

Uso do solo para fins forenses: rastreamento de veículo suspeito

S.A. Testoni ^{a,*}, F.A.S. Salvador ^b, V.F. Melo ^c

^a Departamento de Ciência do Solo, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Jaboticabal (SP), Brasil

^b Setor Técnico-Científico, Polícia Federal, São Paulo (SP), Brasil

^c Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, Universidade Federal do Paraná, Curitiba (PR), Brasil

*Endereço de e-mail para correspondência: samara.testoni@unesp.br. Tel.: +55-42-999468366.

Recebido em 05/07/2024; Revisado em 16/12/2024; Aceito em 21/12/2024

Resumo

O solo contém características únicas e ubíquas que permitem rastreá-lo nos mais variados ambientes. A singularidade dos solos é uma ferramenta chave para uso no contexto forense, tornando possível relacioná-lo a um determinado objeto, vítima ou suspeito, e, conseqüentemente, a uma cena de crime. Este trabalho objetivou discriminar solos coletados em veículos específicos (Celta, Fox e Honda Civic) que transitaram entre os municípios de Cristal e Lajeado, estado do Rio Grande do Sul, durante uma fuga das unidades de segurança da região. A fim de revelar qual dos veículos pertence a uma quadrilha de traficantes, uma bateria de análises físicas, químicas e mineralógicas foi efetuada nas amostras de solo. Um total de 68 parâmetros físicos, químicos e mineralógicos foram obtidos com as análises laboratoriais para cada uma das amostras de solo colhidas dos veículos envolvidos no rastreamento. Diante dos resultados físicos (teores de areia e argila + silte + matéria orgânica), morfológicos (coloração da fração areia e da fração argila + silte das amostras), mineralógicos (composição mineral da fração areia e fração argila + silte) e químicos (teores dos elementos totais da fração areia obtidos por extração com HF e HNO₃ e teores dos óxidos pobremente cristalinos, aluminossilicatos de baixo ordenamento estrutural e gibbsita extraídos da fração argila + silte com OA, DCB e NaOH), observou-se que as amostras dos veículos Celta e Fox são mais homogêneas entre si em relação às amostras do veículo Honda Civic. Existe, portanto, maior correlação entre as amostras de solo colhidas no veículo Celta e Fox. Conclui-se também que os veículos Celta e Fox tiveram como provável local fonte de produção dos vestígios de solo o município de Cristal (RS), enquanto o veículo Honda Civic teve como possível local fonte de produção dos vestígios de solo o município de Lajeado (RS).

Palavras-Chave: Ciências forenses; Ciência do solo; Mineralogia do solo; Magnetita; Granito.

Abstract

Soil contains unique and ubiquitous characteristics that allow it to be tracked in a wide variety of environments. The uniqueness of soils is a key tool for use in forensic contexts, making it possible to relate them to a specific object, victim or suspect, and, consequently, to a crime scene. This work aimed to discriminate soils collected from specific vehicles in order to reveal, based on physical, chemical and mineralogical analyses, which of the vehicles belongs to a drug trafficking gang. A total of 68 physical, chemical and mineralogical parameters were obtained from laboratory analyses for each of the soil samples collected from the vehicles involved in the tracking. Given the physical results (sand and clay + silt + organic matter contents), morphological (coloration of the sand fraction and clay + silt fraction of the samples), mineralogical (mineral composition of the sand fraction and clay + silt fraction) and chemical (contents of the total elements of the sand fraction obtained by extraction with HF and HNO₃ and contents of poorly crystalline, crystalline oxides, aluminosilicates of low structural order and gibbsite extracted from the clay + silt fraction with OA, DCB and NaOH), it was observed that the samples of Celta and Fox vehicles are more homogeneous to each other compared to the Honda Civic vehicle samples. There is, therefore, a larger correlation between the soil samples collected from the Celta and Fox vehicles. It is also concluded that the Celta and Fox vehicles had the municipality of Cristal (RS) as the probable source of production of soil traces, while the Honda vehicle Civic had the municipality of Lajeado (RS) as a possible source of production of soil traces.

Keywords: Forensic science; Soil science; Soil mineralogy; Magnetite; Granite.

1. INTRODUÇÃO

Os solos fornecem excelentes evidências para conectar criminosos a cenas de crime, ligando um vestígio impregnado em uma pessoa ou objeto (sapatos, roupas, pás, veículos, etc.) a um local específico. Os diferentes fatores e processos de formação imprimem aos solos uma grande variabilidade genética, o que pode ser de grande utilidade em investigações criminais [1–3].

A história da ciência do solo forense remonta a mais de 150 anos. O primeiro caso relatado ocorreu em Berlim em 1856, onde o professor Ehrenberg examinou as características das partículas do solo arenoso, como cor e forma, e determinou a origem da amostra vestígio. Posteriormente, Georg Popp examinou solo, minerais e poeira colhida de sapatos, o que levou a esclarecer um caso de assassinato em 1904 [4–6]. A determinação de muitas variáveis a partir de uma pequena quantidade de amostra de solo (normalmente menos de 1 g) é a principal limitação para os estudos forenses. Por essa razão, a grande maioria dos estudos de solo para fins forenses se limita à aplicação de apenas uma técnica analítica, normalmente de natureza física, gerando um pequeno número de variáveis e reduzindo a capacidade de comparar diferentes amostras.

Para contornar essa limitação, várias técnicas analíticas de solo amplamente conhecidas foram adaptadas. A prioridade foi dada às análises por extrações químicas sequenciais. Algumas das principais técnicas físicas de solo normalmente usadas para fins forenses são: tamanho das partículas; densidade de partículas; características microscópicas; Espectroscopia Infravermelha Transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios-X [7–11]. Poucos trabalhos utilizaram análises químicas para caracterização de vestígios de solo. Entretanto, as extrações químicas devem ser melhor investigadas, pois os minerais do solo, especialmente aqueles com baixa cristalinidade, estão presentes em várias quantidades na fração argila e apresentam composições químicas distintas de acordo com o seu ambiente de formação [12,13]. Análises químicas sequenciais permitem a separação de diferentes fases minerais presentes nos solos em estudos forenses. Por outro lado, a determinação de elementos trocáveis e disponíveis para a planta deve ser evitada, devido à grande variação dessas características em função da época de amostragem, clima, local e condições de uso do solo.

Referência [14] usou mais de uma técnica analítica (composição elementar, razão de isótopos de carbono e nitrogênio, cor e distribuição de tamanho de partículas) para investigar a variabilidade espacial em pequena escala (<1 m²) nas propriedades do solo para comparação forense em dois locais em Berkshire, UK. Referência [15] empregou metodologia padronizada usando difração de

raios X, análise elementar, distribuição de tamanho de partículas, microscopia eletrônica de varredura, cor do solo e microbiologia do solo para analisar amostras de cenas de crime, de suspeitos e de veículos na Escócia, Reino Unido. Referência [16] utilizou o método DRX associado ao refinamento de Rietveld para caracterizar minerais presentes em argilas do solo da região metropolitana de Curitiba. Nos dois últimos estudos, os resultados permitiram a discriminação de diferentes locais e o agrupamento de repetições coletadas no mesmo local. Referência [13] propôs uma metodologia sequencial de análise de vestígio de solo, com análises físicas (textural e espectroscópica), químicas (extrações com oxalato de amônio, ditionito-citrato-bicarbonato de sódio e solução de NaOH) e mineralógicas (análises térmicas e de difração raios-X). Os autores obtiveram 56 variáveis quantitativas em apenas 1 g amostra de solo e verificaram alto potencial da análise sequencial para estudos forenses. A análise sequencial foi eficiente na discriminação de amostras de solo coletadas em locais da mesma unidade pedológica (mesmo material de origem e classe do solo) localizada em bairros próximos da Região Metropolitana de Curitiba.

Além da geração do maior número possível de variáveis, outro ponto importante é o tratamento estatístico dos dados. A análise quimiométrica multivariada tem sido utilizada para a discriminação do solo na área forense, por se tratar de um método estatístico que possibilita trabalhar com um grande número de variáveis de forma simplificada. A análise dos componentes principais e o índice de similaridade por Bray-Curtis permite encontrar semelhanças e diferenças entre as amostras de um conjunto de dados e avaliar a influência de cada variável no posicionamento espacial de cada amostra. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi analisar amostras de solo colhidas de veículos suspeitos, a fim de obter suas características físicas, químicas e mineralógicas para estabelecer uma possível correlação com os locais de proveniência destas amostras.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Identificação das amostras de solo

Os recipientes contendo as amostras de solo colhidas em 3 (três) veículos distintos foram recebidos e submetidos à identificação, conforme dados apresentados na Tabela 1 (amostras numeradas de 1 a 8, Tabela 1). Recomenda-se a coleta de amostra de solo em veículos utilizando-se pincel e espátulas, preferencialmente de acrílico ou plástico, para evitar contaminação por metais nas amostras. Após a retirada das amostras da superfície do veículo (pode-se utilizar uma folha de papel para coletas amostras aderidas a superfícies suspensas, como

retrovisor e rodados do veículo), deve-se acondicioná-las em recipientes estéreis (Figura 1) e com identificação previamente efetuada, a fim de evitar confusão entre as amostras. Maiores informações sobre coleta de solos em casos criminais, podem ser encontradas em trabalhos publicados [7, 13].

Com base na Tabela 1, observa-se que apenas o veículo Fox teve amostras coletadas em todos os

paralamas, enquanto os demais veículos (Celta e Honda Civic), não tiveram. A justificativa para esta diferença de amostragem se deve ao fato de que o veículo Fox apresentou maior quantidade de solo aderida aos paralamas em comparação aos demais veículos.

Tabela 1. Identificação e descrição do material recebido.

