3º - Código de Processo Penal – CPP) [9] e que constitui a matéria-prima utilizada pelos peritos para a realização do seu trabalho [24].

O uso de amostras de solo como vestígios para auxiliar em investigações remonta ao tempo do império romano, quando os cascos dos cavalos dos inimigos eram examinados com o objetivo de se descobrir as origens dos seus

deslocamentos [25]. Os relatórios sobre o uso bem-sucedido do solo como evidência forense datam de 1856, na Alemanha, quando amostras de solo foram comparadas durante uma investigação que tinha por objetivo identificar em qual estação de trem havia ocorrido a troca de uma carga de moedas de ouro [26].

Entretanto, mesmo com diversos exemplos de casos de sucesso, mais de um século e meio depois, a análise de amostras de solos ainda não se tornou uma prática comum nas investigações criminais [19,27,28].

No Brasil, por exemplo, apenas em 2008 foi produzido o primeiro trabalho científico relacionando metodologias de caracterização química, física e mineralógica de vestígios de solos aplicadas como ferramentas forenses [28]. No referido trabalho, os autores usaram apenas a fração argila nas análises sequenciais, uma vez que a fração de areia possui predominantemente minerais primários (quartzo), que geralmente apresentam baixa resposta geoquímica às variações ambientais [28]. Posteriormente, outros autores usaram com sucesso as mesmas extrações químicas sequenciais em casos forenses simulados [25,27].

Apesar da sua relevância, a análise de amostras de solo no contexto forense ainda é subestimada pelos profissionais da área que, possivelmente por desconhecimento da diversidade das suas características e do avanço das técnicas atualmente utilizadas, principalmente das metodologias de nanocaracterização, não demonstram interesse no estudo dos solos como evidências forenses [27].

A escassez de protocolos definidos para a coleta das amostras padrão e as dificuldades relacionadas ao processamento e à interpretação dos resultados diante da quantidade reduzida de material suspeito (vestígio) também

é um fator determinante na falta de interesse por parte dos profissionais da área forense [27].

Também merece destaque o fato de que, apesar da diversidade de fatores pedogenéticos e processos de formação (adição, remoção, transformação e translocação), os solos podem apresentar características muito semelhantes, principalmente quando as amostras são coletadas próximas umas das outras [28], o que pode dificultar a realização dos exames.

Por fim, vale mencionar que outra dificuldade relacionada à análise de amostras de solo é a determinação de variáveis diferentes a partir de amostras com quantidade reduzida de material. Por essa razão, em regra, os estudos de solo para questões forenses têm se limitado à aplicação de uma única técnica analítica, normalmente de natureza física, gerando um número pequeno de variáveis, o que reduz a capacidade de comparação de diferentes amostras [28].

Entretanto, mesmo diante de todas as dificuldades mencionadas, a análise de amostras de solo constitui uma ferramenta importante no contexto da investigação criminal. Ratificando o exposto no denominado *Princípio da Troca de Locard*<sup>3</sup>, o qual, resumidamente, afirma que *todo contato deixa uma marca*, é possível afirmar que muitos crimes são cometidos sob circunstâncias em que os traços do solo são transferidos de seu local original para ferramentas, armas, veículos e seus pneumáticos, calçados, roupas, pele, cabelos e outras superfícies que funcionam como



**Figura 4.** Vestígios de solo constatados em um calçado [29].

---

<sup>3</sup> Edmond Locard (*Saint-Chamond*, 13 de dezembro de 1877 — *Lyon*, 4 de maio de 1966) foi um médico e advogado francês, considerado um dos pioneiros nos estudos das denominadas Ciências Forenses. Dentre as suas diversas contribuições, formulou o intitulado “Princípio das Trocas”, considerando até os dias de hoje como sendo um princípio básico da Criminalística.

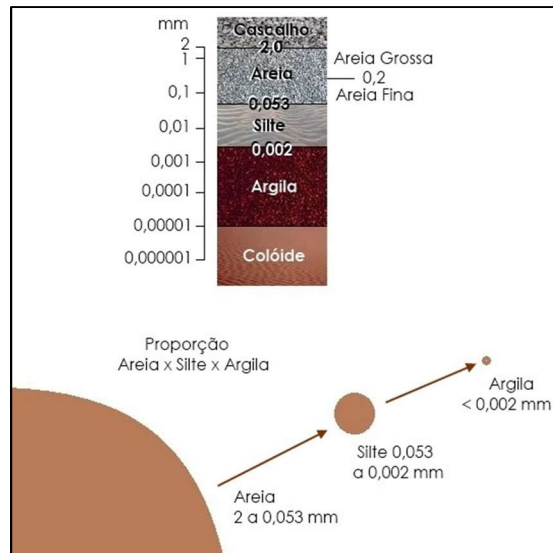
suportes (Figura 4). Portanto, o material depositado pode servir como evidência essencial relacionada ao fato então apurado, uma vez que, potencialmente, pode vincular um indivíduo, animal ou objeto ao local do crime [30,31].

As análises forenses de amostras de solos obtiveram sucesso variado quando se concentraram em características específicas como cor, pH, distribuição de partículas, forma, textura, entre outras [18,20,32,33].

A análise da fração de argila presente no solo separadamente dos outros componentes ainda é particularmente a mais promissora para investigações criminais [28], uma vez que os processos pedogênicos atuam em materiais originais e criam assinaturas de longa duração, que se encaixam nos critérios de singularidade e estabilidade desejados para uma evidência forense [30].

As frações de argila do solo contêm minerais com estruturas físicas e composição química distintas, o que pode colocar um vestígio de argila específico em um local definido. Características efêmeras do solo, como a concentração de nutrientes de vegetais disponíveis, devem ser evitadas na análise forense, devido à variabilidade e instabilidade significativas causadas pela umidade, condições climáticas, aplicação de fertilizantes, uso da terra e outras condições transitórias [28,30].

A triagem de evidências do solo de acordo com sua distribuição de tamanho de partícula é simples e eficaz [34], entretanto, a distribuição em questão pode ser alterada ao longo do caminho, ou seja, quando a amostra de solo é transferida da cena do crime para outro local [31]. Nesse sentido, as menores frações de partículas do solo (argila), em escala micro e nano, ao contrário das frações maiores (areia e silte), geralmente persistem aderidas a uma pessoa, animal ou objeto, apresentando, por conseguinte, maior valor forense [31] (Figura 5).



**Figura 5.** Escala de textura utilizada para solo [35].

Dessa forma, fica claro que a análise forense de solos, sobretudo da fração argila, objeto de estudo do presente trabalho, se mostra como uma área promissora que, apesar de ter se desenvolvido bastante nos últimos anos, ainda é um campo pouco explorado entre os especialistas da área [19,31,36].

No presente estudo, é avaliada a hipótese de que amostras de solos diferentes ou de um mesmo tipo de solo, quando coletadas de regiões com distâncias diversas, podem ser diferenciadas a partir da análise de sua fração de argila isoladamente.

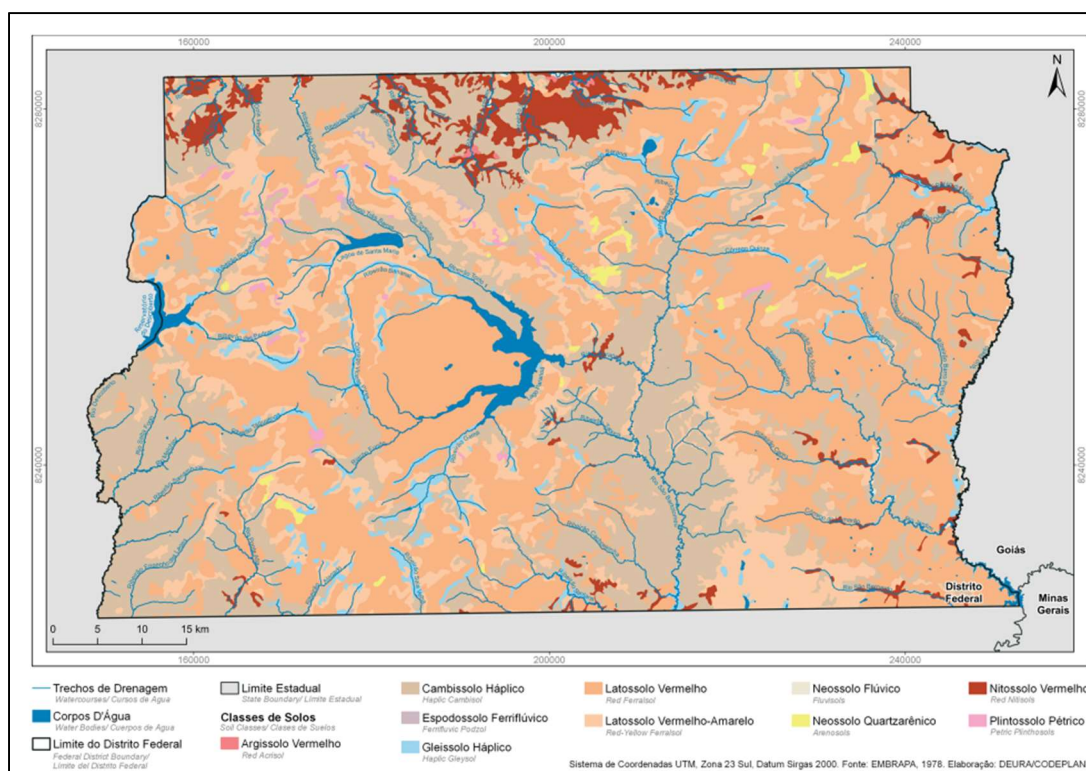
### 1.6. Área de estudo – Distrito Federal

Amostras de solos foram coletadas no Distrito Federal, unidade da Federação dividida em 31 Regiões Administrativas (RA's) - compostas de áreas urbanas, suburbanas e rurais, pertencentes ao controle de um centro administrativo (sede da Região Administrativa) - que possuem diferentes características populacionais e socioeconômicas, e que ocupam uma área de aproximadamente 5.761.000 km<sup>2</sup> do Planalto Central [37].

A topografia da região varia de plana a suavemente ondulada, com altitude média de 1.100 m. O clima predominante é o Tropical de Savana - Aw, segundo



a classificação de Köppen<sup>4</sup>, com estações úmidas e secas bem definidas. A precipitação anual varia de 1.200 mm a 1.600 mm, com 84% do volume sendo precipitado no verão. A temperatura média anual oscila entre 18 °C e 22 °C e a umidade relativa do ar pode variar de 12% a 85%. Os Latossolos<sup>5</sup> e os Cambissolos<sup>6</sup> predominam no Distrito Federal, sendo observados, respectivamente, em 60% e 31% do território, enquanto que os 9% restantes da área são compostos por outras classes de solo (Figura 6). Dessa forma, 91% do território distrital são cobertos por apenas duas ordens de solo [38].



**Figura 6.** Mapa pedológico do Distrito Federal (extraído do Atlas do Distrito Federal, Companhia de Planejamento do Distrito Federal – CODEPLAN, 2020).

<sup>4</sup> A classificação climática de Köppen-Geiger, mais conhecida por classificação climática de Köppen, é o sistema de classificação global dos tipos climáticos mais utilizado em geografia, climatologia e ecologia. É baseada no pressuposto, com origem na fitossociologia e na ecologia, de que a vegetação natural de cada grande região da Terra é essencialmente uma expressão do clima nela prevalente. Assim, as fronteiras entre regiões climáticas foram selecionadas para corresponder, tanto quanto possível, às áreas de predominância de cada tipo de vegetação, razão pela qual a distribuição global dos tipos climáticos e a distribuição dos biomas apresenta elevada correlação. Na determinação dos tipos climáticos de Köppen-Geiger são considerados a sazonalidade e os valores médios anuais e mensais da temperatura do ar e da precipitação.

<sup>5</sup> Latossolos são caracterizados por seu avançado estágio de intemperismo e por serem solos constituídos de argilas oxídicas e silicatadas do tipo 1:1, estrutura granular, alta condutividade hidráulica, baixo teor de sílica, alta acidez, alto teor de alumina e usualmente baixo teor de cátions trocáveis.

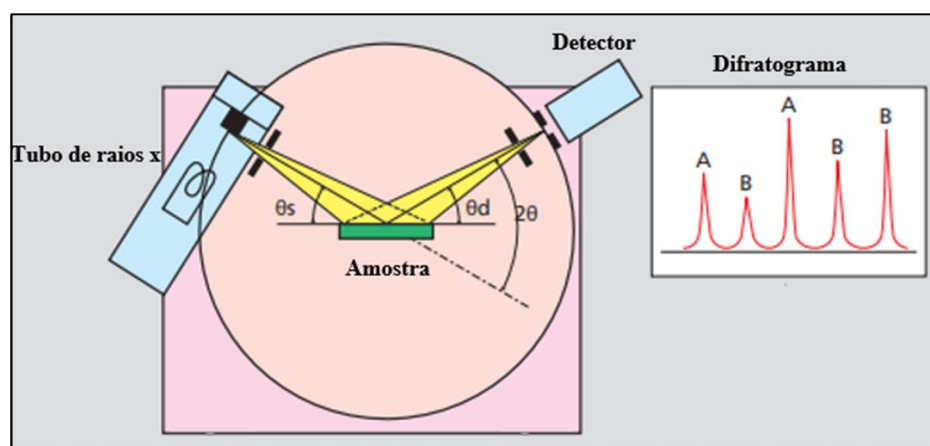
<sup>6</sup> Cambissolos são considerados solos jovens e pouco profundos, caracterizados pela presença de cascalho e silte, por possuírem textura média e por apresentarem uma boa reserva de nutrientes.

## 1.7. Técnicas de caracterização e análise

### 1.7.1. Raios X

Os raios X são ondas eletromagnéticas com frequência superior à radiação ultravioleta, tendo a sua descoberta ocorrida acidentalmente em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen. Desde então, os tubos de raios X não têm mudado o seu princípio de funcionamento, ou seja, um feixe de raios X incide sobre um material, que absorve parte desse feixe e reflete a outra parte em diversas direções [39].

Difração de raios X pode ser definida como fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética, provocado pela interação entre o feixe de raios X incidente na amostra e os elétrons dos átomos componentes de um material. A partir dos ângulos de difração gerados em decorrência da passagem dos raios X tanto pelas regiões cristalinas quanto pelas regiões desordenadas, com a utilização de um difratômetro, é possível gerar um difratograma dos picos de difração em função dos ângulos de incidência da radiação no material (Figura 7) [17].



**Figura 7.** Ilustração esquemática de um difratômetro de raios X e de um difratograma (adaptada) [40].

A relação observada entre as áreas dos picos cristalinos e a área de todo o espectro gerado permite determinar a cristalinidade do material e fornece

informações relevantes sobre a estrutura formada pelos cristais e a forma com que estes se apresentam organizados espacialmente [39]. Portanto, com a utilização da técnica de difração de raios X, é possível analisar a distribuição espacial das estruturas moleculares que compõem a amostra examinada [41].

Vale destacar que, além das possibilidades apresentadas, a difração de raios X constitui uma técnica de análise rápida (uma medida é suficiente e precisa para as investigações) e não destrutiva, portanto, as amostras examinadas podem ser reutilizadas, característica relevante na área forense [39].

A relativa simplicidade do aparato experimental também merece destaque, uma vez que tem permitido o desenvolvimento de poderosos métodos cristalográficos. Por muitos anos, esse método experimental foi limitado pela natureza discreta da distribuição de energia, em tubos de raios X convencional [39]. Entretanto, em 1946 foi desenvolvido o primeiro acelerador de partículas capaz de produzir a denominada radiação síncrotron, que corresponde à radiação eletromagnética emitida por uma partícula carregada, movendo-se com velocidade elevada (próxima à velocidade da luz), ao longo de uma trajetória curva, com raio de curvatura podendo atingir dezenas de metros [42].

### *1.7.2. Índice de Intemperismo*

Intemperismo pode ser definido como o desgaste dos corpos rochosos em decorrência da ação do tempo (processos físicos, químicos e biológicos). Nesse contexto, o solo constitui um sistema aberto, capaz de registrar as condições ambientais ao longo da sua formação.

O índice de intemperismo se baseia na resistência dos minerais da fração argila frente ao processo de intemperização, que está relacionada à composição química, ao tamanho e à estrutura dos referidos minerais [43]. Portanto, a definição do seu índice de intemperismo permite inferir as condições ambientais nas quais o solo examinado evoluiu e, assim, diferenciar amostras de solos que evoluíram de maneira distinta.

