

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**DEFINIÇÃO DE TÉCNICAS MINERALÓGICAS DE SOLOS PARA A
RASTREABILIDADE GEOGRÁFICA DE PLANTAS DA FAMÍLIA
CANNABACEAE**

**Jessica Souza de Oliveira
(Tese de Doutorado)**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**DEFINIÇÃO DE TÉCNICAS MINERALÓGICAS DE SOLOS PARA A
RASTREABILIDADE GEOGRÁFICA DE PLANTAS DA FAMÍLIA
CANNABACEAE**

JESSICA SOUZA DE OLIVEIRA
Engenheira Agrônoma (UFRGS)

Tese apresentada como um dos
requisitos à obtenção do Grau de
Doutora em Ciência do Solo

Porto Alegre (RS) Brasil
Maio de 2020

CIP - Catalogação na Publicação

Oliveira, Jessica Souza de
Definição de técnicas mineralógicas de solos para a
rastreadabilidade geográfica de plantas da família
Cannabaceae / Jessica Souza de Oliveira. -- 2020.
104 f.
Orientador: Alberto Vasconcellos Inda.

Coorientador: Flávio Anastácio de Oliveira Camargo.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Faculdade de Agronomia, Programa de
Pós-Graduação em Ciência do Solo, Porto Alegre, BR-RS,
2020.

1. mineralogia do solo. 2. rastreadabilidade
geográfica. 3. cannabaceae. 4. difratometria de raios
X. 5. espectroscopia de refletância difusa. I. Inda,
Alberto Vasconcellos, orient. II. Camargo, Flávio
Anastácio de Oliveira, coorient. III. Título.

JESSICA SOUZA DE OLIVEIRA
Engenheira Agrônoma (UFRGS)
Mestre em Ciência do Solo (UFRGS)

TESE

Submetida como parte dos requisitos
para obtenção do Grau de

DOCTORA EM CIÊNCIA DO SOLO

Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo
Faculdade de Agronomia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Porto Alegre (RS), Brasil

Aprovado em: 08/05/2020
Pela Banca Examinadora

Homologado em: 12/08/2020
Por



ALBERTO VASCONCELLOS INDA JUNIOR
Orientador-PPG Ciência do Solo



ALBERTO VASCONCELLOS INDA JUNIOR
Coordenador do
Programa de Pós-Graduação em
Ciência do Solo

ANDRÉ SAMPAIO MEXIAS
Departamento de Geodésia/UFRGS
(através de videoconferência)

MAURO SANDER FETT
Departamento de Polícia Federal
(através de videoconferência)

VIDAL BARRÓN LÓPEZ DE TORRE
Universidad de Córdoba/Espanha
(através de videoconferência)



CARLOS ALBERTO BISSANI
Diretor da Faculdade
de Agronomia

*“A vida não é fácil para nenhum de nós.
Temos que ter persistência e, acima de tudo,
confiança em nós mesmos.”*

Marie Curie

*Dedico a todos aqueles que acreditam e investem
na pesquisa científica.*

AGRADECIMENTOS

À minha família, Normélia, Marcos, Márcio, Adriana, Tiago e Laura, motivos pelos quais adiei esse trabalho sem arrependimentos, pois sempre foram ponto de apoio, incentivo e amor ao longo de toda a minha vida.

Ao meu companheiro de vida Daniel, por ser sempre o meu porto seguro e, apesar da distância física, me incentivar e ser sempre tão presente e amoroso.

Ao meu orientador Alberto Vasconcellos Inda, pelo aprendizado e amizade paternal dispensados nesses 12 anos desde a iniciação científica até o presente momento.

Ao Laboratório de Edafología do Departamento de Agronomia da Universidad de Córdoba (UCO), Espanha, representado pelos professores José Torrent, María Carmen Del Campillo e Vidal Barrón, meu orientador na Espanha, por receber-me tão carinhosamente e fornecer todas as condições laboratoriais necessárias ao desenvolvimento do trabalho. Grata pela confiança.

Aos demais colegas, Mercedes, Maribel, António, Jose María, Daniel, Mónica e Adrian, por todos os momentos de trabalho e descontração compartilhados entre “desayunos, gin tónicas y juguetes”.

Aos amigos brasileiros que fiz em Córdoba, Thiago Águas e Nariane por serem um ponto de apoio quando longe de casa.

Aos servidores da Faculdade de Agronomia, em especial Jader, Adão e Tio Zé pelo auxílio operacional e amistoso.

À Estéfane, Fernanda, Keyrauan, Tatiele e Vanessa que auxiliaram na montagem e organização do experimento e no decorrer da pós, assim como à Luana, Priscila, César e João, amigos que fiz ao longo desse período neste Programa, pela ajuda, parceria, alegria e aprendizado que me proporcionaram.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo e Departamento de Solos, em nome da Faculdade de Agronomia e da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela estrutura e recursos que possibilitaram o desenvolvimento deste trabalho, da realização do curso e de

toda a vida acadêmica a qual tive oportunidade de vivenciar com um ensino público, gratuito e de qualidade.

Aos professores Alberto Vasconcellos Inda (RS), Jessé Rodrigo Fink (PR), José Marques Júnior (SP), Nilton Curi (MG), Luciano da Silva Souza (BA), Valdomiro Severino de Souza Júnior (PE), Rafael Felipe Ratke (PI) e Falberni de Souza Costa (AC) e seus grupos de estudo pela coleta, envio e concessão de grande volume de amostras de solos utilizadas para que esse estudo tivesse a proporção territorial que teve.

Ao professor Daniel Teixeira que facilitou a resolução estatística em nosso trabalho após muitas discussões e opiniões sobre quais testes e metodologias utilizar.

À Capes, pela concessão da bolsa de estudos no Brasil e em Córdoba, Espanha, desejando que futuramente outros tenham as mesmas oportunidades que tive e sejamos mais valorizados profissionalmente.

Ao professor Flávio Anastácio de Oliveira Camargo pela oportunidade de trabalhar no “projeto da *Cannabis*”, expandindo meus horizontes sobre o potencial dessa planta.

Ao meu psicólogo, Alessandro Leaes Drago, que acompanhou toda a minha trajetória acadêmica, conduzindo minha consciência para um caminho menos tortuoso. Cuidar da saúde mental é sempre um investimento.

DEFINIÇÃO DE TÉCNICAS MINERALÓGICAS DE SOLOS PARA A RASTREABILIDADE GEOGRÁFICA DE PLANTAS DA FAMÍLIA CANNABACEAE¹

Autora: Jessica Souza de Oliveira
Orientador: Prof. Alberto Vasconcellos Inda

RESUMO

Os estudos em ciência do solo forense apresentam-se como área emergente no auxílio da rastreabilidade da *Cannabis sativa* L. em território brasileiro, especificamente quando ocorrem apreensões de plantas inteiras com solo aderido às raízes. Nesses casos, com quantidade escassa de solo, o uso de técnicas mineralógicas tem sido explorado a fim de definir a procedência geográfica dos materiais apreendidos. O objetivo foi avaliar técnicas de análises mineralógicas de solos que possam ser utilizadas na rastreabilidade geográfica do cultivo de *Humulus lupulus* L., bem como de sua congênere *Cannabis sativa* L.. Foram coletadas amostras da camada superficial de 14 solos sob condição natural de diferentes estados brasileiros e conduzidos dois experimentos (com e sem correção e adubação do solo) durante 265 dias em casa de vegetação. Foram mantidos vasos com e sem plantas de *Humulus lupulus* L., da família *Cannabaceae*. Ao término do experimento, o solo retido nas raízes das plantas foi coletado. As amostras foram analisadas por DRX (método em pó) em equipamento Bruker D8 Advance e por ERD realizada em aparelho UV-Visible CARY 5000 na região do VIS-NIR (390 a 2500 nm). A composição mineralógica por DRX verificou a presença de caulinita e quartzo em todos os solos, assim como de argilominerais 2:1, gibbsita e óxidos de ferro em amostras pontuais. A análise diferencial (DDRX) indicou alto grau de similaridade entre os solos padrão e rizosférico com e sem adubação, sem constatar alterações mineralógicas. O mesmo ocorreu quanto às assinaturas espectrais dos solos nos distintos experimentos. A análise estatística complementou a análise visual das amostras, nas quais as baixas correlações foram atribuídas às variações de intensidade. O uso conjunto das técnicas demonstrou eficácia estatística na comprovação da rastreabilidade de plantas da família *Cannabaceae*.

Palavras-chave: *cannabis sativa*, difratometria, refletância difusa.

¹ Tese de Doutorado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (104 p.) Maio, 2020.

DEFINITION OF MINERALOGICAL SOIL TECHNIQUES FOR THE GEOGRAPHICAL TRACEABILITY OF CANNABACEAE FAMILY PLANTS²

Author: Jessica Souza de Oliveira
Adviser: Prof. Alberto Vasconcelos Inda

ABSTRACT

Studies in forensic soil science present themselves as an emerging area in aid of the traceability of *Cannabis sativa* L. in Brazilian territory, specifically when seizures of whole plants occur with soil adhered to the roots. In these cases, with a small amount of soil, the use of mineralogical techniques has been explored in order to define the geographical origin of the materials seized. The objective was evaluate techniques of mineralogical analysis of soils that can be used in the geographic traceability of *Humulus lupulus* L., as well as of its counterpart *Cannabis sativa* L.. Samples of the superficial layer of 14 soils were collected under natural condition of different Brazilian states and led two experiments (with and without correction and fertilization of the soil) for 265 days in a greenhouse. Were kept pots with and without plants of *Humulus lupulus* L., of the *Cannabaceae* family. The soil retained in the roots of the plants was collected at the end of the experiment. Samples were prepared and analyzed by XRD (powder method) in Bruker D8 Advance equipment and by ERD performed in a UV-Visible CARY 5000 device in the VIS-NIR region (390 to 2500 nm). The mineralogical composition by XRD verified the presence of kaolinite and quartz in all soils, as well as 2: 1 clay minerals, gibbsite and iron oxides in specific samples. Differential analysis (DDRX) indicated a high degree of similarity between standard and rhizospheric soils with and without fertilization, without mineralogical changes. The same occurred with the spectral signatures of the soils in the different experiments. The statistical analysis complemented the visual analysis of the samples, in which the low correlations were attributed to variations in intensity. The joint use of the techniques demonstrated statistical effectiveness in proving the traceability of plants of the *Cannabaceae* family.

Keywords: cannabis sativa, diffractometry, diffuse reflectance.

²Doctoral thesis in Soil Science. Graduate Program in Soil Science, Faculty of Agronomy, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (104p.) May, 2020.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1. Difractometria Diferencial de Raios X (DDRX)	26
2.2. Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD)	27
3. HIPÓTESE	31
4. OBJETIVOS	32
4.1. Objetivo Geral	32
4.2. Objetivos Específicos	32
5. MATERIAL E MÉTODOS	33
5.1. Caracterização do cultivo de <i>Humulus lupulus</i> L.	33
5.2. Seleção dos solos e delineamento experimental	35
5.3. Coleta e preparo das amostras após os experimentos	38
5.4. Técnicas analíticas	40
5.4.1. Difractometria de raios X (DRX)	40
5.4.2. Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD)	41
5.5. Análise do grau de similaridade visual	41
5.6. Análise estatística	42
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
6.1. Identificação mineralógica por Difractometria de Raios X (DRX)	43
6.1.1. Comparativo visual entre difratogramas de raios X (DRX) do solo padrão e do solo rizosférico	44
6.1.2. Comparativo visual de difratogramas diferenciais de raios X (DDRX) entre o solo padrão e o solo rizosférico	45
6.1.3. Comparação estatística entre difratogramas de raios X (DRX) do solo padrão e do solo rizosférico	46
6.2. Caracterização das assinaturas espectrais dos solos obtidas por Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD)	53
6.2.1. Comparativo visual entre assinaturas espectrais do solo padrão e do solo rizosférico obtidas por Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD)	57
6.2.2. Comparação estatística entre as assinaturas espectrais do solo padrão e do solo rizosférico	60

7. CONCLUSÕES	64
8. CONSIDERAÇÕES FINAIS	66
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
10. APÊNDICES	72
11. RESUMO BIOGRÁFICO	104

RELAÇÃO DE TABELAS

Tabela 1. Ordem, município e estado de origem dos solos selecionados para o estudo.....	35
Tabela 2. Grau de similaridade visual entre difratogramas do solo padrão (SP) e solo rizosférico (SR) determinada por difratometria diferencial de raios X (DDRX) nos solos estudados.....	46
Tabela 3. Valores de correlação (r), e erro médio (%) nos experimentos 1 (SP vs. SR) e 2 (SPNPK vs. SRNPK) para os solos analisados por difratometria de raios X (DRX).....	49
Tabela 4. Grau de similaridade visual determinada por espectroscopia de refletância difusa (ERD) para os solos do estudo.	58
Tabela 5. Valores de correlação (r) e erro médio (%) nos experimentos 1 (SPxSR) e 2 (SPNPKxSRNPK) para os solos analisados por espectroscopia de refletância difusa (ERD).	61
Tabela 6. Classificação dos solos e seus parâmetros químicos, físicos e mineralógicos.	73

RELAÇÃO DE FIGURAS

Figura 1. Abordagem sistemática para discriminar os solos em análises forenses formulada pelo Centro Australiano de Ciência do Solo Forense (CAFSS) (adaptada de Fitzpatrick & Raven, 2016).....	25
Figura 2. Ilustração botânica das estruturas vegetativas de <i>Humulus lupulus</i> L.	34
Figura 3. Preparação dos solos para o Tratamento 2 com adição e incorporação de calcário (a) e adubação com Fósforo e Potássio (b).....	37
Figura 4. Procedimento de destorroamento, lavagem das raízes e transplante das mudas <i>Humulus lupulus</i> L., variedade Cascade, no início do experimento.	37
Figura 5. Plantas de <i>Humulus lupulus</i> L. no início do experimento e transplante das mudas (a), no início do período de dormência (b), no final do inverno e início da primavera (c) e durante a primavera (d).	38
Figura 6. Procedimento de coleta da massa de solo aderido às raízes das plantas de <i>Humulus lupulus</i> L., variedade Cascade, após o término do experimento, denominadas amostras de solo rizosférico (SR).	39
Figura 7. Preparação da fração terra fina seca ao ar (TFSA) das amostras de solo após secagem e peneiramento em malha de 2 mm.	39
Figura 8. Composição mineralógica de amostras naturais dos solos 7, 9 e 3 analisadas por difratometria de raios X (DRX). 2:1: argilominerais do tipo 2:1; Kt: caulinita; Gb: gibbsita; Qz: quartzo; Ft: feldspato; Hm+Gt: hematita+goethita; Hm: hematita.	43
Figura 9. Erro médio do experimento 1 <i>versus</i> experimento 2 para amostras do Solo 4 (A) e amostras do Solo 12 (B).	48
Figura 10. Correlação entre solo padrão (SP) e solo rizosférico (SR) do experimento 1 sem adubação para amostras do Solo 3 com (A) e sem (B) a interferência do quartzo.	50
Figura 11. Correlação entre solo padrão (SPNPK) e solo rizosférico (SRNPK) do experimento 2 com adubação para amostras do Solo 2 com (A) e sem (B) a interferência dos ângulos baixos (4 a 12 °2 θ).	52
Figura 12. Quadro teórico para interpretação do comportamento espectral geral do solo (Adaptado de Demattê et al, 2014; Marques et al., 2018).....	53
Figura 13. Assinatura espectral dos 14 solos analisados no estudo.	54

Figura 14. Assinatura espectral dos solos com aspecto típico de caulinita (Kt) e gibbsita (Gb) em sua composição	55
Figura 15. Assinatura espectral dos solos com aspecto típico de argilominerais do tipo 2:1 em sua composição.	56
Figura 16. Assinatura espectral dos solos com aspecto típico de óxidos de ferro goethita (Gt) e hematita (Hm) em sua composição.....	57
Figura 17. Assinaturas espectrais dos solos 3 e 12 e seus tratamentos de solo padrão (SP) e solo rizosférico (SR) nos experimentos com e sem NPK classificados em grau muito alto de similaridade.	58
Figura 18. Assinaturas espectrais dos solos 5, 2 e 8 com seus tratamentos de solo padrão (SP) e solo rizosférico (SR) nos experimentos com e sem NPK classificados em grau alto de similaridade.....	59
Figura 19. Assinaturas espectrais do solo 2, no tratamento de solo padrão (SP) e solo rizosférico (SR) com NPK classificados em grau médio de similaridade.	60
Figura 20. Correlação (r) entre as amostras do solo 5 (A) e variação do erro % entre seus tratamentos (B).	62
Figura 21. Correlação (r) entre as amostras do solo 4 (A) e variação do erro (%) entre seus tratamentos (B).....	63
Figura 22. Difractometria Diferencial de Raios X (DDRX), gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 1.	74
Figura 23. Difractometria Diferencial de Raios X (DDRX), gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 2.	75
Figura 24. Gráfico de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 2, sem argilominerais 2:1.....	76
Figura 25. Difractometria Diferencial de Raios X (DDRX), gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 3.	77
Figura 26. Gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 3, sem quartzo.....	78
Figura 27. Difractometria Diferencial de Raios X (DDRX), gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 4.	79

Figura 28. Difractometria Diferencial de Raios X (DDRX), gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 5.	80
Figura 29. Difractometria Diferencial de Raios X (DDRX), gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 6.	81
Figura 30. Difractometria Diferencial de Raios X (DDRX), gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 7.	82
Figura 31. Difractometria Diferencial de Raios X (DDRX), gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 8.	83
Figura 32. Difractometria Diferencial de Raios X (DDRX), gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 9.	84
Figura 33. Difractometria Diferencial de Raios X (DDRX), gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 10.	85
Figura 34. Difractometria Diferencial de Raios X (DDRX), gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 11.	86
Figura 35. Difractometria Diferencial de Raios X (DDRX), gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 12.	87
Figura 36. Difractometria Diferencial de Raios X (DDRX), gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 13.	88
Figura 37. Difractometria Diferencial de Raios X (DDRX), gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 14.	89
Figura 38. Assinaturas espectrais, gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 1.	90
Figura 39. Assinaturas espectrais, gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 2.	91
Figura 40. Assinaturas espectrais, gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 3.	92
Figura 41. Assinaturas espectrais, gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 4.	93

Figura 42. Assinaturas espectrais, gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 5.	94
Figura 43. Assinaturas espectrais, gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 6.	95
Figura 44. Assinaturas espectrais, gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 7.	96
Figura 45. Assinaturas espectrais, gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 8.	97
Figura 46. Assinaturas espectrais, gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 9.	98
Figura 47. Assinaturas espectrais, gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 10.	99
Figura 48. Assinaturas espectrais, gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 11.	100
Figura 49. Assinaturas espectrais, gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 12.	101
Figura 50. Assinaturas espectrais, gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 13.	102
Figura 51. Assinaturas espectrais, gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 14.	103

RELAÇÃO DE ABREVIATURAS

DDRX – Difractometria Diferencial de Raios X

DRX – Difractometria de Raios X

ERD – Espectroscopia de Refletância Difusa

Ft-K – Feldspato potássico

Gb – Gibbsita

Gt - Goethita

Hm - Hematita

Kt - Caulinita

Mc – Mica

Qz - Quartzo

SP – Solo Padrão

SR – Solo Rizosférico

SPNPK – Solo Padrão com adição de adubação NPK

SRNPK – Solo Rizosférico com adição de adubação NPK

TFSA – Terra fina seca ao ar

2:1 – Argilominerais do tipo 2:1

1. INTRODUÇÃO

O Relatório Mundial sobre Drogas de 2015 do Escritório das Nações Unidas sobre Drogas e Crimes revelou que o consumo de substâncias ilícitas se encontra estável no mundo e estima que cerca de 5% da população, em uma faixa etária que vai de 15 a 64 anos de idade, tenha consumido algum tipo de droga no ano de 2013. Este mesmo relatório mostrou que o uso de cocaína e anfetaminas diminuiu (tendência, principalmente, nas Américas e na Europa) e que o uso de drogas derivadas do ópio ficou estável, mesmo que ainda sejam consumidas em excesso. Em contraponto, o relatório conclui que o uso da maconha vem crescendo desde 2009 e ressalta que esta permanece sendo a droga ilícita mais utilizada no mundo (UNODC, 2015). A *Cannabis sativa* L., comumente conhecida como maconha, também segue a tendência mundial de consumo aqui no Brasil, onde passou a ser um problema para as áreas da saúde e segurança pública, gerando sérios transtornos de combate ao tráfico pela Polícia Federal brasileira.

Em pesquisa recente coordenada pela Fundação Oswaldo Cruz (Fiocruz) em parceria com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), o Instituto Nacional de Câncer (Inca) e a Universidade de Princeton, nos EUA, Bastos et al. (2017) realizaram o maior e mais recente inquérito sobre o uso de substâncias nocivas pela população brasileira. Entre essas, a maconha segue a tendência de EUA e União Européia, sendo a droga mais consumida pela população brasileira entre 12 a 65 anos de idade, utilizada por aproximadamente 2,2 milhões de indivíduos e com estimativa de consumo pelo menos cinco vezes maior do que quaisquer outras substâncias. A pesquisa ainda ressalta que, por ter sido baseada em inquérito domiciliar, pode estar subestimando o número de usuários, pois não contabiliza pessoas sem domicílio ou outras situações.