ID	Descrição
1	Frasco plástico fechado contendo amostras de resíduos minerais extraídos do para-lama lateral direito do veículo GM Celta.
2	Frasco plástico fechado contendo amostras de resíduos minerais extraídos do para-lama lateral esquerdo do veículo GM Celta.
3	Frasco plástico fechado contendo amostras de resíduos minerais extraídos do para-lama dianteiro direito do veículo FOX.
4	Frasco plástico fechado contendo amostras de resíduos minerais extraídos do para-lama traseiro direito do veículo FOX.
5	Frasco plástico fechado contendo amostras de resíduos minerais extraídos do para-lama traseiro esquerdo do veículo FOX.
6	Frasco plástico fechado contendo amostras de resíduos minerais extraídos do para-lama dianteiro esquerdo do veículo FOX.
7	Frasco plástico fechado contendo amostras de resíduos minerais extraídos do para-lama direito do veículo HONDA CIVIC.
8	Frasco plástico fechado contendo amostras de resíduos minerais extraídos do para-lama esquerdo do veículo HONDA CIVIC.

2.2. Verificação do material recebido quanto ao acondicionamento

As amostras recebidas apresentaram-se acondicionadas em caixa de papelão e em sacos plásticos lacrados, contendo em seu interior os frascos plásticos com o solo seco. Cada saco plástico continha etiquetas de acordo com a identificação apresentada na Tabela 1. Após a abertura do lacre para retirada dos frascos plásticos contendo as amostras de solo, os mesmos foram abertos e verificou-se visualmente a coloração das amostras de solo, procedendo-se à comparação visual e posterior separação em grupos de amostras, de acordo com o veículo de pertença, de onde foram colhidas, conforme figuras 1, 2 e 3. Após a avaliação visual da coloração das amostras de solo secas verificou-se se a massa das amostras descritas externamente aos frascos plásticos (em etiquetas adesivas). A pesagem descrita externamente ao frasco plástico e a pesagem verificada no laboratório previamente às análises constam na Tabela 2.

A diferença entre estas medidas se deve, possivelmente, ao tipo de balança utilizada durante a pesagem e também à posterior secagem do material ao longo de seu transporte. É possível que a balança utilizada para a primeira pesagem tenha sido do tipo comum,

enquanto a balança utilizada para aferição dos pesos foi uma balança de precisão, com a adição de até 4 (quatro) algarismos decimais. Adicionalmente, quando o material é coletado em condições abertas (ambientais), apresenta invariavelmente um maior teor de umidade. Ao chegar ao laboratório, esta umidade pode ter sido reduzida em função do calor e do tempo de exposição nos frascos, gerando diferenças na pesagem. Estas diferenças de peso são esperadas nestes contextos, no entanto, devem ser evitadas a fim de padronizar a pesagem antes do início da bateria de análises.



Figura 1. Amostra 1 (colhida no para-lama lateral direito) e amostra 2 (colhida no para-lama lateral esquerdo), pertencentes ao veículo Celta.



Figura 2. Amostras 3 (colhida no para-lama dianteiro direito), amostra 4 (colhida no para-lama traseiro direito), amostra 5 (colhida no para-lama traseiro esquerdo) e amostra 6 (colhida no para-lama dianteiro esquerdo), pertencentes ao veículo FOX.

Preliminarmente, visualizou-se coloração de solo alaranjada a avermelhada predominante nas amostras de solo recebidas, com variações nas tonalidades destas cores. As amostras foram fotografadas (Figuras 1, 2 e 3) de acordo com o veículo de pertença (veículos Celta, Fox e Honda Civic, respectivamente). Além da coloração alaranjada/avermelhada predominante, observou-se coloração diferenciada (mais escurecida) em algumas partículas das amostras (Figura 3, amostra 8), além de diferença entre as amostras quanto ao tamanho de suas partículas e agregados, com algumas apresentando agregados de tamanho maior (Figura 1, amostra 1) e outras apresentando-se mais homogêneas (Figura 2, amostra 3).



Figura 3. Amostra 7 (colhida no para-lama direito) e amostra 8 (colhida no para-lama esquerdo), pertencentes ao veículo HONDA CIVIC.

2.3. Preparo das amostras

As 8 (oito) amostras de solo foram submetidas ao tamisamento em peneira de malha de 2,0 mm para obtenção da fração terra fina. Frações maiores

Tabela 2. Verificação do peso descrito externamente aos frascos.

Amostra	Peso descrito no frasco (g)	Peso verificado no laboratório (g)
1	51,0	51,28
2	22,0	25,01
3	42,4	41,45
4	47,0	45,77
5	32,1	31,17
6	35,0	34,28
7	57,0	57,38
8	15,2	18,48

que 2,0 mm contendo pedras e fragmentos vegetais de maior tamanho foram armazenadas nos frascos originais, enquanto as frações menores que 2,0 mm foram acondicionadas em frascos plásticos novos, esterilizados e devidamente identificados. A partir da fração terra fina padronizou-se a massa inicial de solo em 10,0 g, para se iniciar as análises laboratoriais. A fração terra fina constitui todas as frações de comum ocorrência no solo: areia, silte e argila.

2.4. Remoção da fração orgânica

Um total de 10,0 g de terra fina (contendo frações areia, silte, argila e matéria orgânica) foram maceradas com um bastão de borracha e lavadas com água deionizada (1 g de carbonato de sódio- Na_2CO_3 em 10 L de água) através de uma peneira de malha 0,053 mm para retenção da fração areia. Suspensões contendo silte, argila e matéria orgânica foram coletadas em cápsulas de porcelana. Este processo foi repetido até a água após a maceração tornar-se límpida (Figura 4).

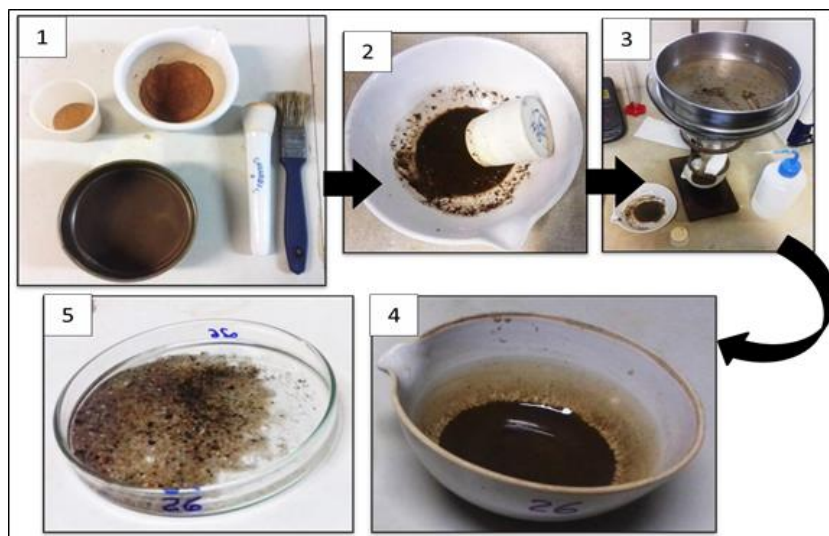


Figura 4. Etapas das análises físicas: 1) Peneiramento do solo para obtenção da fração terra fina; 2) maceração da fração terra fina com bastão de borracha e finos jatos de água deionizada; 3) separação da fração areia do solo via retenção em peneira de malha 0,053 mm; 4) coleta das frações menores que 0,053 mm (argila, silte e matéria orgânica) em cápsulas de porcelana; 5) obtenção da fração areia em placas para posterior secagem.

O teor de areia foi obtido gravimetricamente após a secagem da areia a 40 °C por 24 h. O teor de frações do solo menores que 0,053 mm (silte, argila e matéria orgânica) também foi obtido pela pesagem da amostra após a secagem das suspensões coletadas durante o processo de peneiramento e maceração. A quantidade produzida das frações silte, argila e matéria orgânica da amostra vestígio foi somente 0,5 g. Com isso, pesou-se a mesma quantidade de silte, argila e matéria para as demais amostras coletadas nos quadrantes para as análises físicas, químicas e mineralógicas. Após a separação das frações, o valor inicial padronizado em 10,0 g de terra fina gerou as seguintes massas de frações, disponíveis na [Tabela 3](#).

Tabela 3. Massas das frações areia e argila + silte + matéria orgânica após a separação das frações.

Amostra	Massa da terra fina	Massa da fração areia	Massa da fração argila + silte + matéria orgânica
	G		
1	10,0	7,70	1,78
2	10,0	7,92	1,47
3	10,0	6,30	2,62
4	10,0	6,47	2,38
5	10,0	8,44	1,19
6	10,0	7,06	1,61
7	10,0	7,75	1,22
8	10,0	8,84	1,32

2.5. Análises da fração areia

Parte da fração areia (em torno de 0,3 g) foi moída em almofariz de ágata e peneirada em malha de 0,2 mm. Em seguida, as amostras moídas e peneiradas foram dispostas em porta amostras e analisadas por difração de raios-X (DRX). Os padrões de difração (amostras em pó) foram obtidos no aparelho Panalytical X'Pert3, com velocidade de 0,42 °2θ s⁻¹ e analisados na faixa de 3 a 60 °2θ. O difratômetro foi equipado com filtro de Ni, monocromador de grafite e radiação CuKα e operado a 40 kV e 40 mA. A análise da fração areia via difração de raios-X visa a obtenção do perfil mineralógico desta fração, com a identificação qualitativa dos minerais componentes da amostra. Realizou-se difração de raios-X para todas as amostras de fração areia, a fim de se estabelecer um método comparativo entre os padrões de difratogramas de raios-X e verificar a ocorrência ou ausência de reflexões indicativas de minerais acessórios (ex.: feldspatos potássicos).

Além da análise de difração de raios-X da fração areia natural, também se realizou análise de difração de raios-X apenas das partículas magnéticas da fração areia ([Figura 5](#)). As partículas com propriedades magnéticas foram separadas com auxílio de bloco magnetizado (com ímã central), armazenadas em recipiente separado, moídas e peneiradas a 0,2 mm, para posterior obtenção dos difratogramas de raios-X. Observou-se a presença de partículas com propriedades magnéticas na fração areia de todas as amostras recebidas, havendo variações no grau de magnetismo e na massa total de amostra aderida ao ímã. A amostra 8 (HONDA CIVIC) apresentou maior força de magnetismo e maior massa de amostra aderida ao

ímã. A natureza magnética foi correlacionada à maior percentagem de partículas máficas (de coloração escura) presentes na amostra (Figura 5, amostra 8), que por sua vez, podem estar relacionadas à presença dos minerais magnetita ou maghemita nas amostras.