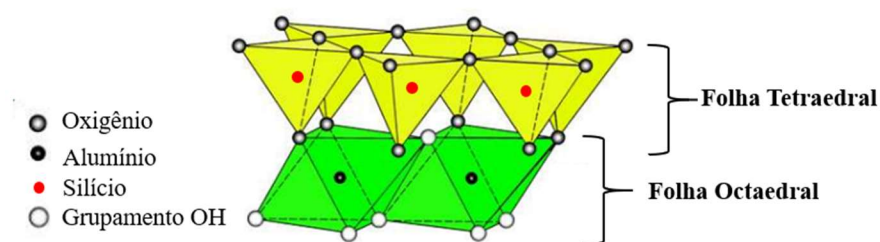
### *1.7.3. Índice de cristalinidade*

A cristalinidade está relacionada ao grau de ordem estrutural de um determinado sólido. No caso dos minerais, ocorre um arranjo espacial interno ordenado de seus átomos, íons ou moléculas, que pode lhes conferir uma estrutura cristalina [44].

De acordo com Kämpf & Curi (2000), a cristalinidade de um mineral sofre influência direta das condições ambientais a que ele está submetido [45]. Portanto, a determinação do Índice de Cristalinidade (ICHB) dos minerais presentes na fração argila é importante, uma vez que pode fornecer variáveis relevantes para o processo de diferenciação de amostras de solos submetidos a condições ambientais diferentes [46].

A fração de argila dos Latossolos e Cambissolos do cerrado é constituída por uma mistura de argilominerais (principalmente caulinita), e óxidos de ferro (goethita e hematita) e de alumínio (gibbsita). A caulinita  $[(A_4Si_4O_{10}(OH)_8)]$ , argilomineral presente em maior quantidade nos Latossolos, apresenta estrutura formada por uma folha tetraédrica constituída de silício coordenado por átomos de oxigênio ( $SiO_4$ ) e uma folha octaédrica constituída por alumínio coordenado também por átomos de oxigênio e grupamentos OH (Figura 8) [47]. Desorganizações estruturais decorrentes de fatores ambientais podem alterar a

cristalinidade da caulinita e, conseqüentemente, interferir diretamente em processos físico-químicos do solo [48].



**Figura 8.** Esquema estrutural da caulinita (adaptado) [47].

#### 1.7.4. *Largura a Meia Altura*

Conforme mencionado no subitem anterior, além da caulinita, os óxidos de ferro (goethita e hematita) e de alumínio (gibbsita) estão presentes na fração de argila dos Latossolos e Cambissolos do cerrado. Portanto, informações relacionadas à cristalinidade dos referidos óxidos constituem variáveis relevantes para o presente estudo.

Nesse sentido, outra medida importante relacionada à cristalinidade dos minerais, quando se observa o difratograma de uma amostra examinada, é aquela relacionada à largura observada a meia altura do pico decorrente da difração. Em alguns minerais, como por exemplo a goethita, quanto menor a largura a meia altura, maior o seu grau de cristalinidade [45].

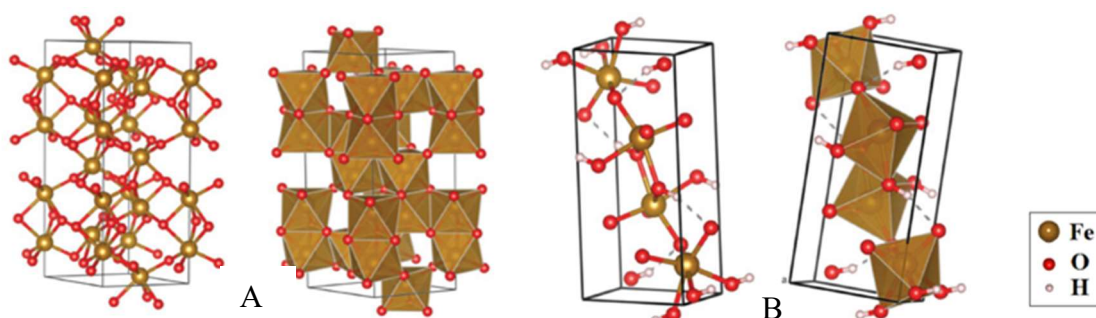
#### 1.7.5. *Substituição Isomórfica*

Os argilominerais são resultantes do equilíbrio atingido pelos produtos da alteração das rochas da crosta terrestre. Apresentam estrutura elementar constituída pela superposição de folhas, que levam à formação dos cristais elementares ou cristalinos, separadas entre si por espaços interplanares [49].

A substituição de um íon por outro em um cristal, mais especificamente nas folhas de um argilomineral, conservando a mesma estrutura e estabelecendo

mudanças no seu aspecto cristalóquímico, é denominada substituição isomórfica [49].

A goethita ( $\alpha$ -FeOOH) e a hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) são os óxidos de ferro mais importantes da fração argila, principalmente em solos com alto grau de intemperismo (Figura 9) [50].



**Figura 9.** Representação das estruturas cristalinas da hematita (A) e da goethita (B) [51].

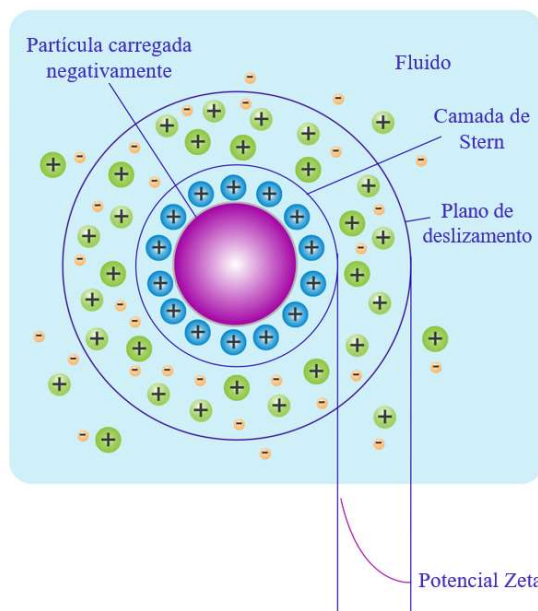
Em ambientes de forte intemperismo, condições de alta acidez e solo não hidromórfico, a atividade do alumínio aumenta e conseqüentemente o torna mais disponível para ser incorporado nas estruturas dos óxidos de ferro goethita (Gt) e hematita (Hm) [45,52].

A substituição isomórfica do ferro por alumínio na estrutura dos minerais é possível porque o alumínio pode apresentar a mesma valência e tamanho similar ao do ferro ( $r = 0,053$  nm para o Al<sup>3+</sup> e  $r = 0,064$  nm para o Fe<sup>3+</sup>), podendo, então, substituí-lo na posição octaedral nos óxidos de ferro, dependendo, basicamente, da sua disponibilidade durante o processo de formação. Essa modificação altera a cristalinidade do mineral, uma vez que ocorre a modificação do seu arranjo interno, decorrente da contração na cela unitária, em virtude do menor raio iônico do alumínio [45].

### 1.7.6. Potencial Zeta

Fenômenos eletrocinéticos, que envolvem a interação entre efeitos mecânicos e elétricos como movimento na interface, têm grande aplicação em química coloidal e superficial [53].

Uma das formas de avaliar as cargas superficiais dos coloides do solo é por meio do potencial zeta ( $\zeta$ ), que corresponde à carga elétrica líquida que se desenvolve no denominado plano de deslizamento, que é aquele localizado entre o meio de dispersão e a camada estacionária de fluido ligada à partícula dispersa (Camada de Stern) (Figura 10) [54,55].



**Figura 10.** Diagrama mostrando a concentração iônica, a camada estacionária, o plano de deslizamento e o potencial zeta (adaptada) [55].

O referido potencial determina o comportamento das partículas, suas estabilidades na dispersão ou suas tendências rumo à coagulação e é influenciado principalmente pela concentração eletrolítica e pelo pH da suspensão coloidal [54].

### 1.7.7. Análise quimiométrica dos dados

Considerando que parte dos minerais presentes no solo estão localizados nas amostras de argila, que, por sua vez, apresentam composições químicas distintas de acordo com o seu ambiente de formação, a análise quimiométrica dos dados tem papel relevante no estudo forense de solos, uma vez que possibilita a separação dos referidos minerais [28,56].

A análise quimiométrica multivariada tem sido utilizada com um viés forense para a discriminação de amostras de solo por ser um método estatístico que permite trabalhar com diversas variáveis de forma simplificada [28], representando uma ferramenta útil e, às vezes, crucial para ajudar a elucidar determinadas condutas criminosas, uma vez que possibilita testar o agrupamento ou a separação das amostras examinadas, a partir das suas semelhanças e diferenças, realizando, portanto, uma comparação inter e intragrupos [39].

## **2. JUSTIFICATIVA**

Atualmente, são poucos os protocolos estabelecidos para a utilização de vestígios de solos como meio de provas materiais [27]. Resquícios de solos frequentemente se aderem à pele humana, a solados de calçados, a veículos e seus pneumáticos, a vestimentas e a instrumentos diversos, portanto, a análise correta desses vestígios pode relacionar ou descartar a relação de pessoas e/ou de objetos com o cometimento de ações delituosas [25].

No presente trabalho, diante das dificuldades e limitações relacionadas ao estudo de amostras de solos, pretende-se propor a análise forense das frações de argila (quantidades reduzidas de amostras - 1g) presentes nos solos, a partir das suas características físicas, químicas e mineralógicas.

Pretende-se, ainda, testar o uso da radiação síncrotron e do potencial zeta na análise de amostras de solos, uma vez que ambas representam técnicas inovadoras na área. Posteriormente, os resultados constatados serão transferidos para a Polícia Civil do Distrito Federal (PCDF), visando fornecer opções ao Instituto de Criminalística (IC) de maneira a proporcionar exames mais



robustos e confiáveis relacionados à análise forense de solos, além de estreitar a relação Polícia – Universidade para formação de mão de obra nessa área.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo geral**

Utilizar técnicas de caracterização visando desenvolver e validar uma nova ferramenta para análise forense de solos.

#### **3.2. Objetivos específicos**

- Utilizar a radiação síncrotron como técnica de difração de raios X e as medidas de potencial zeta, em conjunto e isoladamente, para análise de amostras de solos (Latosolos e Cambissolos) coletadas em duas regiões do Distrito Federal;

- Testar, com a ajuda da estatística multivariada, de maneira que se ajuste à análise forense:

- i) a hipótese de que as frações da argila reúnem características singulares para cada tipo de solo; e
- ii) a hipótese de que amostras de solo coletadas a distâncias próximas guardam mais semelhanças entre si do que quando comparadas com aquelas coletadas a distâncias maiores.

### **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

Como 91% do território do Distrito Federal é coberto por apenas dois tipos de solos, 16 (dezesseis) amostras de Latossolo (aqui denominadas LV1 a LV16) e 16 (dezesseis) amostras de Cambissolo (aqui denominadas CX1 a CX16), com aproximadamente 100 g cada, foram coletadas da camada superficial

(profundidade entre 0 e 10 cm), em transectos de áreas com mesmas geologia e geomorfologia para cada tipo de solo [27].

As amostras de Latossolo foram coletadas na área central de Brasília, com altitude que variava de 950 m a 1200 m, ao longo de encostas com 0% a 2% de inclinação. As amostras de Cambissolo, por sua vez, foram coletadas na região do Núcleo Bandeirante, em uma área cuja altitude variava de 1200 m a 1400 m, ao longo de encostas com 9% a 11% de inclinação (Figura 11).

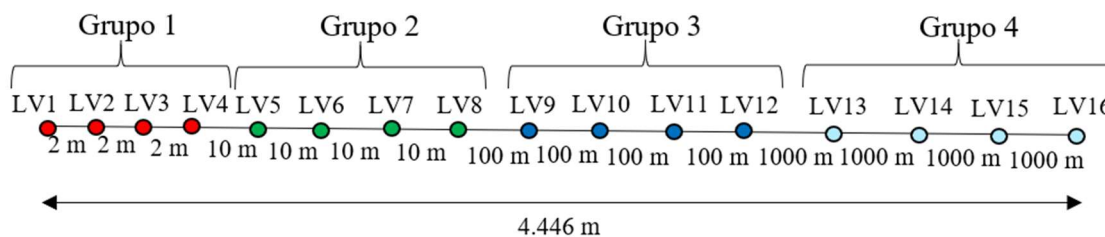


**Figura 11.** Imagem aérea do Distrito Federal (extraída do *software Google Earth*<sup>®</sup>), com destaque para as regiões onde foram realizadas as coletas das amostras de Latossolo (LV1 – LV16) e Cambissolo (CX1-CX16).

Conforme observado em estudos anteriores [25,27,57], é esperado que as características de cada uma das amostras de solo coletadas sejam menos semelhantes à medida que as distâncias de coleta aumentam.

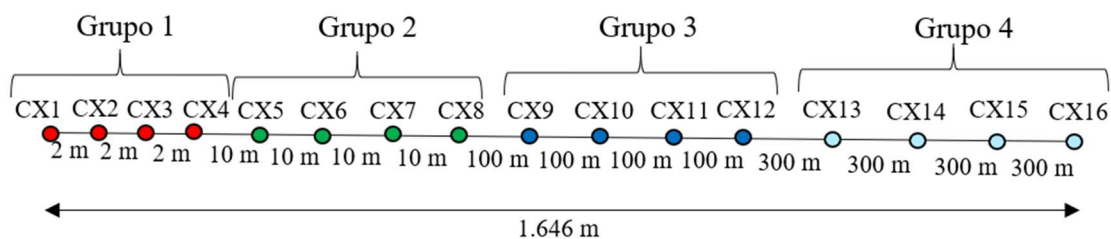
Portanto, para verificar a precisão da técnica em relação à capacidade de se individualizar duas amostras de um mesmo tipo de solo, na área de Latossolo, foram realizadas coletas distantes 2 m, 10 m, 100 m e 1.000 m entre si, formando

grupos de 4 amostras para cada uma das medidas, com distância total de coleta de 4.446 m e início (LV1) a partir do ponto localizado nas coordenadas de GPS 15°46'36.2" S e 47°56'14.7" W (Figuras 6 e 12).



**Figura 12.** Diagrama ilustrativo das distâncias de coleta das amostras de Latossolo.

Da mesma forma, amostras de Cambissolo foram coletadas a cada 2 m, 10 m, 100 m e 300 m de distância entre si, também em grupos de 4 amostras para cada uma das medidas, com distância total de 1.646 m e início (CX1) a partir do ponto localizado nas coordenadas de GPS 15°52'47.7" S e 48°00'0.3" W (Figuras 6 e 13). Cabe ressaltar que a diferença entre as distâncias de coleta aqui apresentada e aquelas descritas no parágrafo anterior é decorrente da inexistência de uma área extensa no Distrito Federal com mesmas geologia e geomorfologia, coberta por Cambissolo.

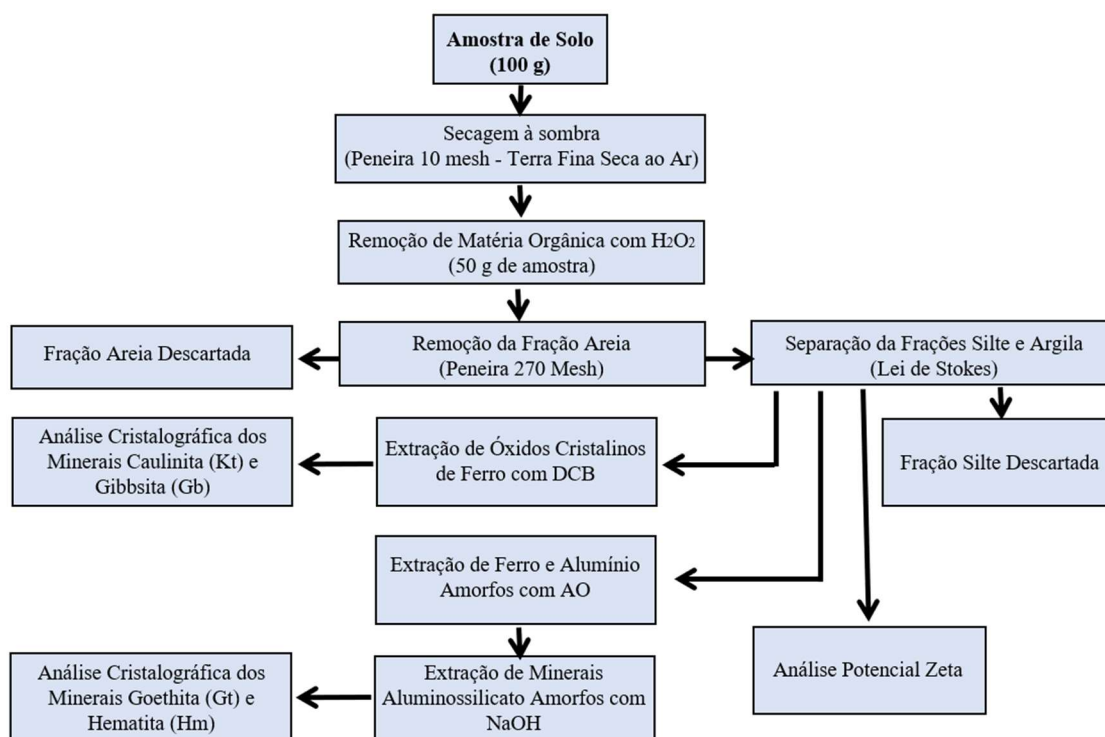


**Figura 13.** Diagrama ilustrativo das distâncias de coleta das amostras de Cambissolo.

#### 4.1. Tratamento das amostras

Os procedimentos adotados no tratamento das amostras, que estão descritos nos subitens a seguir e ilustrados na Figura 14, foram seguidos conforme Corrêa e colaboradores [27], a partir de estudos anteriores, que

obtiveram sucesso na diferenciação de amostras de solos com quantidade reduzida de material [28,58].