A família botânica Cannabaceae é constituída por árvores, ervas eretas e herbáceas trepadeiras. Nesta família, encontram-se os gêneros *Cannabis* e *Humulus* como os principais representantes no cultivo agrícola mundial (Joly, 1991). Dentro do gênero *Cannabis*, predominam as espécies *C. indica*, *C. ruderalis* e *C. sativa*, sendo esta última a variedade mais cultivada. Conhecida como cânhamo, haxixe e/ou maconha, é de origem centro-asiática muito utilizada no fabrico de fibras têxteis a partir de sua casca. Além disso, suas inflorescências femininas, quando secas, contêm substâncias com propriedades entorpecentes e terapêuticas que constituem o haxixe (no oriente) ou a maconha (no ocidente) (Schultz, 1991) e que justificam seu tráfico mundial como droga.

Embora seja uma das plantas mais antigas do mundo e conhecida popularmente como um entorpecente e/ou estimulante, recentemente foi descoberto seu potencial medicinal devido à sua constituição por diversas substâncias psicoativas, como Alpha-9 Tetra-hidrocannabinol (THC) e o Canabidiol (CBD), este último sendo o mais ativo no tratamento de doenças e seus sintomas adversos (Szulakowska & Milnerowicz, 2007), ambos sendo encontrados na resina secretada pelas plantas femininas (Truta et al., 2002).

Na virada do século 21, muitos foram os países que começaram a descriminalizar a *Cannabis* para uso medicinal, enquanto que o uso recreativo passou a ser legal apenas recentemente. A iniciativa partiu do Uruguai e foi seguida por Canadá e EUA, onde já alcança cerca de 11 estados. Recentemente, essa possibilidade passou a ser discutida pelo governo brasileiro, principalmente devido às suas propriedades medicinais. A prescrição de medicamentos registrados na Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) constituídos por *Cannabis* spp. passou a ser permitida (DOU, 2016) por conterem THC, com propriedades analgésicas eficaz em micro doses e aplicações tópicas, e CBD, agente anti-inflamatório sem efeito psicoativo. Porém, segue em vigor a Lei nº 11.343 de 2006 que dispõe sobre o Sistema Nacional de Políticas sobre Drogas (Sisnad) e regra o uso e produção (BRASIL, 2006) em território brasileiro. Essas leis também reprimem a produção não autorizada e o tráfico ilícito de drogas, criminalizando o cultivo e o uso recreativo sem fins medicinais.

A proibição, aliada à aceitação e consumo de *Cannabis sativa* L. entre a população, bem como a facilidade de cultivo da planta em locais protegidos, conduziram a um aumento do número de apreensões, do número de locais de cultivo identificados e do tráfico de sementes. Todos são fatores que dificultam a atuação da Polícia Federal, que apreendeu cerca de 230 toneladas da droga só em 2013. Embora o predomínio de consumidores esteja localizado na região Sudeste (Bastos et al., 2017), a Polícia Federal tem erradicado lavouras de maconha nos estados de Pernambuco, Bahia, Pará e Maranhão, sendo este último o principal estado produtor do Brasil (Shibuya et al., 2006).

Embora a quantidade de maconha proveniente do Paraguai seja grande, também é importante o número de lavouras que vem sendo erradicadas pela Polícia Federal em território nacional. Essas lavouras estão localizadas, principalmente, nos estados de Pernambuco, Bahia, Maranhão e Pará, região denominada de Polígono da Maconha (Shibuya et al., 2006). Porém, é difícil criminalizar esses produtores ilegais de maconha, visto que a maior parte das apreensões realizadas é de droga já beneficiada e pronta para o consumo. Entretanto, em várias situações, o material confiscado contém plantas inteiras, recém-colhidas, ainda com raízes e o solo a elas aderido. Nesses casos, acredita-se ser possível estabelecer uma relação entre a planta apreendida e o local de origem geográfica da lavoura, utilizando parâmetros do solo para criminalizar os responsáveis.

Diante desse problema considerado de saúde e segurança pública, a Polícia Federal tem buscado parcerias com o meio acadêmico via projetos como o Capes: Pró-Forenses 25/2014. Esse projeto tem como objetivo geral formular provas materiais consistentes para uso e condenação em decisões judiciais, dentro de cada área de estudo. Por isso, conta com a participação dos Programas de Pós-Graduação da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA), da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) e da Polícia Federal. O Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia Forense (INCT Forense) surgiu dessa parceria e vem sendo o principal órgão de disseminação dessas pesquisas, que vem redescobrendo e adequando metodologias da área forense para tal objetivo.

Para caracterizar o crime de cultivo e tráfico, são necessárias provas cabais da origem geográfica da droga. Embora existam estudos relacionando o material apreendido com o local de produção por meio de perfis de DNA da planta, as relações específicas entre solo e planta, necessárias para a comprovação da procedência geográfica do cultivo, ainda não estão suficientemente claras no meio científico. Nessa temática, a rastreabilidade visa utilizar-se de uma série de marcadores/indicadores validados cientificamente que permitam definir a origem geográfica da *Cannabis sativa* L. e identificar os locais de cultivo ilegal da planta, a fim de fornecer à Polícia Federal subsídios para incriminar os envolvidos no tráfico, bem como os proprietários das terras utilizadas para o cultivo.

Considerando que a Polícia Federal tem encontrado lavouras e realizado apreensões em vários estados brasileiros, justificam-se estudos em solos que compreendam essas várias localidades do território nacional, na busca por marcadores/indicadores de procedência a fim de compor esse sistema de monitoramento.

Os estudos em Ciência do Solo Forense são emergentes no Brasil. Sendo assim, formulou-se a hipótese de que parâmetros físicos, químicos e mineralógicos de solos podem ser utilizados como marcadores/indicadores da procedência geográfica de espécies vegetais como a *Cannabis sativa* L., bem como de sua congênere *Humulus lupulus* L. A partir do uso de técnicas já estabelecidas na área da mineralogia do solo, o presente estudo teve por objetivo auxiliar na busca por marcadores/indicadores de procedência, através da comparação de parâmetros mineralógicos dos solos de cultivo com aqueles do solo rizosférico de plantas neles cultivadas.

Para tanto, foram desenvolvidos dois estudos que compararam atributos de catorze classes de solos de diversos estados brasileiros cultivados com *Humulus lupulus* L. com os mesmos atributos determinados nos solos aderidos às raízes dessa planta neles cultivados. As técnicas de análise utilizadas na fração terra fina dos solos foram a caracterização mineralógica por Difractometria de Raios X (DRX) e a caracterização espectral por Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A capacidade dos solos em gerar provas importantes para desvendar crimes vem sendo demonstrada por estudos que relacionam os vestígios encontrados no solo ao campo da ciência forense por meio da criminalística (Ruffell, 2010). Essa área alia metodologias embasadas nas ciências exatas e da terra para formular provas irrefutáveis que subsidiem processos criminais. Assim, os conhecimentos de geologia e mineralogia são fundamentais para o entendimento da complexidade de nano compostos e minerais que formam o solo, possibilitando definir a origem desses materiais. Autores como Murray & Tedrow (1992) afirmam que é possível confirmar ou refutar, com alto grau de probabilidade, o local originário de uma amostra de solo baseando-se na aplicabilidade de métodos existentes na pedologia forense. A identificação e caracterização de minerais em solos utiliza uma série de técnicas já estabelecidas e reconhecidas no meio científico. Na maioria são técnicas não-destrutivas, preservando as características dos minerais durante sua análise (Cornell & Schwertmann, 2003). Isso representa enorme vantagem em estudos forenses, nos quais a quantidade de amostra é escassa e deve ser, necessariamente, preservada como prova.

A análise de solos por Difractometria de Raios X (DRX) é uma dessas ferramentas, sendo também a mais importante nos estudos de minerais do solo, pois identifica e caracteriza compostos cristalinos quanto ao seu tipo, tamanho e grau de cristalinidade (Resende et al., 2011). A DRX é a técnica mais utilizada e eficaz na comparação de solos para fins de estudos forenses. Mesmo após anos de desenvolvimento de novas metodologias, esta permanece sendo a técnica mais adequada para a identificação de minerais presentes em sedimentos diversos (Srodon et al., 2001) e na geração de parâmetros qualitativos e quantitativos de materiais sólidos na ciência do solo

forense (Fitzpatrick et al., 2009).

O estudo de maior notoriedade no campo que alia criminalística com pedologia forense foi realizado no ano 2000 pela equipe do Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO), na Austrália, ao solucionar um caso de duplo homicídio com o uso de técnicas químicas e mineralógicas de caracterização de solos. Os autores conseguiram vincular evidências de solo encontradas em uma pá, botas e bracelete deixados dentro do carro do suspeito com o solo de uma pedreira nas colinas de Adelaide (Austrália), predizendo o local onde as vítimas foram enterradas com precisão de 15 metros de distância (Fitzpatrick et al., 2009; Fitzpatrick & Raven, 2012).

Com o passar dos anos, a pedologia forense vem se destacando e surgiram mais estudos relacionando pequenas quantidades de solo e/ou sedimentos com sua procedência por meio do uso conjunto de técnicas e metodologias científicas. Ruffell & Wiltshire (2004) associaram amostras de solo retiradas do pneu de um carro com a correspondente trilha deixada na região de Belfast, Irlanda do Norte. Rawlins et al. (2006) mostraram a eficiência do uso combinado de quatro técnicas na identificação da procedência de sedimentos de solos no centro-leste do Reino Unido. Ainda sobre esse estudo, Pye et al. (2006) afirmam que seria suficiente uma única amostra para discriminar os dois locais, porém daria abertura a um certo grau de incerteza à representatividade. Melo et al. (2008) discriminaram grupos de solos por características similares, propondo um novo procedimento analítico sequencial para escassas quantidades de amostras e obtendo as variáveis quantitativas e qualitativas do solo. Fitzpatrick et al. (2009) utilizaram difração de raios X para relacionar os sedimentos de um rio com os sedimentos encontrados na sola do tênis de um suspeito. Recentemente, Prandel et al. (2017) realizaram análises sequenciais em amostras de solos da região de Curitiba, Brasil, discriminando locais e horizontes do solo por meio de características semelhantes.

A heterogeneidade mineralógica de solos e sedimentos é uma característica que os torna únicos, ou o mais próximo disso, sendo um importante critério de exclusão no campo forense (Brooks & Newton, 1969; Ruffell, 2010). Em síntese, as variações mineralógicas de solos e sedimentos constituem combinações infinitas, imprimindo identidades únicas a esses materiais, as quais distinguem os mesmos entre si.

Além da investigação dos processos pedogenéticos que ocorrem ao longo de perfis de alteração (rocha sã-saprolito-solo), a utilização da mineralogia tem avançado à região de contato entre o solo e as raízes das plantas. Essa região é denominada de rizosfera e seu conceito original procede de Hiltner (1904), sendo a zona de solo mais próxima às raízes das plantas na qual a atividade microbiana é intensificada, promovendo efeitos benéficos quanto aos nutrientes disponíveis às plantas. Atualmente, remete a todo volume de solo com interferência das raízes das plantas em crescimento que promovem mudanças biológicas, químicas ou físicas no solo na região entre <1-2 mm até >10-20 mm da superfície da raiz. É de conhecimento que muitos compostos são liberados na região rizosférica, porém o efeito dos mesmos ainda necessita um melhor entendimento (Gregory, 2006), inclusive as interações com os minerais de solo.

Alguns estudos referem que alterações mineralógicas do solo podem ser potencializadas na rizosfera devido aos exudatos radiculares. Hinsinger & Jaillard (1993) verificaram a influência da rizosfera no intemperismo químico de minerais via transformação/dissolução da mica flogopita em vermiculita após a acidificação da região rizosférica por ácidos orgânicos. Paris et al. (1995) evidenciaram reações de trocas catiônicas e intemperismo da estrutura cristalina em vermiculitas promovidas por uma população de fungos ectomicorrízicos. Ambos autores demonstraram que tanto a presença de raízes quanto da microflora associada pode intensificar o intemperismo químico dos minerais nessa região de influência. April & Keller (1990) sugeriram que os processos pedogênicos provocaram distinções quanto à estabilidade dos minerais ao analisarem amostras de solos sob condições naturais no Leste dos Estados Unidos, sendo a rizosfera o local onde a caulinita foi mais cristalina e resistente.

Entretanto, quando se busca conformidades na ciência forense, fica evidente a carência de mais estudos sobre as semelhanças mineralógicas na zona rizosférica, principalmente referências de estudos a campo, que ainda são raramente encontradas (Gregory, 2006). Nesse contexto, técnicas de análises mineralógicas como a Difractometria de Raios X (DRX) aplicadas a solos são fundamentais quando a quantidade amostral é escassa, situação semelhante aquela encontrada em apreensões de plantas inteiras de *Cannabis* sp., sendo

um caminho promissor para fornecer indícios do local de produção do cultivo.

Os estudos de rastreabilidade na área de Ciência do Solo Forense objetivam estabelecer a relação entre amostras de solos e sedimentos e seu local de origem quando coletadas como provas criminais. Portanto, essas provas devem ser, obrigatoriamente, mantidas intactas sem que os métodos utilizados em suas determinações possam modificar sua estrutura física, química ou biológica, assim como desperdiçar o material coletado.

O “Centre for Australian Forensic Soil Science” (CAFSS) é referência na área e seus pesquisadores desenvolveram um documento para orientar as investigações forenses do solo (Fitzpatrick & Raven, 2016). O protocolo envolve desde (1) a coleta do solo e amostragem local, até (2) a caracterização e avaliação do solo, conduzindo ao diagnóstico final (Figura 1). Para isso, a amostra de solo coletada como prova tem suas características pedológicas comparadas com uma ou mais amostras, avaliando-se as semelhanças e diferenças observadas, assim como a significância das mesmas antes de qualquer conclusão. Entretanto, os autores relatam no documento que não existe um manual pré-estabelecido indicando a correta abordagem e metodologia a ser utilizada; mas sim, que estas deverão ser escolhidas conforme a situação e objetivo final, desde que sempre padronizadas, bem descritas e priorizando métodos de análise não-destrutivos.

De acordo com essa abordagem, percebe-se que o uso conjunto de técnicas complementares aumenta a acurácia dos resultados e sua confiabilidade. Neste contexto, três características do solo são imprescindíveis em termos de caracterização: a cor, as composições mineralógica e orgânica e o conteúdo.

Dentre as técnicas de análise mineralógicas disponíveis, a Difractometria de Raios X (DRX) é considerada a técnica padrão, pois é rápida, não destrutiva, confiável e precisa na identificação de compostos cristalinos do solo quanto ao seu tamanho e grau de cristalinidade (Resende et al., 2011). Ao longo das décadas essa técnica se estabeleceu como a mais adequada para identificar minerais presentes em sedimentos diversos (Srodon et al., 2001) e gerar parâmetros qualitativos e quantitativos de materiais sólidos na ciência do solo, inclusive sendo a mais eficaz para fins forenses (Fitzpatrick et al., 2009) pois é não-destrutiva e utiliza pequena quantidade de amostra.

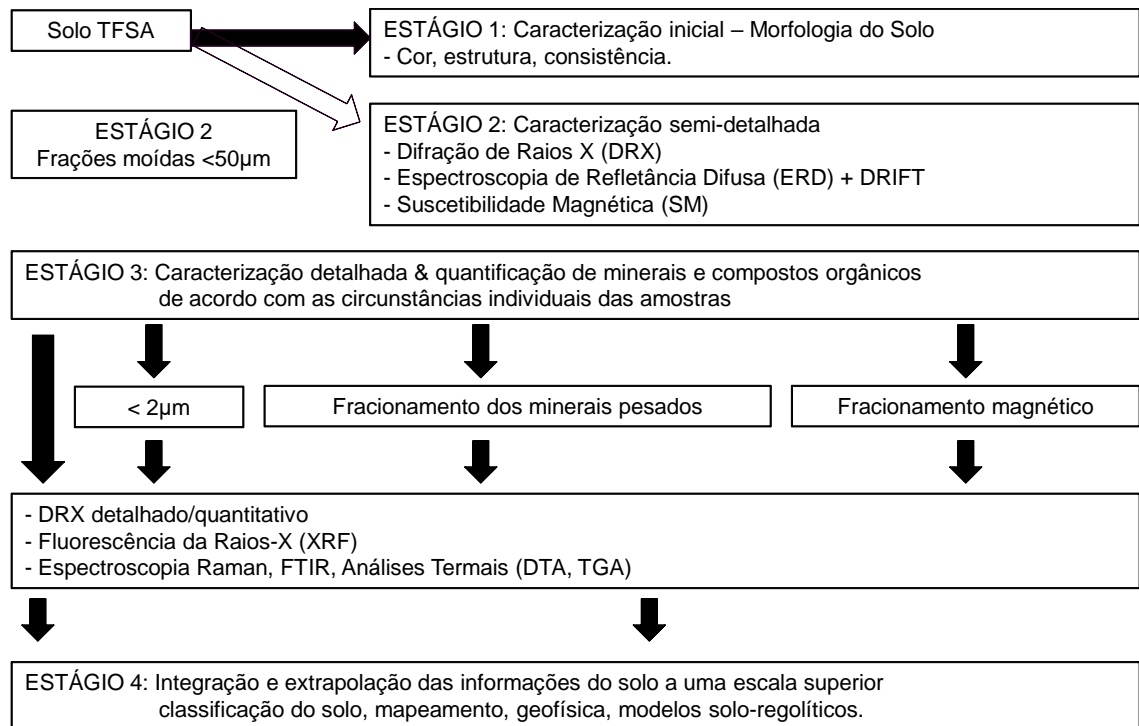


Figura 1. Abordagem sistemática para discriminar os solos em análises forenses formulada pelo Centro Australiano de Ciência do Solo Forense (CAFSS) (adaptada de Fitzpatrick & Raven, 2016). FTIR= Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier; DTA= Análise Diferencial Termal; TGA= Análise Diferencial Termogravimétrica.

A difração de raios X (DRX) é gerada quando um tubo metálico emite energia eletromagnética (com comprimento de onda entre 0,01 a 10 nm) contra um alvo metálico. Essa energia é direcionada contra um sólido cristalino a ser identificado. A energia (raios X) difrata entre seu retículo cristalino, cujo distanciamento entre átomos pode ser comparado ao comprimento de onda da radiação emitida. Os raios X incidem em ondas sobre os arranjos ordenados dos átomos do sólido obedecendo a Lei de Bragg, gerando uma interferência construtiva visível no difratograma denominada de pico ou reflexo. Visto que cada mineral apresenta um distanciamento basal próprio (espaçamento d), ele é único e passível de identificação (Brindley & Brown, 1980, Cornell & Schwertmann, 2003). A DRX pode ser aplicada tanto em amostras de rochas e saprolitos moídas, como nas frações terra fina seca ao ar moída (areia+silte+argila) ($\varnothing < 2\text{mm}$), areia ($0,053 < \varnothing < 2\text{mm}$), silte ($0,002 < \varnothing < 0,053\text{mm}$) ou argila ($\varnothing < 0,002\text{mm}$).

2.1 Difractometria Diferencial de Raios X (DDRX)

A Difractometria Diferencial de Raios X (DDRX) provém da união de duas técnicas já estabelecidas na área da mineralogia. Uma, obviamente, a Difractometria de Raios X; outra, algum tipo de dissolução química ou separação mecânica seletiva aplicada à amostra inicial, visando retirar um ou mais componentes minerais da amostra e selecionar os componentes restantes. A comparação visual consiste em sobrepor o resultado final (DRX final) sobre o inicial (DRX inicial ou padrão), permitindo avaliar o “antes e depois” do padrão mineralógico após o efeito do tratamento seletivo realizado em laboratório ou após sua permanência em ambientes naturais (Schulze, 1994). Da mesma forma, essa comparação pode ser analisada por meio de planilhas eletrônicas, subtraindo os dados pareados (x,y) iniciais dos finais (pares x,y) e obter-se um difratograma diferencial (DDRX) expressando a porção mineral dissolvida ou retirada mecanicamente (Schulze, 1994).

A DDRX amplia a utilização da DRX para estudos de minerais em amostras complexas de solos, podendo complementar outras técnicas ou ser utilizada por si só nessas análises. Seu uso permite visualizar diferenças sutis entre as amostras comparadas, pois pode detectar e quantificar traços minerais, fases pobremente cristalizadas (Schulze, 1994; Schulze, 1981) e, até mesmo, minerais em baixas concentrações ou picos de difração amplos (Schulze, 1981), especificando-os.

Existem alguns fatores relacionados ao preparo amostral que podem influenciar nos resultados do DDRX. O primeiro se refere ao tamanho de partícula, que pode resultar em picos ilegítimos caso as intensidades relativas variem de padrão para padrão. Isso ocorre quando a fração analisada está acima do limite superior de tamanho aceitável ($\varnothing \geq 2\mu\text{m}$) para resultar em intensidades reproduzíveis no DDRX (Schulze, 1994). Caso contrário, teríamos poucos cristalitos contribuindo na composição de cada reflexo de raios X, impedindo a reprodutibilidade da amostra, pois os graus 2θ não coincidem e aparecem falsos picos com distintas intensidades no DDRX (Brown & Wood, 1985). Na tentativa de mitigar esse erro, Bryant et al. (1983) propuseram a inserção de um óxido de alumínio ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) como padrão interno que correspondesse em posição 2θ e intensidade, porém este ainda não

corrige a orientação preferencial, além de poder gerar outras correspondências falsas e passar a ser um contaminante da amostra original que não pode ser retirado. Esse último fator poderia ser eliminado considerando-se o quartzo como mineral padrão interno em amostras nas quais esse mineral ocorre naturalmente (Schulze, 1986).