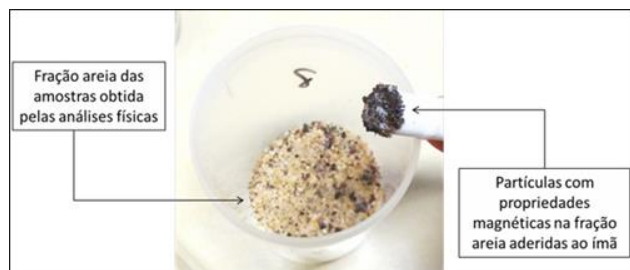


Figura 5. Observação e verificação de propriedades magnéticas presentes na fração areia de todas as amostras de solo recebidas em menor e maior grau de aderência ao ímã e com variações na massa de partículas aderidas.

As amostras de areia submetidas a DRX foram recuperadas (análise não destrutiva) (0,3 g) e foram colocadas em tubo de teflon selado com 9 mL de ácido nítrico- HNO_3 concentrado e 3 mL de ácido fluorídrico-HF concentrado (método EPA 3052) para realização do método 3052- USEPA (Figura 6). Os tubos foram submetidos à radiação de micro-ondas (Mars Xpress 6, CEM) com a programação: espera de 5,5 min para até atingir os 180 °C (tempo de rampa) + 4,5 min com temperatura e pressão constantes. A leitura dos elementos no extrato (Al, Ba, Fe, Cu, K, Mn, P, V e Zn) foi realizada por via de espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES).



Figura 6. Programação do método 3052 USEPA aplicado na fração areia das amostras recebidas.

2.6. Análises nas frações argila, silte e matéria orgânica

As amostras de argila, silte e matéria orgânica foram tratadas com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30% (v/v) em banho-maria a 70 °C para remoção da fração matéria orgânica (Figura 7). A remoção desta fração tem o objetivo de elevar a eficiência das extrações químicas sequenciais dos elementos que compõem as diferentes fases mineralógicas do solo, como os óxidos pobremente cristalinos, altamente cristalinos e os aluminossilicatos de baixo ordenamento estrutural. Além disso, a remoção da matéria orgânica também auxilia na melhor visualização e identificação das reflexões mineralógicas dos difratogramas de raios-X, promovendo a ocorrência de reflexões com baixo ruído e *background* amplo.

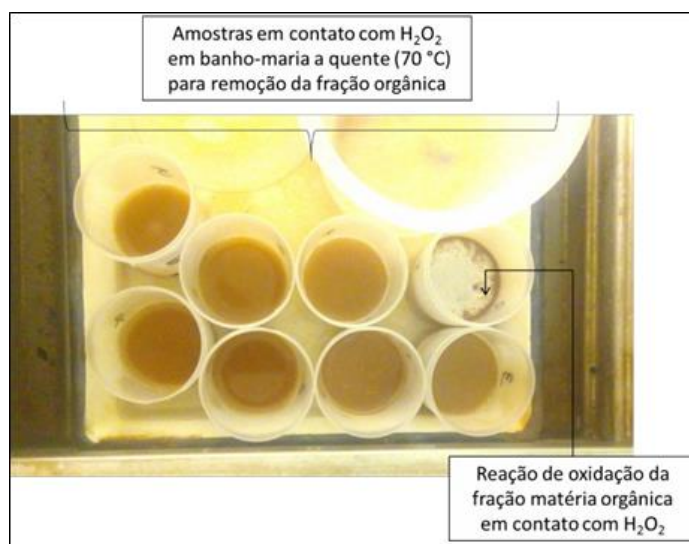


Figura 7. Extração da fração matéria orgânica das amostras recebidas.

2.7. Análises nas frações argila e silte

De acordo com a massa obtida pela separação das frações (Tabela 2), optou-se por utilizar 1,0 g de fração argila e silte para a realização de 3 (três) análises

químicas sequenciais (Figura 8). Devido ao seu diminuto tamanho de partícula associado à elevada área superficial específica e expressiva reatividade, as partículas mais finas (silte e argila) são preferencialmente retidas em sapatos, pneus, para-lamas, retrovisores, fibras de roupas etc. A reduzida quantidade (1,0 g) para início das análises

químicas sequenciais é suficiente para a obtenção de resultados altamente precisos e satisfatórios. Cerca de 1,0 g de vestígio de solo ou menos tem sido utilizado em vários trabalhos com cenas de crimes simuladas e reais [7,17].

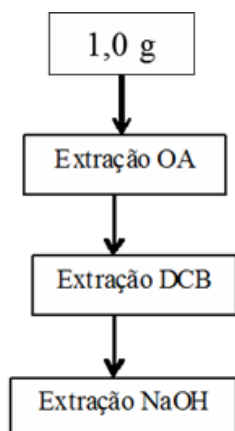


Figura 8. Esquema da sequência de análises químicas a partir da utilização de 1,0 g da fração argila, silte e matéria orgânica. OA - oxalato de amônio; DCB - ditionito-citrato-bicarbonato de sódio; NaOH - hidróxido de sódio.

Os detalhes de cada etapa sequencial são apresentados a seguir. Para todas as extrações sequenciais (oxalato de amônio; ditionito-citrato-bicarbonato e NaOH) os procedimentos comuns foram: i) todas as soluções de extração e frascos volumétricos foram preenchidas com água ultra pura (18,2 MΩ.cm a 25 °C - Millipore Direct-Q System). Ácidos de alta pureza foram utilizados nas análises (Merck PA). ii) antes da extração, as amostras foram secas por 24 horas em estufa a 40 °C, moídas e peneiradas em malha de 0,2 mm para melhorar a eficiência das extrações e promover a homogeneização do tamanho de partículas das amostras; iii) após cada extração, o excesso de sais foi removido por lavagem com solução de carbonato de amônio-(NH₄)₂CO₃ 0,5 mol L⁻¹ e água deionizada; iv) após a lavagem, as amostras foram secas em estufa a 40 °C por 24 h; v) os extratos foram obtidos por centrifugação (3.000 rpm por 10 min) e todos os extratos foram filtrados em papel de filtro lento (Macherey Nagel®); vi) os extratos derivados das extrações com oxalato de amônio e NaOH receberam ácido nítrico-HNO₃ de acordo com a massa inicial de amostra, para adequada conservação até o momento de realização das análises no ICP-AES; vii) as concentrações dos 21 (vinte e um) elementos obtidos em cada extração (Al, Fe, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Se, Si, V, Zn) foram determinadas por espectrometria de emissão com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES).

2.8. Difração de raios-X na fração argila e silte

Parte da fração argila (em torno de 0,3 g) foi moída em almofariz de ágata e peneirada em malha de 0,2 mm. Em seguida, as amostras moídas e peneiradas foram dispostas em porta amostras e analisadas por difratometria de raios-X (DRX) (análise não-destrutiva, que permite a recuperação do material para as análises posteriores) (Figura 9). Os padrões de difração (amostras em pó) foram obtidos no aparelho Panalytical X'Pert3, com velocidade de 0,42 °2θ s⁻¹ e analisados na faixa de 3 a 60 °2θ. O difratômetro foi equipado com filtro de Ni, monocromador de grafite e radiação CuKα e operado a 40 kV e 40 mA. A análise da fração areia via difração de raios-X visa a obtenção do perfil mineralógico desta fração, com a identificação qualitativa dos minerais componentes da amostra. Realizou-se difração de raios-X para todas as amostras de fração argila e silte, a fim de se estabelecer um método comparativo entre os padrões de difratogramas de raios-X.



Figura 9. Lado esquerdo: amostra de argila e silte moída e peneirada a 0,2 mm; lado direito: amostra depositada e compactada em porta amostra para análise via difração de raios-X.

2.9. Extração de óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade

Óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade foram extraídos utilizando-se 1,0 g de amostra produzida após remoção da fração matéria orgânica (fração silte e argila) com 25 mL de oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹ pH 3,0 (OA). Estes óxidos constituem indicadores potenciais das condições ambientais de pedogênese às quais as amostras foram submetidas durante sua formação, e podem, portanto, auxiliar expressivamente na discriminação das amostras de solo, pois apresentam variabilidade espacial considerável.

2.10. Extração de óxidos de Fe cristalinos

A extração de óxidos de Fe cristalinos no resíduo do OA foi realizada pelo método do ditionito de sódio - citrato de sódio - bicarbonato de sódio (DCB). Um total de 0,90 g de amostra (resíduo de OA) foram colocadas em tubos de 100 mL e submetidas a duas extrações com 14,4 mL de citrato de sódio 0,3 mol L⁻¹ + 1,8 mL de bicarbonato de sódio 1,0 mol L⁻¹ + 0,36 g de ditionito de sódio. As suspensões das amostras foram agitadas

manualmente enquanto aquecidas a 70 °C em banho-maria por 30 min. Os extratos das duas extrações foram combinados para análise elementar via ICP-AES.

2.11. Extração de aluminossilicatos de baixa cristalinidade e gibbsita

A análise sequencial final foi a extração de aluminossilicatos de baixa cristalinidade (camadas de Al-hidróxido, Al-O-Si de baixa cristalinidade e Si-O (sílica opalina) resistentes à extração prévia de oxalato de amônio) e gibbsita com NaOH 0,5 mol L⁻¹. Um total de 0,80 g de resíduo de DCB foram colocados em tubos com 4 mL de NaOH 0,5 mol L⁻¹ sem aquecimento e homogeneizados com a solução inicial. Em seguida, as placas de Teflon contendo 30 mL da solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ foram colocadas em um banho de areia a 200 °C até alcançarem o ponto de fervura; a solução foi então adicionada ao tubo com as amostras. A solução fervente permaneceu em contato com a amostra por três minutos rigorosamente cronometrados sob agitação manual constante. Imediatamente após, as amostras foram resfriadas em um recipiente com água fria e depois centrifugadas para obtenção dos extratos.