**Figura 14.** Diagrama ilustrativo dos procedimentos adotados no tratamento das amostras de solo examinadas.

#### 4.1.1. Secagem das amostras

As amostras de solo coletadas foram deixadas para secar à sombra (temperatura média de 26°C) por duas semanas e passadas em peneira de malha 10 Mesh<sup>7</sup> (2 mm) para se obter Terra Fina Seca ao Ar – TFSA.

#### 4.1.2. Dispersão e separação das frações do solo

Posteriormente, as amostras de solos foram manualmente homogêneas e alíquotas de aproximadamente 50 g de cada amostra foram tratadas com peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a 30% (v/v), em banho maria a 70°C, até a total remoção da matéria orgânica. Em seguida, cada amostra foi tratada

<sup>7</sup> Mesh corresponde à quantidade de aberturas por polegadas observadas em uma peneira.

com 200 mL de hidróxido de sódio (NaOH) a 0,2 mol/L e mecanicamente agitada por 90 min em agitador circular.

Após a agitação, as amostras foram maceradas com um bastão de borracha, lavadas com água deionizada e passadas em peneira de 270 Mesh (0,053 mm) para separação da fração areia. As suspensões contendo silte e argila foram coletadas e posteriormente as frações foram separadas por meio de sedimentação, conforme a Lei de Stokes [58]. A fração silte foi descartada e a fração argila de cada amostra de solo foi seca em estufa a 45°C e posteriormente moída a estado de pó para ser analisada.

#### *4.1.3. Fracionamento químico das amostras*

##### *4.1.3.1. Extração de óxidos de ferro cristalinos da fração argila*

Uma alíquota de 2,5 g de cada amostra de argila foi colocada em tubo de 100 mL e tratada quatro vezes seguidas com 40 mL de uma solução de ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) a 0,3 mol/L + 5 mL de bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) a 1,0 mol/L + 1,0 g de ditionito de sódio em pó.

As amostras de argila em solução foram manualmente agitadas enquanto aquecidas a 70 °C por 30 min em banho maria. Após atingirem a temperatura ambiente, as soluções foram centrifugadas a 3.000 rpm por 10 minutos.

A fase sólida desferrificada de cada amostra foi lavada com 80 mL de carbonato de amônio [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] a 0,5 mol/L e subsequentemente com 50 mL de água deionizada. Posteriormente, cada amostra foi seca em estufa a 45°C e utilizada para análises cristalográficas dos minerais caulinita (Kt) e gibbsita (Gb).

#### *4.1.3.2. Extração de ferro e alumínio amorfos da fração argila*

Uma alíquota de 1,0 g de cada amostra de argila foi colocada sob condição escura em tubos de 200 mL e tratada com 10 mL de oxalato de amônio (AO)  $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$  a 0,2 mol/L, com ajuste para o pH = 3,0. O tubo foi mecanicamente agitado por 2 h e subsequentemente centrifugado a 3000 rpm por 10 min. A fase sólida de cada amostra foi seca em estufa a 45°C e usada para análises cristalográficas dos minerais goethita (Gt) e hematita (Hm).

#### *4.1.3.3. Extração de minerais de aluminossilicato amorfos*

Minerais de aluminossilicato são compostos de alumínio, silício e oxigênio. Para a extração dos referidos minerais das amostras analisadas, 0,4 g de argila pulverizada foram colocados em béqueres com 100 mL de solução de NaOH, à concentração de 5,0 mol/L. Metassilicato de sódio pentahidrato ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) em pó foi adicionado à solução de NaOH até se atingir a concentração final de 0,2 mol/L, para se evitar a dissolução dos óxidos de ferro com alta substituição isomórfica de ferro por alumínio.

Os béqueres com todas as amostras foram colocados sobre uma chapa a 250 °C por 90 min. Após voltarem à temperatura ambiente, os conteúdos dos frascos foram centrifugados a 3.000 rpm por 10 min e as suspensões foram descartadas. As fases sólidas presentes nos tubos foram lavadas duas vezes com 90 mL de ácido clorídrico (HCl) à concentração de 0,5 mol/L, secas em estufas a 45 °C e usadas para análises cristalográficas dos minerais goethita (Gt) e hematita (Hm).

## **4.2. Medidas de difração de raios X**

Conforme descrito anteriormente, as amostras de argila foram extraídas com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB), com oxalato de amônio (AO) ou com hidróxido de sódio (NaOH) e, posteriormente, utilizadas para a realização dos experimentos. As referidas amostras se encontravam no formato de pó e acondicionadas em porta-amostras próprio para a realização de medidas de difratometria. As amostras extraídas com DCB foram analisadas para caulinita (Kt) e gibbsita (Gb), e as amostras extraídas com AO e com NaOH foram analisadas para goethita (Gt) e hematita (Hm).

Todas as amostras foram examinadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas, São Paulo, entre os dias 26 e 28 de outubro de 2017 (*proposal* D12A-XRD1 n° 20170138), tendo sido utilizado o seguinte aparato experimental: feixe de raios X monocromático, com energia de 12 keV ( $\lambda = 1,03333 \text{ \AA}$ ); as figuras de difração foram obtidas em  $2\theta$ , tipicamente num intervalo de  $2,8^\circ$  a  $123^\circ$ , com um passo angular de  $0,004^\circ$  ( $2\theta$ ) e um tempo total de 300 segundos. Durante os exames, cada porta-amostra foi mantido em movimento (girando), para minimizar a orientação preferencial nas amostras. Posteriormente, foram obtidos os padrões de difração das amostras e os resultados foram analisados conforme detalhado nos subitens a seguir.

## **4.3. Análise cristalográfica dos minerais da fração argila**

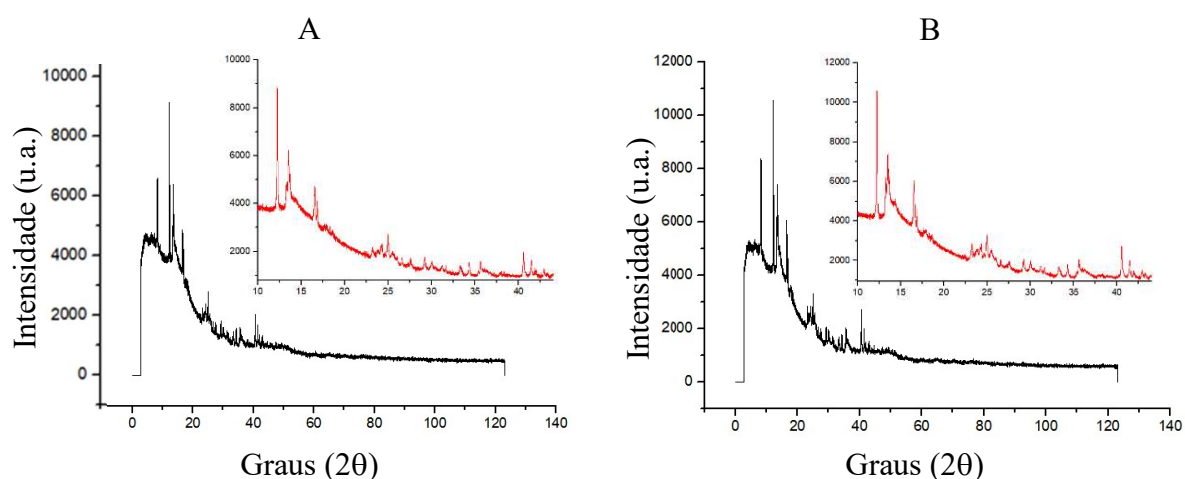
### *4.3.1. Difratogramas de raios X*

Após a análise dos espectros experimentais das amostras de solo examinadas, foi constatado que os picos de interesse se concentravam entre  $10^\circ$  e  $44^\circ$  ( $2\theta$ ) e que, nos intervalos imediatamente anteriores e posteriores, não

havia informações (picos) relevantes. Foi realizado, então, um ajuste nos referidos espectros para o intervalo de interesse. Uma amostra de silício (Si) foi analisada nas mesmas condições experimentais, para servir como material de referência.

No referido intervalo, cada uma das amostras de solo apresentava 17.500 variáveis, sendo metade delas (8.750) relacionada à fração de argila que continha óxidos de ferro e a outra metade (8.750) relacionada à fração de argila que continha óxidos de alumínio.

Um espectro experimental bruto e outro ajustado de duas amostras (uma de Latossolo e outra de Cambissolo) é mostrado na Figura 15.



**Figura 15.** Difratogramas de raios X típicos para amostras de argila de Latossolo (A) e de Cambissolo (B), obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas (SP) – Espectros bruto e ajustado.

#### 4.3.2. Índice de cristalinidade

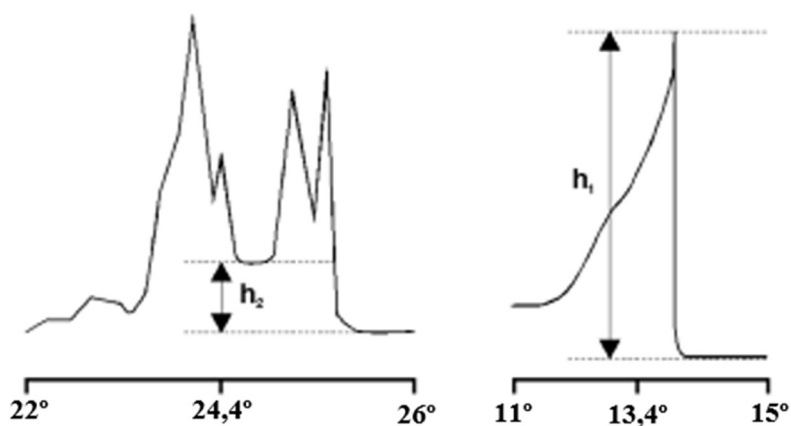
O Índice de Cristalinidade (ICHB) da caulinita (Kt) das amostras desferrificadas de solo foi calculado conforme Hughes & Brown [59] (Figura 16):



$$ICHB(kt) = 1,93 \times h_1 / h_2 \text{ (Equação 1)}$$

Em que:

- $h_1$  é a intensidade do pico em  $13,4^\circ$  ( $2\theta$ )
- $h_2$  é a depressão verificada em  $24,4^\circ$  ( $2\theta$ )



**Figura 16.** Picos de caulinita em duas regiões do difratograma de raios X utilizados no cálculo do índice de cristalinidade de Hughes & Brown (adaptada) [46].

#### 4.3.3. Largura a meia altura

As larguras a meia altura dos picos das amostras de argila extraídas com AO foram medidas para os minerais goethita (Gt) e hematita (Hm), nas posições Gt(110) –  $14,3^\circ$  ( $2\theta$ ), Gt(111) –  $24,6^\circ$  ( $2\theta$ ), Hm(104) –  $22,1^\circ$  ( $2\theta$ ) e Hm(110) –  $23,7^\circ$  ( $2\theta$ ), tendo o elemento silício (Si) como referência [27].

Além disso, as larguras a meia altura dos picos das amostras de argila extraídas com DCB foram medidas para os minerais caulinita (Kt) e gibsitita (Gb), nas posições Kt(001) –  $8,2^\circ$  ( $2\theta$ ), Kt(002) –  $16,3^\circ$  ( $2\theta$ ) e Gb(002) –  $12,2^\circ$  ( $2\theta$ ), tendo, novamente, o elemento silício (Si) como referência [27].

#### 4.3.4. Índice de intemperismo

O Índice de Intemperismo em cada amostra foi calculado conforme Torrent & Cabedo [60]:

$$R = 0,55 + 0,57 \log [Gt(111) / Hm(110)] \text{ (Equação 2)}$$

Em que  $Gt(111) - 24,6^\circ (2\theta)$  e  $Hm(110) - 23,7^\circ (2\theta)$  são, respectivamente, as áreas dos picos da goethita e da hematita no difratograma de raios X.

#### 4.3.5. Substituições isomórficas

Os cálculos de substituições isomórficas de ferro por alumínio na goethita (ISGt) foram feitos conforme Schulze [61]:

$$ISGt = (1730 - 572c)/100 \text{ (Equação 3)}$$

Onde:

$$c = \{[1/d(111)]^2 - [1/d(110)]^2\}^{-1/2} \text{ (Equação 4)}$$

Em que as linhas de difração  $d(110)$  e  $d(111)$ , que são as duas linhas mais fortes da goethita (Gt), podem ser calculadas utilizando-se a Lei de Bragg (Figura 17) e medidas mesmo quando há quantidades reduzidas do referido mineral [62].

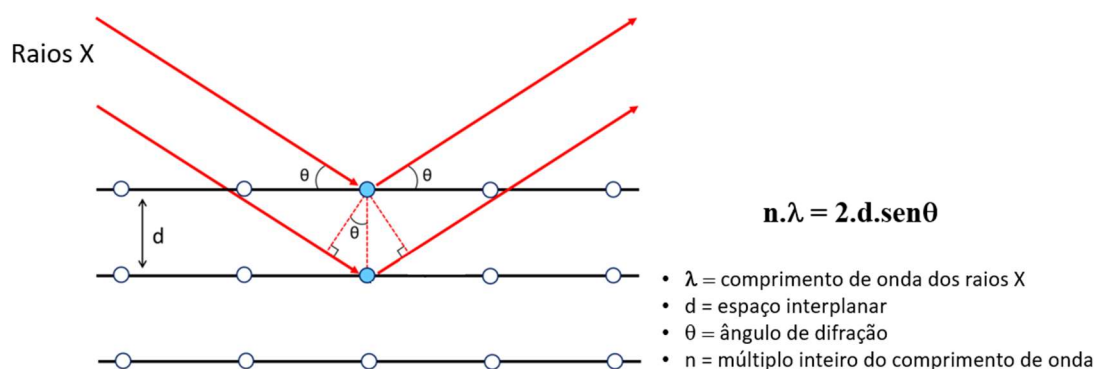


Figura 17. Representação esquemática da equação de Bragg (adaptada) [62].

Cálculos de substituições isomórficas de ferro por alumínio na hematita (ISHm) seguiram Schwertmann e colaboradores [63]:

$$\text{ISHm} = (3110,2 - 617,3a)/100 \text{ (Equação 5)}$$

Onde:

$$a = d(110) / \cos(60^\circ) \text{ (Equação 6)}$$

Em que a linha de difração d(110) é a linha mais forte da hematita (Hm), que também pode ser calculada utilizando-se a Lei de Bragg [62].

#### **4.4. Análise do potencial zeta**

O potencial zeta ( $\zeta$ ) das amostras foi determinado em função do pH, utilizando-se um analisador de partícula NanoZS, com célula de fluxo (DTS1070) e um autotitulado automático MPT-2 (Malvern Instruments) com soluções padrão de hidróxido de sódio (NaOH) - alcalinização - e/ou ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) - acidificação - como titulantes.

Para a realização das medições, foram separadas 2 amostras de cada grupo dos dois tipos de solo, portanto, foram analisadas oito amostras de Latossolo (LV1, LV2, LV5, LV6, LV9, LV10, LV13 e LV14) e oito amostras de Cambissolo (CX1, CX2, CX5, CX6, CX9, CX10, CX13 e CX14).

Soluções de cada amostra a 10 mg/L foram utilizadas e todas as medições realizadas com os valores que se aproximavam dos pH's 2, 4, 6, 8, 10 e 12. Como os pH's das amostras não eram fixos, as medições foram realizadas em triplicata, tendo o valor discrepante sido desconsiderado e a análise realizada com a média dos dois valores remanescentes.

#### 4.5. Estatística multivariada

Os dados obtidos foram normalizados (Equação 7) e padronizados (Equação 8), conforme recomendado por Legendre & Legendre [64] e submetidos a Análises de Componentes Principais (ACP), usando o programa *OriginPro* 9, para avaliar a efetividade dos métodos laboratoriais para a discriminação das amostras de Latossolo de Cambissolo e o agrupamento/separação das amostras de acordo com a distância de coleta.

$$Y_i' = \log(Y_i + 1) \text{ (Equação 7)}$$

$$Z_i = (Y_i' - \bar{Y}')/s_y' \text{ (Equação 8)}$$

Onde:

$Z_i$  é o valor padronizado dos resultados das propriedades analisadas;

$\bar{Y}'$  é a média normalizada de cada propriedade analisada;

$s_y'$  é o desvio padrão para da média normalizada.