Outra interferência comum tem relação com a orientação preferencial das partículas dos minerais, que não impede o uso do DDRX na identificação e caracterização de minerais, mas pode dificultá-lo se desconhecidas as possíveis incompatibilidades. A correta escolha de um mineral que não coincida o pico de difração com a posição em $^{\circ}2\theta$ dos demais minerais, incluso, pode auxiliar na identificação (Schulze, 1986).

Desajustes do difratômetro na ordem de $\pm 0,02^{\circ}2\theta$ também podem causar interferências quando o goniômetro não consegue retornar ao ponto exato de partida (Schulze, 1986). Ao subtraírem-se dois padrões idênticos, o resultado deve ser um espectro sem picos, retilíneo. Contudo, o deslocamento em $^{\circ}2\theta$ forma pares positivos e negativos de falsos picos que devem ser eliminados dos DDRX (Schulze, 1986) ou ajustados em softwares adequados. Embora a coincidência nem sempre seja ótima, é importante conhecer e escolher bem os valores $^{\circ}2\theta$ de referência (Schulze, 1986). Esses fatores reforçam a preocupação quanto ao preparo das amostras para análise. Nesse processo, devem ser seguidas as mesmas etapas em ambos os padrões e é fundamental que o porta-amostra seja preenchido por completo, de forma aleatória e sem maiores pressões (Schulze, 1986), minimizando possíveis interferências nos resultados.

2.2 Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD)

A Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD) é uma técnica analítica utilizada na ciência do solo em estudos de mineralogia, sendo rápida, precisa e não-destrutiva. O princípio da técnica consiste em incidir um feixe de luz sobre a superfície de partículas orgânicas e minerais pigmentantes. Essa luz incidente será refletida, refratada, difratada e/ou absorvida por essas partículas, predominando dois componentes: a refletância regular (ou especular) e refletância difusa (ou não-direcional). A refletância difusa

predomina porque a luz incide sobre um volume de partículas multi-orientadas, refletindo para todas as direções. Se a dimensão dessas partículas for similar ou menor que o comprimento de onda, e a distância entre elas for grande o suficiente para a passagem da luz, as reflexões resultantes serão iguais e impossíveis de separar. Assim, originam o fenômeno de dispersão ou “*scattering*”, visualizado como interferências no espectro. Porém, se o tamanho das partículas for variado, mas a distância entre elas for reduzida, como nos solos, ocorre o espalhamento ou *scattering* múltiplo, que possibilita diferenciar as bandas de refletância (Cornel & Schwertmann, 2003; Torrent & Barrón, 2008).

As análises realizadas por refletância difusa podem ser captadas nas regiões do Ultra-Violeta Visível e Infravermelho. A análise inicia na região do visível (VIS, 400–700 nm), passando pelo infravermelho próximo (NIR, 700–2500 nm), infravermelho médio (MIR, 2500–25000 nm) até o infravermelho longo (FIR, 25000–33000 nm). A curva espectral resultante, também denominada de assinatura espectral, mostra diversos picos de absorção localizados ao longo das regiões do infravermelho, cada um correspondente ao composto mineral ou orgânico presente na amostra.

Solos podem ter sua curva de refletância determinada em qualquer comprimento de onda, tanto em condição de campo como de laboratório. Medições a campo utilizam áreas amostrais maiores que 10 cm² de solo não perturbado, no qual a refletância especular e a difusa contribuem para a refletância total do solo. A magnitude pode variar de acordo com o estado da superfície, sendo influenciado pelo tamanho da partícula, estrutura, micro-relevo, etc (Escadafal, 1989). Já as medições laboratoriais são feitas em áreas amostrais pequenas, menores de 10 cm², em solos moídos e peneirados até um tamanho de partícula homogêneo. Assim, com a amostra apresentando o mesmo tamanho de partícula, predomina a refletância difusa, diferenciando-se de acordo com a composição do solo.

Definir a cor de um solo durante a classificação de um perfil é importante para inferirmos sobre os processos de intemperismo, características de drenagem e demais propriedades que antecederam e/ou ainda ocorrem em sua formação, distinguindo-os (Barrón et al., 2000). É de praxe entre pedólogos utilizar a Carta de Munsell – hue, valor e chroma – (Munsell Color, 2000) para

definir a cor do solo a campo por mera comparação a olho nu. Entretanto, a determinação visual não é precisa devido a alta subjetividade (Torrent & Barrón, 2008), podendo divergir de observador a observador.

Os pigmentos que compõem os solos demonstram alta capacidade em absorver a luz de determinados comprimentos de onda (Barrón et al., 2000), o que facilita sua definição numérica extraída pela ERD na região do visível. A refletância difusa, resultado da absorção e reflexão da luz nos componentes do solo, é influenciada pela presença de ferro na estrutura desses minerais, gerando distintos níveis energéticos. Por isso, óxidos de ferro extremamente abundantes na composição dos solos tropicais e subtropicais brasileiros – como a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e ferrihidrita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) – contribuem para a definição da cor do solo.

A cor que enxergamos é formada pela energia radiante, de determinada intensidade e composição, que alcança o olho do observador e gera essa sensação, de cor. Mas o olho humano é falho em discernir sutis alterações que possam ocorrer. Portanto, ao converter a cor em três estímulos (valores X, Y e Z) podemos traduzi-la em valores numéricos. A refletância difusa é a técnica capaz de especificar esses parâmetros, calculados pelo espectro de refletância de um solo (Barrón et al., 2000). Inclusive, a ERD tem apresentado resultados extremamente satisfatórios na distinção de solos e seus horizontes altamente pigmentados e com elevado conteúdo de material orgânico (Barrón et al., 2000).

Na curva de refletância obtida na região do visível do espectro (400–800 nm) podemos observar qualitativamente as bandas de absorção entre 500–600 nm referentes aos óxidos de ferro goethita e hematita, os quais são importantes minerais definidores da cor de solos. Caso seja de interesse a obtenção de dados semi-quantitativos, pode-se determinar numericamente as proporções de vermelho (R), verde (G) e azul (B) ou transformar a assinatura espectral para a 2ª derivada matemática, ressaltando aquelas bandas características dos agentes pigmentantes. Assim, pela razão de suas intensidades (I_{Hm}/I_{Hm+IGt}), se pode estimar a proporção desses óxidos, inclusive quando ocorrem em baixas concentrações no solo (Barrón et al., 2000).

A pesquisa científica tem realizado estudos em várias áreas do

conhecimento no que diz respeito à *Cannabis* sp. Neles, aborda a detecção de áreas de cultivo por imagens de satélite no Brasil (Lisita, 2013), o potencial radicular da planta em promover sistemas de cultivo sustentáveis (Amaducci et al., 2008) e revisões sobre as variadas formas de uso da planta, principalmente medicinal (Andre et al., 2016). Em pesquisas realizadas por Shibuya (2005) e Shibuya et al. (2006) foi possível identificar a origem geográfica de amostras de “maconha prensada” apreendidas na cidade de São Paulo, Brasil, concluindo que a rota mais comum de entrada da droga no país é via o estado brasileiro do Mato Grosso do Sul e o país vizinho Paraguai. Dados isotópicos e elementares permitiram distinguir amostras por clima e geoquímica, por níveis de macro e micronutrientes e pela biodisponibilidade de elementos terras raras (La e Y) no solo (Shibuya, 2005). No campo da genética, autores individualizaram e diferenciaram amostras de *Cannabis* sp. a partir de partes específicas do DNA da planta (Fett et al., 2018). Contudo, percebe-se que a maior gama de estudos relacionados à *Cannabis* sp. tem sido realizados em material vegetal apreendidos do tráfico, sendo comumente constituída pela parte aérea processada e/ou sementes.

Poucos estudos têm relacionado a parte radicular da planta e o solo nela aderido com o local de procedência. Dentre as metodologias já utilizadas na ciência forense aplicada aos estudos dos sedimentos, o uso de metodologias já estabelecidas como a Difractometria de Raios X e a Espectroscopia de Refletância Difusa são promissoras para a rastreabilidade da *Cannabis* sp. e para a definição dos locais de cultivo.

3. HIPÓTESE

Em amostras de solos, as técnicas de análises mineralógicas Difratometria de Raios X e Espectroscopia de Refletância Difusa podem ser utilizadas como indicadores da procedência geográfica de espécies vegetais como o *Humulus lupulus* L., bem como de sua congênera *Cannabis sativa* L..

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo Geral

Avaliar técnicas de análises mineralógicas de solos que possam ser utilizadas na rastreabilidade geográfica do cultivo de *Humulus lupulus* L., bem como de sua congênera *Cannabis sativa* L..

4.2 Objetivos Específicos

(i) Identificar a composição mineralógica de solos de diferentes regiões do Brasil por Difractometria de Raios X antes e após o cultivo com *Humulus lupulus* L.;

(ii) Determinar a assinatura espectral de solos de diferentes regiões do Brasil por Espectroscopia de Refletância Difusa antes e após o cultivo com *Humulus lupulus* L.;

(iii) Estabelecer graus de similaridade visual entre os difratogramas de raios X e assinaturas espectrais obtidos nos solos antes e após o cultivo com *Humulus lupulus* L.;

(iv) Analisar a correlação entre os dados obtidos por ambas as técnicas antes e após o cultivo com *Humulus lupulus* L..

5. MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Caracterização do cultivo de *Humulus lupulus* L.

Considerando a impossibilidade do plantio de *Cannabis sativa* L. para fins científicos no Brasil e para viabilizar a realização da pesquisa, optou-se por utilizar uma planta teste pertencente à família Cannabaceae.

Na família Cannabaceae existem apenas dois gêneros: *Cannabis* e *Humulus*. Dentro do gênero *Humulus* encontra-se as espécies *H. lupulus*, *H. japonicus* e *H. yunnanensis*, sendo que a primeira se refere ao lúpulo utilizado como conservante na indústria cervejeira (Joly, 1991) e as demais são espécies arbóreas e pouco difundidas mundialmente. Segundo Neve (1991), existem muitas semelhanças entre o cânhamo (*Cannabis sativa* L.) e o lúpulo cultivado (*Humulus lupulus* L.), validando essa como a planta de lavoura botanicamente mais próxima às espécies de *Cannabis* spp. Portanto, para verificar quais as técnicas e os parâmetros mineralógicos de solos mais adequados na busca pela rastreabilidade da *Cannabis sativa* L. e, como alternativa ao seu plantio ilegal, o Lúpulo (*Humulus lupulus* L.) foi a espécie escolhida para compor o estudo.

O *Humulus lupulus* L. é uma planta herbácea dióica perene de hábito volúvel e polinizada pelo vento que ao final de seu ciclo de cultivo produz inflorescências, as quais são utilizadas como condimento na produção cervejeira (Figura 2). Tem origem no hemisfério norte, por isso se adapta a temperaturas amenas como as do sul do Brasil (Schultz, 1991).

O ciclo do lúpulo inicia com o transplante das mudas ou plantio dos rizomas no solo na primavera. Após seu estabelecimento passa por um período de dormência invernal iniciada no outono (final do ciclo de cultivo) devido a

redução de horas-luz. Neste período, há morte da parte aérea e do sistema radicular mais fino. Na primavera, quando as condições climatológicas induzem a saída do estado de dormência, reiniciam o desenvolvimento dos órgãos vegetativos em superfície e o surgimento abundante de raízes terminais ativas (1 mm Ø). A parte vegetativa superior da planta cresce em hastes hexagonais e padrão de crescimento vertical helicoidal no sentido horário, com tricomas de sustentação que permitem à planta alcançar seis ou sete metros de altura. A partir do início do verão, surgem os estróbilos, ou seja, os chamados “cones”, que iniciam seu amadurecimento em fevereiro e são o produto comercial da planta. A fase de colheita termina em maio, quando a planta já inicia novo estágio de dormência. O rendimento da produção pode variar de acordo com o clima, temperatura e práticas culturais; também com a fertilidade e o tipo de solo, sendo mais favoráveis altos teores de fósforo e potássio e pH entre 6,0 e 6,5 (Neve, 1991; Rybáček, 1991).



Figura 2. Ilustração botânica das estruturas vegetativas de *Humulus lupulus* L..

5.2 Seleção dos solos e delineamento experimental

Foram selecionados 14 solos representativos do território brasileiro com ampla diversidade de composições mineralógicas (Tabela 1). Suas amostras foram coletadas sob condição de vegetação natural (mata ou pastagem nativa) na camada superficial de 0 a 20 cm de profundidade, totalizando aproximadamente 15 kg de solo por amostra.

O envio das amostras foi realizado por meio de parcerias estabelecidas com as seguintes instituições: Instituto Federal do Paraná (IFPR); Fundação de Apoio à Pesquisa, Ensino e Extensão (FUNEP); Universidade Federal de Lavras (UFLA); Universidade Federal Rural de Pernambuco; Universidade Federal do Piauí; e Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa).

Tabela 1. Ordem, município e estado de origem dos solos selecionados para o estudo.

Solo	Ordem do solo	Município	Estado
1	Vertissolo	Uruguaiana	RS
2	Latossolo	Palmas	PR
3	Latossolo	Jaboticabal	SP
4	Latossolo	Jaboticabal	SP
5	Latossolo	Lavras	MG
6	Argissolo	Lavras	MG
7	Latossolo	Cruz das Almas	BA
8	Vertissolo	São Sebastião do Passé	BA
9	Planossolo	Pernambuco	PE
10	Luvissolo	Pernambuco	PE
11	Latossolo	Bom Jesus do Piauí	PI
12	Gleissolo	Bom Jesus do Piauí	PI
13	Latossolo	Rio Branco	AC
14	Argissolo	Rio Branco	AC

As amostras foram secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm para obtenção da fração terra fina seca ao ar (TFSA). Após, as amostras foram homogeneizadas e quarteadas em seis sub-amostras com 2.000 g cada. De cada sub-amostra foram retiradas 300 g de solo, as quais foram denominadas sub-amostras padrão e mantidas em recipientes plásticos junto aos vasos do experimento em casa de vegetação. O restante de cada sub-amostra (1.700 g)

foi adicionado em vasos, constituindo seis repetições de cada solo. Destas, três repetições foram utilizadas para o Experimento 1 (solo sem adubação) e outras três repetições foram utilizadas para o Experimento 2 (solo corrigido e com adubação). A exceção foi o solo 2 que, por falta de quantidade de massa amostral, foi reduzido a duas sub-amostras no experimento 1 e uma sub-amostra no experimento 2.

Os experimentos em casa de vegetação foram compostos por 14 solos, totalizando 81 vasos com plantas e 81 recipientes sem plantas, apresentando delineamento em bloco com distribuição totalmente ao acaso.

As amostras do Experimento 1 não passaram por tratamento prévio nem posterior ao transplante das mudas de Lúpulo durante todo o período. Já as amostras do Experimento 2 foram corrigidas e adubadas previamente ao transplante, buscando um índice SMP < 6,0, saturação por bases < 75% e pH corrigido com calcário finamente moído para 6,0 conforme SBCS (2016). Foram aguardadas três semanas para efetivação do Poder Relativo de Neutralização Total (PRNT) a 70% (Figura 3, a). Em adição, no dia do transplante, receberam fertilização finamente moída e homogeneizada na forma de TSP (Super Fosfato Triplo, 46%) e KCl (Cloreto de Potássio, 60%) (Figura 3, b). A adubação nitrogenada foi realizada após 30 dias do transplante na forma de Nitrato de Amônio (NH₄)(NO₃). As doses de fósforo, potássio e nitrogênio, bem como suas épocas de aplicação, foram calculadas e adaptadas ao experimento 2 de acordo com Marcos et al. (2011).

Os experimentos foram iniciados em março de 2017 (final do verão/início do outono no hemisfério sul), quando as mudas já estabelecidas de *Humulus lupulus* L., variedade Cascade, tiveram suas raízes cuidadosamente lavadas para remoção do substrato inicial (Figura 4). Essas foram transplantadas para os vasos, totalizando 81 vasos distribuídos de modo inteiramente casualizado sobre mesas de cultivo em casa de vegetação. A sensibilidade das plantas ao estresse hídrico foi evitada mediante regas manuais a cada dois ou três dias consideradas as variações de temperatura, umidade do ar e umidade de cada solo em capacidade de campo.



Figura 3. Preparação dos solos para o Tratamento 2 com adição e incorporação de calcário (a) e adubação com Fósforo e Potássio (b).



Figura 4. Procedimento de destorroamento, lavagem das raízes e transplante das mudas *Humulus lupulus* L., variedade Cascade, no início do experimento.

As plantas passaram por uma fase de pré-estabelecimento após o transplante (Figura 5, a) e as condições climáticas advindas do início do outono (baixa temperatura e diminuição do período diário de horas-luz) induziram as plantas ao estágio de dormência (Figura 5, b). Toda a parte vegetativa superior foi perdida pelas plantas, que mantiveram suas reservas acumuladas nas raízes mais espessas e desenvolvidas. Durante esse período, observaram-se na grande maioria das plantas somente gemas rente à superfície do solo, que reiniciaram o desenvolvimento vegetativo das plantas após o final do inverno e início da primavera (Figura 5, c, d).



Figura 5. Plantas de *Humulus lupulus* L. no início do experimento e transplante das mudas (a), no início do período de dormência (b), no final do inverno e início da primavera (c) e durante a primavera (d).

5.3 Coleta e preparo das amostras após os experimentos

O experimento em casa de vegetação teve duração de 265 dias, iniciando em meados de março e finalizando ao início do mês de dezembro de 2017, sendo o tempo necessário para estabelecimento e desenvolvimento das partes vegetativa e, principalmente, radicular das plantas. As sub-amostras de 300 g, denominadas de solo padrão (SP), foram submetidas às mesmas condições que os solos dos vasos durante todo o experimento. Ao término do experimento, as plantas foram retiradas dos vasos e somente a massa de solo aderido às raízes foi coletada para compor as sub-amostras denominadas de solo rizosférico (SR) (Figura 6). As sub-amostras foram secas à temperatura

ambiente, destorroadas e peneiradas em malha de 2 mm para obtenção da fração terra fina seca ao ar (TFSA) (Figura 7).



Figura 6. Procedimento de coleta da massa de solo aderido às raízes das plantas de *Humulus lupulus* L., variedade Cascade, após o término do experimento, denominadas amostras de solo rizosférico (SR).



Figura 7. Preparação da fração terra fina seca ao ar (TFSA) das amostras de solo após secagem e peneiramento em malha de 2 mm.

Ao término do experimento em casa de vegetação, foram coletadas um total de 162 amostras incluindo-se as repetições experimentais, sendo o conjunto formado por três sub-amostras de solo padrão (SP), três sub-

amostras de solo rizosférico (SR), três sub-amostras de solo padrão com NPK (SPNPK) e três sub-amostras de solo rizosférico com NPK (SRNPK) (exceto solo 2).

5.4 Técnicas analíticas

5.4.1 Difratometria de raios X (DRX)

As 162 amostras da fração TFSA (diâmetro < 2 mm) de solo padrão (SP) e solo rizosférico (SR) foram finamente moídas em almofariz de ágata. Parte do material em pó foi utilizado para confeccionar lâminas preenchendo porta-amostras de resina plástica, sem pressioná-la para minimizar a orientação preferencial das partículas. O peso das amostras analisadas variou de 600 a 900 mg devido às diferentes densidades de cada solo. Na sequência, foram submetidas à análise em equipamento Difratorômetro Bruker D8 Advance com tubo de Cu e filtro de Ni e radiação α de $\lambda=1.541838 \text{ \AA}$ pertencente ao Instituto de Química Fina e Nanoquímica da Universidade de Córdoba, na Espanha. O tubo de raios X foi operado a 40 mA e 40 kV, usando velocidade angular do goniômetro de $0.020^\circ 2\theta$, tempo de 1,8 s por passo na amplitude de 3 a $70^\circ 2\theta$. Os difratogramas obtidos tiveram seus minerais identificados com o auxílio do programa DIFRACC EVA/3.0 e de acordo com Brindley & Brown (1980).

Os arquivos em formato “.raw” foram exportados para formato “.xls” para analisar os espectros em formato numérico. Os DRX foram ajustados com base no espaçamento $d = 0,334 \text{ nm}$ (ou $26,56 \text{ \AA}$) referente ao mineral quartzo, considerado padrão interno natural devido à alta cristalinidade e à grande abrangência nas amostras de solos deste estudo. O difratograma final para cada tratamento (SP, SR, SPNPK e SRNPK) foi obtido pela média das triplicatas amostrais analisadas. Os solos tiveram o grau de similaridade de seus distintos experimentos confrontados visualmente a fim de determinar categorias visuais de comparabilidade (grau alto, médio ou baixo) conforme a ocorrência e coincidência dos reflexos minerais. A análise diferencial de raios X (DDRX) foi realizada no Microsoft Office Excel, subtraindo-se dos valores de

intensidade obtidos para o SP (I_{sp}) os valores de intensidade obtidos para SR (I_{sr}) ($DXRD = I_{sp} - I_{sr}$).