2.12. Tabulação dos dados e análises estatísticas multivariadas

A aplicação de estatísticas multivariadas para dados do solo é útil e algumas vezes crucial para elucidar dados em casos criminais. Este tipo de abordagem estatística oferece uma visão clara do agrupamento entre as amostras e entre os grupos de amostras, bem como a separação, ou seja, intergrupo e intragrupo. Portanto, as análises estatísticas oferecem a possibilidade de explorar as semelhanças, dissimilaridades e discriminação em um conjunto de amostras de solo com base nos dados analíticos obtidos. Os dados obtidos da fração silte e argila (teores de elementos extraídos nas análises sequenciais com OA, DCB e NaOH) foram exportados para uma matriz de dados, tabulados, transformados por raiz quadrada e correlacionados através da análise estatística por análise de componentes principais (PCA), utilizando os *softwares* Statistica e *Paleontological Statistics* (PAST) [18,19], pela aplicação de agrupamento por similaridades de Bray-Curtis. As análises de agrupamento por Bray-Curtis foram usadas com sucesso em outros trabalhos e apresentam os grupos (*clusters*) e o índice de semelhança máxima entre os grupos de amostras, particularmente aqueles com características comuns entre si.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Aspectos qualitativos

A cor do solo tem sido frequentemente empregada em trabalhos forenses. Apesar da subjetividade desse parâmetro, é possível observar similaridade de cores entre amostras de um mesmo veículo (1-2; 3-6; 7-8) e entre veículos (Celta, Fox, Honda Civic), tanto na fração terra fina (Figura 10) quanto na fração areia (Figura 14) das amostras colhidas. O contraste nas tonalidades das cores das amostras é visível na Figura 10.

A coloração brunada (que denota tonalidade amarronzada), alaranjada ou avermelhada das amostras deve-se à presença de óxidos de ferro do tipo hematita (coloração avermelhada) e goethita (coloração brunada a amarelada). Partículas de coloração mais escura presentes nas amostras do veículo Honda Civic (amostras 7 e 8) estão associados à presença de magnetita nestas amostras. A presença e predominância destes minerais foi confirmada pela abundância nos teores de Fe-DCB que variam entre 16,3 a 23,4 g kg⁻¹ (Tabela 3), correspondente à extração de óxidos de Fe cristalinos (hematita e goethita). Os valores de Fe-DCB foram maiores em comparação aos valores dos demais elementos extraídos por DCB, evidenciando a predominância dos óxidos de Fe nas amostras coletadas e seu possível local de origem: solos da classe dos Latossolos ou Nitossolos derivados de rochas basálticas. Segundo informações sobre o caso e os locais por onde os veículos trafegaram, sabe-se que um dos veículos evadiu e foi encontrado no município de Lajeado, estado do Rio Grande do Sul.

De acordo com a Agência Embrapa de Informação Tecnológica (AGEITEC) Nitossolos correspondem a solos de cores vermelhas e vermelho-escuras presentes em extensas áreas encontradas nos planaltos basálticos que se estendem desde São Paulo até o Rio Grande do Sul. Recentemente, o IBGE publicou um levantamento de solos de todo o Brasil, com mapas de uma extensa gama de municípios brasileiros. Buscou-se informações a respeito dos locais relacionado ao contexto criminal e suspeitos pelo tráfego dos veículos avaliados no presente trabalho: os municípios de Lajeado e Cristal, ambos pertencentes ao estado do Rio Grande do Sul. Os dados do mapeamento do município de Lajeado mostram a expressiva abrangência da classe dos Nitossolos Vermelhos em Lajeado, ocupando mais de 68% da extensão territorial do município (Figura 11). Este mapeamento corrobora com as características das amostras de coloração vermelha ou vermelha-escura (amostras 7 e 8).

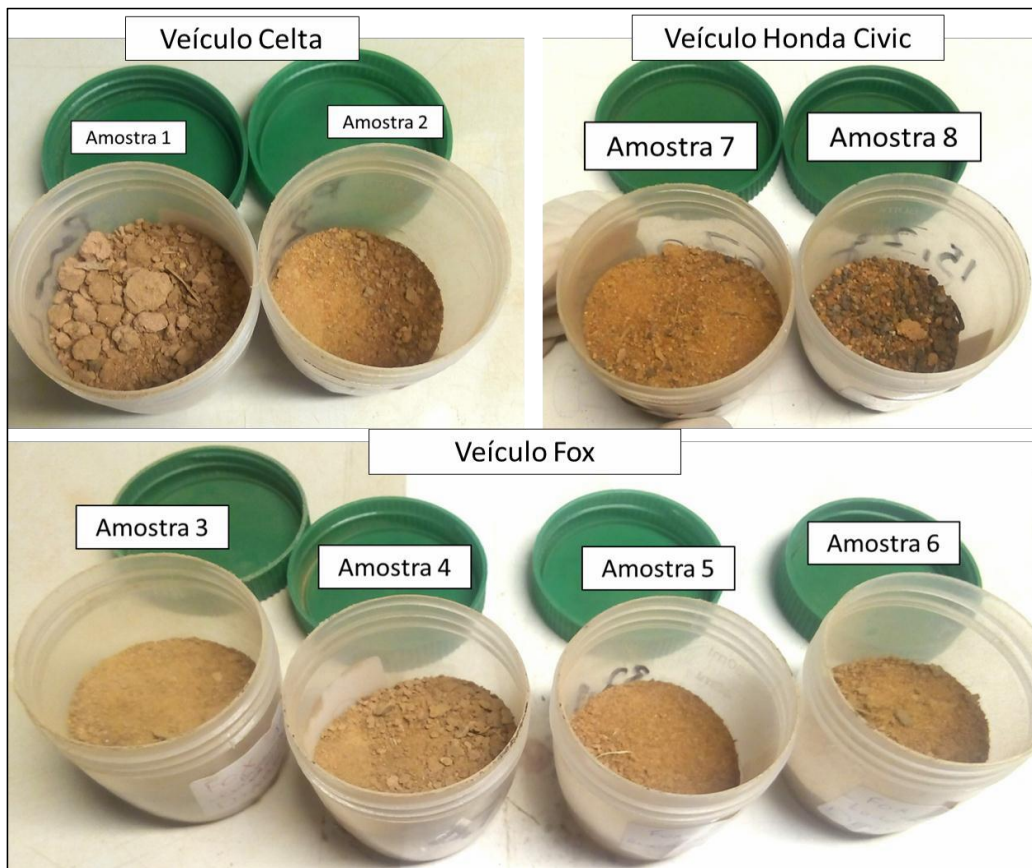


Figura 10. Lado Comparação de cores das amostras contendo fração terra fina (areia + silte + argila + matéria orgânica). Para identificação das amostras, consultar a [Tabela 1](#).

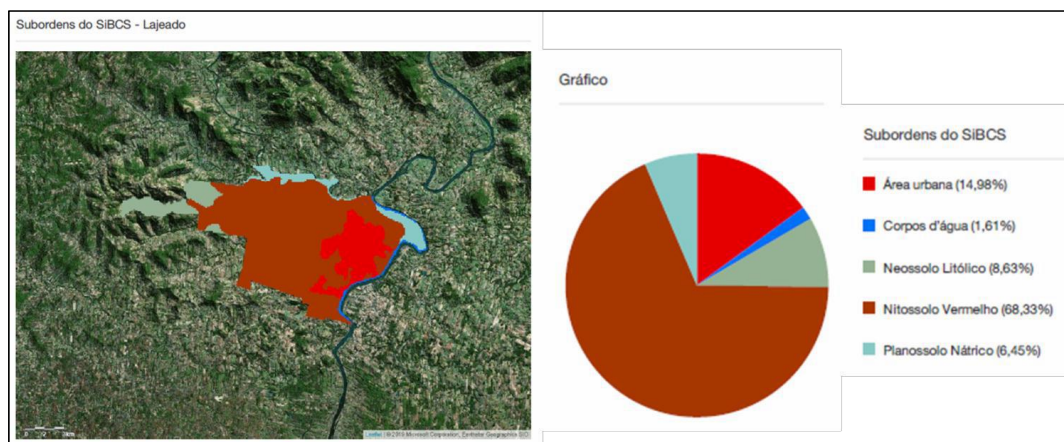


Figura 11. Mapeamento das classes de solo predominantes no município de Lajeado/RS, associado à cena do crime envolvendo os veículos.

A coloração mais viva do grupo de amostras (7 e 8) (Figura 10) colhidas no HONDA CIVIC denota uma abundância de óxidos de Fe do tipo hematita na fração argila, confirmado pela presença de reflexões principalmente nas posições 0,27/0,25/0,36 nm dos difratogramas de raios-X realizados na fração argila + silte (Figura 12). A presença de reflexões intensas e cristalinas nas posições 21, 27, 36 e 50 °2θ referem-se à presença de quartzo, comum em amostras contendo fração silte.

Por outro lado, a coloração mais clara do grupo de amostras (1 a 2) colhidas no veículo celta e o grupo (3 a 6) colhidas no veículo FOX deve-se à menor abundância

de óxidos de ferro na fração argila, além de maior intensidade de ocorrência de quartzo em comparação às amostras 7 e 8 (Figuras 12 e 14). Esta mineralogia está relacionada ao solo ao qual deu origem às amostras, classificado como Argissolos vermelhos-amarelos, conforme o mapeamento de solos para o município de Cristal-RS, associado aos eventos do crime (Figura 13). O município de cristal está situado sobre um embasamento de rochas graníticas de natureza homogênea com ocorrência de megacristais de feldspatos alcalinos. O embasamento é denominado de escudo cristalino sul-riograndense, e na região há inserção dominante de solos vermelhos.