Primeiramente foi realizada uma ACP das variáveis presentes no intervalo de  $10^\circ$  a  $44^\circ$  ( $2\theta$ ) dos difratogramas de raios X. A análise foi iniciada com a matriz composta por 32 amostras de solo (16 amostras de Latossolo e 16 amostras de Cambissolo) e as 8.750 variáveis relacionadas às frações de argila que continham óxidos de ferro. Em seguida, foi feita a análise individualizada de cada tipo de solo, utilizando-se as matrizes formadas por 16 amostras de solo (Latosolo ou Cambissolo) e as mesmas 8.750 variáveis.

Posteriormente, a análise foi repetida para as amostras de solo que continham os óxidos de alumínio, a partir de matrizes semelhantes às mencionadas no parágrafo anterior.

Para finalizar a análise dos dados presentes no intervalo mencionado para os difratogramas, foi feita a ACP das frações de argila que continham óxidos de ferro em conjunto com aquelas que continham óxidos de alumínio. Neste caso, as matrizes eram inicialmente compostas por 32 amostras de solo (16 amostras de Latossolo e 16 amostras de Cambissolo) e 17.500 variáveis. Posteriormente, as matrizes eram formadas por 16 amostras de solo (Cambissolo ou Latossolo) e as 17.500 variáveis mencionadas.

Finalizadas as análises das variáveis presentes no intervalo de  $10^\circ$  a  $44^\circ$  ( $2\theta$ ) dos difratogramas de raios X, foram analisadas as 11 variáveis correspondentes aos índices de cristalinidade para caulinita (ICHB) e de intemperismo (R), da largura a meia altura (LMA) e das substituições isomórficas de Fe por Al na goethita (ISGt) e na hematita (ISHm), calculados conforme descrito no tópico 4.3 do presente trabalho e apresentadas na Tabela 1. Nas referidas análises, as matrizes eram formadas por 32 amostras de solo (16 de Cambissolo e 16 de Latossolo) ou por 16 amostras de solo (Cambissolo ou Latossolo) e as 11 variáveis em questão.

Na sequência, as análises foram realizadas com as matrizes formadas por 16 amostras de solo (8 amostras de Cambissolo e 8 amostras de Latossolo) ou por 8 amostras de solo (Cambissolo ou Latossolo) e as 6 variáveis relacionadas às medições do potencial zeta, que estão apresentadas na Tabela 2.

Para finalizar as análises das amostras de Cambissolo e Latossolo, foi realizada a ACP das 11 variáveis obtidas com a difratometria de raios X em conjunto com as 6 variáveis obtidas com as medições do potencial zeta, mencionadas anteriormente. Como as medições do potencial zeta foram realizadas em metade das amostras de solo coletadas (duas amostras por grupo), a análise foi realizada com matrizes formadas por 16 amostras de solo

(8 amostras de Latossolo e 8 amostras de Cambissolo) ou por 8 amostras de solo (Cambissolo ou Latossolo) e as 17 variáveis aqui mencionadas.

**Tabela 1.** Dados de análise cristalográfica obtidos por difração de raios X das amostras de argila.

Dados obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)											
Amostra	ICHB	LMA	LMA	LMA	LMA	LMA	LMA	LMA	R	ISGt	ISHm
		Kt(001) °2θ	Kt(002) °2θ	Gb(002) °2θ	Gt(110) °2θ	Gt(111) °2θ	Hm(104) °2θ	Hm(110) °2θ			
CX01	1,787716	3,251121	1,145163	-1,79271	-0,52616	0,875038	-0,15455	1,538982	0,494113	1,598416	0,993737
CX02	0,922093	0,882969	0,84346	-0,98366	-1,44095	0,012812	0,688294	0,812561	0,394776	0,627509	1,110499
CX03	1,087667	0,328195	-0,33996	-0,07369	-1,32568	-0,58925	1,170226	1,022902	-0,15153	-0,39307	0,652627
CX04	1,660884	1,957394	1,754005	-1,13192	-1,2023	-0,37236	0,057938	1,643413	-0,63517	0,698369	1,450499
CX05	0,579321	0,798823	0,165765	-0,07369	-1,3433	-0,36304	-0,33548	0,954777	0,003015	-0,15712	0,685771
CX06	0,834561	0,454184	0,201906	1,85166	-1,107	-0,53792	-0,29568	0,642049	0,15864	-1,00551	0,562139
CX07	0,477971	1,767866	2,083357	-0,71453	-1,27699	-0,01127	-0,00346	1,518965	-0,44293	-0,10991	1,33738
CX08	0,798329	0,817666	2,387763	-1,48314	-0,71584	0,854139	-0,22724	1,340928	-0,28884	-1,17455	1,368658
CX09	1,111401	0,572512	0,693925	0,359214	-1,02152	-0,49114	2,334338	0,847755	0,45839	-1,13074	1,037175
CX10	0,61097	0,271463	1,030261	-0,48759	-0,92212	-1,70124	2,319324	1,446233	-1,17359	-1,25463	0,954766
CX11	0,812494	0,137739	-0,37969	-0,4087	-1,37417	-0,62734	2,387909	0,736471	0,355103	0,186658	0,975754
CX12	-0,02414	-0,09974	1,106045	-1,47572	-1,2388	-1,16669	0,064257	1,319506	-1,14762	-0,63216	1,562661
CX13	0,181941	-0,23635	0,080821	-0,25839	0,320862	1,061808	-0,82847	-1,76588	2,038842	1,907971	-1,84148
CX14	-1,0752	0,06199	-1,30996	0,977812	0,253775	0,983746	-0,61443	-1,71939	2,03219	-1,86287	-1,54605
CX15	-1,94634	0,149098	-0,51167	0,430476	-0,32128	-4,06355	-0,34767	-1,25413	2,59736	0,722553	-1,32602
CX16	0,559944	-0,13641	-0,73459	0,07889	0,069365	1,167847	2,664006	-0,28663	2,425808	-0,00595	-1,52339
LV01	0,560201	-0,13262	-1,75662	0,592588	0,520781	0,492203	-0,52232	-0,5696	-0,4433	0,565563	-0,36644
LV02	-0,74018	-0,7625	-0,7278	0,393619	0,232257	0,221983	-0,5808	-0,34631	-0,99241	0,180976	-0,27531
LV03	0,347137	-0,67488	-1,0627	0,059207	1,218173	0,545512	-0,59014	-0,64376	-0,658	-0,58213	-0,53684
LV04	-0,56387	-0,56702	-0,71338	0,558209	1,492871	0,302248	-0,458	-0,64068	-0,43641	-0,50207	-0,50379
LV05	-1,14829	-0,86923	-0,83902	0,007531	0,238819	0,377532	-0,52971	-0,499	-0,6241	-0,39175	-0,57605
LV06	0,65734	-0,28445	-0,5862	-0,52211	0,797498	0,484672	-0,52291	-0,7472	-0,22862	-0,47514	-0,61837
LV07	-0,28857	-0,43897	-0,63705	-0,13524	1,516605	-0,24824	-0,63244	-0,42173	-1,06749	-0,42748	-0,49842
LV08	0,004879	-0,54293	-0,71762	-0,45554	0,667722	0,456058	-0,52368	-0,35378	-0,60113	-1,16914	-0,65917
LV09	-0,89091	-0,68377	-0,07328	-0,41117	1,084942	0,683709	-0,47248	-0,49082	-0,38811	-0,81248	-0,05379
LV10	-0,55752	-0,74726	-0,31292	-0,26085	0,794918	0,107659	-0,66818	0,091623	-0,74045	0,140574	0,485873
LV11	-1,6268	-1,0804	-1,00227	0,528738	0,207047	-0,42062	-0,65478	-0,46222	-0,71967	0,489392	-0,04311
LV12	-0,75708	-0,30977	0,149791	-0,62571	1,073176	-0,28739	-0,47908	-0,75715	-0,80127	1,760927	-0,11481
LV13	-0,60032	-0,99131	1,101883	0,570487	-0,37392	-0,09147	-0,71374	-1,71834	-0,04726	2,418726	-2,19287
LV14	-0,60876	-2,22564	0,201906	3,585779	1,806088	1,524666	-0,33924	-0,38264	0,917109	-0,70458	-0,21182
LV15	0,333829	-0,77774	0,036216	0,970456	0,927276	0,391781	-0,6315	-0,63999	0,31985	1,34137	-0,5061
LV16	-2,5007	0,109969	-1,27752	0,32972	0,967855	0,42809	-0,56031	-0,2169	-0,6073	0,152276	0,216273

CX = Cambissolo

LV = Latossolo

Kt = Caulinita

Gb = Gibsita

Gt = Goethita

Hm = Hematita

ICHB = Índice de Cristalinidade para Caulinita (Kt)

LMA = Largura a Meia Altura

R = Índice de Intemperismo

ISGt = Substituição Isomórfica de Fe por Al na goethita

ISHm = Substituição Isomórfica de Fe por Al na hematita

**Tabela 2.** Dados (média das medições) do potencial zeta das amostras de argila.

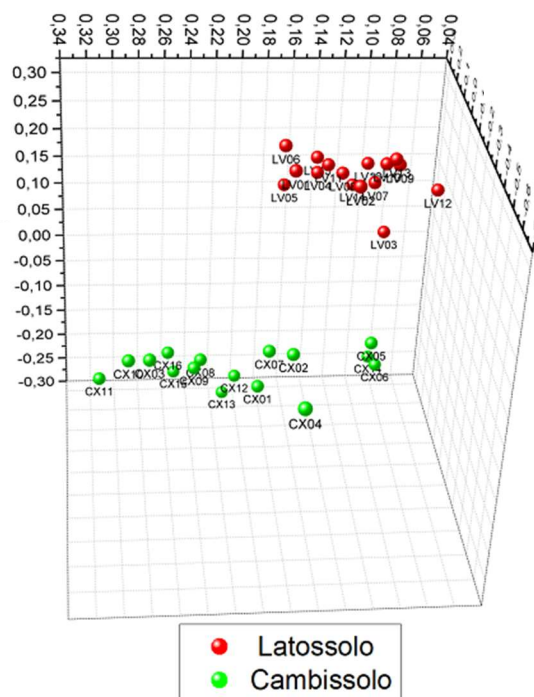
Análise Potencial Zeta						
Amostra	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
Cx1	36,35	17,9	9,825	8,585	-21,1	-42,7
Cx2	46,6	32,9	23,8	14,2	-23,5	-44
Cx5	45,55	31,15	19,3	11	-18,9	-45,8
Cx6	35,75	26,95	20,8	12,35	-12,75	-43,55
Cx9	33,25	30,6	19,95	19,45	-13,25	-31,85
Cx10	34,1	28,85	19,9	12,2	-26,5	-39
Cx13	43,45	29,3	24,2	14,15	-13,35	-41,7
Cx14	45,4	32,15	27,3	13,75	-19,4	-39
Lv1	44,85	34,15	31,8	13,45	-12,25	-36,95
Lv2	46,45	37,4	29,8	12,8	-14,25	-36,1
Lv5	44,25	30,45	25,65	11,8	-15,55	-39,85
Lv6	42,6	31	25,9	11,75	-14,95	-38,25
Lv9	46,15	31,9	23,35	13,95	-16,7	-36,05
Lv10	47,3	34,1	30,15	18,25	-13,8	-39,2
Lv13	45,8	29,6	27,8	25,3	-10,285	-45,05
Lv14	47,2	25,6	29,15	24,25	-17,4	-44

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Difratometria de raios X

#### 5.1.1. Difratogramas de raios X

A ACP do conjunto de dados relacionados às frações de argila que continham óxidos de ferro (32 amostras de solos x 8.750 variáveis) distribuiu corretamente todas as amostras de acordo com o tipo de solo, tendo as amostras de Latossolo se apresentado agrupadas na porção superior do gráfico 3D e as amostras de Cambissolo se apresentando na porção inferior do referido gráfico. Na análise em questão, as amostras de cada um dos solos se apresentaram próximas umas das outras, não tendo sido observado, portanto, qualquer padrão de agrupamento/separação relacionado à distância de coleta (Figura 18).



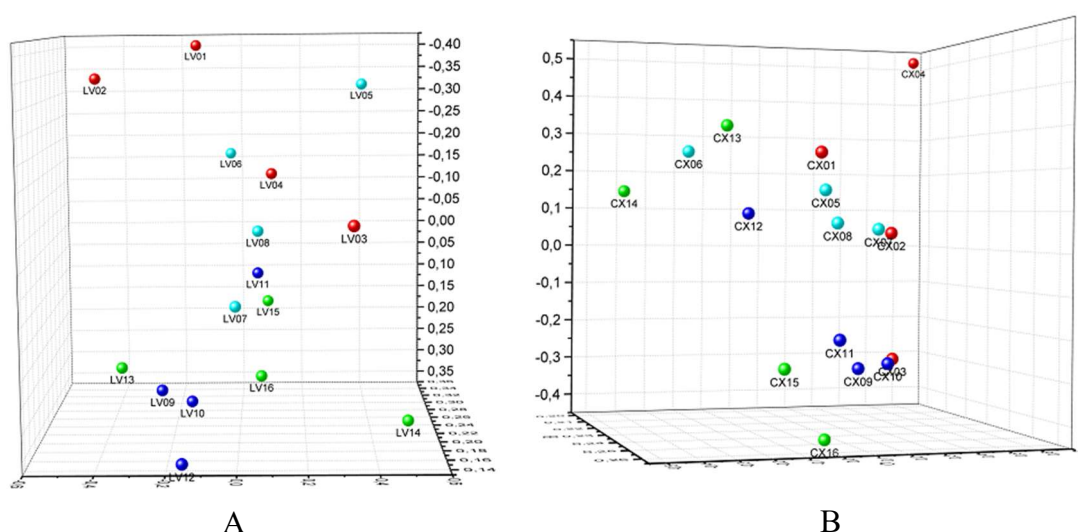
**Figura 18.** Gráfico 3D da Análise de Componentes Principais (ACP) dos resultados obtidos com difratometria de raios X das amostras de argila de Cambissolo e Latossolo contendo óxidos de ferro.

A ACP do conjunto de dados da matriz formada pelas 16 amostras de Latossolo e as 8.750 variáveis das frações de argila que continham óxidos de ferro distribuiu as amostras da seguinte forma: LV1, LV2, LV3, LV5, LV12 e LV14 se apresentaram isoladas das demais no gráfico 3D, com destaque para LV1 e LV2 (grupo 1) e para LV9 e LV10 (grupo 3), que se apresentaram relativamente próximas entre si. Entretanto, mesmo com a configuração aqui relatada, não foi possível definir um padrão de agrupamento/separação de acordo com a distância de coleta, uma vez que as demais amostras se apresentaram distribuídas aleatoriamente no gráfico, próximas umas das outras (Figura 19-A).

Em relação as amostras de Cambissolo, por sua vez, a referida análise distribuiu as amostras CX4, CX6, CX13, CX14, CX15 e CX16, que se apresentaram em posições afastadas no gráfico 3D. As demais amostras se apresentaram distribuídas aleatoriamente no referido gráfico, com destaque para parte das amostras do grupo 2 (CX5, CX7 e CX8) e do grupo 3 (CX9, CX10 e



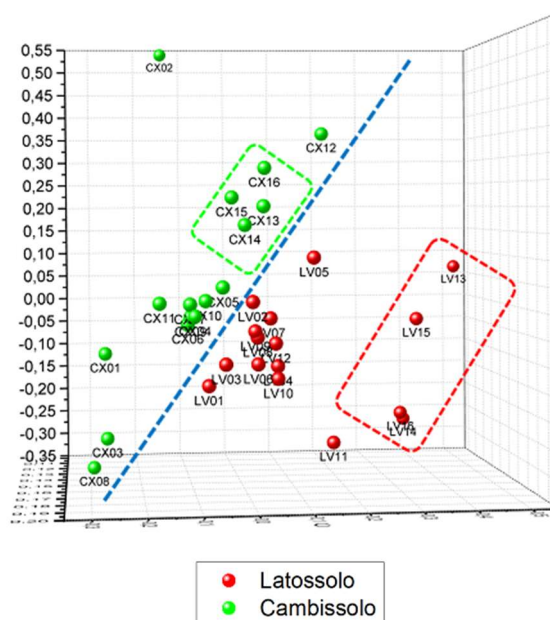
CX11), que se apresentaram agrupadas entre si, entretanto, próximas a amostras de outros grupos. Nesse contexto, constatou-se que a análise foi eficiente para separar parte das amostras do grupo 4 (coletadas às maiores distâncias) e agrupar parte das amostras dos grupos 2 e 3, entretanto, não é possível afirmar que houve um padrão de agrupamento/separação das amostras de acordo com a distância de coleta, uma vez que amostras de todos os grupos se apresentaram próximas a amostras de grupos diferentes (Figura 19-B).