5.4.2 Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD)

Amostras preparadas previamente foram caracterizadas por Espectroscopia de Refletância Difusa no Laboratório de Agronomia e Edafologia na Universidade de Córdoba, Espanha. A refletância foi mensurada com intervalo de 1 nm de λ na região do VIS-NIR (visível, λ de 380 a 700 nm; e infravermelho próximo, λ de 700 a 2490 nm) em espectrofotômetro UV-Visible CARY 5000 com esfera integradora acoplada de 73 mm de diâmetro. A calibração do equipamento utilizou politetrafluoroetileno (PTFE, ou Teflon) padrão Merck para um máximo de refletância (baseline em 100% T) e, com a colocação de uma tarja preta na fenda por onde passa o feixe de luz, obteve-se um mínimo de refletância (baseline em 0% de T).

Cerca de 1 a 2 g de TFSA de 162 amostras de solo foram finamente trituradas em almofariz de ágata até a homogeneização de sua textura. Foram acondicionadas em porta-amostra metálico até a total cobertura da superfície de quartzo e sendo pressionadas com pilão metálico na sequência. Cada amostra gerou três leituras, invertendo a posição do porta-amostra no sentido horário a cada leitura. Os resultados passaram por smothing (alisamento) com filtro de 49 com intervalo de 0,5 nm para retirar interferências do aparelho. Os arquivos foram transformados em formato ASCII x, y e, após, em formato Excell para facilitar o acesso aos espectros, que tiveram seus resultados removidos a cada 10 nm ao longo de todo o espectrograma. A média das três leituras formou o espectro de cada amostra; e a média entre as três repetições formou o espectro final em cada tratamento.

5.5 Análise do grau de similaridade visual

As amostras foram categorizadas de acordo com o grau de similaridade entre seus experimentos por meio de análise visual (Fitzpatrick et al., 2016). Para a técnica de DRX, considerou-se os reflexos principais dos minerais identificados, bem como o número de reflexos secundários de cada

um ao longo do difratograma. Também foi observado o quanto linear, sem interferências, era o seu DDRX resultante. Na técnica de ERD foram consideradas a refletância, o aspecto ascendente e os minerais identificados nas assinaturas espectrais das amostras. Assim, foram classificadas em grau muito alto aquelas amostras que estavam intimamente associadas e, conforme ocorriam divergências, foram categorizadas como alto, médio ou baixo grau de similaridade visual, esse último nível para aquelas amostras menos similares.

5.6 Análise estatística

O comportamento dos difratogramas e dos espectrogramas entre amostras do mesmo solo, nos distintos experimentos, foi verificado estatisticamente por meio de análise de correlação de Pearson e comparação de seus coeficientes de correlação (r), determinando o grau e associação entre as duas variáveis (X, Y) ao nível de significância de 0,05. O erro% = $[(SR - SP) / SP \times 100]$ foi calculado em cada ponto ($^{\circ}2\theta$ e nm) ao longo dos difratogramas e espectrogramas e, ao final, determinado e expresso como média do erro em cada experimento. As análises foram realizadas no intervalo de 3 a 70 $^{\circ}2\theta$ e no intervalo correspondente ao VIS-NIR (390 a 2500 nm) para as técnicas de DRX e ERD, respectivamente.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Identificação mineralógica por Difratomia de Raios X (DRX)

A composição mineralógica, analisada por DRX na fração TFSA dos 14 solos sob os dois experimentos (SP *versus* SR; SPNPK *versus* SRNPK), é formada pelos seguintes minerais (Figura 8):

- Micas/argilominerais do tipo 2:1 (esmectita ou vermiculita), caulinita, quartzo, hematita (Solo 01 e 02 NPK) e feldspato (Solo 08, 09, 12 e 14);
- Gibbsita, caulinita, quartzo, hematita+goethita e hematita (Solos 02, 03, 04, 05 e 06); e
- Caulinita e quartzo (Solos 07, 11 e 13), feldspato-K (Solo 10).

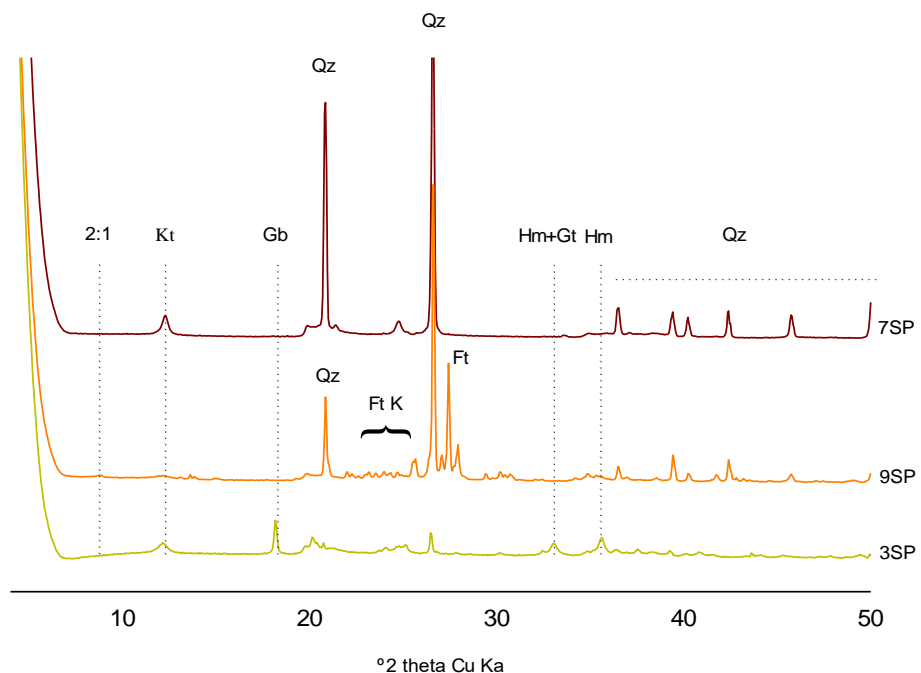


Figura 8. Composição mineralógica de amostras naturais dos solos 7, 9 e 3 analisadas por difratometria de raios X (DRX). 2:1: argilominerais do tipo 2:1; Kt: caulinita; Gb: gibbsita; Qz: quartzo; Ft: feldspato; Hm+Gt: hematita+goethita; Hm: hematita.

Em todos os solos foram verificados alguns reflexos de óxidos de ferro do tipo hematita+goethita ou esses minerais separados a partir de $32^{\circ}2\theta$, e de minerais do tipo feldspatos ao longo do difratograma.

6.1.1 Comparativo visual entre difratogramas de raios X (DRX) do solo padrão e do solo rizosférico

Em geral, as intensidades dos minerais quartzo e feldspatos nos difratogramas do solo padrão (SP) e rizosférico (SR) apresentaram variações, possivelmente por serem minerais de alta cristalinidade. Alguns fatores podem contribuir para as diferenças de intensidades verificadas entre os difratogramas, como o tamanho da partícula moída e o empacotamento da amostra no momento do preparo. Esses fatores podem ser considerados interferências, mas não alterações mineralógicas (Schulze, 1986; Schulze, 1981).

Segundo o protocolo para análises forenses em solos e demais estudos (Fitzpatrick, 2008; Fitzpatrick et al., 2009; Fitzpatrick & Raven, 2012; Fitzpatrick & Raven, 2016), amostras de solo caracterizadas por DRX, quando intimamente similares, podem equivaler a comparações do tipo impressão digital (*fingerprint*), a fim de estabelecer a significância da similaridade visual. Assim, a significância é maior tanto quanto se verifica a presença de quatro ou mais componentes cristalinos – como quartzo, caulinita, feldspatos – e de reflexos coincidindo entre as amostras comparadas, passando a ser uma evidência altamente valorada da semelhança entre os solos.

Inicialmente, foram comparadas as amostras de solos em pares, ou seja, amostras padrão de cada solo com suas respectivas amostras rizosféricas. Para os 14 solos, foi possível verificar que a amostra padrão e rizosférica apresentaram o mesmo padrão visual de seus componentes minerais, categorizando todos os solos com alto grau de similaridade visual entre solo padrão e solo rizosférico. Além de apresentarem o reflexo principal dos mesmos minerais, também foram observadas combinações entre os reflexos secundários nos seus distintos espaçamentos d no decorrer dos difratogramas. Dessa maneira, verificou-se que o ambiente rizosférico não determinou alterações mineralógicas entre os tratamentos dentro de um

mesmo solo, para a maioria dos solos. A exceção foi o solo 2, na amostra de SR com adição de adubação, que apresentou uma diferença pouco expressiva na região correspondente aos argilominerais 2:1, a qual será abordada no decorrer do trabalho.

6.1.2 Comparativo visual de difratogramas diferenciais de raios X (DDRX) entre o solo padrão e o solo rizosférico

Na análise por DDRX de cada solo, o conjunto de dados x,y do difratograma da amostra de SR foi subtraído do conjunto de dados x,y da amostra de SP, formando o difratograma diferencial de raios X (DDRX). Quanto mais horizontal e com ausência de reflexos for o DDRX, maior é o grau de similaridade entre os difratogramas comparados (SP vs. SR). Baseando-se nesse conceito e por meio de observação visual dos difratogramas diferenciais foi possível dividir os solos em grau muito alto (1; 2 SP; 2 SR; 3 a 8; 11 a 14), alto (solos 4; 6 e 7; 11 e 12), médio (solos 8 a 10.) e baixo (solo 2 SPNPK e SRNPK) de similaridade visual (Tabela 2).

De modo geral, os difratogramas diferenciais apresentaram uma linha retilínea com praticamente ausência de reflexos, exceto por algumas interferências para os reflexos de quartzo e feldspatos. Como tratam-se de minerais de alta cristalinidade, é comum que a intensidade dos seus reflexos varie bastante, inclusive em repetições da mesma amostra de solo. Essas diferenças podem ocorrer devido ao empacotamento dos minerais durante o preparo das amostras, interferindo levemente na configuração 2θ e, conseqüentemente, na intensidade angular dos minerais. Esses resultados corroboram com outros estudos os quais afirmam que essas diferenças de intensidade nos reflexos de quartzo não sugerem alteração dos minerais presentes na amostra (Schulze, 1981).

O solo 2 se destacou por ser o único dentre os solos do estudo a enquadrar-se em duas categorias: muito alta, pela similaridade entre as amostras naturais sem adubação (SP vs. SR); e baixa, pela diferença entre as amostras com adição de adubação (SPNPK vs. SRNPK). Trata-se de um Latossolo do estado do Paraná, com alto teor de argila, pH ligeiramente ácido e alto teor de matéria orgânica (590 g kg^{-1} , 5,8 e 5,7%, respectivamente). É

possível que a correção da acidez com calcário e a fertilização com NPK nesse solo tenha mudado as condições do ambiente rizosférico a ponto de causar alterações mineralógicas suficientes para gerar distinções entre os difratogramas SPNPK e SRNPK na região de ângulos $^{\circ}2\theta$ baixos, correspondente à ocorrência de argilominerais do tipo 2:1. Alguns estudos tem sugerido que ações antrópicas no solo como mudança no uso, correção da acidez e fertilizações podem causar alterações mineralógicas, pois modificam a dinâmica de elementos como o Al^{3+} e o K^{+} na solução do solo (Inda et al., 2010; Inda et al., 2013; Mortele et al., 2016; Bertolazi et al., 2017), fato que pode ser intensificado quando considerada a região rizosférica (Korchagin et al., 2018). Contudo, para o presente estudo, uma análise mineral específica se faz necessária para poder confirmar essa hipótese.

Tabela 2. Grau de similaridade visual entre difratogramas do solo padrão (SP) e solo rizosférico (SR) determinada por difratometria diferencial de raios X (DDRX) nos solos estudados.

Grau de similaridade visual	Solos
Muito Alto	1, 2 SP, 2 SR, 3, 5, 13 e 14.
Alto	4, 6, 7, 11 e 12.
Médio	8, 9 e 10.
Baixo	2 SPNPK e 2 SRNPK.

6.1.3 Comparação estatística entre difratogramas de raios X (DRX) do solo padrão e do solo rizosférico

Embora a DRX seja uma das mais confiáveis análises na área da ciência do solo para comparações de padrões mineralógicos, e os resultados da avaliação visual tenham expressado graus elevados de similaridade entre o SP e o SR em cada experimento, uma análise estatística foi conduzida com o objetivo de demonstrar numericamente a magnitude dessa similaridade entre as amostras de solo antes e após o contato com as raízes das plantas.

Para cada solo foram realizadas duas análises de correlação: (i) no Experimento 1, entre o conjunto de dados x do SP e do SR; e (ii) no Experimento 2, entre o conjunto de dados x do SPNPK e do SRNPK. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

O cálculo do erro considerou as amplitudes dos reflexos comparadas em cada ponto do difratograma. Sabemos que em uma mesma amostra de solo temos minerais de cristalinidade alta e baixa, as quais alcançam intensidades de 20-25000 e 500, respectivamente. Assim, em um mesmo ângulo 2θ podemos encontrar uma baixa amplitude na comparação de SP vs. SR. Porém, ao comparar a amplitude do quartzo com a da caulinita, a diferença pode ser tão grande que, numericamente, se expressa como um erro amostral muito alto, quando não é. Na prática, quanto mais próximo de 0, menor é a magnitude do erro e mais similares são os tratamentos comparados. Já o sinal, quando negativo, nos infere que o tratamento SR apresentou intensidade abaixo do SP.

No experimento 1, os coeficientes de correlação (r) entre as amostras de solos SP e SR foram superiores a 0,8604, com exceção do solo 3 ($r=0,4001$). O menor erro médio foi de -1,7% para o Solo 12, enquanto que o maior erro médio foi de 141,1% no Solo 4. Esse apresenta pouco mais que o dobro de argila (330 g.kg^{-1}) do que o solo 12 (150 g.kg^{-1}), porém apresenta maiores diferenças de amplitude, já que sua composição mineral varia em intensidade. O solo 12, que apresenta basicamente quartzo em sua composição, apresentou altas intensidades e não variou tanto em termos de amplitude (Figura 9A e 9B).

No experimento 2, que comparou a similaridade entre as amostras de solo padrão (SPNPK) e rizosférico (SRNPK) com correção da acidez e adubação, a correlação (r) foi superior a 0,8434 para a maioria dos solos, exceto para o solo 2 com $r=0,5578$. O Solo 14 apresentou o menor erro médio de -0,5%, enquanto o maior erro médio foi de 281,5% no Solo 2.

Excetuando os solos 2 e 3, uma análise de correlação entre os coeficientes de correlação (r) dos experimentos 1 e 2 mostrou uma expressiva significância ($r=0,8328$; $p<0,001$), sugerindo que a correção da acidez pelo calcário e a fertilização não implicaram em alterações mineralógicas detectáveis pela DRX para esses solos.

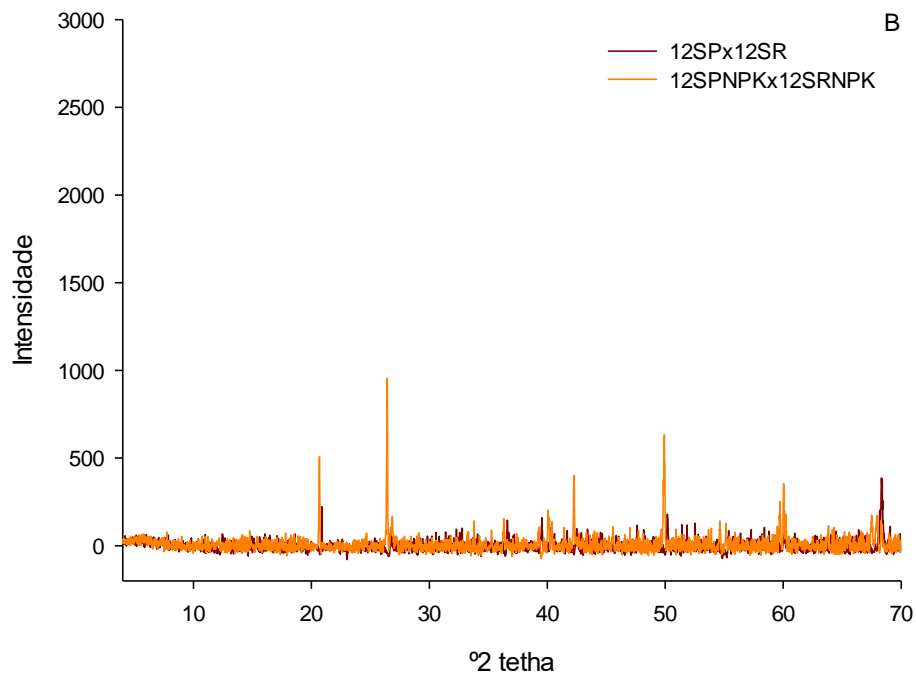
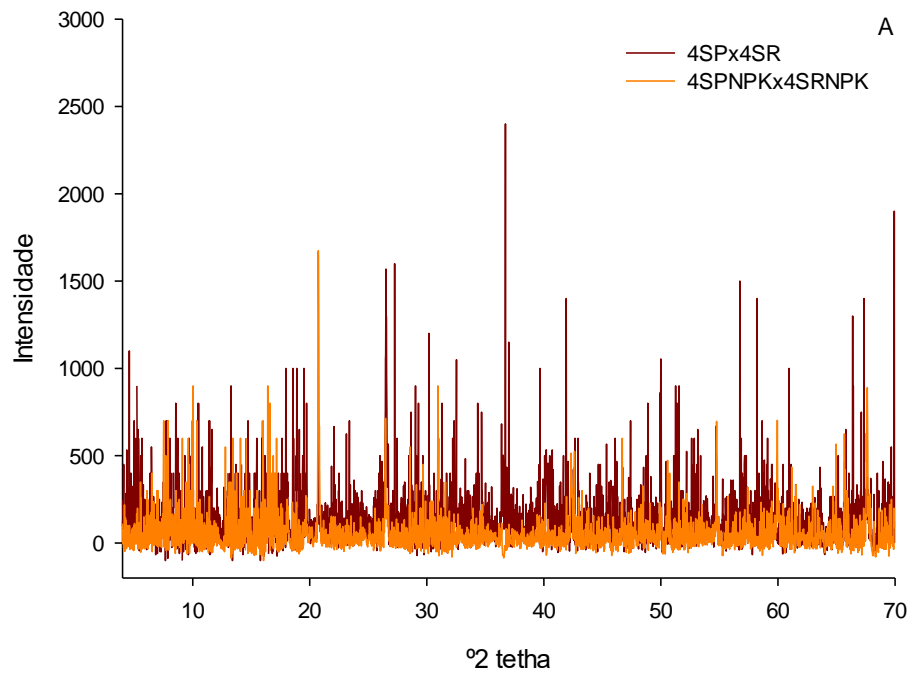


Figura 9. Erro médio do experimento 1 *versus* experimento 2 para amostras do Solo 4 (A) e amostras do Solo 12 (B).

Tabela 3. Valores de correlação (r), e erro médio (%) nos experimentos 1 (SP vs. SR) e 2 (SPNPK vs. SRNPK) para os solos analisados por difratometria de raios X (DRX).

Solo	Experimento 1 (SP vs. SR)		Experimento 2 (SPNPK vs. SRNPK)	
	Coefficiente de Correlação (r)*	Erro médio (%)	Coefficiente de Correlação (r)*	Erro médio (%)
1	0,9327	-30,5	0,8738	146,9
2	0,8604	22,2	0,5578	281,5
3	0,4001	-3,3	0,8434	14,5
4	0,8814	141,1	0,8871	54,3
5	0,9081	17,9	0,8732	40,9
6	0,9209	82,7	0,8800	78,7
7	0,9597	-7,4	0,9247	5,6
8	0,9677	57,6	0,9755	2,5
9	0,9624	6,2	0,9662	1,4
10	0,8787	10,4	0,9024	-0,6
11	0,9786	-3,7	0,9678	3,9
12	0,9234	-1,7	0,9423	8,5
13	0,9925	7,2	0,9942	1,0
14	0,9944	-2,3	0,9931	-0,5

*valores de $p < 0,001$.

Como já comentado, um fator importante na redução dos coeficientes de correlação se deve à diferença de intensidade dos reflexos de minerais que apresentam alto grau de cristalinidade, como o quartzo. Exemplo disso foi o resultado obtido para o solo 3, que apresentou os valores mais baixos de correlação ($r=0,4001$) no experimento 1, apesar do erro médio de -3,3%. Na Figura 10A, verificam-se pontos fora da linha de tendência 1:1 referentes aos dados numéricos discrepantes que compõem os reflexos do quartzo para o SP e o SR do solo 3. Quando esse intervalo de dados (referente aos reflexos do quartzo) foi excluído do conjunto de dados do SP e do SR (Figura 10B), o valor de r aumentou para 0,8753 e o erro médio diminuiu para -2,92%.

Para o mesmo solo 3, no experimento 2 (SPNPK vs. SRNPK), foi possível constatar o efeito do preparo das amostras na diferença entre as intensidades dos reflexos relativos a minerais altamente cristalinos, onde o coeficiente de correlação foi alto ($r=0,8434$), sem a necessidade de excluir os intervalos de dados relativos ao quartzo. Minimizar essas discrepâncias para

todos os solos tornaria os coeficientes estatísticos mais robustos, porém são fatores inerentes da análise e não sugerem alterações mineralógicas na amostra, como pode ser observado pela expressiva similaridade entre os difratogramas quando analisados visualmente.