As diferenças de cores da areia da amostra 8 com as demais amostras presentes na **Figura 14** mais aparente, evidenciando uma ausência de correlação com os grupos de amostras dos veículos Celta e Fox, que por sua vez, apresentam coloração mais clara, em função da predominância de quartzo. Além da coloração percebe-se que o tamanho de partícula também difere

expressivamente entre os grupos de amostras de veículos. Amostras coletadas no Honda Civic apresentam-se mais escuras e com partículas mais grosseiras (de maior tamanho) em relação às amostras coletadas no Fox, que apresentam coloração mais clara e partículas mais finas (de menor tamanho) e mais homogêneas.

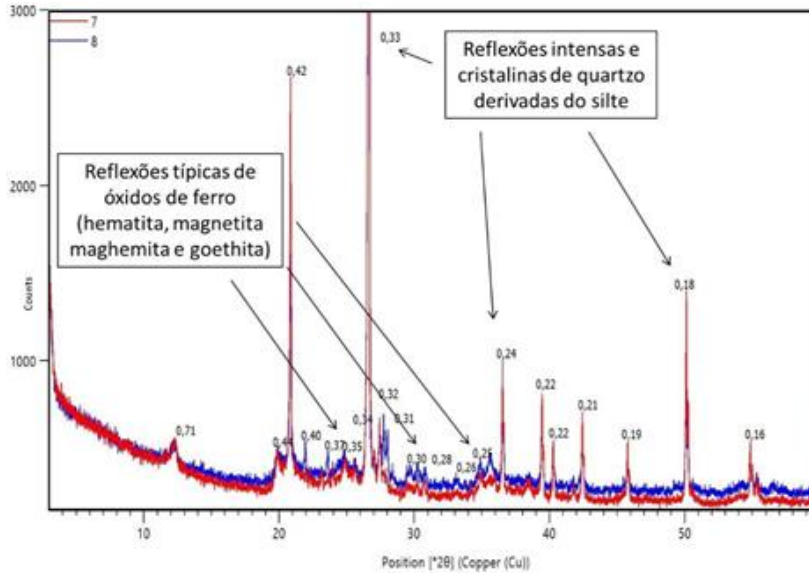


Figura 12. Difratomogramas de raios-X da fração argila + silte das amostras 7 e 8 (veículo Honda Civic). Observar a homogeneidade dos padrões de reflexões entre amostras (vermelho-amostra 7 e azul- amostra 8). Os valores dispostos em cada reflexão representam o espaçamento basal do mineral em nanômetros (nm).

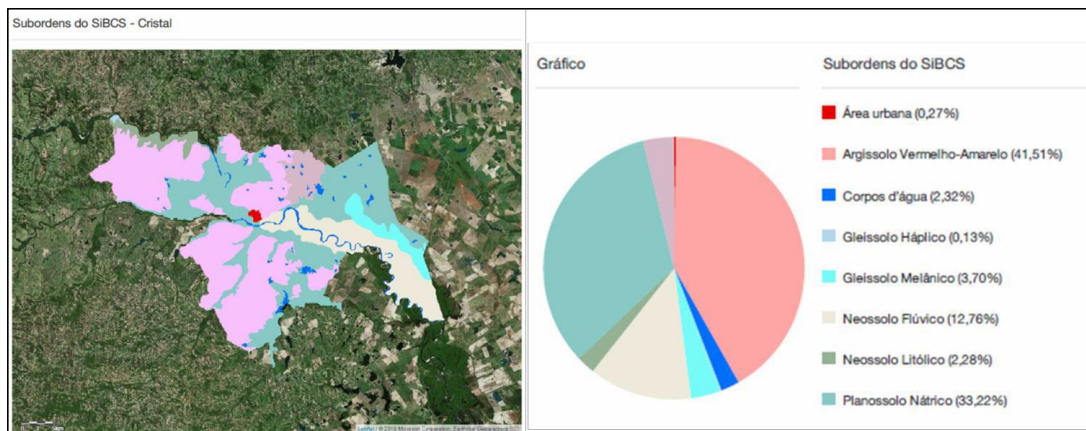


Figura 13. Mapeamento das classes de solo predominantes no município de Cristal/RS, associado à cena do crime envolvendo os veículos.

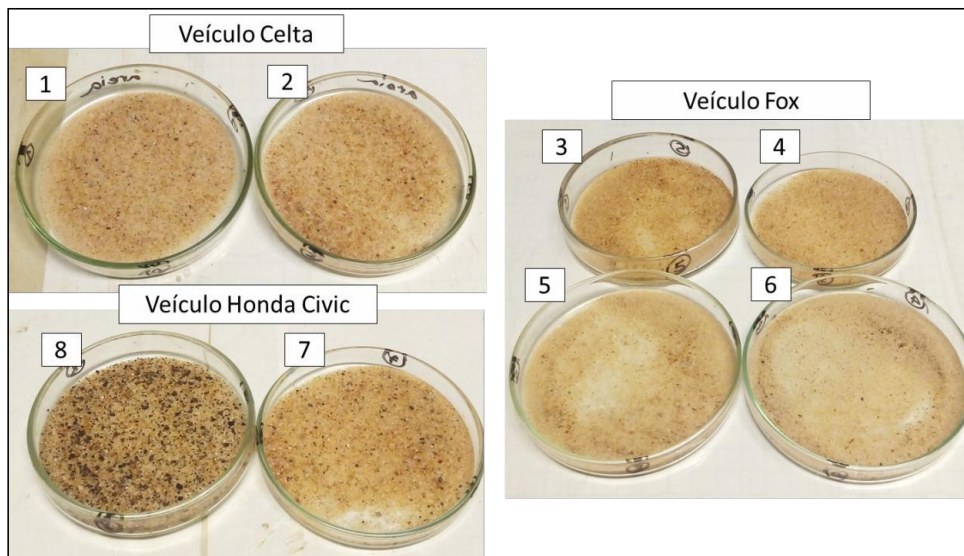


Figura 14. Comparação de cores de amostra da fração areia. Para identificação das amostras, consultar a [Tabela 1](#).

Os dados da difração de raios-X (DRX) da fração areia apontam a ocorrência de mineralogia predominantemente composta por quartzo, demonstrado pelas numerosas e intensas reflexões nas posições aproximadas 21, 27, 39 e 50 $^{\circ}2\theta$ dos difratogramas de raios-X da fração areia ([Figuras 15 a 17](#)). Além da presença dominante de reflexões cristalinas e agudas de quartzo, observou-se a presença de reflexões aparentes e constantes de feldspatos potássicos, principalmente para a amostra 1 ([Figura 15](#), cor azul). Feldspatos potássicos são minerais primários de comum ocorrência nas frações mais grosseiras de solos originados de rochas graníticas.

Assumindo-se a hipótese de que o veículo Celta (amostras 1 e 2, [Figura 15](#)) esteve em contato com os solos do município de Cristal-RS, é de se esperar a ocorrência destes minerais, mesmo sob reduzidas intensidades, pois os solos da região de Cristal foram formados sobre embasamento granítico, originando principalmente Argissolos, classe de maior abrangência territorial na região ([Figura 13](#)). Entretanto, ao analisarmos os padrões de DRX da fração areia para as amostras 3-6 (veículo Fox) ([Figura 16](#)) e 7-8 (veículo Honda Civic) ([Figura 17](#)), verificamos diferenças em relação às reflexões típicas de feldspatos-potássicos. Para as amostras do veículo Fox ([Figura 16](#)), ainda é possível observar a presença de feldspatos, porém, com menor intensidade e cristalinidade, denotando por consequência, menor teor destes minerais neste grupo de amostras. A redução da quantidade destes minerais acessórios torna-se ainda mais evidente ao analisarmos as amostras 7-8 ([Figura 17](#)), onde, sob um mesmo intervalo de intensidade (eixo Y das figuras, com intervalo entre 0-25.000 *counts* de intensidade), apresentam reflexões de menor intensidade, menor cristalinidade e de menor ocorrência).

Estas diferenças quanto à composição mineralógica da fração areia para os grupos de amostras constitui

características cruciais na discriminação das mesmas. Minerais acessórios como os feldspatos-potássicos são definidos por apresentarem ocorrência inferior a 5% em relação à composição total de minerais da amostra, que geralmente tem como mineral dominante o quartzo. Com base nestas informações comparativas dos difratogramas da fração areia das amostras pode-se inferir sobre os possíveis locais de origem dos solos aderidos aos veículos: amostras do veículo Celta e Fox apresentam maiores reflexões de feldspatos, portanto, podem ser provenientes de solos originados de materiais de origem graníticos, tais como os solos de Cristal-RS; enquanto que as amostras do veículo Honda Civic apresentam reflexões diminutas de feldspatos, podendo ser portanto, advindas de solos originados de rochas basálticas, tais como os solos dominantes de Lajeado-RS. Estas afirmações iniciais serão posteriormente suportadas pelos demais resultados analíticos obtidos.

Estudos realizados com outras finalidades também obtiveram sucesso na comparação de amostras de solo e no rastreamento de sua possível origem utilizando-se de dados qualitativos. Em seus trabalhos, [7,20] estudaram amostras de solo colhidas de veículos suspeito e de pontos onde partes de um corpo foram enterradas respectivamente. Nestes estudos, os autores foram capazes de rastrear a procedência do solo aderido ao veículo e à ferramenta utilizada para enterrar um corpo, avaliando características quantitativas, como coloração do solo, textura e morfologia de partículas, além de tendência de estratificação e deposição de partículas nos objetos investigados.

A comparação entre os DRX das amostras foi efetuada dentro de cada grupo de amostras, separadas conforme o veículo de onde foram colhidas. Verificou-se a homogeneidade do padrão de reflexões entre as amostras coletadas no mesmo veículo, porém em locais diferentes

(para-lamas dianteiro/traseiro e direito/esquerdo). Com base nos difratogramas de raios-X apresentados nas Figuras 15 (amostras 1 e 2), 16 (amostras 3 a 6) e 17 (amostras 7 e 8) observa-se que as amostras de cada veículo compartilham características mineralógicas semelhantes, ainda que tenham sido colhidas em locais diferentes no mesmo veículo e tenham sofrido combinação de solos advindos de diferentes locais, provenientes do percurso que cada veículo realizou.