**Figura 19.** Gráficos 3D da Análise de Componentes Principais (ACP) dos resultados obtidos com difratometria de raios X das amostras de argila de Latossolo (A) e Cambissolo (B) contendo óxidos de ferro.

A ACP da matriz composta por 32 amostras de solos (16 amostras de Latossolo e 16 amostras de Cambissolo) e as 8.750 variáveis relacionadas às frações de argila contendo óxidos de alumínio distribuiu corretamente todas as amostras de argila de acordo com o tipo de solo, tendo as amostras de Latossolo se apresentado agrupadas na porção direita do gráfico 3D e as de Cambissolo se apresentando na porção esquerda do referido gráfico. Na análise em questão, foi possível observar um padrão de agrupamento das amostras do grupo 4 (coletadas às maiores distâncias) de ambos os solos. Ainda em relação ao Latossolo, observou-se que as amostras LV5 e LV11 se apresentaram

ligeiramente afastadas das demais, que, por sua vez, se apresentaram agrupadas entre si. No caso do Cambissolo, a análise foi eficiente para separar três (CX1, CX2 e CX3) das quatro amostras do grupo 1, além das amostras CX08 e CX12, que também se apresentaram afastadas das demais (Figura 20).

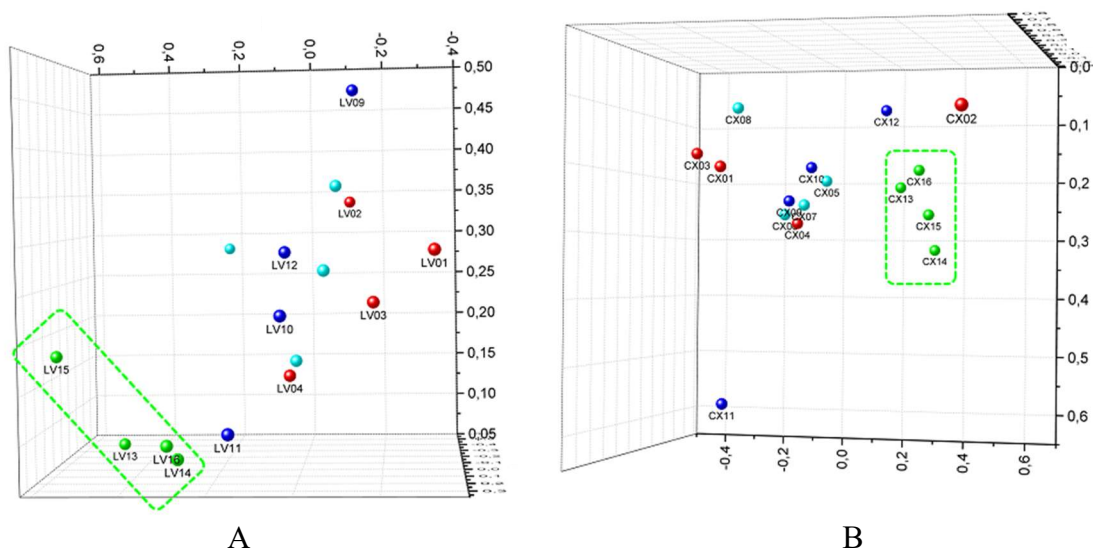


**Figura 20.** Gráfico 3D da Análise de Componentes Principais (ACP) dos resultados obtidos com difratometria de raios X das amostras de argila de Latossolo e Cambissolo contendo óxidos de alumínio.

A ACP do conjunto de dados da matriz formada pelas 16 amostras de Latossolo e as 8.750 variáveis mencionadas discriminou todas as amostras do grupo 4 (LV13, LV14, LV15 e LV16), que se apresentaram afastadas das demais e próximas umas das outras no gráfico. As outras amostras se apresentaram distribuídas aleatoriamente no gráfico, com destaque para LV1-LV3 (grupo 1) e LV9-LV11 (grupo 3), que se apresentaram afastadas das demais. Portanto, neste caso específico, constatou-se que a análise foi eficiente para discriminar as amostras de Latossolo do grupo 4, coletadas às maiores distâncias (Figura 21-A).

Em relação ao Cambissolo, a análise em questão também separou as amostras do grupo 4 (CX13, CX14, CX15 e CX16), que, no gráfico 3D, se

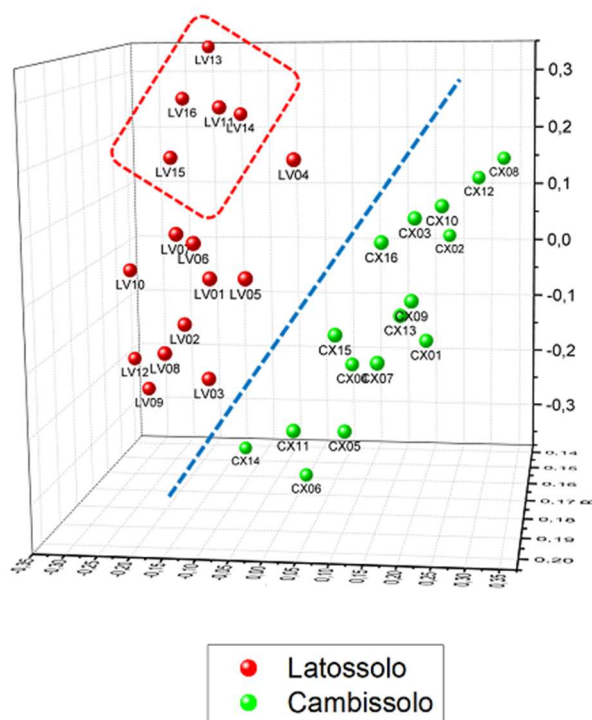
apresentaram agrupadas entre si e afastadas das demais. A análise também foi eficiente para separar 3 (CX1, CX2 e CX3) das 4 amostras do grupo 1, com destaque para CX1 e CX3, que se apresentaram próximas uma da outra. Também separou as amostras CX8, CX11 e CX12, enquanto que as demais amostras se apresentaram agrupadas em uma mesma região do gráfico. Portanto, assim como no caso anterior, a análise das frações argila contendo óxidos de alumínio também foi eficiente para separar as amostras de Cambissolo do grupo 4, coletadas às maiores distâncias (Figura 21-B).



**Figura 21.** Gráfico 3D da Análise de Componentes Principais (ACP) dos resultados obtidos com difratometria de raios X das amostras de argila de Latossolo (A) e de Cambissolo (B) contendo óxido de alumínio.

A ACP da matriz composta pelas 32 amostras de solo (16 amostras de Latossolo e 16 amostras de Cambissolo) e as 17.500 variáveis relacionadas às frações de argila que continham óxidos de ferro em conjunto com aquelas que continham óxidos de alumínio distribuiu corretamente todas as amostras de solo, tendo as amostras de Latossolo se apresentando na lateral esquerda do gráfico 3D e as amostras de Cambissolo se apresentando na lateral direita do referido gráfico. As amostras de Latossolo do grupo 4 (LV13, LV14, LV15 e LV16) se apresentaram afastadas das demais e ligeiramente agrupadas entre si,

entretanto, a separação do referido grupo foi prejudicada pela presença da amostra LV11 na mesma região do gráfico. Portanto, a análise aqui apresentada foi eficiente para separar amostras de solos diferentes, entretanto, não foi observado um padrão definido de agrupamento/separação das amostras de acordo com as distâncias de coleta (Figura 22).

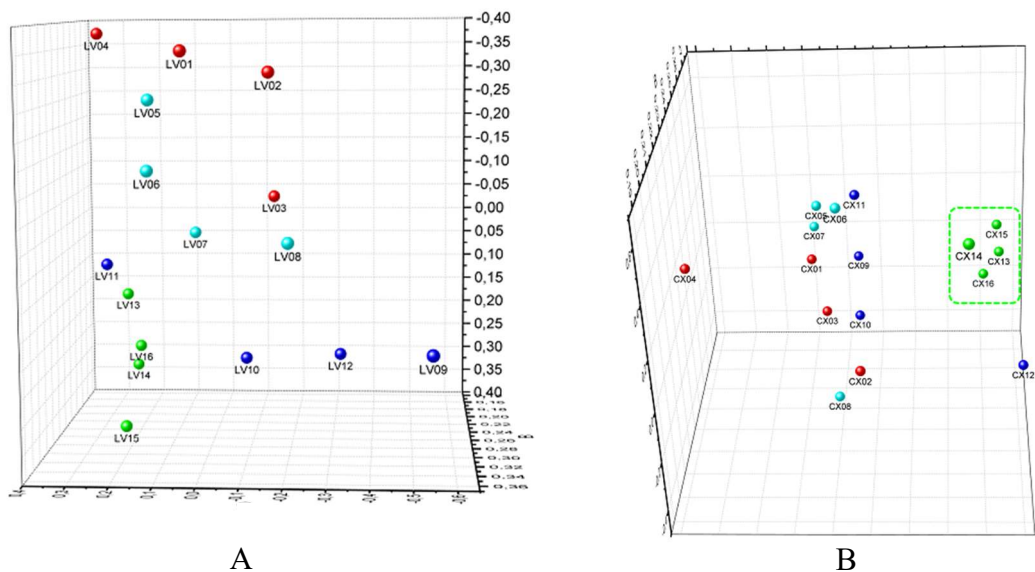


**Figura 22.** Gráfico 3D da Análise de Componentes Principais (ACP) dos resultados obtidos com difratometria de raios X das amostras de argila de Latossolo e Cambissolo contendo óxidos de ferro e alumínio.

Na ACP do conjunto de dados da matriz formada pelas 16 amostras de Latossolo e as 17.500 variáveis mencionadas, as amostras do grupo 1 (LV1, LV2, LV3 e LV4) se apresentaram distribuídas na parte superior do gráfico, em forma de parábola, com a concavidade voltada para a direita; as amostras do grupo 2 (LV5, LV6, LV7 e LV8), por sua vez, também se apresentaram distribuídas em forma de uma parábola, porém, com a concavidade voltada para a esquerda do gráfico; três amostras do grupo 3 (LV9, LV10 e LV12) se apresentaram distribuídas linearmente na porção inferior medial direita do gráfico 3D e amostra LV11, do mesmo grupo, se apresentou afastada das

outras 3, na porção medial esquerda do gráfico; e, por fim, as amostras do grupo 4 (LV13, LV14, LV15 e LV16) se apresentaram distribuídas linearmente na porção inferior esquerda do gráfico 3D. Portanto, diante da distribuição apresentada, observou-se que a análise aqui realizada foi eficiente para discriminar as amostras de Latossolo de acordo com as distâncias de coleta (Figura 23-A).

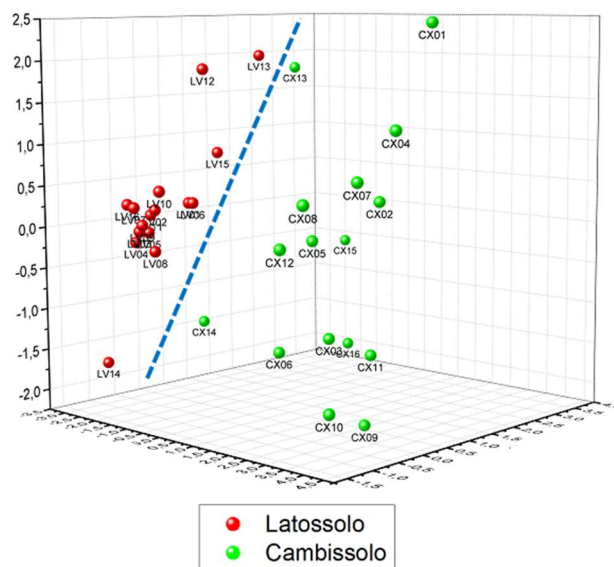
A ACP da matriz formada pelas 16 amostras de Cambissolo e as 17.500 variáveis aludidas separou as amostras do grupo 4 (CX13, CX14, CX15 e CX16), que se apresentaram agrupadas entre si na porção medial direita do gráfico 3D e afastadas das demais. As outras amostras se apresentaram distribuídas aleatoriamente, próximas umas das outras, na porção medial e inferior do gráfico, com exceção para as amostras CX4 e CX12, que se apresentaram nas laterais do gráfico. Das amostras que se apresentaram distribuídas na porção medial e inferior do gráfico, três amostras do grupo 2 (CX5, CX6 e CX7) apareceram agrupadas entre si. Portanto, diante da distribuição apresentada, observou-se que a análise das frações argila de Cambissolo que continham óxidos de ferro e alumínio foi eficiente para diferenciar as amostras do grupo 4, coletadas às maiores distâncias (Figura 23-B).



**Figura 23.** Gráfico 3D da Análise de Componentes Principais (ACP) dos resultados obtidos com difratometria de raios X das amostras de argila de Latossolo (A) e Cambissolo (B) contendo óxidos de ferro e alumínio.

### 5.1.2. Índices de cristalinidade e de intemperismo, largura a meia altura e substituições isomórficas

A ACP da matriz composta pelas 32 amostras de solo (16 de Cambissolo e 16 de Latossolo) e as 11 variáveis relacionadas aos índices de cristalinidade para caulinita e de intemperismo, da largura a meia altura e das substituições isomórficas separou as frações de argila de acordo com cada tipo de solo, tendo as amostras de Latossolo se apresentado na porção esquerda do gráfico 3D e as amostras de Cambissolo se apresentado na porção direita do referido gráfico. Das 16 amostras de Latossolo analisadas, 4 delas (LV12, LV13, LV14 e LV15) se apresentaram afastadas (distribuídas aleatoriamente) das demais que, por sua vez, se apresentaram agrupadas na porção central do gráfico. As amostras de Cambissolo se apresentaram distribuídas aleatoriamente no gráfico 3D. Portanto, a análise aqui apresentada foi eficiente para separar amostras de solos diferentes, entretanto, não foi observado um padrão definido de agrupamento/separação das amostras de acordo com as distâncias de coleta (Figura 24).

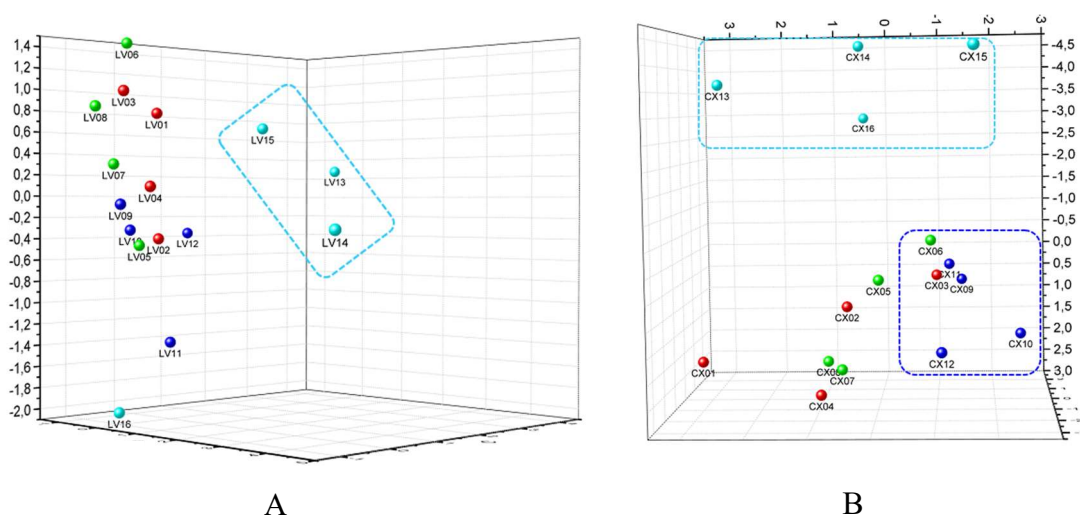


**Figura 24.** Gráfico 3D da Análise de Componentes Principais (ACP) dos resultados obtidos com difratometria de raios X das amostras de argila de Latossolo e Cambissolo em conjunto.

As variáveis mencionadas também foram utilizadas para avaliar o poder discriminatório da ACP das frações de argila de um mesmo tipo solo. A análise da matriz formada pelas 16 amostras de Latossolo e a suas 11 variáveis discriminou as amostras do grupo 4, coletadas às maiores distâncias, que se apresentaram afastadas das demais, tendo LV13, LV14 e LV15 se localizado na porção medial superior direita do gráfico 3D e a amostra LV16, na extremidade inferior esquerda do referido gráfico. À exceção da amostra LV11, que se apresentou na porção medial inferior do gráfico, as demais amostras se apresentaram distribuídas aleatoriamente na porção medial e superior esquerda do gráfico, próximas uma da outra, não tendo sido observado qualquer padrão de agrupamento/separação relacionado à distância de coleta das amostras dos grupos 1, 2 e 3. Portanto, diante da distribuição das amostras no gráfico 3D, observou-se que a análise aqui apresentada foi eficiente para discriminar apenas

as amostras de Latossolo do grupo 4, coletadas às maiores distâncias (Figura 25-A).