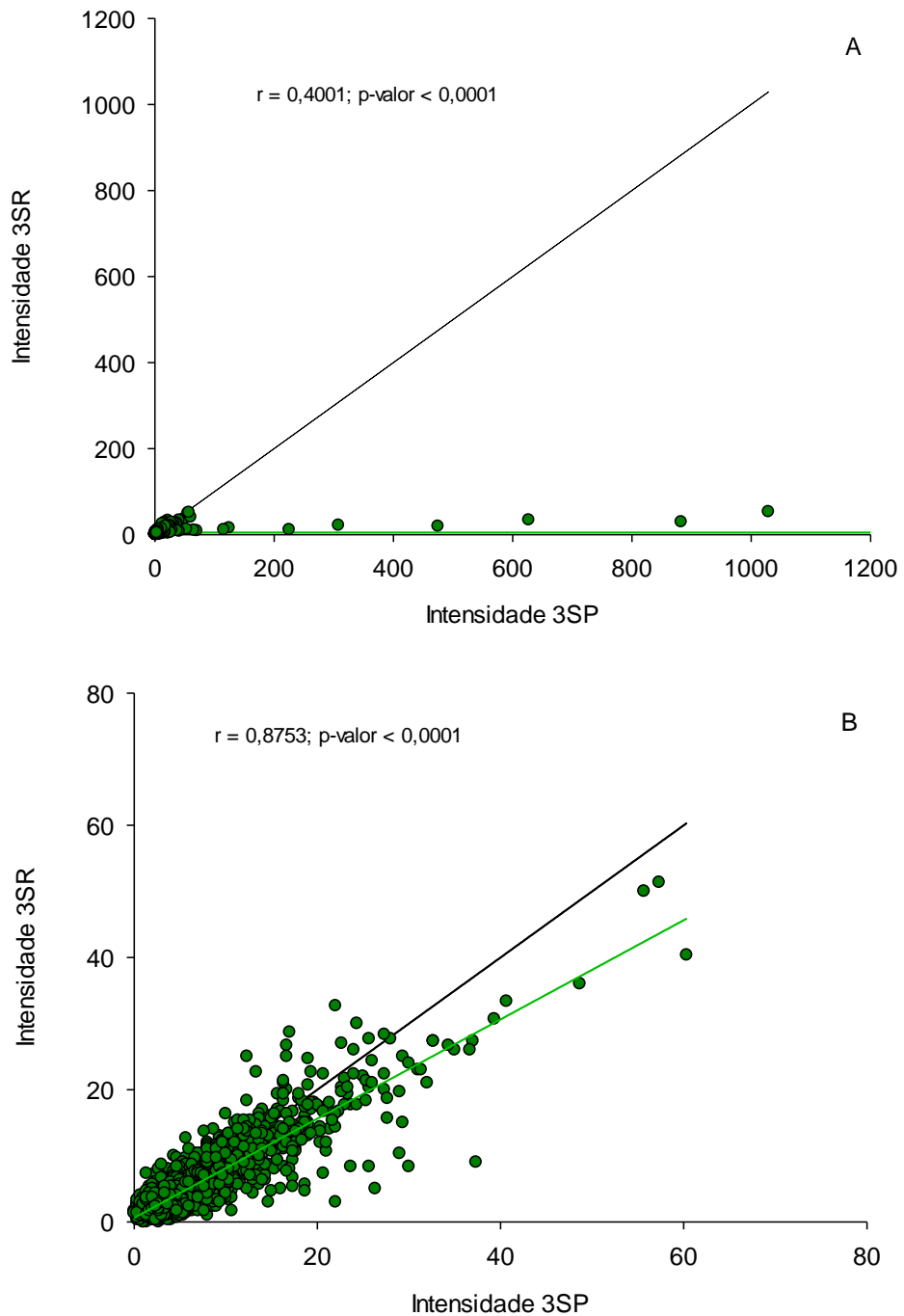


Figura 10. Correlação entre solo padrão (SP) e solo rizosférico (SR) do experimento 1 sem adubação para amostras do Solo 3 com (A) e sem (B) a interferência do quartzo.

No experimento 2 (SPNPK vs. SRNPK), o solo 2 apresentou o menor coeficiente de correlação ($r=0,5578$) e o maior erro médio (281%) (Tabela 3), corroborando com a classificação desse solo no baixo grau de similaridade na análise visual entre os difratogramas (Tabela 2). Nesse solo, também foram verificados pontos fora da linha de tendência 1:1 (Figura 11A), porém eles não decorrem de diferentes intensidades dos reflexos do quartzo, conforme o solo 3 (SP vs. SR), mas sim por diferenças entre os difratogramas SPNPK e SRNPK na região de ângulos baixos (4 a 12 °2 θ), podendo ser observado na Figura 11B o aumento do valor de correlação ($r=0,7014$) após sua retirada. Sendo assim, não se pode descartar a hipótese de que nesse solo a correção da acidez e a fertilização tenham causado mudanças pedoambientais que resultaram em alterações mineralógicas, principalmente na região da rizosfera (SRNPK), conforme constatado em estudos anteriores (Bertolazi et al., 2017; Korchagin et al., 2018).

Os resultados da análise de correlação para cada solo, em ambos os experimentos, complementou a classificação dos solos nos diferentes graus de similaridade visual dos seus difratogramas. Ainda, permitiu elencar e explicar numericamente o quanto as amostras rizosféricas foram semelhantes às amostras de solo padrão e reforçaram que não foram verificadas alterações minerais após o contato com as raízes das plantas.

A correspondência exata entre os picos de quartzo entre os dois padrões (SP e SR) é muito difícil de ocorrer porque diferenças sutis na configuração 2^o tetha são capazes de causar grandes mudanças de intensidade, de mais fácil percepção no ângulo 3,35 Å, de máxima expressão do quartzo, embora ocorra também nos demais ângulos ao longo do difratograma e influenciando diretamente o DDRX resultante da sua subtração. O mesmo foi observado por Schulze (1981) que também afirma que o fracionamento do tamanho de partícula geralmente reduz os problemas com o quartzo, pois os concentra nas frações mais grossas. É possível que algumas partículas de quartzo tenham sido pouco trituradas, sobressaindo nos DRX.

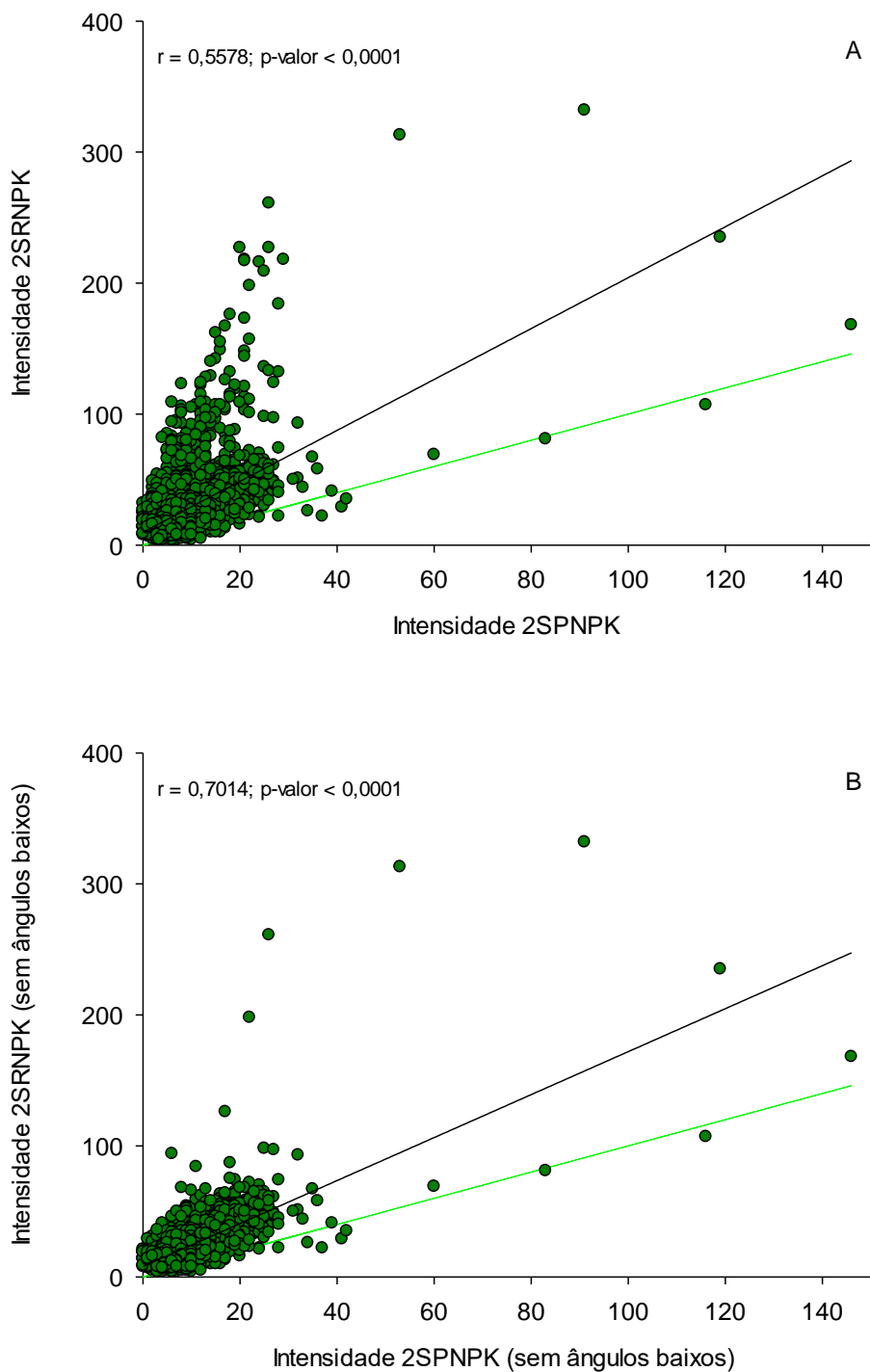


Figura 11. Correlação entre solo padrão (SPNPK) e solo rizosférico (SRNPK) do experimento 2 com adubação para amostras do Solo 2 com (A) e sem (B) a interferência dos ângulos baixos (4 a 12 °2θ).

De modo geral, os resultados mostraram que independente do experimento aplicado, com ou sem adição de nutrientes, a mineralogia dos solos não foi alterada após o cultivo de *Humulus lupulus* L., no período de cultivo em casa de vegetação. A técnica da DRX mostrou ser eficiente nesse

sentido, diferenciando visualmente os solos entre si, porém mostrando as igualdades entre os tratamentos após a aplicação do DDRX. Foram constatadas interferências, no formato de variações nos picos de intensidade dos minerais, principalmente o quartzo. Entretanto, considerando a complexidade mineralógica inerente aos solos subtropicais e suas distintas origens de formação, e ainda as reações que ocorrem na região rizosférica das plantas, podemos concluir que os coeficientes de correlação obtidos foram muito satisfatórios para a comparação das amostras padrão e rizosférico, reforçando a análise visual realizada e aumentando a confiabilidade dos resultados.

6.2 Caracterização das assinaturas espectrais dos solos obtidas por Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD)

Na avaliação qualitativa das assinaturas espectrais das amostras da fração TFSA dos 14 solos (Figura 13), foram considerados tanto o quadro teórico (Figura 12), quanto o protocolo de análise originados e estabelecidos por Demattê et al (2014).

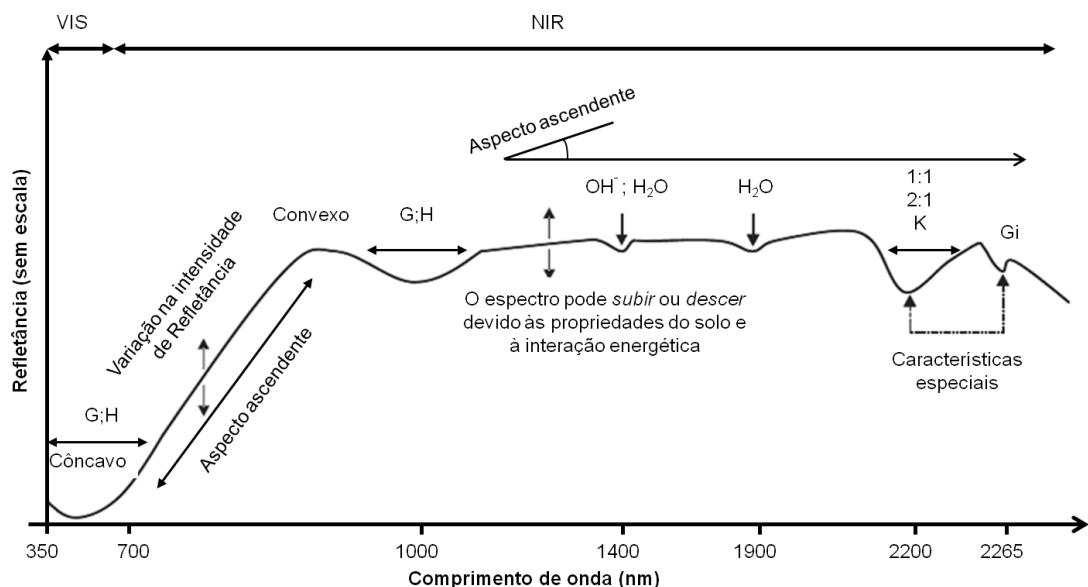


Figura 12. Quadro teórico para interpretação do comportamento espectral geral do solo (Adaptado de Demattê et al, 2014; Marques et al., 2018).

O conjunto de solos apresentou assinaturas espectrais com intensidade mínima de 33%, nos solos 2 e 3, e máxima de 75% de refletância (R%) no solo 13. Geralmente, os solos mais arenosos são responsáveis pelas maiores intensidades de refletância, enquanto que os mais argilosos apresentam intensidades mais baixas. Isso pode ser observado na Figura 11, onde os solos localizados na parte inferior (2 e 3, por exemplo) correspondem a Latossolos com teor de argila acima de 590 g kg^{-1} de solo. Solos argilosos tendem a conter concentrações maiores de óxidos de ferro, como goethita, hematita e maghemita, que refletem menos do que solos arenosos, em geral com maiores concentrações de quartzo entre seus componentes minerais, como os solos 11 e 13, com teor de areia acima de 830 g kg^{-1} de solo.

Quanto ao aspecto das assinaturas espectrais, a maioria dos solos apresentou inclinação ascendente (solos 1, 2, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13 e 14). Os solos 3, 4 e 8 apresentaram inclinação ascendente e plana após 700 nm. Após 2250 nm todos os solos apresentaram inclinação descendente.

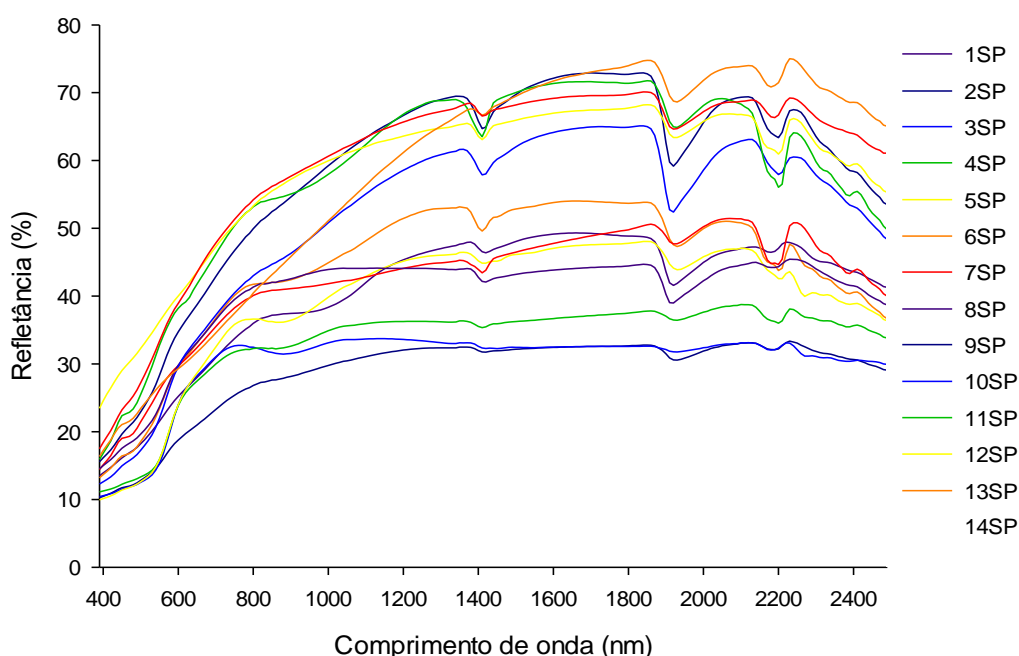


Figura 13. Assinatura espectral dos 14 solos analisados no estudo.

A mineralogia das amostras pode ser determinada de acordo com suas características de absorção na curva espectral (Demattê et al., 2014). A caulinita apresenta sua banda típica de absorção em 2200 nm junto a uma pequena absorção à esquerda. Além disso, tem alta absorção em 1400 nm e

baixa absorção em 1900 nm. Essas características típicas de caulinita foram visualizadas nos solos 6, 7, 11 e 12, enquanto que os solos 4, 5 e 9 apresentaram características mais suavizadas (Figura 14). Nos demais solos (1, 2, 3, 8, 10, 13 e 14), essas características foram menos visíveis.

A gibbsita apresenta absorção típica em 2265 nm, em formato de “V” após a banda da caulinita. Esse padrão foi visualizado no solo 5; e o solo 6 apresentou esse aspecto mais suavizado (Figura 14).

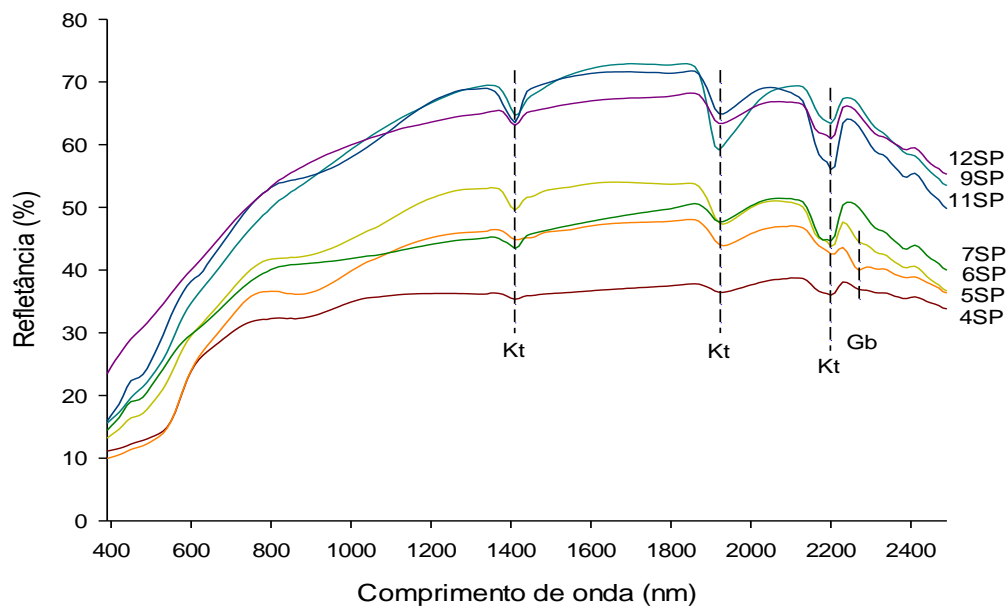


Figura 14. Assinatura espectral dos solos com aspecto típico de caulinita (Kt) e gibbsita (Gb) em sua composição. Kt=1400, 1900 e 2200 nm; Gb=2265nm.

Os argilominerais do tipo 2:1 são caracterizados quando ocorre absorção em 1400 nm com formação de um ombro à esquerda; absorção em 1900 nm em formato de “V” mais alongado e ombro à direita; e absorção em 2200 nm em formato de “V” menos alongado, sem ombro. Esse aspecto foi observado nos solos 1, 8 e 10 (Figura 15).

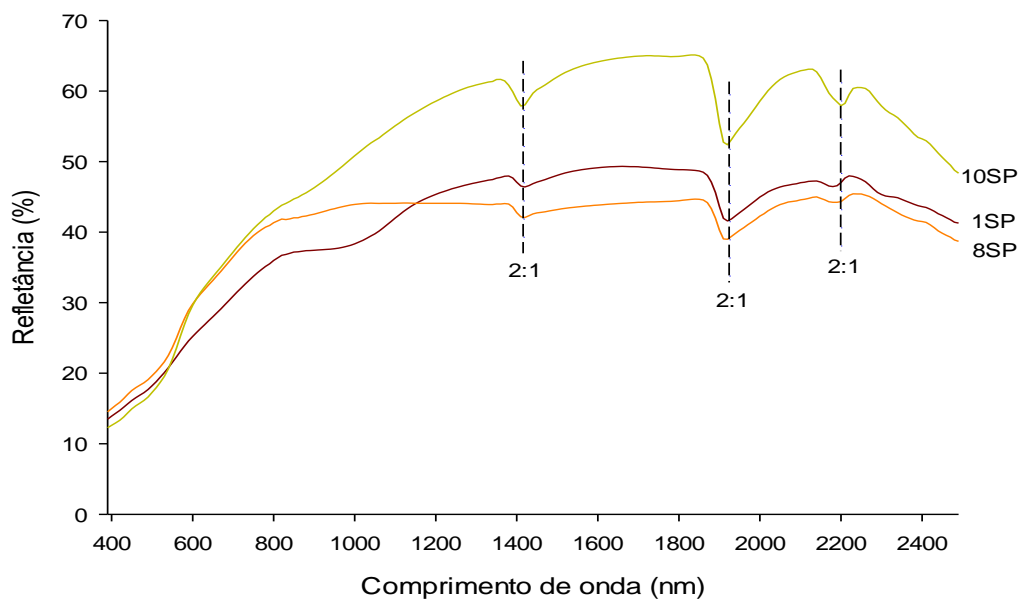


Figura 15. Assinatura espectral dos solos com aspecto típico de argilominerais do tipo 2:1 em sua composição.