3.2. Aspectos quantitativos

Os dados da análise sequencial da fração argila e silte constam nas Tabelas 3 a 6. Na Tabela 3 constam os teores totais dos elementos contidos na fração areia das amostras, extraídos com HF e HNO₃ concentrados. Como esperado, os teores de Si extraídos foram expressivamente maiores em comparação aos teores dos demais elementos, mesmo convertidos para g kg⁻¹. Os elevados teores deste elemento deriva da predominância do mineral quartzo na fração areia, que por sua vez, apresenta a fórmula química

SiO₂. Interessante observar que os menores teores de Si (400,4 e 416,4 g kg⁻¹) foram encontrados para as amostras com maiores teores de Fe extraídos por DCB (amostras 7 e 8, veículo Honda Civic) (Tabela 5). A possível natureza basáltica destas amostras ocasiona menores teores de Si em detrimento aos maiores teores de minerais ferromagnesianos. As maiores concentrações de K extraídas da fração areia foram encontradas para as amostras 3 a 6 (veículo Fox) (11706,3 e 12159,5 mg kg⁻¹), condizentes com a provável natureza granítica destes solos, que apresentam por sua vez, maiores teores de feldspatos potássicos. Vale destacar que, como mencionado nos aspectos qualitativos das amostras, verificou-se que a amostra 8 apresentou maior potencial de aderência ao ímã, em função de sua elevada susceptibilidade magnética. Estas propriedades derivam de óxidos de ferro, o que corrobora com o maior teor de ferro extraído desta amostra da fração areia (14,4 g kg⁻¹) em relação aos teores muito menores observados nas demais amostras.

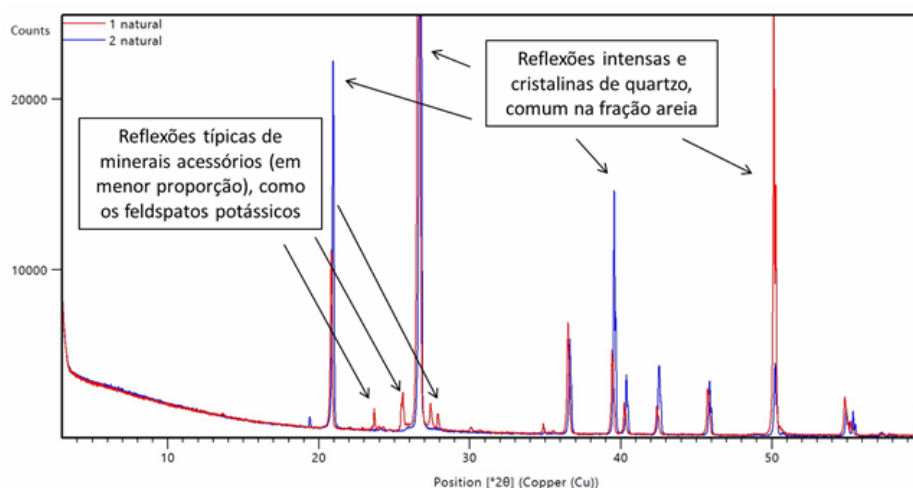


Figura 15. Difratogramas de raios-X da fração areia das amostras 1 e 2 (veículo Celta). Observar a homogeneidade dos padrões de reflexões.

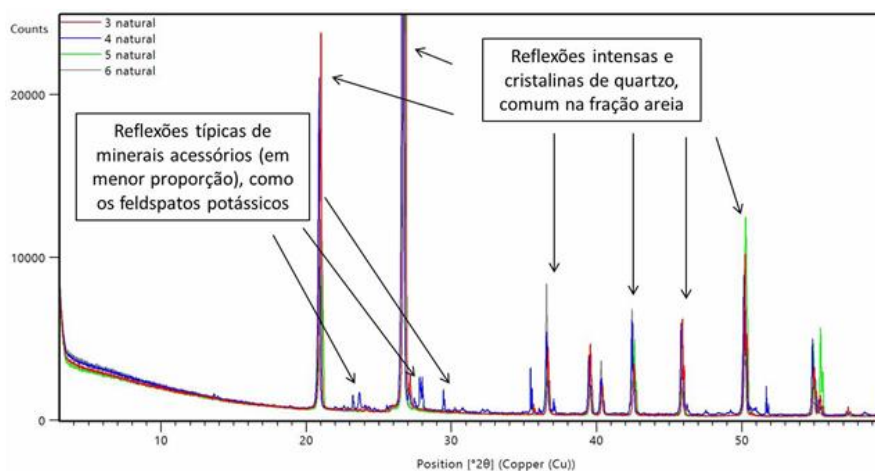


Figura 16. Difratogramas de raios-X da fração areia das amostras 3 a 6 (veículo Fox).

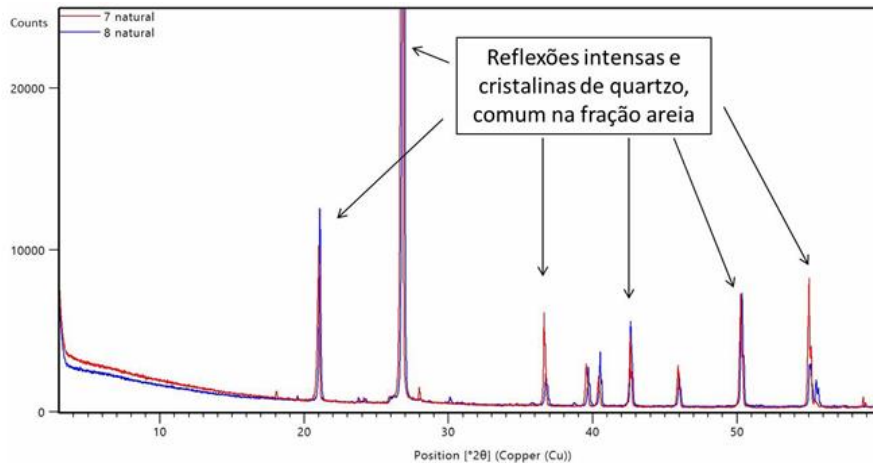


Figura 17. Difratomogramas de raios-X da fração areia das amostras 7 e 8 (veículo Honda Civic).

A coloração mais avermelhada das amostras pertencentes ao veículo Honda Civic é confirmada pelos maiores teores de Fe obtidos para a amostra 8 em todas as extrações efetuadas (OA, DCB e NaOH) (1247,1 mg kg⁻¹, 23,4 e 9,3 g kg⁻¹, respectivamente) (Tabelas 5 a 7). A coloração avermelhada decorre do maior poder pigmentante óxidos de ferro como a hematita (Fe₂O₃), comumente extraída por DCB, cujos reagentes são capazes de solubilizar camadas cristalinas deste mineral. Também confirma-se a presença de propriedades magnéticas mais fortes com os maiores teores de Fe obtidas pelas extrações supracitadas. Os minerais responsáveis pela presença de propriedades magnéticas nas amostras são principalmente os óxidos de ferro magnetita e maghemita, cuja formação é favorecida em solos originados de materiais de origem basáltica. Estes minerais são compostos principalmente por Fe e apresentam elevada susceptibilidade magnética. Para a mesma amostra (8, veículo Honda Civic) observou-se também que os teores de Mg e Mn obtidos pelas extrações

com OA e DCB foram expressivamente maiores em relação aos teores obtidos para as demais amostras (203,4 e 49,1 mg kg⁻¹ para OA; 290,3 e 149,8 mg kg⁻¹ para DCB) (Tabela 6). A maior quantidade destes elementos é natural em solos com elevados teores de minerais ferromagnesianos, particularmente aqueles originados de basalto. Com relação à possível natureza granítica dos solos colhidos dos veículos Celta e Fox (possivelmente advindos de Cristal-RS) e natureza basáltica dos solos colhidos do veículo Honda Civic (possivelmente originados de Lajeado-RS), percebe-se uma tendência para maiores teores de K extraídos por OA e DCB para os veículos Celta e Fox em relação ao veículo Honda Civic.

Os dados das extrações foram uniformizados na ACP em concentração de elementos, em mg kg⁻¹). Como esperado, houve redução da massa das amostras com as extrações sequenciais. A quantidade inicial de amostra de argila, silte e matéria orgânica foi em média 1,0 g e antes da última extração sequencial (NaOH) atingiu-se a quantidade média de 0,8 g (Tabela 8).

Tabela 4. Teores de 21 elementos extraídos da fração areia com solução de ácido nítrico-HNO₃ e ácido fluorídrico-HF concentrados.

Elemento	Unidade	Amostra							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Si	g kg ⁻¹	419,3	508,5	429,7	419,4	438,6	441,8	416,4	400,4
Al		3,4	3,4	4,8	4,5	4,5	4,6	3,0	2,8
Fe	mg kg ⁻¹	4,3	3,5	5,1	8,8	3,2	2,5	3,7	14,4
As		294,3	371,7	297,5	273,2	685,2	242,2	169,1	133,9
Ba		64,7	55,0	68,9	86,2	72,5	67,1	47,3	65,4
Ca		407,3	345,7	120,5	402,8	309,4	203,1	371,5	1428,5
Cd		0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3
Co		0,3	0,6	1,2	1,4	0,2	0,5	0,1	3,2
Cr		6,3	5,5	4,8	8,8	4,1	5,2	6,7	16,4
Cu		9,8	10,9	5,5	7,5	5,4	4,8	7,4	21,0
K		4740,3	3996,1	12159,5	11706,3	5686,6	5800,4	3858,5	7857,8
Mg		54,1	37,5	12,8	35,8	25,9	23,1	35,7	148,5
Mn		53,8	51,7	116,6	146,9	54,5	32,4	51,9	206,5

Mo	1,3	3,1	0,8	1,4	0,3	1,8	0,6	0,9
Ni	2,5	2,6	2,6	3,8	2,5	2,2	2,7	8,8
P	30,5	29,2	44,0	73,4	24,7	22,7	29,3	120,9
Pb	165,3	136,9	8,2	9,8	7,3	21,4	84,6	5,8
Sb	1,4	0,9	0,3	1,3	1,1	0,1	0,6	0,2
Se	9,6	6,7	4,6	3,1	8,5	2,3	7,2	5,6
V	9,5	8,3	8,7	19,1	5,8	5,0	8,7	49,6
Zn	6,7	5,6	7,5	14,7	6,3	3,2	5,4	20,5

Tabela 5. Teores de 21 (vinte e um) elementos extraídos pela solução de oxalato de amônio (OA).