Quando utilizadas as amostras de Cambissolo, a análise também discriminou as amostras do grupo 4, coletadas às maiores distâncias, uma vez que CX13, CX14, CX15 e CX16 se apresentaram afastadas das demais, na parte superior do gráfico 3D. As amostras de Cambissolo do grupo 3 (CX9, CX10, CX11 e CX12) se apresentaram próximas entre si, na porção inferior direita do gráfico, entretanto, a análise da matriz em questão não foi eficiente para discriminar o referido grupo das amostras CX3 e CX6, que também se apresentaram naquela região do gráfico. À exceção da amostra CX1, que se apresentou na extremidade inferior esquerda do gráfico 3D, as demais se apresentaram distribuídas aleatoriamente na porção medial e inferior do gráfico, não tendo sido observado um padrão de agrupamento/separação relacionado às distâncias de coleta das amostras dos grupos 1 e 2. Portanto, diante da distribuição das amostras no gráfico 3D, observou-se que a análise aqui apresentada foi eficiente para discriminar as amostras de Cambissolo do grupo 4 (Figura 25-B).



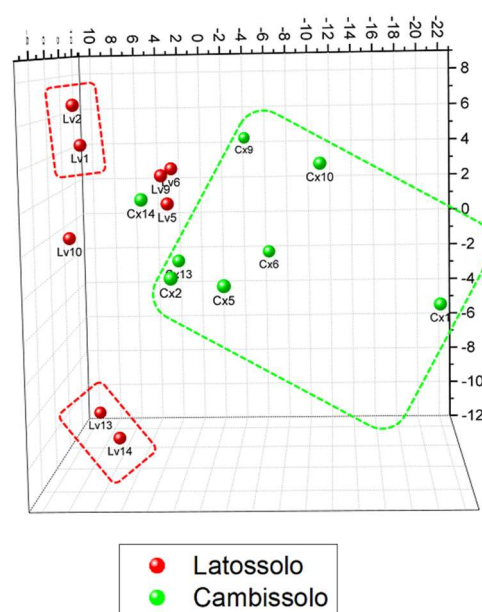
**Figura 25.** Gráfico 3D da Análise de Componentes Principais (ACP) dos resultados obtidos com difratometria de raios X das amostras de argila de Latossolo (A) e Cambissolo (B).



## 5.2. Potencial zeta

A ACP da matriz composta pelas 16 amostras de solo (8 amostras de Cambissolo e 8 amostras de Latossolo) e as 6 variáveis relacionadas às medições do potencial zeta de cada uma delas separou as frações de argila de acordo com o tipo de solo, à exceção da amostra de Cambissolo CX14, que se apresentou agrupada com amostras de Latossolo. A análise do conjunto de dados posicionou as amostras de Latossolo na porção esquerda do gráfico 3D e 7 das 8 amostras de Cambissolo na porção direita do referido gráfico. A análise, entretanto, não foi eficiente para separar a amostra de Cambissolo CX14 das amostras de Latossolo LV5, LV6 e LV9, uma vez que todas elas se apresentaram agrupadas em uma mesma região do gráfico. Quanto à discriminação das amostras de acordo com a distância de

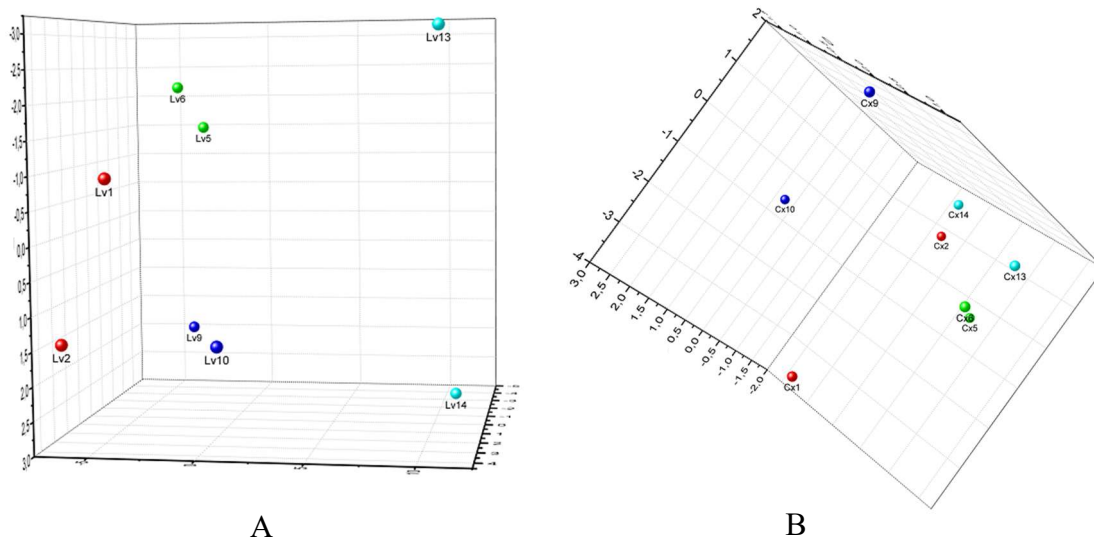
coleta, a análise aqui apresentada foi eficiente para separar as amostras de Latossolo do grupo 1 (LV1 e LV2) e do grupo 4 (LV13 e LV14), que se apresentaram em regiões distintas do gráfico, próximas uma da outra e afastadas das demais. Em relação às amostras de Cambissolo, não foi observado um padrão de agrupamento/separação das amostras de acordo com as distâncias de coleta (Figura 26).



**Figura 26.** Gráfico 3D da Análise de Componentes Principais (ACP) dos resultados obtidos com o potencial zeta das amostras de argila de Latossolo e Cambissolo.

Quando os valores da matriz formada pelas 8 amostras de Latossolo e as 6 variáveis foi utilizada, a ACP discriminou corretamente as amostras de cada um dos grupos. No gráfico 3D, as amostras do grupo 2 (LV5 e LV6) e do grupo 3 (LV9 e LV10) se apresentaram próximas uma da outra, respectivamente, na porção superior esquerda e inferior esquerda do referido gráfico. As amostras do grupo 1 (LV1 e LV2) e do grupo 4 (LV13 e LV14) se apresentaram afastadas uma da outra, mas localizadas, respectivamente, nas porções esquerda e direita do gráfico 3D. Portanto, diante da distribuição apresentada, observou-se que a análise aqui realizada foi eficiente para discriminar as amostras de solo de acordo com as distâncias de coleta (Figura 27-A).

Em relação às frações de argila de Cambissolo, quando a matriz formada pelas 8 amostras de solo e as 6 variáveis foi utilizada na análise, a ACP discriminou corretamente as amostras do grupo 2 (CX5 e CX6), que se apresentaram próximas uma da outra, na porção medial inferior direita do gráfico 3D e do grupo 3 (CX9 e CX10), que, por sua vez, se apresentaram na porção superior esquerda do referido gráfico. As amostras do grupo 4 (CX13 e CX14) se apresentaram na porção medial direita do gráfico 3D, entretanto, a amostra CX2 também se apresentou naquela região do gráfico, o que prejudicou a discriminação das amostras daquele grupo. A amostra CX1 se apresentou isolada das demais, na porção inferior esquerda do gráfico. Portanto, considerando-se a discriminação das amostras de Cambissolo relacionada às distâncias de coleta, a análise aqui apresentada foi eficiente para separar as amostras dos grupos 2 e 3 (Figura 27-B).

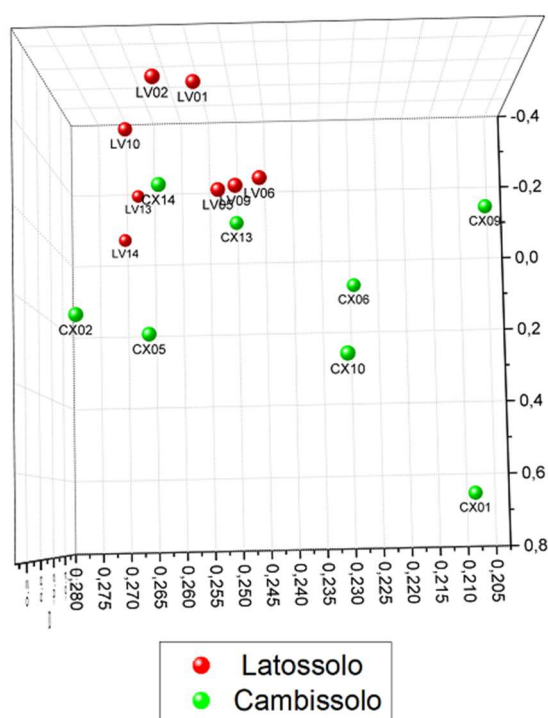


**Figura 27.** Gráfico 3D da Análise de Componentes Principais (ACP) dos resultados obtidos com o potencial zeta das amostras de argila de Latossolo (A) e Cambissolo (B).

### 5.3. Difratometria de raios X e potencial zeta

A ACP da matriz formada pelas 16 amostras de solo (8 amostras de Latossolo e 8 amostras de Cambissolo) e as 17 variáveis obtidas com a difratometria de raios X (11 variáveis) em conjunto com as medições do potencial zeta (6 variáveis) separou as frações de argila de acordo com o tipo de solo, à exceção da amostra de Cambissolo CX14, que, neste caso, também se apresentou próxima a amostras de Latossolo. Quando consideradas as distâncias de coleta das amostras examinadas, houve um agrupamento das amostras de Latossolo do grupo 1 (LV1 e LV2), que se apresentaram na porção superior esquerda do gráfico. As amostras de Latossolo LV5, LV6 e LV9 se apresentaram agrupadas na porção medial superior do gráfico 3D e a amostra de Latossolo LV10, por sua vez, se apresentou ligeiramente isolada na porção superior esquerda do referido gráfico. As amostras de Latossolo do grupo 4 (LV13 e LV14) também se apresentaram próximas uma da outra, entretanto, a análise não foi eficiente para separar o referido grupo, pois, na mesma região do gráfico, foi observada, também, a amostra de Cambissolo CX14. As demais

amostras de Cambissolo se apresentaram distribuídas aleatoriamente na porção direita e inferior do gráfico, não tendo sido observado, portanto, qualquer padrão de agrupamento/separação das amostras relacionado às distâncias de coleta. Dessa forma, constatou-se que a análise aqui apresentada teve resultado ligeiramente divergente do que o da análise isolada dos valores do potencial zeta, pois não houve a separação das amostras de Latossolo do grupo 4 (LV13 e LV14) (Figura 28).

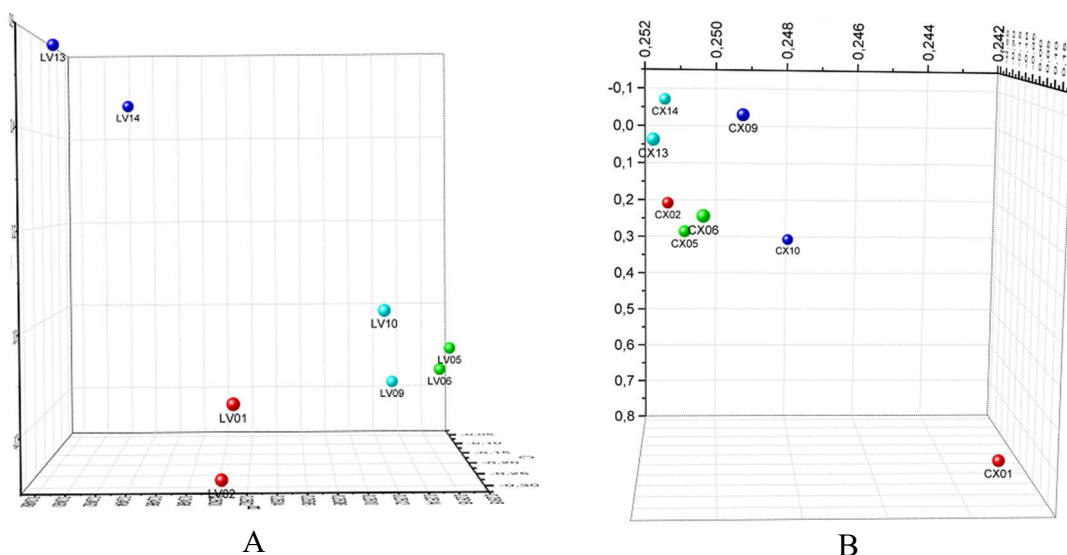


**Figura 28.** Gráfico 3D da Análise de Componentes Principais (ACP) dos resultados obtidos com difratometria de raios X e potencial zeta das amostras de argila de Latossolo e Cambissolo.

Quando realizada para cada tipo de solo isoladamente, a ACP da matriz formada pelas 8 amostras de Latossolo e as 17 variáveis distribuiu as amostras dos grupos em regiões distintas do gráfico, com as amostras de cada um dos grupos localizadas próximas uma da outra, com destaque para as amostras do grupo 1 (LV1 e LV2) e do grupo 4 (LV13 e LV14), que se apresentaram afastadas das demais e situadas, respectivamente, na parte superior esquerda e na porção

medial inferior do gráfico 3D. Portanto, a análise foi eficiente para discriminar corretamente as amostras de solo de acordo com as distâncias de coleta (Figura 29-A).

Em relação às amostras de Cambissolo, a ACP da matriz formada pelas 8 amostras de solo e as 17 variáveis discriminou corretamente as amostras do grupo 3 (CX9 e CX10) e do grupo 4 (CX13 e CX14). Entretanto, não foi eficiente para separar as amostras dos grupos 1 e 2, pois as amostras CX2, CX5 e CX6 se apresentaram agrupadas na porção medial esquerda do gráfico 3D. A amostra de Cambissolo CX1, por sua vez, se apresentou afastada das demais, na extremidade inferior direita do gráfico (Figura 29-B).



**Figura 29.** Gráfico 3D da Análise de Componentes Principais (ACP) dos resultados obtidos com difratometria de raios X e potencial zeta das amostras de argila de Latossolo (A) e Cambissolo (B).

## 6. DISCUSSÃO

### 6.1. Difração de raios X e análise do potencial Zeta

A difração de raios X tem sido considerada a técnica mais vantajosa em termos de análise forense do solo [17,27,28,36,39,57,58,45,46,49,59,60], uma vez que tem apresentado resultados significativos quando comparada a outras técnicas, sobretudo quando há quantidades reduzidas de material [27].

Em regra, o uso de diversas técnicas permite a discriminação de amostras de solos formados a partir de diferentes materiais de origem, entretanto, resultados semelhantes não são obtidos quando as amostras analisadas são de solos que apresentam como origem o mesmo material [20,27].

Em regiões tropicais chuvosas ocorre um intenso intemperismo, que acarreta a perda de silício (Si), de caulinita (Kt) e de outros minerais, associada à consequente acumulação de óxidos de ferro - goethita (Gt), hematita (Hm) e gibbsita (Gb) - nos solos [27]. No caso do Distrito Federal, cujo clima apresenta estações úmidas e secas bem definidas, as características dos solos independem do material geológico subjacente e há pouca variação no teor total de óxidos de ferro (Gt e Hm) entre subtipos de solos, o que torna algumas técnicas ineficazes para a discriminação das amostras [27,38].

O presente estudo tinha por objetivo definir uma técnica laboratorial de difração de raios X adequada para diferenciar amostras de solo com materiais de origem diferentes (Latossolo e Cambissolo), capaz, também, de diferenciar amostras de um mesmo tipo de solo que se desenvolveram em condições ambientais diversas.

Ao contrário dos trabalhos mencionados anteriormente [27,28], que apresentam análises realizadas a partir de medições realizadas com aparelhos vendidos comercialmente, as variáveis aqui utilizadas foram obtidas a partir dos exames realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado na cidade de Campinas – SP, que é caracterizado pelo uso de energia de alta intensidade, quando comparado com os demais equipamentos disponíveis no mercado.

Outro objetivo do presente trabalho era avaliar o poder de discriminação das amostras de solo, a partir do potencial zeta medido em cada uma delas, uma

vez que a referida análise não foi realizada por outros autores em trabalhos semelhantes [25,27,28,57].

A análise de variáveis geradas a partir dos dados obtidos com a realização de exames físicos, químicos e mineralógicos de frações de argila, assim como ocorrido em outros trabalhos, mostrou capacidade desigual de discriminação das amostras de solo.

Corrêa e colaboradores [27], em estudo semelhante, que também analisou amostras de Cambissolo e Latossolo coletadas no Distrito Federal, constatou que, para alguns casos, a análise de variáveis específicas apresentou melhores resultados para a discriminação das amostras de solo examinadas do que a análise realizada com todas as variáveis disponíveis. No estudo em questão, das 27 variáveis geradas, apenas 11 delas (relacionadas à análise cristalográfica de raios X dos óxidos de ferro presentes na fração argila) se mostraram suficientes para discriminar as amostras de solo analisadas. Em outro estudo análogo realizado por Melo e colaboradores [28] com amostras de solo coletadas em Curitiba – PR, das 56 variáveis disponíveis, 16 delas (relacionadas à análise cristalográfica de raios X de minerais - com destaque para o manganês - extraídos com ácido fluorídrico, AO, DCB e NaOH) se mostraram suficientes para alcançar a discriminação desejada.