A presença de óxidos de ferro nos solos pode ser constatada pela observação das assinaturas espectrais mostradas na Figura 16. Na região inicial da curva, de 400 a 600 nm, observamos refletância superior e uma concavidade em 450 nm como resposta à presença de goethita nos solos 11 e 6. A goethita confere cor mais amarelada aos solos e, portanto, tendência a solos mais claros que refletem mais quando analisados. Em contraponto, solos com maior quantidade de hematita são mais avermelhados e absorvem mais a energia, apresentando menor refletância ao longo da curva espectral e aspecto típico desse mineral expresso na região de 580 nm, como nos solos 3 e 4. A região em 760 e 1150 nm também compreende os óxidos goethita e hematita (Demattê et al., 2014). A diferença entre eles se dá pela maior refletância da amostra junto ao padrão mais côncavo e alongado expressado pela goethita nessa região, conforme percebido no solo 6 quando comparado ao solo 4.

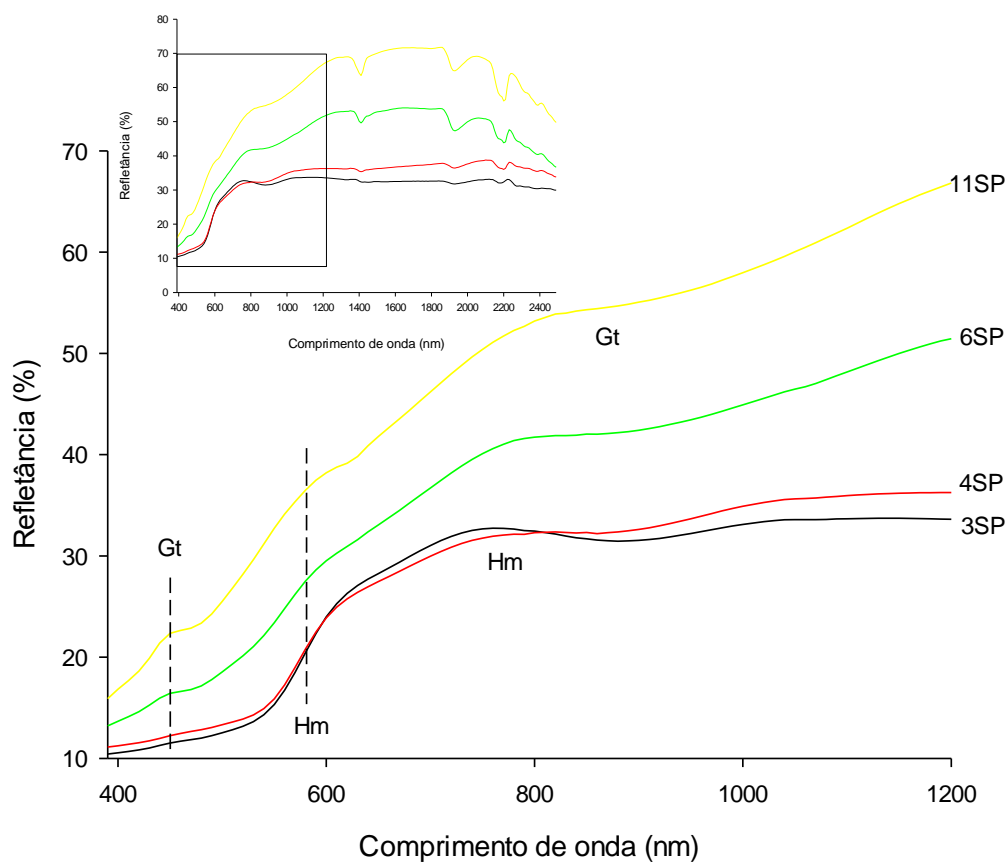


Figura 16. Assinatura espectral dos solos com aspecto típico de óxidos de ferro goethita (Gt) e hematita (Hm) em sua composição.

6.2.1 Comparativo visual entre assinaturas espectrais do solo padrão e do solo rizosférico obtidas por Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD)

As assinaturas espectrais dos 14 solos nos dois experimentos (SP vs. SR e SPNPK vs. SRNPK) foram avaliadas visualmente conforme o grau de similaridade quanto o formato das curvaturas, à refletância e aos aspectos minerais identificados na assinatura espectral. Deste modo, todos os solos e seus experimentos foram classificados em grau alto ou muito alto de similaridade. Somente o solo 2 com adição de adubação foi classificado no grau médio de similaridade (Tabela 4).

Os tratamentos dos solos classificados com grau “muito alto” apresentaram assinaturas espectrais de comportamento bastante similar,

conforme os exemplos da Figura 17. Tanto as amostras de SP e SR, quanto as de SPNPK e SRNPK não apresentaram distinção quanto à intensidade de refletância. O formato das curvas e os aspectos minerais também coincidem. Essa classificação abrange a maior parte dos solos estudados.

Tabela 4. Grau de similaridade visual determinada por espectroscopia de refletância difusa (ERD) para os solos do estudo.

Grau de similaridade visual	Solos
Muito Alto	1, 3, 6, 8SP, 8SR, 9, 11, 12, 13 e 14.
Alto	2SP, 2SR, 4, 5, 7, 8SPNPK, 8SRNPK e 10.
Médio	2SPNPK e 2SRNPK.
Baixo	---

Quando classificados com alto grau de similaridade, foi considerado que os tratamentos tinham igualdade, porém havia algum tipo de discrepância entre as intensidades de refletância entre os tratamentos (Figura 18).

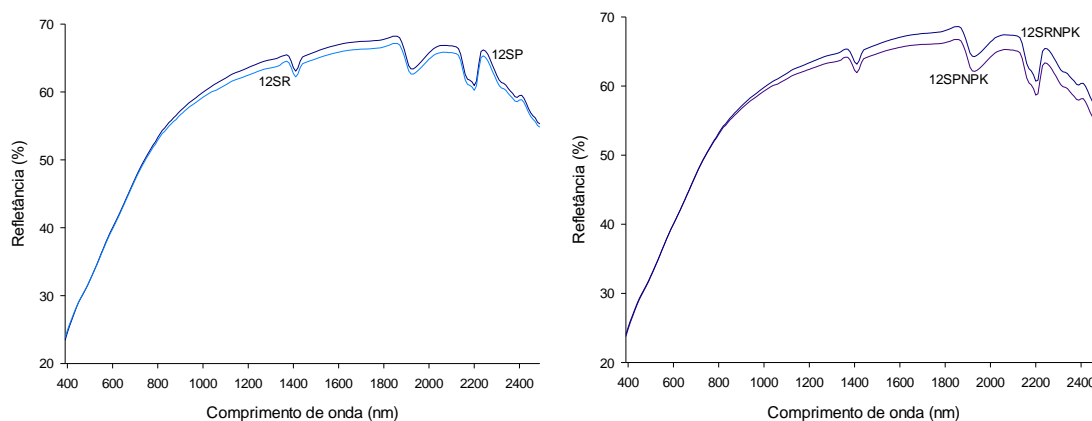


Figura 17. Assinaturas espectrais dos solos 3 e 12 e seus tratamentos de solo padrão (SP) e solo rizosférico (SR) nos experimentos com e sem NPK classificados em grau muito alto de similaridade.

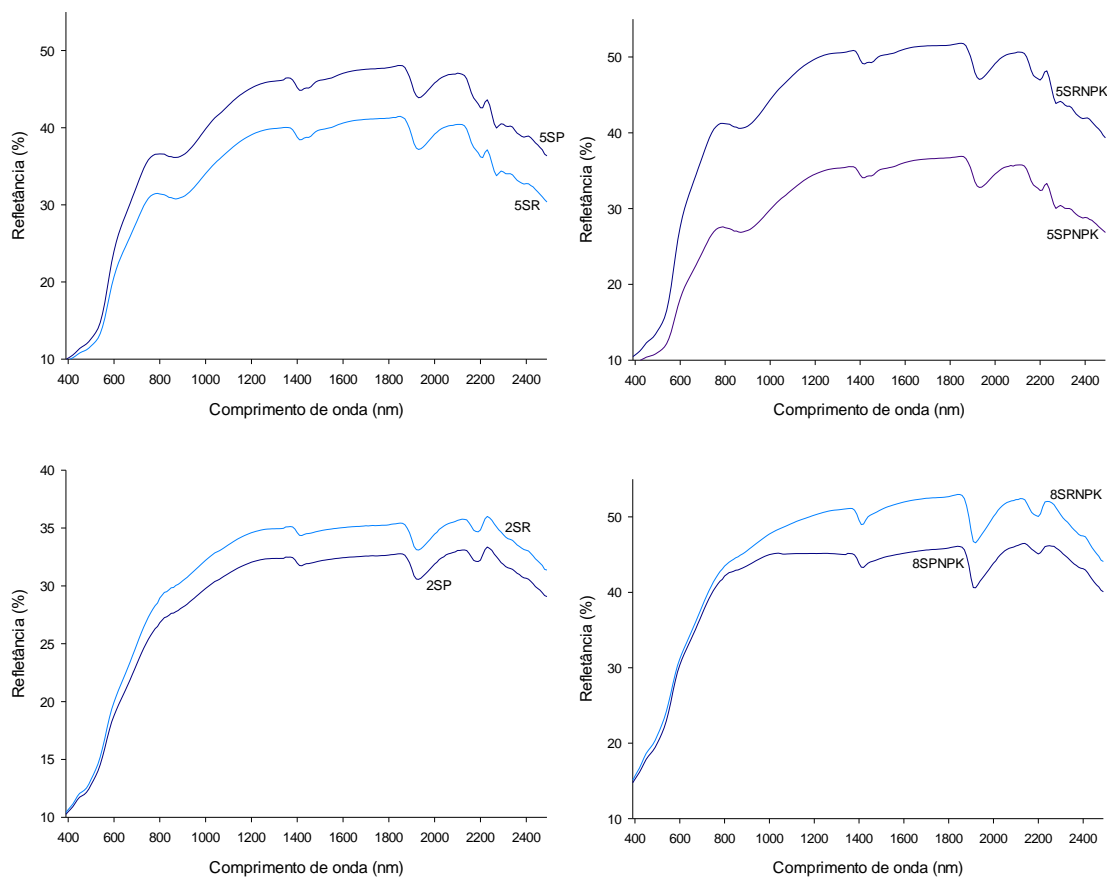


Figura 18. Assinaturas espectrais dos solos 5, 2 e 8 com seus tratamentos de solo padrão (SP) e solo rizosférico (SR) nos experimentos com e sem NPK classificados em grau alto de similaridade.

A classificação de grau médio de similaridade foi verificada apenas no solo 2 com tratamento NPK, no qual o aspecto mineral foi considerado pouco coincidente (Figura 19). É notável o aspecto referente à caulinita na região próxima de 2200 nm, porém a magnitude foi distinta. A categoria de baixo grau de similaridade foi mantida porque foram as mesmas utilizadas quando comparadas as amostras após a técnica de DDRX, porém nenhuma das amostras foi enquadrada nessa classificação.

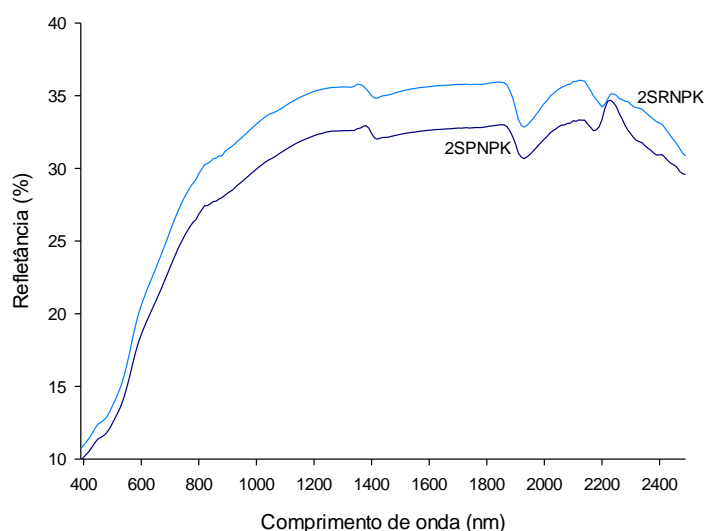


Figura 19. Assinaturas espectrais do solo 2, no tratamento de solo padrão (SP) e solo rizosférico (SR) com NPK classificados em grau médio de similaridade.

6.2.2 Comparação estatística entre as assinaturas espectrais do solo padrão e do solo rizosférico

A ERD é uma técnica consolidada e de grande destaque nos estudos de solos, sendo bastante utilizada na modelagem de dados e predição de fatores a partir das propriedades dos solos. Nesses casos, aplica-se algum tipo de análise estatística para medir a confiabilidade do método desenvolvido. Do mesmo modo, viu-se necessário medir a magnitude da igualdade encontrada nas comparações visualizadas anteriormente.

As amostras submetidas à ERD passaram pela mesma análise estatística que as amostras analisadas por DRX. A comparação se deu por correlação de Pearson entre as amostras padrão *versus* as amostras de solo rizosférico, em ambos experimentos (Tabela 5). Foram utilizadas as assinaturas espectrais com leituras na região do VIS-NIR no intervalo de 390 a 2500 nm, coletados de 10 em 10 nm, comparadas ponto a ponto.

De modo geral, todos os solos apresentaram correlação positiva e superior a 0,9863 em ambos os experimentos, incluso atingindo 1 no solo 2 e nos solos 13 e 14 do experimento 2. O coeficiente de correlação (r) foi de 0,9999 nos solos 8 e 12 (experimento 1) e solos 1, 4 e 6 (experimento 2).

Também foi calculada a porcentagem de erro médio (%) nessas comparações de tratamentos. Este variou de -13,6 a 3,3% no experimento 1; e de -9,1 a 43,1% no experimento 2. Na Figura 20 temos o solo 5, responsável pela maior % de erro em ambos experimentos. Observa-se que obter os maiores valores em % de erro não interferiu na alta correlação determinada. O mesmo foi observado no solo 4 (Figura 21), o qual apresentou o 2º maior erro (de -8,74% e -7,93%). Nestes, observa-se que o sinal negativo predomina no experimento 1, significando que as amostras de SR apresentaram refletância inferior a SP.

Tabela 5. Valores de correlação (r) e erro médio (%) nos experimentos 1 (SPxSR) e 2 (SPNPKxSRNPK) para os solos analisados por espectroscopia de refletância difusa (ERD).

Solo	Experimento 1 (SP vs. SR)		Experimento 2 (SPNPK vs. SRNPK)	
	Coefficiente de Correlação (r)*	Erro médio (%)	Coefficiente de Correlação (r)*	Erro médio (%)
1	0,9998	-0,2	0,9999	-2,3
2	1,0000	7,5	0,9963	8,7
3	0,9986	1,8	0,9976	1,6
4	0,9996	-8,7	0,9999	-7,9
5	0,9991	-13,6	0,9937	43,1
6	0,9998	2,9	0,9999	0,7
7	0,9998	-5,2	0,9973	12,7
8	0,9999	3,3	0,9863	10,1
9	0,9997	2,2	0,9863	-2,4
10	0,9994	-6,6	0,9985	-9,1
11	0,9994	-3,3	0,9985	1,2
12	0,9999	-1,2	0,9986	2,0
13	0,9997	3,1	1,0000	-2,8
14	0,9992	-1,5	1,0000	-1,4

*valor de $p < 0,001$.

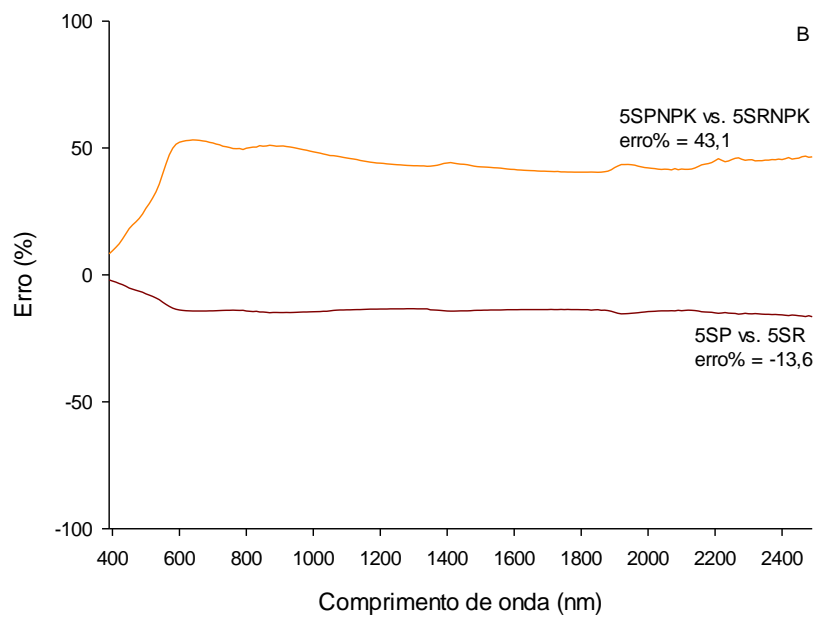
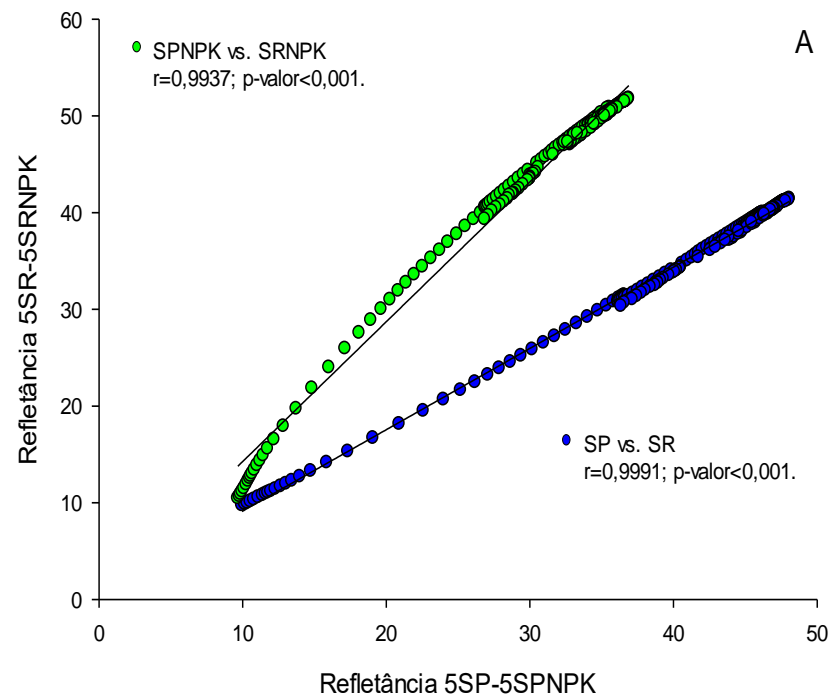


Figura 20. Correlação (r) entre as amostras do solo 5 (A) e variação do erro % entre seus tratamentos (B).

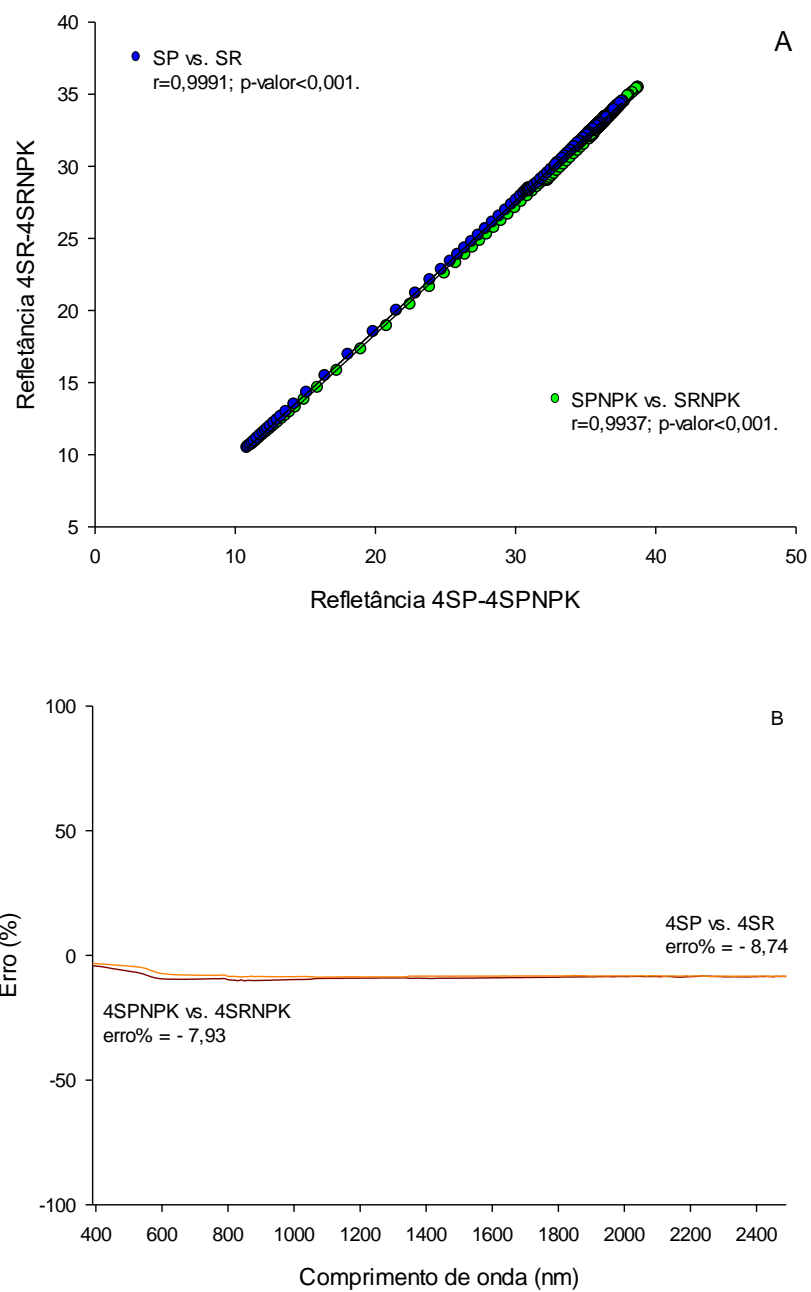


Figura 21. Correlação (r) entre as amostras do solo 4 (A) e variação do erro (%) entre seus tratamentos (B).