Elemento	Teor	Amostra							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Si		103,1	183,5	139,5	156,4	97,2	126,7	175,8	378,4
Al		89,8	383,3	465,7	370,6	178,6	368,5	380,9	604,6
Fe		97	333,2	437,2	344,7	147,2	287,9	397,8	1247,1
As		1,8	2,7	3,2	2,9	2,1	2,1	1,2	2,9
Ba		0,8	6,1	9,3	5,5	1,7	6,3	6,3	7,3
Ca		0,1	5,2	7,1	4,4	1,1	4,6	4,4	4,5
Cd		0	0	0	0	0	0	0	0,1
Co		0,4	0,2	0	0,2	0,1	0,2	0,1	0,4
Cr		0,2	0,8	0,9	0,7	0,3	0,7	0,9	1,6
Cu		2,8	9,3	7,4	8,1	6	7	13	15
K	mg kg ⁻¹	37,4	114,4	161	108,4	61,2	115,2	121,8	159,8
Mg		22,4	90,6	100,5	73,2	32,7	71,2	87,7	203,4
Mn		7,3	29,3	37,7	27,7	12,2	27,8	24,2	49,1
Mo		0	0,4	0,5	0,2	0,1	0,2	0,3	0,4
Ni		0,5	1,1	1,3	1,5	1	1,1	1,7	1,7
P		304,5	421,7	228,9	269,6	384,7	409,5	492,4	639,6
Pb		29,4	100,7	22	6,1	4	3,8	105,2	8,6
Sb		5,3	5,4	0,2	0,3	0,4	0	2,8	0,4
Se		2,5	0,1	0,1	0,8	0,7	1,5	1,3	0,8
V		0,8	2,6	2,9	2,3	1,3	2,3	2,6	4,5
Zn		12,2	26,3	17,8	18,3	14,7	22,6	22,8	55,8

Tabela 6. Teores de 21 (vinte e um) elementos extraídos pela solução de ditionito-citrato-bicarbonato de sódio-DCB.

Elemento	Teor	Amostra							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Si	g kg ⁻¹	1,5	1,4	1,3	1,2	1,6	1,3	1,3	2,3
Al		1	1,1	1,4	1,2	1,4	1,3	1,2	1,4
Fe		20,7	19	17,5	16,3	21	18,6	18,3	23,4
As		8,4	3,2	15,1	11,1	10,6	10,9	12,8	8,1
Ba		15,7	13,4	16,4	13,1	20,9	15,3	17,3	27
Ca	mg kg ⁻¹	967,2	832,1	856,4	832,5	1049,5	817,5	916,4	3461,4
Cd		0,1	0	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2
Co		6,5	0	0	7,3	16,5	7,6	0,3	21,4
Cr		26,8	21,1	12,2	10,3	17,4	14,9	14,9	18,9
Cu		0,8	0,5	0,8	0,6	0,7	0,8	0,3	0,9

K	205,3	189,8	201,7	226,8	223	194,2	196,8	223,5
Mg	150,8	124,5	126,9	134,1	131,6	107,7	130,7	290,3
Mn	97,9	84,3	101,3	89,6	120,4	93,5	84,9	149,8
Mo	0,2	1,3	0,8	3	0,7	1,6	0,6	1,2
Ni	4,9	2,4	3	3	2,8	3,3	3,3	2,9
P	318,5	320,1	343	282,9	417,7	369,8	356,7	346,3
Pb	125,6	105,8	16,1	3	11,7	2,9	138,7	21,6
Sb	1,2	1,1	3	0,2	1,2	2,1	3,4	2,8
Se	1,6	1	8,4	0,8	4	1,5	1,6	7,9
V	36,7	32,4	28,5	26,7	34,8	30,7	30,9	42,3
Zn	25,9	26	27	22,8	35,2	28,1	27,5	40,8

Tabela 7. Teores de 21 (vinte e um) elementos extraídos pela solução de NaOH.

Elemento	Teor	Amostra							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Si	g kg ⁻¹	2,4	2	2	2	1,8	2,1	1,7	2
Al		1,8	1,5	1,7	1,6	1,5	1,7	1,4	1,4
Fe	mg kg ⁻¹	5,1	5,7	10,2	12,1	8	9,6	4,7	9,3
As		2,4	3,9	3,1	1,5	1,7	5,4	0,9	0,1
Ba		0	0	0	0,1	0	0	0	0
Ca		0	1,8	1,5	1,9	1,3	1,9	1,5	1,3
Cd		0	0	0	0	0	0	0	0
Co		0,2	0,1	0,1	0,1	0,3	0,2	0	0,1
Cr		0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,3	0,3
Cu		3,1	3,1	3,5	3,8	3,3	3	3,7	3,4
K		324,1	392,7	398,4	298,7	269,4	344	293,6	282,4
Mg		0,2	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,1
Mn		0	0,1	0,2	0,1	0,3	0,2	0,1	0,2
Mo		0,4	1,6	1,6	0,9	0,9	0,5	0,1	0,6
Ni		0,4	0,4	0,6	0,7	0,4	0,9	0,1	1
P		32,1	30,7	33,2	30,9	35,5	33,9	37,9	34
Pb		34,2	13	0,4	0,4	0,8	0,3	13,3	0,9
Sb		0,4	2,3	1,3	0,8	0,3	0	1,7	1
Se		0,2	0,8	0,6	0,4	0,5	2,5	2,9	1,5
V		0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,7	0,6	1
Zn	1,8	1	1,3	1,3	1,1	2,1	1	1,1	

Tabela 8. Massa inicial (1,0 g) e redução da quantidade de amostra com as análises sequenciais.

Amostra	Massa inicial extração OA	Massa inicial extração DCB	Massa inicial extração NaOH
	g		
1	1.006	0.9037	0.8016
2	1.031	0.9010	0.8011
3	1.034	0.9015	0.8003
4	1.016	0.9028	0.8011

5	1.055	0.9046	0.8012
6	1.057	0.9008	0.8022
7	1.006	0.9005	0.8045
8	1.027	0.9062	0.8011

A partir das análises estatísticas, observou-se que as amostras 3 a 6 (veículo Fox) formaram um grupo de maior homogeneidade na dispersão das amostras no espaço 3D da ACP (Figura 18, cor azul). A análise da formação de grupos pode ser evidenciada no dendrograma da Figura 19, no qual nota-se que a maioria das amostras deste grupo posicionaram-se próximas entre si. Houve a formação de 4 grupos com alta similaridade intragrupo das amostras e menor similaridade com as amostras de grupos diferentes (grupo 1-amostras 2 e 7 e grupo 3-amostras 3 a 6), enquanto as duas amostras restantes (1 e 8) dispersaram-se na ACP e ao longo do dendrograma. Este comportamento era esperado, uma vez que a amostra 8 (veículo Honda Civic) apresentou características físicas, morfológicas, químicas e mineralógicas heterogêneas em relação às demais amostras coletadas. O contraste das características desta amostra em comparação às outras

produzir um maior distanciamento na ACP (Figura 18) e também um menor índice de similaridade (87,5%) no dendrograma (Figura 19). De maneira geral, a formação e separação dos grupos acompanhou as características de maior comparabilidade entre amostras previamente mencionadas coloração, natureza mineral e componentes químicos). Os grupos de maior proximidade na ACP (Figura 18) apresentam, por sua vez, maior índice de similaridade no dendrograma de Bray-Curtis (grupo 2-97% e grupo 3-96,5%) (Figura 19), indicando que estes dois grupos de amostras compartilham características químicas similares intragrupos. O protocolo de análises químicas usado na fração argila + silte foi eficiente na separação de determinados grupos de amostras coletadas em veículos distintos.

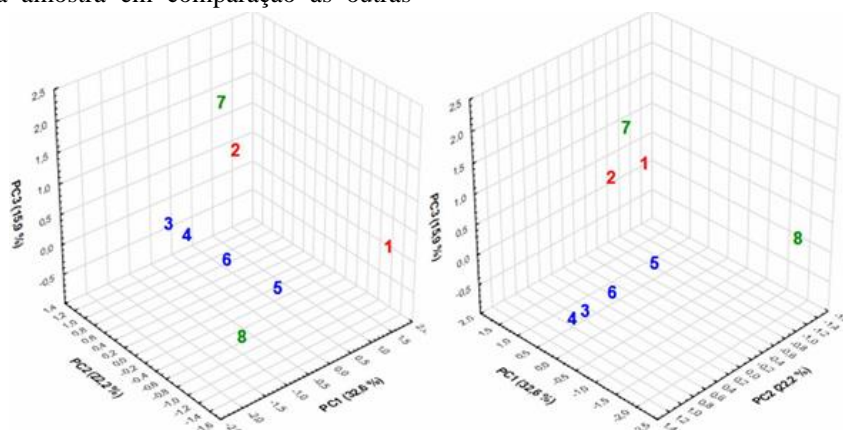


Figura 18. Gráficos 3D de scores dos três primeiros componentes principais da ACP das amostras, considerando a contribuição dos elementos nos totais extraídos nas análises sequenciais por oxalato de amônio (OA), ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) e NaOH na fração argila + silte. Nota: Amostras 1 e 2-vermelho (veículo Celta); amostras 3 a 6-azul (veículo Fox), amostras 7 e 8-verde (veículo Honda Civic).