## **6.2. Difratomogramas de raios X**

No presente trabalho, constatou-se, em parte, um resultado semelhante aos dos autores citados anteriormente [27,28]. Para a análise dos dados relacionados aos difratogramas de raios X no intervalo de  $10^\circ$  a  $44^\circ$  ( $2\theta$ ), havia 17.500 variáveis disponíveis, sendo metade delas (8.750) relacionada às frações

de argila que continham óxidos de ferro e a outra metade (8.750) relacionada às frações de argila que continham óxidos de alumínio.

Na análise em questão, a utilização das 8.750 variáveis relacionadas às frações de argila que continham óxidos de ferro apresentou resultados melhores na discriminação das amostras de Cambissolo e Latossolo (Figura 18) do que quando comparada com a análise de todas as 17.500 variáveis (Figura 22).

A análise das 8.750 variáveis relacionadas às frações de argila que continham óxidos de alumínio, por sua vez, apesar de não ter promovido uma discriminação das amostras de Cambissolo e Latossolo tão definida quanto àquela observada na análise citada anteriormente, promoveu a separação das amostras do grupo 4 de ambos os solos (CX13, CX14, CX15 e CX16; e LV13, LV14, LV15 e LV16), que se apresentaram relativamente agrupadas no gráfico (Figura 20), o que não foi observado após a análise de todas as variáveis em conjunto (Figura 22).

Entretanto, contrariando o observado pelos autores citados anteriormente, quando as amostras de Cambissolo e Latossolo foram analisadas separadamente, parte dos resultados obtidos foram melhores com a análise de todas as 17.500 variáveis em conjunto (amostras com óxidos de ferro e alumínio).

Na análise das 17.500 variáveis relacionadas às amostras das frações de argila de Latossolo que continham óxidos de ferro e alumínio, ocorreu a separação das amostras de acordo com a distância de coleta (Figura 23-A), portanto, houve um resultado melhor do que aqueles observados quando os grupos com as 8.750 variáveis relacionadas a cada tipo de óxido foram analisados separadamente. Na análise das frações de argila que continham apenas os óxidos de ferro, por exemplo, as amostras de Latossolo foram



distribuídas aleatoriamente no gráfico (Figura 19-A), não tendo sido observado qualquer padrão de discriminação relacionado à distância de coleta das amostras. A análise das frações de argila de Latossolo que continham apenas os óxidos de alumínio, por sua vez, foi eficiente para discriminar apenas as amostras do grupo 4 (LV13, LV14, LV15 e LV16), ou seja, aquelas coletadas às maiores distâncias (Figura 21-A).

Na análise das amostras de Cambissolo, a utilização das 17.500 variáveis relacionadas às frações de argila que continham os óxidos de ferro e alumínio apresentou resultado semelhante (Figura 23-B) àquele obtido a partir da análise 8.750 variáveis relacionadas às amostras que continham apenas os óxidos de alumínio (Figura 21-B), uma vez que promoveu a discriminação das amostras do grupo 4 (CX13, CX14, CX15, CX16). Entretanto, cabe ressaltar que, com a análise conjunta das 17.500 variáveis, o padrão de separação (agrupamento) das referidas amostras se mostrou mais definido.

O exposto até aqui permite concluir que os objetivos pretendidos, ou seja, a separação das amostras de Latossolo e Cambissolo (comparadas entre si e/ou considerando as distâncias de coleta), foram alcançados ora com a utilização das 17.500 variáveis disponíveis, ora com a utilização individualizada dos grupos com 8.750 variáveis.

Os resultados constatados indicam que, para alguns casos, a utilização de variáveis específicas foi mais eficiente para a discriminação de amostras de solo examinadas, ratificando, portanto, o que foi exposto por outros autores em trabalhos anteriores [27,28]. Entretanto, merece destaque o fato de que a análise de todo o conjunto de dados disponível também se mostrou eficiente para discriminar parte das amostras analisadas, inclusive, com resultados melhores

do que aqueles observados quando cada um dos grupos foi analisado individualmente.

### **6.3. Índices de cristalinidade e de intemperismo, largura a meia altura, substituições isomórficas e potencial zeta**

A análise das amostras de Cambissolo e Latossolo associadas às 11 variáveis decorrentes dos cálculos dos índices de cristalinidade e de intemperismo, da largura a meia altura e das substituições isomórficas foi eficiente para separar as frações de argila de cada tipo de solo (Figura 24), o que não foi observado na análise isolada das 6 variáveis relacionadas ao potencial zeta, uma vez que a amostra de Cambissolo CX14 se apresentou próxima a amostras de Latossolo no gráfico (Figura 26). A análise das 17 variáveis em conjunto, por sua vez, exibiu resultado semelhante ao das análises isoladas do potencial zeta, uma vez que a amostra de Cambissolo CX14 se apresentou novamente próxima a amostras de Latossolo no gráfico (Figura 28).

Quando comparadas com as análises realizadas anteriormente (discutidas no subitem 6.1), tanto as análises da difratometria de raios X das amostras de argila de Cambissolo e Latossolo contendo apenas o óxido de ferro (Figura 18) quanto as análises das amostras de argila de Latossolo e Cambissolo contendo os óxidos de ferro e alumínio (Figura 22) foram melhores do que as análises isoladas dos grupos com 11 e 6 variáveis (Figuras 24 e 26) e as análises das 17 variáveis em conjunto (Figura 28).

Quanto à separação das amostras de Latossolo e Cambissolo entre si e à discriminação das amostras de acordo com as distâncias de coleta, a análise de difratometria de raios X das amostras de Latossolo e Cambissolo contendo

óxidos de alumínio, que diferenciou os dois tipos de solo e separou as frações de argila do grupo 4 tanto do Latossolo quanto do Cambissolo (Figura 20), apresentou resultados melhores tanto em relação às análises isoladas dos grupos com 11 variáveis (Figura 24) e 6 variáveis (Figura 26) quanto em relação às análises das 17 variáveis em conjunto (Figura 28).

Em relação à diferenciação das amostras de solos diferentes (Latossolo e Cambissolo), análise das variáveis decorrentes da difratometria de raios X das amostras de solo contendo óxidos de ferro e alumínio (Figura 22) apresentou resultados melhores do que as análises das 6 variáveis e das 17 variáveis mencionadas (Figuras 26 e 28), uma vez que aquela análise foi capaz de diferenciar os dois tipos de solo.

Por fim, quando comparada com os resultados obtidos por Corrêa e colaboradores [27] em trabalho semelhante, a análise isolada das 11 variáveis decorrentes dos cálculos dos índices de cristalinidade e de intemperismo, da largura a meia altura e das substituições isomórficas apresentou resultados semelhantes, uma vez que também conseguiu separar as amostras de Cambissolo e Latossolo (Figura 24).

Quando utilizadas exclusivamente as 11 variáveis mencionadas no parágrafo anterior, a análise das amostras de Latossolo foi eficiente para separar aquelas do grupo 4 (LV13, LV14, LV15 e LV16), coletadas às maiores distâncias (Figura 25-A). Quando utilizadas exclusivamente as 6 variáveis relacionadas ao potencial zeta das amostras de Latossolo, a análise foi eficiente para separar as amostras de todos os grupos (Figura 27-B), o que se manteve, com resultados relativamente melhores, quando as 17 variáveis foram analisadas em conjunto (Figura 29).

Quando comparada com as análises realizadas anteriormente (discutidas no subitem 6.1), a análise isolada do grupo com as 11 variáveis citadas foi eficiente para discriminar as amostras de Latossolo do grupo 4 (LV13, LV14, LV15 e LV16) (Figura 25-A), assim como observado na análise que utilizou as 8.750 variáveis relacionadas às frações de argila que continham óxidos de alumínio (Figura 21-A), entretanto, neste último caso, as amostras em questão se apresentaram mais próximas umas das outras no gráfico.

Quando o grupo com as 6 variáveis foi utilizado isoladamente ou em conjunto com o grupo das outras 11 variáveis, foi obtida a discriminação das amostras de acordo com as distâncias de coleta (Figuras 27-A e 29-A), com um padrão de distribuição no gráfico ligeiramente melhor do que aquele observado com a análise das 17.500 variáveis relacionadas às frações de argila que continham óxidos de ferro e alumínio (Figura 23-A).

A análise do grupo das 11 variáveis mencionadas para as frações de argila das amostras de Cambissolo também foi eficiente para separar as amostras do grupo 4 (CV13, CV14, CV15 e CV16), coletadas às maiores distâncias (Figura 25-B). Em relação às amostras do grupo 3 (CX9, CX10, CX11 e CX12), foi observado um relativo agrupamento de todas elas na mesma região do gráfico, entretanto, a diferenciação do referido grupo ficou prejudicada pela presença das amostras CX3 e CX6 na mesma região do gráfico (Figura 25-B).

A análise das 6 variáveis relacionadas ao potencial zeta das amostras de Cambissolo, por sua vez, foi eficiente para separar as amostras do grupo 2 (CX5 e CX6) e do grupo 3 (CX9 e CX10), não tendo sido eficiente, entretanto, para discriminar corretamente as amostras dos outros dois grupos, uma vez que as amostras CX2, CX13 e CX14 se apresentaram próximas umas das outras na mesma região do gráfico (Figura 27-B).

A análise conjunta das 17 variáveis relacionadas às amostras de Cambissolo foi eficiente para a discriminação das amostras do grupo 3 (CX9 e CX10), entretanto, houve uma aproximação da amostra CX2 com as amostras do grupo 2 (CX5 e CX6), fazendo com que a análise fosse eficiente, também, para discriminar as amostras do grupo 4 (CX13 e CX14) e ineficiente para discriminar as amostras dos grupos 1 e 2 (Figura 29-B). Ressalte-se, entretanto, que em todas as análises (grupos isolados ou em conjunto) a amostra CX1 se apresentou afastada das demais (Figuras 25-B, 27-B e 29-B).

Quando comparadas com as análises realizadas anteriormente (discutidas no subitem 6.1), tanto a análise isolada do grupo com as 6 variáveis (discriminação das amostras dos grupos 2 e 3 – Figura 27-B) quanto a análise conjunta das 17 variáveis (discriminação das amostras dos grupos 3 e 4 – Figura 29-B) apresentaram resultados melhores do que aqueles observados a partir das análises das 8.750 variáveis relacionadas às frações de argila que continham óxido de alumínio (discriminação das amostras do grupo 4 – Figura 21-B) e das 17.500 variáveis relacionadas às frações de argila que continham óxidos de ferro e alumínio (discriminação das amostras do grupo 4 – Figura 23-B).

Diante do que foi exposto, é importante mencionar que, nas análises aqui apresentadas, tanto a utilização conjunta de todas as 17 variáveis disponíveis quanto à utilização isolada dos grupos com 11 e 6 variáveis apresentaram resultados relevantes em relação à discriminação das amostras de solo, assim como ocorrido na discussão exposta no subitem anterior.

Portanto, tem-se que, assim como descrito em estudos anteriores realizados pelos autores citados [27,28], a composição do conjunto de variáveis geradas a partir dos parâmetros analisados e os tipos de solos examinados

parece influenciar no poder discriminatório de cada método analítico, uma vez que não foi constatada uma técnica capaz de diferenciar as amostras de Latossolo e Cambissolo e, também, separar as amostras de um mesmo tipo de solo coletadas a distâncias diferentes.

Considerando todas as variáveis disponíveis para exame e apresentadas no presente trabalho, observou-se que, das seis combinações utilizadas para discriminar as amostras de solos diferentes, quatro delas se mostraram eficientes para separar as amostras de Cambissolo e Latossolo quando comparadas entre si (Tabela 3).

**Tabela 3.** Técnicas eficientes para separar as amostras de Cambissolo x Latossolo.

Técnica Utilizada				
Cambissolo X Latossolo	ACP dos resultados obtidos com difratometria de raios X das amostras de argila de Cambissolo e Latossolo contendo óxidos de Fe (Figura 18)	ACP dos resultados obtidos com difratometria de raios X das amostras de argila de Latossolo e Cambissolo contendo óxidos de Al (Figura 20)	ACP dos resultados obtidos com difratometria de raios X das amostras de argila de Latossolo e Cambissolo contendo óxidos de Fe e Al (Figura 22)	ACP dos resultados obtidos com difratometria de raios X das amostras de argila de Latossolo e Cambissolo em conjunto (Figura 24)

Em relação à diferenciação das amostras de solo de acordo com as distâncias de coleta (Tabela 4):

a) Latossolo - das doze combinações utilizadas, uma delas foi eficiente para diferenciar as amostras do grupo 1; três delas foram eficientes para diferenciar as amostras do grupo 4; uma delas foi eficiente para diferenciar as amostras dos grupos 1 e 4; e três delas foram eficientes para diferenciar as amostras de todos os grupos;

b) Cambissolo – das doze combinações utilizadas, quatro delas foram eficientes para diferenciar as amostras do Grupo 4; uma delas foi eficiente para diferenciar as amostras dos grupos 2 e 3; e uma delas foi eficiente para diferenciar as amostras dos grupos 3 e 4.

Merece destaque a quantidade de combinações eficientes para discriminar as amostras de Latossolo e Cambissolo do Grupo 4, coletadas às maiores distâncias. A quantidade reduzida de técnicas eficientes para discriminar as amostras dos grupos 2 e 3 de ambos os solos e a não diferenciação das amostras do Grupo 1 de Cambissolo por qualquer das técnicas utilizadas pode estar relacionada à semelhança de características das amostras em decorrência da proximidade das coletas.

**Tabela 4.** Técnicas eficientes para separar as amostras de Cambissolo e Latossolo de acordo com a distância de coleta.

<b>Técnicas Eficientes para Separar as Amostras de Solo de acordo com a Distância de Coleta</b>		
<b>Técnica Utilizada</b>	<b>Latossolo</b>	<b>Cambissolo</b>
ACP dos resultados obtidos com difratometria de raios X e potencial zeta das amostras de argila de Latossolo e Cambissolo (Figura 28)	Grupo 1	
ACP dos resultados obtidos com difratometria de raios X das amostras de argila de Latossolo contendo óxido de alumínio (Figura 21-A)	Grupo 4	
ACP dos resultados obtidos com difratometria de raios X das amostras de argila de Latossolo (Figura 25-A)	Grupo 4	
ACP dos resultados obtidos com difratometria de raios X das amostras de argila de Latossolo e Cambissolo contendo óxidos de alumínio (Figura 20)	Grupo 4	Grupo 4
ACP dos resultados obtidos com difratometria de raios X e potencial zeta das amostras de argila de Latossolo e Cambissolo (Figura 26)	Grupos 1 e 4	
ACP dos resultados obtidos com difratometria de raios X das amostras de argila de Latossolo contendo óxidos de ferro e alumínio (Figura 23-A)	Grupos 1, 2, 3 e 4	
ACP dos resultados obtidos com o potencial zeta das amostras de argila de Latossolo (Figura 27-A)	Grupos 1, 2, 3 e 4	
ACP dos resultados obtidos com difratometria de raios X e potencial zeta das amostras de argila de Latossolo (Figura 29-A)	Grupos 1, 2, 3 e 4	
ACP dos resultados obtidos com difratometria de raios X das amostras de argila de Cambissolo contendo óxidos de alumínio (Figura 21-B)		Grupo 4
ACP dos resultados obtidos com difratometria de raios X das amostras de argila de Cambissolo contendo óxidos de ferro e alumínio (Figura 23-B)		Grupo 4
ACP dos resultados obtidos com difratometria de raios X das amostras de argila de Cambissolo (Figura 25-B)		Grupo 4
ACP dos resultados obtidos com o potencial zeta das amostras de argila de Cambissolo (Figura 27-B)		Grupos 2 e 3
ACP dos resultados obtidos com difratometria de raios X e Potencial Zeta das amostras de argila de Cambissolo (Figura 29-B)		Grupos 3 e 4

No presente trabalho, constatou-se que as diferenciações almejadas (amostras de Latossolo x Cambissolo / amostras de mesmo solo coletadas a distâncias diferentes) foram conseguidas a partir da utilização de mais de uma técnica, com combinações variadas. Portanto, embora algumas técnicas analíticas sejam mais eficientes na discriminação de determinadas amostras de solo, considerando os objetivos pretendidos com as análises aqui apresentadas, não foi constatada uma única técnica capaz de discriminar com precisão todas as amostras de solo submetidas a exame.