7. CONCLUSÕES

A Difractometria de Raios X confirma a presença de caulinita e quartzo na composição mineralógica da totalidade dos solos, em suas amostras naturais e rizosféricas após o cultivo de *Humulus lupulus* L.. Ocorrem reflexos de óxidos de ferro associados (Hematita+Goethita) ou não (Hematita) a partir de $32^\circ 2\theta$, bem como de feldspatos ao longo do difratograma. Além desses minerais, são verificadas a ocorrência de argilominerais do tipo 2:1, gibbsita e feldspato potássico em amostras variadas. Alguns pontos discrepantes são percebidos ao longo dos difratogramas, porém não caracterizam alterações mineralógicas, tendo relação com a expressão da intensidade das partículas minerais em relação ao preparo das amostras. Análises minerais específicas podem investigar a hipótese de alteração mineral, caso seja necessário.

As assinaturas espectrais determinadas por Espectroscopia de Refletância Difusa apresentam intensidades que variam de 33 a 75%, sendo maiores nos solos arenosos da região Norte e Nordeste. As curvas têm aspecto ascendente e plano, assinalando a ocorrência de diferentes proporções de caulinita em todos os solos, antes e após o plantio com *Humulus lupulus* L.. A ocorrência de gibbsita e argilominerais 2:1 é pontualmente observada. Em contraponto, os óxidos de ferro ocorrem na região inicial das assinaturas espectrais, como resposta à presença de goethita hematita.

Os graus de similaridade visual estabelecidos para a comparação dos difratogramas e das assinaturas espectrais obtidas, antes e após o cultivo de *Humulus lupulus* L., categorizam as amostras em sua maioria expressiva no grau mais elevado de comparação, em ambas as técnicas. Porém, a Espectroscopia de Refletância Difusa é extremamente assertiva na

comparação visual, sem apresentar qualquer amostra classificada no grau baixo de similaridade.

A análise estatística complementa a análise visual das amostras e apresenta coeficientes de correlação (r) superiores a 0,9937 dentre as duas técnicas. A correlação baixa, verificada em apenas duas amostras analisadas por DRX, é atribuída às variações de intensidades em determinadas regiões e confirmadas com sua exclusão do espectro. O erro % calculado contribui ao estudo, servindo como um parâmetro adicional no diagnóstico da similaridade entre as amostras.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em suma, as técnicas de Difractometria Diferencial de Raios X (DDRX) e Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD) demonstram expressivo potencial de utilização na rastreabilidade de plantas da família *Cannabaceae*, para um ciclo de cultivo, após experimento conduzido em casa de vegetação. Embora sejam técnicas já estabelecidas no uso da ciência do solo, percebe-se que a combinação de ambas aumenta a confiabilidade da análise e permite seu uso como prova na rastreabilidade amostral, finalidade primordial buscada nesse estudo. Ademais, estudos futuros com sua congênere *Cannabis sativa* L. são importantes para a continuidade do projeto.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS

AMADUCCI, S. *et al.* Characterization of hemp (*Cannabis sativa* L.) roots under different growing conditions. **Plant and Soil**, The Hague, v. 313, p. 227-235, 2008.

ANDRE, C. M.; HAUSMAN, J.; GUERRIERO, G. *Cannabis sativa*: the plant of the thousand and one molecules. **Frontiers in Plant Science**, Lausanne, v. 7, n. 19, p. 1-17, 2016.

APRIL, R.; KELLER, D. Mineralogy of the rhizosphere in forest soils of the eastern United States. **Biogeochemistry**, Netherlands, v. 9, p. 1-18, 1990.

BARRÓN, V.; MELLO, J. W. V.; TORRENT, J. Caracterização de óxidos de ferro em solos por espectroscopia de reflectância difusa. *In*: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; SCHAEFER, C.E.G.R. (ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo: Viçosa, 2000. v.1, p.139-162.

BASTOS, F. I. P. M. *et al.* (org.). **III Levantamento nacional sobre o uso de drogas pela população brasileira**. Rio de Janeiro: FIOCRUZ/ICICT, 2017. 528 p. Disponível em: <<https://www.arca.fiocruz.br/handle/icict/34614>>. Acesso em: 09 ago. 2019.

BERTOLAZI, V. T. *et al.* Impact of an integrated no-till soybean–beef cattle production system on Oxisol mineralogy in southern Brazil. **Applied Clay Science**, Netherlands, v. 149, p. 67-74, 2017. DOI: 10.1016/j.clay.2017.08.028.

BRASIL. Lei nº 11.343, de 23 de agosto de 2006. Institui o Sistema Nacional de Políticas Públicas sobre Drogas - Sisnad; prescreve medidas para prevenção do uso indevido, atenção e reinserção social de usuários e dependentes de drogas; estabelece normas para repressão à produção não autorizada e ao tráfico ilícito de drogas; define crimes e dá outras providências. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF: Presidência da República, 2006. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2006/lei/l11343.htm>. Acesso em: 10 mar. 2016.

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Diretoria colegiada. Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 66 de 18 de março de 2016. **Diário oficial da União**. Brasília, DF: Presidência da República, 2016. Disponível em: <<http://www.jusbrasil.com.br/diarios/111534809/dou-secao-1-21-03-2016-pg-28>>. Acesso em: 21 mar. 2016.

BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. **Cristal structures of clay minerals and their X ray identification**. London: Mineralogical Society, 1980. 495 p.

BROOKS, M.; NEWTON, K. Forensic pedology. **The Police Journal**: theory, practice and principles, London, v. 42, n. 3, p. 107–111, 1969.

BROWN, G; WOOD; I.G. Estimation of iron oxides in soil clays by profile refinement combined with differential x-ray diffraction. **Clay Minerals**, London, v. 20, n. 1, p. 15-27, 1985.

BRYANT, R. B. *et al.* Use of an Internal Standard with Differential X-ray Diffraction Analysis for Iron Oxides. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 47, p. 168-173, 1983.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**: structure, properties, reactions, occurrences and uses. 2nd. ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. 705 p.

DEMATTÊ, J. A. M. *et al.* Morphological Interpretation of Reflectance Spectrum (MIRS) using libraries looking towards soil classification. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 71, n. 6, p. 509-520, 2014.

ESCADAFAL, R. **Caractérisation de la surface des sols arides par observations de terrain et par télédétection**. Paris: Orstom, 1989. 312 p. (Etudes et thèses).

FETT, M. S. *et al.* 13-loci STR multiplex system for Brazilian seized samples of marijuana: individualization and origin differentiation. **International Journal of Legal Medicine**, Germany, v. 133, n. 2, p. 373–384, 2019.

FITZPATRICK, R. W.; RAVEN, M.; McLAUGHLIN, M. J. Forensic soil science: an overview with reference to case investigations and challenges. *In*: INTERNATIONAL WORKSHOP ON CRIMINAL AND ENVIRONMENTAL FORENSICS, 1., 2006, Perth. **Proceedings [...]**. Perth: CAFSS, [2007].

FITZPATRICK, R. W. Nature, distribution and origin of soil materials in the forensic comparison of soils. *In*: TIBBETT, M.; CARTER, D. O. (ed.) **Soil analysis in forensic taphonomy**: chemical and biological effects of buried human remains. Boca Raton: CRC Press, 2008. p. 1-28.

FITZPATRICK, R. W.; RAVEN, M. D. **How pedology and mineralogy helped solve a double murder case**: using forensics to inspire future generations of soil scientists. **Soil Horizons**, Madison, v. 53, p. 14-29, 2012.

FITZPATRICK, R. W.; RAVEN, M. D.; FORRESTER, S. T. A systematic approach to soil forensics: criminal case studies involving transference from crime scene to forensic evidence. *In*: RITZ, K.; DAWSON, L.; MILLER, D. (ed.). **Criminal and environmental soil forensics**. Netherlands: Springer, 2009. p.105-127.

FITZPATRICK, R.; RAVEN, M. D. **Guidelines for conducting criminal and environmental soil forensic investigations**: Version 10.1. Australia: Centre for Australian Forensic Soil Science Client Report, CAFSS_076, 2016.

GREGORY, P. J. Roots, rhizosphere and soil: the route to a better understanding of soil science? **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 57, p. 2-12, 2006.

GREGORY, P. J. The Rhizosphere. *In*. GREGORY, P. J. **Plant Roots: growth, activity and interaction with soils**. Oxford: Blackwell Publishing, 2006. p. 216-253.

HILTNER, L. Über neuere erfahrungen und probleme auf dem gebiete der bodenbakteriologie unter besonderer Berücksichtigung der Gründüngung und Brache. **Arbeiten der Deutschen Landwirtschaftlichen Gesellschaft**, [S.l.], Frankfurt, v. 98, p. 59–78, 1904.

HINSINGER, P.; JAILLARD, B. Root-induced release of interlayer potassium and vermiculitization of phlogopite as related to potassium depletion in the rhizosphere of ryegrass. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 44, p. 525-534, 1993.

INDA, A. V. *et al.* Aluminum hydroxy-interlayered minerals and chemical properties of a subtropical Brazilian Oxisol under no-tillage and conventional tillage. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 1, n. 34, p. 33–41, 2010.

INDA, A. V. *et al.* Iron oxides dynamics in a subtropical Brazilian Paleudult under long-term no-tillage management. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 70, n. 1, p. 48-54, 2013.

JOLY, A. B. **Botânica introdução à taxonomia vegetal**. 10. ed. São Paulo: USP/ Editora Nacional, 1991. 777 p.

KORCHAGIN, J.; CANER, L.; BORTOLUZZI, E. C. Variability of amethyst mining waste: a mineralogical and geochemical approach to evaluate the potential use in agriculture. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 210, p. 749-758, 2019.

LISITA, A.; SANO, E. E.; DURIEUX, L. Detecção de plantios de *Cannabis sativa* no semiárido pernambucano a partir da análise das anomalias de dinâmica temporal dos índices de vegetação derivados do satélite Spot-5 HRG. **Boletim de Ciências Geodésicas**, Curitiba, v. 19, n. 1, p. 45-64, 2013.

MARCOS, J. A. M. *et al.* **Guia del cultivo del lúpulo**. España: [s.n.], 2011. Disponível em: < <http://www.lutega.com/pdf/guiacultivo.pdf> >. Acesso em: 19 ago. 2016.

MELO, V. F. *et al.* Chemical, physical and mineralogical characterization of soils from the Curitiba Metropolitan Region for forensic purpose. **Forensic Science International**, Ireland, v. 179, n. 123-134, 2008.

MOTERLE, D. F. *et al.* Impact of potassium fertilization and potassium uptake by plants on soil clay mineral assemblage in South Brazil. **Plant and Soil**, The Hague, v. 406, p. 157-172, 2016.

MUNSELL COLOR. **Munsell soil color charts**. Revised Washable Edition, New. United States, 2000.

MURRAY, R. C.; TEDROW, J. C. F. **Forensic geology**. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1992. 156 p.

NEVE, R. A. **Hops**. [Berlim]: Springer-Science+Business Media, 1991. 269 p.

PARIS, F. *et al.* Weathering of ammonium- or calcium-saturated 2: 1 phyllosilicates by ectomycorrhizal fungi in vitro. **Soil Biology & Biochemistry**, Elmsford, v. 27, n. 10, p. 1237-1244, 1995.

PRANDEL, L. V. X-ray diffraction and rietveld refinement in deferrified clays for forensic science. **Journal of Forensic Sciences**, United States, v. 63, n. 1, p. 251-257, 2018.

PYE, K. *et al.* 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 Science International**, Ireland, v. 163, n. 1-2, p. 59–80, 2006.

RAWLINS, B. *et al.* Potential and pitfalls in establishing the provenance of earth-related samples in forensic investigations. **Journal of Forensic Sciences**, United States, v. 51, n. 4, p. 832-845, 2006.

RESENDE, M. *et al.* **Mineralogia de solos brasileiros**: interpretação e aplicações. 2. ed. Lavras: UFLA, 2011. 206 p.

RUFFELL, A. Forensic pedology, forensic geology, forensic geoscience, geoforensics and soil forensics. **Forensic Science International**, Ireland, v. 202, n. 2010, p. 9-12, 2010.

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

RYBÁČEK, V. **Hop production**. Prague, Czechoslovakia: Elsevier, 1991. 287 p. (Developments in crop science, 16).

SCHULTZ, A. **Introdução à botânica sistemática**. 16. ed. Porto Alegre: Ed. Univ. Fed. Rio Grande do Sul, 1991.

SCHULZE, D. G. Differential X-Ray diffraction analysis of soil minerals. *In*: AMONETTE, J. E.; ZELAZNY, L. W.; LUXMOORE, R. J. (ed.). **Quantitative methods in soil mineralogy**: proceedings of a symposium sponsored by Division S-9 of the SSSA. San Antonio, Texas: Amer Society of Agronomy, 1994. p. 412-429.

SCHULZE, D. G. Identification of soil iron oxide minerals by differential x-ray diffraction. **Soil Science Society of America Journal**, United States, v. 45, p. 437-440. 1981.

SCHULZE, D. G. Correction of mismatches in 2 theta scales during differential X-ray diffraction. **Clays and Clay Minerals**, Oxford, v. 34, n. 6, p 681-685, 1986.

SHIBUYA, E. K. **Rastreamento da origem geográfica de amostras de maconha apreendidas nas ruas de São Paulo, por meio de assinaturas químicas**. 2005. 221 f. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

SHIBUYA, E. K. *et al.* Carbon and nitrogen stable isotopes as indicative of geographical origin of marijuana samples seized in the city of São Paulo (Brazil). **Forensic Science International**, Ireland, v. 167, p. 8-15, 2006.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. **Manual de calagem e adubação para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina**. [S.I.]: SBCS. Núcleo Regional Sul. Comissão de Química e Fertilidade do Solo – RS/SC, 2016. 376 p.

SRODON, J. *et al.* Quantitative X-ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations. **Clays and Clay Minerals**, Oxford, v. 49, n. 6, p. 514-528, 2001.

SZULAKOWSKA, A.; MILNEROWICZ, H. Cannabis sativa in the light of scientific research. **Advances in Clinical and Experimental Medicine**, Poland, v. 16, n. 6, p. 807-815, 2007.

TORRENT, J.; BARRÓN, V. Diffuse Reflectance Spectroscopy. *In*: ULERY, A. L.; DREES, L.R. **Methods of soil analysis**. Part 5: Mineralogical Methods. Madison, USA: Soil Science Society of America Book Series, 2008. p. 367-386.

TRUTA, E. *et al.* Biochemical differences in Cannabis sativa L. depending on sexual phenotype. **Journal of Applied Genetics**, Berlim, v. 43, n. 4, p. 451-462, 2002.

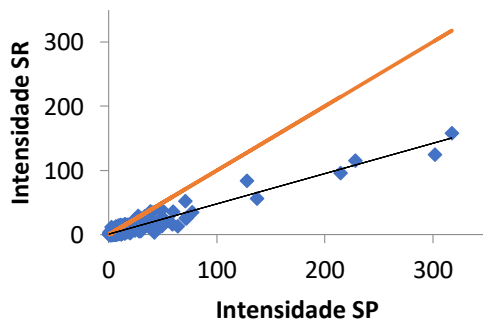
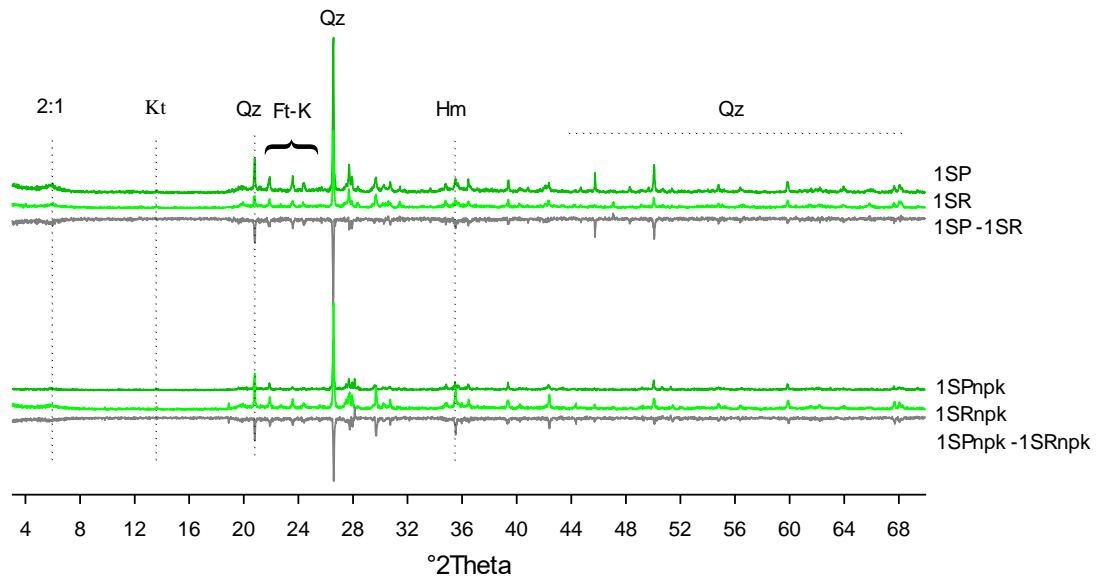
UNODC- UNITED NATIONS OFFICE ON DRUGS AND CRIME. Chapter I: status and trend analysis of illicit drug markets. *In*: UNODC. **World Drug Report 2015**. New York: United Nations, c2015. Disponível em: <http://www.unodc.org/documents/wdr2015/WDR15_Chapter_1.pdf>. Acesso em: 08 mar. 2016.

10. APÊNDICES

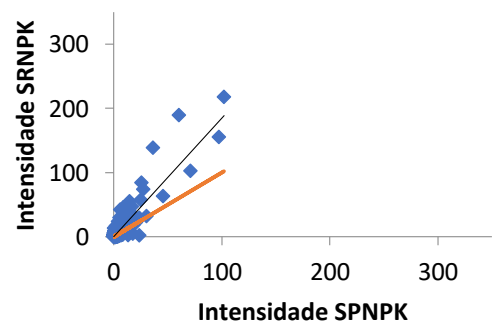
Tabela 6. Classificação dos solos e seus parâmetros químicos, físicos e mineralógicos.

Amostra	Solos	CC 80%	Dens	Índice SMP	V %	Al %	Textura	pH Água (1:2,5)	Areia	Silte	Argila	Relação Silte/Argila	CTC meq/100 g	CO %	MO %
									----- % -----						
1	Vertissolo/RS	757	1,06	6,6	85	0	média	6,3	36	45	19	2,37	26,7	3,60	77,6
2	Latossolo/PR	701	1,07	5,8	74	0	argiloso	5,8	14	27	59	0,46	17,7	3,30	46,5
3	Latossolo/SP	598	1,16	6,7	77	0	m. argiloso	6,4	21	17	62	0,27	5,6	2,20	29,3
4	Latossolo/SP	387	1,23	6,7	78	0	média	6,2	65	2	33	0,06	6,4	0,94	3,4
5	Latossolo/MG	549	1,00	5,8	51	3	m. argiloso	5,3	21	8	71	0,11	13,6	3,30	13,8
6	Argissolo/MG	401	1,08	5,9	55	3	argiloso	5,2	45	15	40	0,38	10,3	2,30	25,9
7	Latossolo/BA	337	1,32	6,1	21	13	média	5,0	72	3	25	0,12	6,2	0,69	5,2
8	Vertissolo/BA	680	1,22	6,0	80	1	argiloso	5,3	29	22	49	0,45	23,3	1,40	37,9
9	Planossolo/PE	418	1,33	7,0	92	0	média	6,3	65	18	17	1,06	7,2	0,80	31,0
10	Luvissolo/PE	356	1,34	6,6	91	0	média	6,1	59	14	27	0,52	10,6	0,34	24,1
11	Latossolo/PI	223	1,39	6,0	32	13	média	4,7	78	1	21	0,05	4,1	0,66	1,7
12	Gleissolo/PI	234	1,33	5,9	51	7	média	5,1	56	29	15	1,93	5,1	0,92	49,9
13	Latossolo/AC	228	1,27	5,1	15	38	arenoso	4,7	83	6	11	0,55	6,8	1,10	10,3
14	Argissolo/AC	525	1,04	5,5	43	8	média	4,8	31	48	21	2,29	8,7	1,10	82,7

Figura 22. Difratometria Diferencial de Raios X (DDRX), gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 1.