Referências [17,21] também empregaram dados quantitativos de análises de solos com contexto forense a fim de rastrear a proveniência das amostras de solo. Em ambos trabalhos, extrações químicas sequenciais foram efetuadas para avaliar a composição química e mineralógicas de solos colhidos de cenas de crime reais e

simuladas. Os autores geraram uma matriz contendo os dados supracitados e procederam às análises estatísticas para verificar os seus achados. Em ambas pesquisas e estudos de caso, os dados quantitativos de solo foram cruciais na resolução e elucidação dos casos criminais reais e simulados.

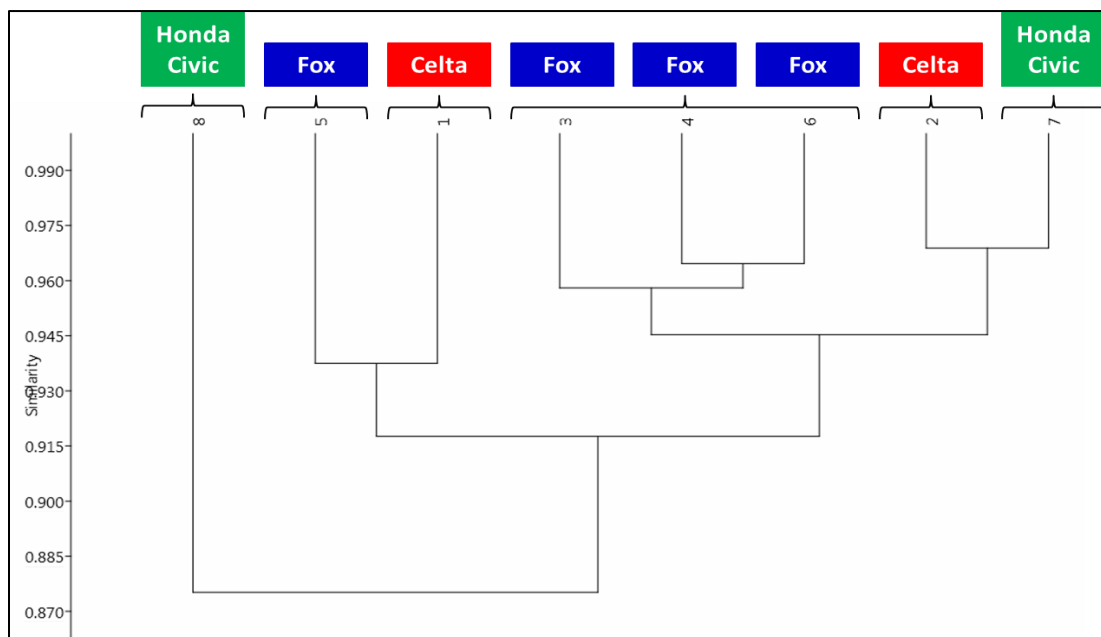


Figura 19. Dendrograma das amostras com índice de similaridade por Bray-Curtis, considerando a contribuição dos elementos nos totais extraídos nas análises sequenciais por oxalato de amônio (OA), ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) e NaOH na fração argila + silte. Nota: Amostras 1 e 2 (veículo Celta); amostras 3 a 6 (veículo Fox), amostras 7 e 8 (veículo Honda Civic).

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos resultados físicos (teores de areia e argila, silte e matéria orgânica), morfológicos (coloração da fração areia e da fração argila e silte das amostras), mineralógicos (composição mineral da fração areia e fração argila + silte) e químicos (teores dos elementos totais da fração areia obtidos por extração com HF e HNO₃ e teores dos óxidos pobremente cristalinos, cristalinos, aluminossilicatos de baixo ordenamento estrutural e gibbsita extraídos da fração argila + silte com OA, DCB e NaOH), observou-se que as amostras dos veículos Celta e Fox são mais homogêneas entre si, e as amostras do veículo Honda Civic menos homogêneas entre si. Portanto, há maior correlação entre as amostras de solo colhidas no veículo Celta e Fox. Conclui-se também que os veículos Celta e Fox tiveram como

provável local fonte de produção dos vestígios de solo o município de Cristal-RS, enquanto o veículo Honda Civic teve como possível local fonte de produção dos vestígios de solo o município de Lajeado (RS). Como conclusão final, apontamos que as amostras de solo colhidas de veículos suspeitos foram devidamente rastreadas e correlacionadas com os seus locais de origem, tomando-se como base suas características físicas, químicas e mineralógicas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem gentilmente à Técnica Maria Aparecida de Carvalho pelo auxílio nas análises e à Universidade Federal do Paraná pela estrutura do Laboratório de Mineralogia do Solo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D.A. Stoney, A.M. Bowen, P.L. Stoney, Loss and replacement of small particles on the contact surfaces of footwear during successive exposures, *Forensic Sci. Int* **269**: 78–88 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2016.11.015>.
- [2] D. Werner, C. Burnier, Y. Yu, A.R. Marolf, Y. Wang, G. Massonnet, Identification of some factors influencing soil transfer on shoes, *Sci. Justice*. **59**: 643–653 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2019.07.004>.
- [3] Y. Zhang, Z. Guo, C. Peng, H. Deng, X. Xiao, A questionnaire based probabilistic risk assessment (PRA) of heavy metals in urban and suburban soils under different land uses and receptor populations, *Sci. Total Environ*. **793**: 148525(2021). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148525>.
- [4] R.S. Corrêa, V.F. Melo, G.G.F. Abreu, M.H. Sousa, J.A. Chaker, J.A. Gomes, Soil forensics: How far can soil clay analysis distinguish between soil vestiges?, *Sci. Justice*. 0–1 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2017.09.003>.
- [5] M. Makarushka, Got a Crime to Solve? Call in the Soil Scientists, *Soil Horizons*. **53**: 3 (2012). <https://doi.org/10.2136/sh2012-53-5-1f>.
- [6] B.Y.C. Wald, The soil sleuth, (2015).
- [7] V.F. Melo, S.A. Testoni, L. Dawson, A.G. de Lara, F. da Silva Salvador, Can analysis of a small clod of soil help to solve a murder case?, *Sci. Justice*. **59**: 667–677 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2019.06.008>.
- [8] L.F. Pires, L.V. Prandel, S. da C. Saab, A.M. Brinatti, A novel approach based on X-ray fluorescence and photon attenuation to the

- analysis of soils for forensic investigation, *Rev. Bras. Cienc. Do Solo*. **46** (2022). <https://doi.org/10.36783/18069657rbc20210138>.
- [9] R.J. Pruet, Kaolin deposits and their uses: Northern Brazil and Georgia, USA, *Appl. Clay Sci.* **131**: 3–13 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.048>.
- [10] S.A. Testoni, V.F. Melo, L.A. Dawson, F.A.S. Salvador, L. V. Prandel, Evaluation of soil vestiges in a real crime scene: robbery of a safety deposit box, *Geol Society* 1–22 (2017).
- [11] V.F. Melo, S.A. Testoni, L.A. Dawson, F.A. da S. Salvador, Sand fraction is not suitable for forensic investigations in subtropical soils, *Rev. Bras. Cienc. Do Solo*. **44**: 1–15 (2020).
- [12] Y.R. Lai, T.G. Orton, M.J. Pringle, N.W. Menzies, Y.P. Dang, L. Zeng, Y. Wang, L. Jing, Q. Cheng, Quantitative determination of auxiliary information for mapping soil heavy metals and soil contamination risk assessment, *Appl. Geochemistry*. **130**: 104964 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.104964>
- [13] S.A. Testoni, V.F. Melo, L.A. Dawson, F.A. da S. Salvador, P.A. Kunii, F.A. Da Silva Salvador, P.A. Kunii, Validation of a Standard Operating Procedure (SOP) for Forensic Soils Investigation in Brazil, *Rev. Bras. Ciência Do Solo*. **43**: 1–18 (2019). <https://doi.org/10.1590/18069657rbc20190010>.
- [14] K. Pye, S.J. Blott, D.J. Croft, J.F. Carter, Forensic comparison of soil samples: Assessment of small-scale spatial variability in elemental composition, carbon and nitrogen isotope ratios, colour, and particle size distribution, *Forensic Sci. Int.* **163**: 59–80 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2005.11.008>.
- [15] W. Mistral, R. Velleman, C. Mastache, L. Templeton, The challenge of evaluating community partnerships - A little local difficulty or endemic national problem?, *Drugs Educ. Prev. Policy*. **15**: 50–60 (2008). <https://doi.org/10.1080/09687630802511449>.
- [16] L. V. Prandel, S.C. Saab, N.F.B. Giarola, A.M. Brinatti, Analysis of Kaolinite Isomorphic Substitution and Microdeformation in Hardsetting Soils Horizons Through X-Ray Diffraction and the Rietveld Method, 65–65 (2014). <https://doi.org/10.5151/phypro-sic100-065>.
- [17] S.A. Testoni, L.V. Prandel, V.F. Melo, L.A. Dawson, F.A. da Silva Salvador, Conjunctive use of synchrotron X-ray diffraction and Rietveld refinement in Fe-oxide clays for forensic applications, *J. Forensic Sci.* **67**: 2020–2031 (2022). <https://doi.org/10.1111/1556-4029.15098>.
- [18] Ø. Hammer, D.A.T. Harper, PAST. Paleontological Statistics. Version 2.07. Reference manual, *Blackwell Publ.* 351 (2006).
- [19] I. StatSoft, STATISTICA (data analysis software system), (2011). www.statsoft.com.
- [20] S.A. Testoni, V.F. Melo, L. Anne Dawson, J. Malakoski, E. Cunico, J.A. Junqueira Neto, The Use of a Sequential Extraction Technique to Characterize Soil Trace Evidence Recovered from a Spade in a Murder Case in Brazil, *J. Forensic Sci.* (2020). <https://doi.org/10.1111/1556-4029.14491>.
- [21] L.V. Prandel, V.F. Melo, S.A. Testoni, A.M. Brinatti, S.D.C. Saab, L.A. Dawson, Spectroscopic techniques applied to discriminate soils for forensic purposes, *Soil Res.* **58**: 151–160 (2020). <https://doi.org/10.1071/SR19066>.