Constatou-se, também, que é possível extrair informações relevantes relacionadas às características individualizadoras dos solos exclusivamente a partir das análises das frações de argila. Dessa forma, no contexto do uso forense de solos, é recomendável que a busca por novas técnicas priorize a análise das referidas frações, uma vez que elas possuem uma ampla variedade de características de longa duração a serem estudadas, não sofrem alterações da sua composição devido ao transporte e permanecem mais tempo aderidas a pessoas e objetos relacionados aos locais de crime, quando comparadas com partículas maiores (areia e silte) [27,28,57].

## **7. CONCLUSÃO**

Diante do exposto, é possível concluir que tanto a utilização de difração de raios X quanto a análise do potencial zeta foram eficientes para diferenciar as amostras de solo examinadas. Entretanto, tal diferenciação só foi obtida com a variação da utilização das duas técnicas (ora isoladas, ora em conjunto) e do uso das variáveis disponíveis (grupos individualizados ou combinados).

Quando comparadas com as técnicas apresentadas por outros autores, tanto a utilização da radiação síncontron quanto a análise do potencial zeta



apresentaram resultados semelhantes aos constatados em trabalhos anteriores. Dessa forma, os resultados obtidos reforçam o potencial da análise forense das frações de argila dos solos para a solução de crimes.

Portanto é fundamental que pesquisas sejam desenvolvidas com o objetivo de aperfeiçoar as técnicas existentes e descobrir novas tecnologias voltadas para o tema, capazes de diferenciar de maneira efetiva amostras de solos suspeitas, garantindo, assim, a aplicação correta da justiça.

## **8. PERSPECTIVAS**

As perspectivas para a análise forense de solos são promissoras. Nos últimos anos, o desenvolvimento e o aperfeiçoamento de protocolos relacionados ao tema, associados à utilização de técnicas variadas apresentaram resultados relevantes do ponto de vista pericial.

A análise da fração argila dos solos, no contexto forense, se mostra com importância singular, uma vez que a referida fração apresenta características que permitem individualizar uma amostra de solo mesmo quando utilizadas técnicas rotineiras.

Cabe ressaltar, entretanto, que os avanços obtidos até aqui indicam que a análise química sequencial e a utilização de técnicas não destrutivas devem ser priorizadas, uma vez que, frequentemente, a quantidade de vestígios de solo disponível para a realização de exames é reduzida. Portanto, é fundamental que uma mesma amostra de solo tenha as suas características conservadas durante a realização de análises sucessivas.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] CASTRO, Bruno Zschaber Mavignier de. *O papel da prova pericial na persecução penal: um estudo de caso*. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação). Curso de Direito. Centro Universitário de Brasília – UNICEUB, Brasília – DF, 2015.

[2] AS ORIGENS DA VIOLÊNCIA. *Correio da UNESCO – Muitas vozes, um mundo*. Disponível em: <https://pt.unesco.org/courier/2020-1/origens-da-violencia>. Acesso em: 9 de julho de 2023.

[3] ALMEIDA, Jerri. O homem é um ser gregário. *Diálogos Filosóficos*. Disponível em: <http://jerrialmeida.blogspot.com/2010/10/o-homem-e-um-ser-gregario.html>. Acesso em: 9 de julho de 2023.

[4] FABER, Marcos Emílio Ekman. *A escrita e as leis*. Disponível em: [http://www.historialivre.com/antiga/escrita\\_leis.pdf](http://www.historialivre.com/antiga/escrita_leis.pdf). Acesso em: 9 de julho de 2023.

[5] JÚNIOR, Aury Lopes. *Direito processual penal*. 20. ed. São Paulo: Saraiva, 2023.

[6] MANUS, Pedro Paulo Teixeira. *O livre convencimento do juiz e a prova produzida nos autos*. Disponível em: <https://www.conjur.com.br/2019-abr-12/reflexoes-trabalhistas-livre-convencimento-juiz-prova-produzida-autos>. Acesso em: 9 de julho de 2023.

[7] DICIO – *Dicionário Online de Português*. Disponível em: <https://www.dicio.com.br/prova/>. Acesso em: 21 de maio de 2023.

[8] ESPÍNDOLA, Alberi. A perícia em face da legislação. In: DOREA, Luiz Eduardo Carvalho; STUMVOLL, Victor Paulo; QUINTELA, Victor, TOCHETTO, Domingos (Coord). *Criminalística*. 5. Ed. Campinas, SP: Millennium Editora, 2012. p. 13-22.

[9] BRASIL. *Decreto-Lei no 3.689, de 3 de outubro de 1941*. Decreta o Código de Processo Penal, 1941. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/Decreto-Lei/Del3689Compilado.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Decreto-Lei/Del3689Compilado.htm). Acesso em: 13 de setembro de 2022.

[10] TOCHETTO, Domingos; ESPÍNDOLA, Alberi (Coord.). *Criminalística: procedimentos e metodologias*. 4. Ed. – Campinas, SP: Millennium Editora, 2019. p. 11-26

[11] SAAD NETTO, Cláudio Saad. A perícia criminal no contexto da legislação brasileira. In: VELHO, Jesus Antônio; GEISER, Gustavo Caminoto; ESPINDOLA, Alberi (Coord.). *Ciências forenses*. 2. ed. Campinas, SP: Millennium, 2013. p. 437-453.

[12] GROSS, Hans. *Guia prático para a instrução dos processos criminais*. Tradução João Alves de Sá. Campinas, SP: Millennium Editora, 2022. p. 7-9.

[13] SILVA, Eduardo Filipe Avila. et al. Genética Forense. In. VELHO, Jesus Antônio; GEISER, Gustavo Caminoto; ESPINDOLA, Alberi (Coord.). *Ciências forenses*. 2. ed. Campinas, SP: Millennium, 2013. p. 227-256.

[14] RODRIGUES, Caio Henrique Pinke. et al. Forensic science or forensic sciences? A conceptual analysis. *Research, Society and Development*, v. 11, 2022.

[15] SANTOS, Filipe. Dimensões e impactos da ficção científica forense: que efeitos CSI?, *Configurações* [Online], v. 8, 2011. Disponível em: <http://journals.openedition.org/configuracoes/795>. Acesso em: 15 de maio de 2023.

[16] SOLO, A “PELE” DO PLANETA QUE A FLORESTA PROTÉGÉ. Conhecer. Disponível em: <https://florestas.pt/conhecer/solo-a-pele-do-planeta-que-a-floresta-protege/>. Acesso em: 2 de julho de 2023

[17] MAGALHÃES, Bruno Henrique Ferreira. *Comparação entre as técnicas difração de raios-x e DSC na obtenção do grau de cristalinidade do PP e do PEAD*. Trabalho de Conclusão de Curso (graduação). Curso de Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

[18] SUGITA, Ritsuko; MARUMO, Yoshiteru. Validity of color examination for forensic soil identification. *Forensic Science International*, v. 83, p. 201-210, 1996.

[19] WOODS, Brenda. et al. Soil examination for a forensic trace evidence laboratory - part 1: spectroscopic techniques. *Forensic Science International*, v. 245, p.187-194, 2014.

[20] PYE, Kenneth; BOLTT, Simon James. The use of geochemical techniques in geo-forensic analysis: a reply. *Forensic Science International*, v. 178, p. 41-46, 2008.

[21] REATTO, Adriana. et al. *Mapa pedológico digital - SIG atualizado do Distrito Federal, escala 1:10.000 e uma síntese do texto explicativo*, Documentos 120, Embrapa Cerrados, Planaltina, 2004. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/566388/mapa-pedologico-digital-sig-atualizado-do-distrito-federal-escala-1100000-e-uma-sintese-do-texto-explicativo>. Acesso em: 07 de maio de 2023.

[22] GEOINFOSLZ. Disponível em: <https://geoufma.wordpress.com/2011/01/22/solos/>. Acesso em: 08/06/2023.

[23] QUIZLET. Disponível em: <https://quizlet.com/br/222725215/solo-flash-cards/>. Acesso em: 08/06/2023.

- [24] ESPÍNDOLA, Alberi. A perícia em face da legislação. In. DOREA, Luiz Eduardo Carvalho; STUMVOLL, Victor Paulo; TOCHETTO, Domingos (Coord). *Criminalística*. 5. Ed. Campinas, SP: Millennium Editora, 2012. p. 26.
- [25] TESTONI, Samara Alves. 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, p. 1921-1934, 2020.
- [26] WALD, Chelsea. Forensic science: the soil sleuth. *Nature*, v. 520, p. 422-424, 2015.
- [27] CORRÊA, Rodrigo Studart. et al. Soil forensics: How far can soil clay analysis distinguish between soil vestiges? *Science & Justice*, v. 58, p. 138-144, 2018.
- [28] MELO, Vander de Freitas. et. al. Chemical, physical and mineralogical characterization of soils from the Curitiba Metropolitan Region for forensic purpose. *Forensic Science International*, v. 179, p. 123-134, 2008.
- [29] IGEOLOGICO. Disponível em: <https://igeologico.com.br/>. Acesso em: 08/06/2023.
- [30] COX, R. J., et al. The forensic analysis of soil organic by FTIR. *Forensic Science International*, v. 108, p. 107-116, 2000.
- [31] WOODS, Brenda. et al. Soil examination for a forensic trace evidence laboratory - part 3: a proposed protocol for the effective triage and management of soil examinations. *Forensic Science International*, v. 262, p. 46-55, 2016.
- [32] WOODS, Brenda. et al. Soil examination for a forensic trace evidence laboratory - part 2: elemental analysis. *Forensic Science International*, v. 245, p. 195-201, 2014.
- [33] GUEDES, Alexandra. et al. The potential application of magnetic susceptibility as a technique for soil forensic examinations. *Geological Society*, v. 384, p. 65-73, 2013.
- [34] SUGITA, R.; MARUMO, Y. Screening of soil evidence by a combination of simple techniques: validity of particle size distribution. *Forensic Science International*, v. 122, p. 155-158, 2001.
- [35] ECOHUMIN BIOTECNOLOGIA NA AGRICULTURA. Disponível em: <https://sites.google.com/site/ecohumin/solo>. Acesso em: 03/06/2023.
- [36] FITZPATRICK, Robert; RAVEN, Mark. How pedology and mineralogy helped solve a double murder case: using forensics to inspire future generations of soil scientists. *Soil Horizons*, v. 53(5), p. 14-29, 2012.

[37] DISTRITO FEDERAL, 2022. *Demografia*. Companhia de Planejamento do Distrito Federal (CODEPLAN). Disponível em: <https://www.codeplan.df.gov.br/tag/demografia/>. Acesso em: 7 de maio de 2023.

[38] DISTRITO FEDERAL, 2020. *Atlas do Distrito Federal*. Companhia de Planejamento do Distrito Federal (CODEPLAN). Disponível em: <https://www.codeplan.df.gov.br/wp-content/uploads/2018/05/Atlas-do-Distrito-Federal-2020-Cap%C3%ADtulo-2.pdf>. Acesso em: 10 de janeiro de 2023.

[39] SANTOS, Felipe Rodrigues do. *Uso de fluorescência de raios x e análise multivariada na determinação de atributos de fertilidade de solos em uma topossequência derivada do basalto*. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina – UEL, Londrina - PR, 2020.

[40] NEW CONCEPT IN MULTIFUNCTION X-RAY DIFFRACTOMETRY FOR THE 21ST CENTURY. *Analit-spb.ru*. Disponível em: [https://analit-spb.ru/files/Spektr/XRD\\_7000\\_Brochure\\_eng.pdf](https://analit-spb.ru/files/Spektr/XRD_7000_Brochure_eng.pdf). Acesso em: 12/06/2023.

[41] FAGUNDES, Alana Caroline França. *A combinação entre FTIR e XRD como uma ferramenta para estudo de neoplasias mamárias caninas*. Tese (Doutorado). Curso de Engenharia Elétrica e Informática Industrial. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Curitiba – PR, 2019.

[42] RADIAÇÃO SÍNCROTON. *Wikipédia*. Disponível em: [https://pt.wikipedia.org/wiki/Radia%C3%A7%C3%A3o\\_s%C3%ADncrotron#cite\\_note-Margaritondo-1](https://pt.wikipedia.org/wiki/Radia%C3%A7%C3%A3o_s%C3%ADncrotron#cite_note-Margaritondo-1). Acesso em: 12/06/2023.

[43] SILVA, Márcio Silva; BATEZELLI, Alessandro; LADEIRA, Francisco Sérgio Bernardes. Índices de intemperismo e evolução dos Paleossolos da Formação Marília, Maastrichtiano da Bacia Neocretácea Bauru. *Geochimica Brasiliensis*, v. 29(2), p. 127 – 138, 2015.

[44] MINERAIS. *Geociências USP*. Disponível em: <https://didatico.igc.usp.br/minerais/#:~:text=Minerais%20possuem%20estrutura%20cristalina%2C%20isto,de%20constru%C3%A7%C3%A3o%20de%20um%20mineral>. Acesso em: 19/05/2023.

[45] CAMARGO, Livia Arantes. *Mineralogia da argila e atributos físicos de um Argissolo em curvaturas de relevo*. Dissertação (mestrado). Curso de Agronomia, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Jaboticabal – SP, 2009.

[46] ESTRUTURA CRISTALINA. *Mineralogia*. Disponível em: <http://mineralogia.no.comunidades.net/estrutura-cristalina>. Acesso em: 19/05/2023.

- [47] COELHO, Antonio Carlos Vieira. *Estrutura Cristalina dos Argilominerais*. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - EPUSP, São Paulo, 2020. Disponível em: [https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5679323/mod\\_resource/content/2/Un02-Estrutura2020-v5.0-moodle.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5679323/mod_resource/content/2/Un02-Estrutura2020-v5.0-moodle.pdf). Acesso em: 10/07/2023
- [48] FERNANDES, Kathleen Lourenço. *Estimativa da caulinita e gibbsita por técnicas de difração de raios x e espectroscopia de reflectância difusa dos solos do planalto ocidental paulista*. Dissertação (Mestrado). Curso de Agronomia, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Jaboticabal - SP, 2017.
- [49] BARROS, Omar Neto Fernandes. Substituição isomórfica e suas consequências cristalográficas nos argilominerais. *Sociedade & Natureza*, v. 7, p. 151-159, 1995.
- [50] KAMPF, N. et al. Intemperismo e Ocorrência de Minerais no Ambiente do Solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds). *Química e Mineralogia do Solo. Parte I: Conceitos Básicos*. 1ed. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. Cap. V. p.333-379.
- [51] DUARTE, Hélio A. Ferro - um elemento químico estratégico que permeia história, economia e sociedade. *Química Nova*, v. 42, p. 1146–1153, 2019.
- [52] SAMBATTI, José Alexandre, et al. Relações entre a substituição isomórfica de Fe por Al e as características químicas e mineralógicas de hematitas sintéticas. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 26, p. 117-124, 2002.
- [53] LOPES, Gilmar Mendonça. *Coletores potencialmente seletivos na separação de apatita, calcita e dolomita*. Tese (Doutorado). Curso de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte - MG, 2013.
- [54] RIBEIRO, Bruno Teixeira. et al. Cargas superficiais da fração argila de solos influenciadas pela vinhaça e fósforo. *Química Nova*, v. 34, p. 5-10, 2011.
- [55] ZETA POTENTIAL ANALYSIS. *Particletechlabs*. Disponível em: <https://particletechlabs.com/analytical-testing/zeta-potential-analysis/>. Acesso em: 15/06/2023.
- [56] MELO, Vander de Freitas. et. al. Chemical and mineralogical properties of kaolinite-rich Brazilian soils, *Soil Sci. Soc. Am.*, v. 65, p. 1324–1333, 2001.
- [57] TESTONI, Samara Alves. et. al. Can analysis of a small clod of soil help to solve a murder case? *Science & Justice*, v. 59, p. 667-677, 2019.
- [58] GEE, G. W.; BAUDER, J. W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A.(ed.), *Methods of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods*. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.383-412.

[59] HUGHES, Jeffrey; BROWN, G. A crystallinity index for soil kaolins and its relation to parent rock, climate and soil maturity. *Journal of Soil Science*, v. 30, p. 557-563, 1979.

[60] TORRENT, J.; CABEDO, A. Sources of iron oxides in reddish brown soil profiles from calcarenites in southern Spain. *Geoderma*, v. 37, p. 57-66, 1986.

[61] SCHULZE, D. G. The influence of aluminum on iron oxides. VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. *Clays and Clay Minerals*, v. 32(1), p. 36-44, 1984.

[62] HALLIDAY, David. et al. *Fundamentos de Física*, 4ª Ed., L.T.C. Editora S.A., Rio de Janeiro, 1995.

[63] SCHWERTMANN, U. et al. The influence of aluminium on iron oxides. Preparation and properties of Al-substituted hematites, *Clays and Clay Minerals*, v. 29, p. 269-276, 1979.

[64] LEGENDRE, P.; LEGENDRE, L. *Numerical ecology: Developments in Environmental Modelling*, 2<sup>nd</sup> ed., Elsevier, Amsterdam, 1998.