* $r = 0,9327$; p-valor $< 0,001$.



* $r = 0,8738$; p-valor $< 0,001$.

— SPxSR (erro médio= -30,5)

— SPNPKxSRNPK (erro médio= 146,9)

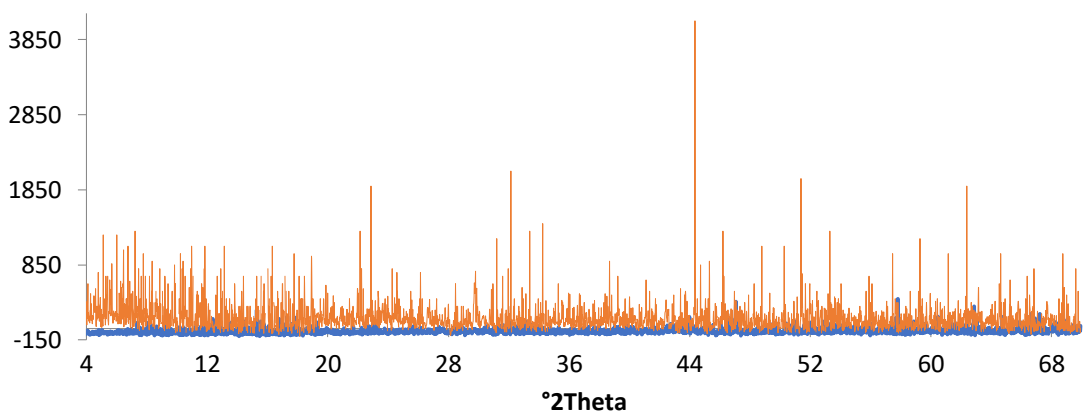
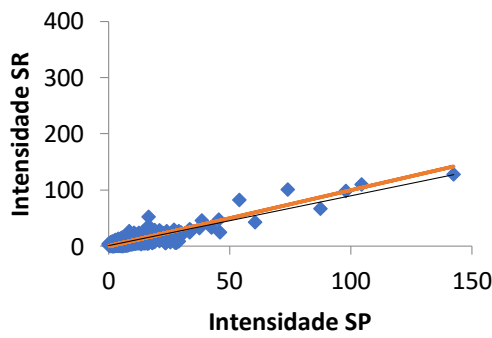
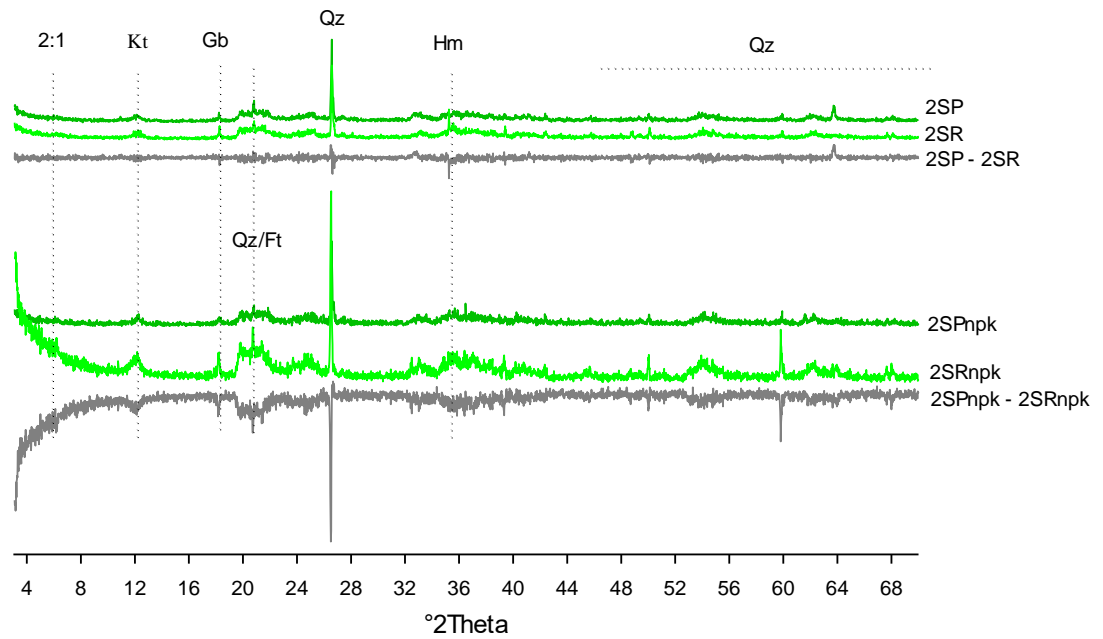
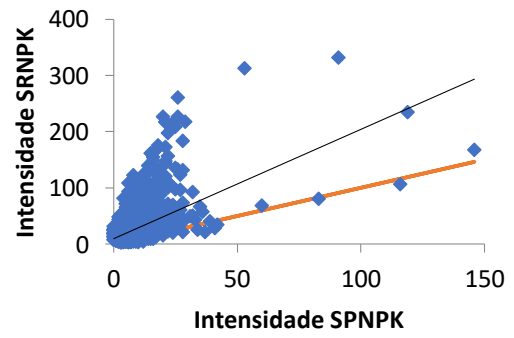


Figura 23. Difratometria Diferencial de Raios X (DDRX), gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 2.



* $r = 0,8604$; p -valor $< 0,001$.



* $r = 0,5578$; p -valor $< 0,001$.

— SPxSR (erro médio= 22,2)

— SPNPKxSRNPK(erro médio= 281,5)

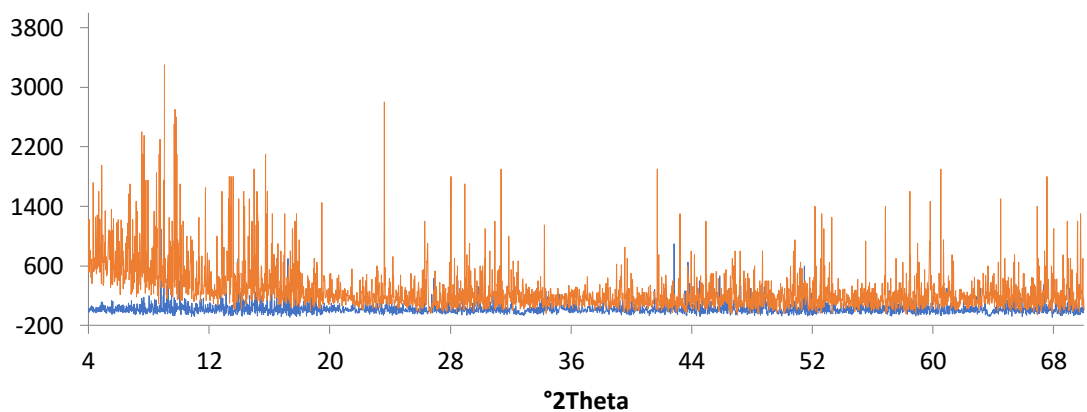


Figura 24. Gráfico de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 2, sem argilominerais 2:1.

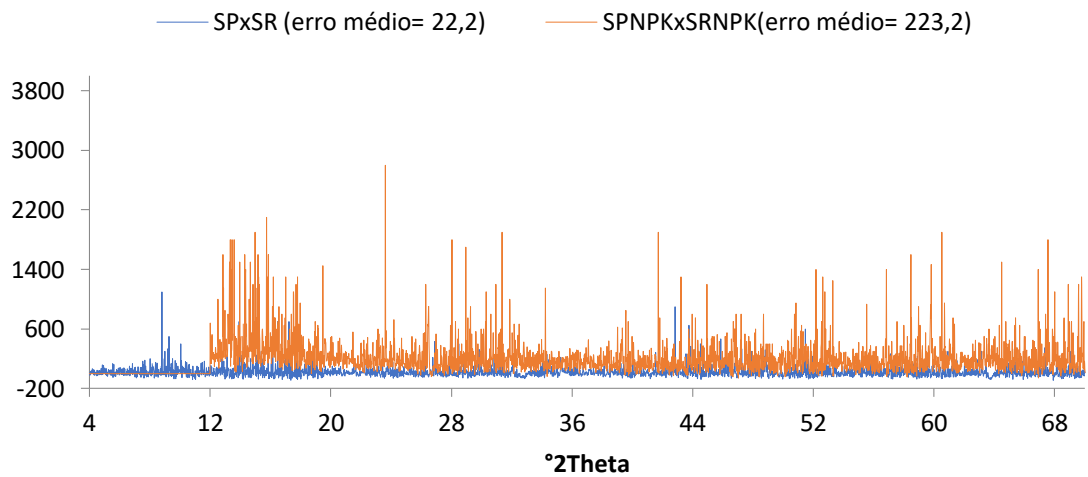
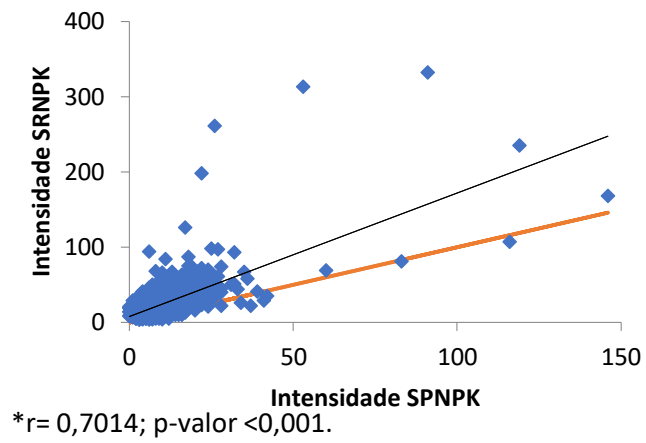
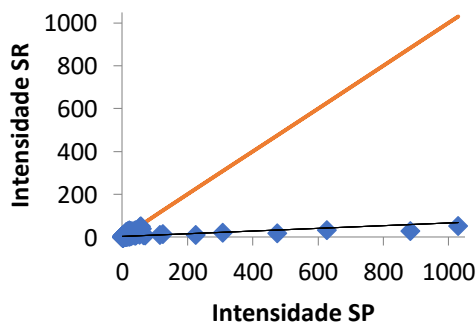
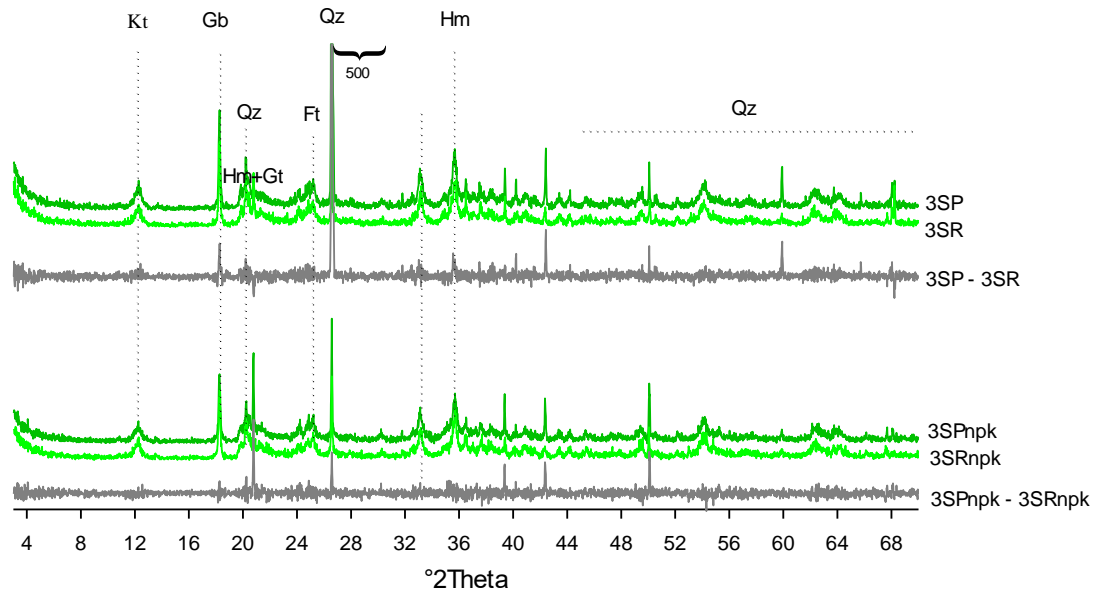
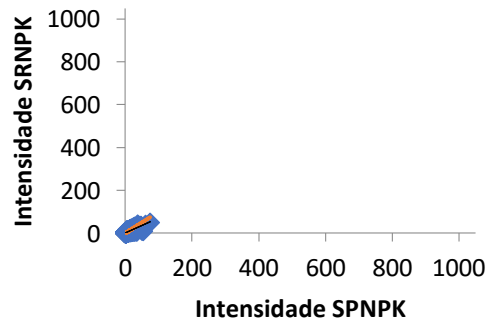


Figura 25. Difratometria Diferencial de Raios X (DDRDX), gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 3.



* $r=0,4001$; p -valor $<0,001$.



* $r=0,8434$; p -valor $<0,001$.

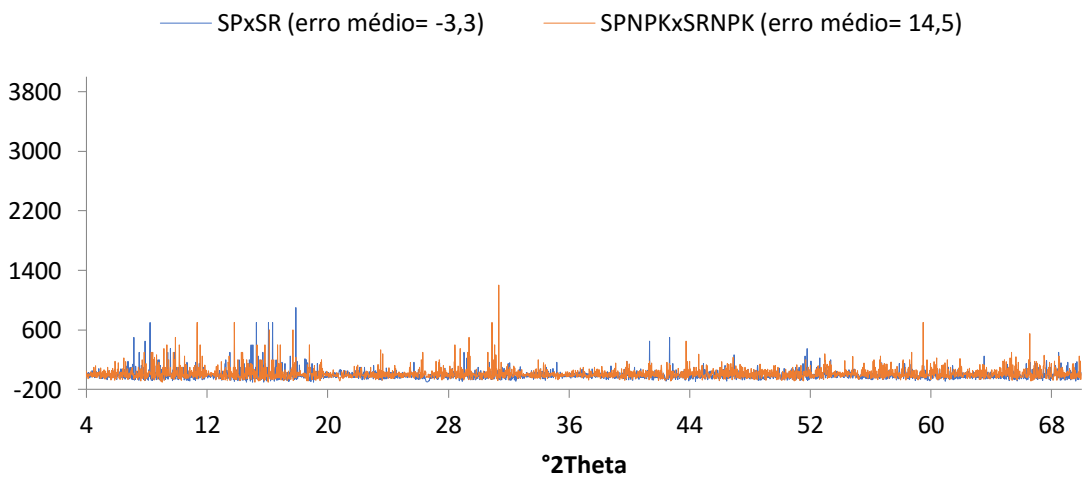
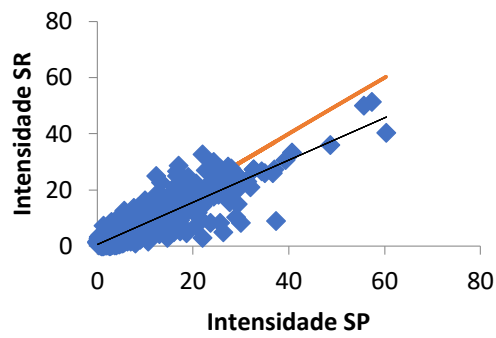
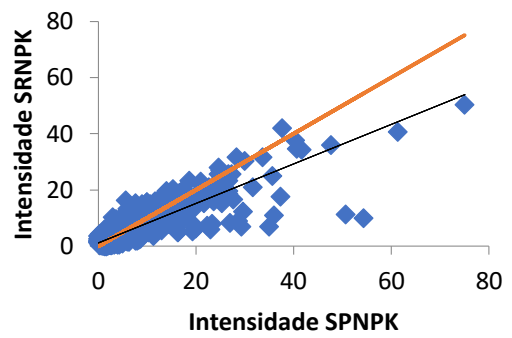


Figura 26. Gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 3, sem quartzo.



*r= 0,8753; p-valor <0,001.



*r= 0,8434; p-valor <0,001.

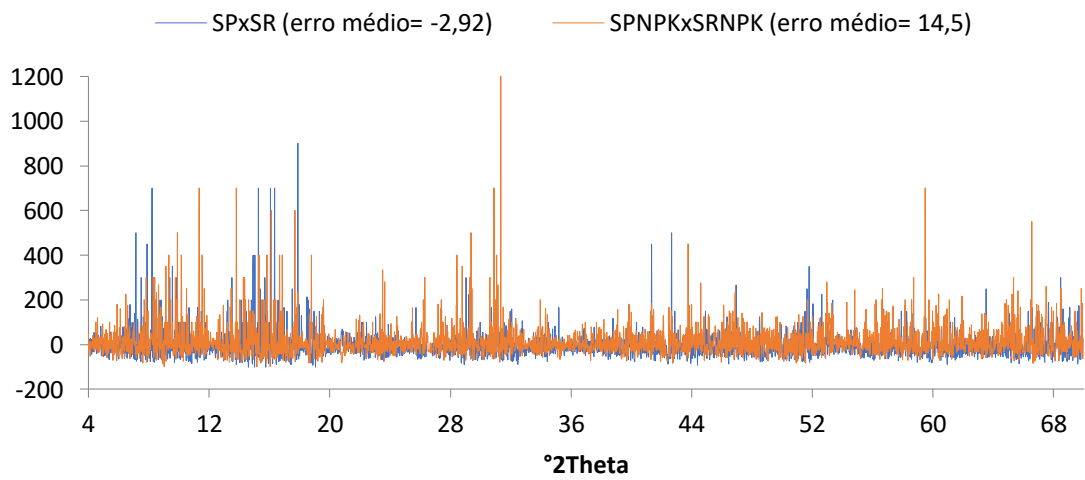
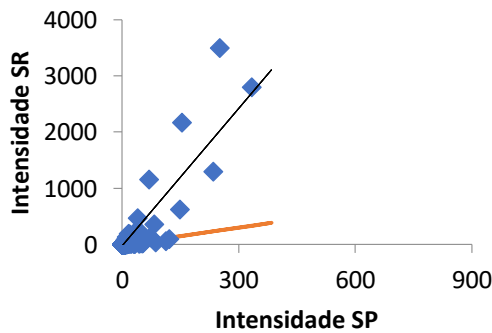
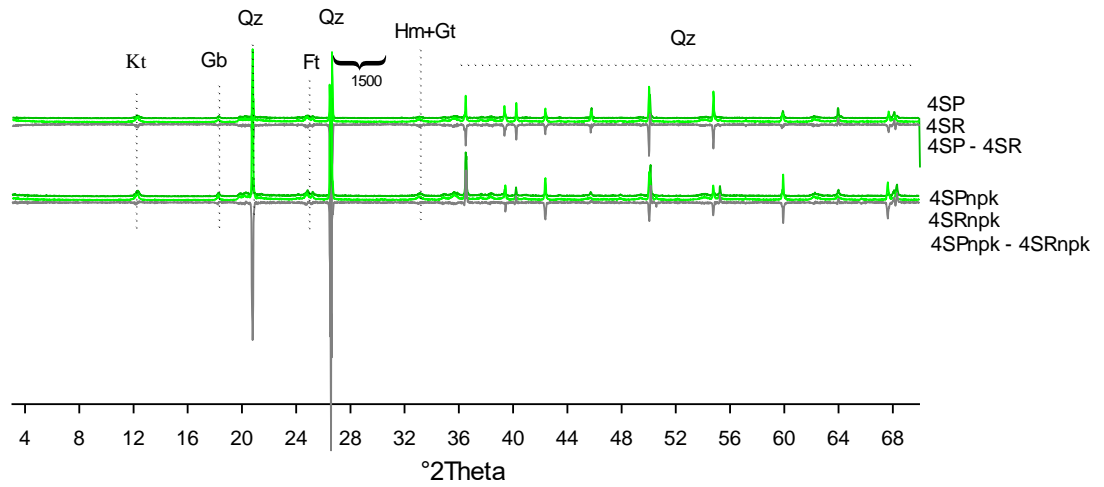
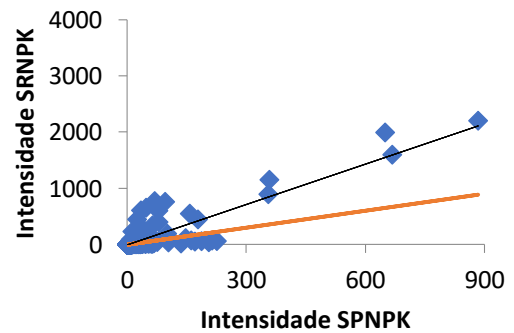


Figura 27. Difractometria Diferencial de Raios X (DDRDX), gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 4.



* $r = 0,8814$; p-valor $< 0,001$.



* $r = 0,8871$; p-valor $< 0,001$.

— SPxSR (erro médio= 141,1)

— SPNPKxSRNPK (erro médio= 54,3)

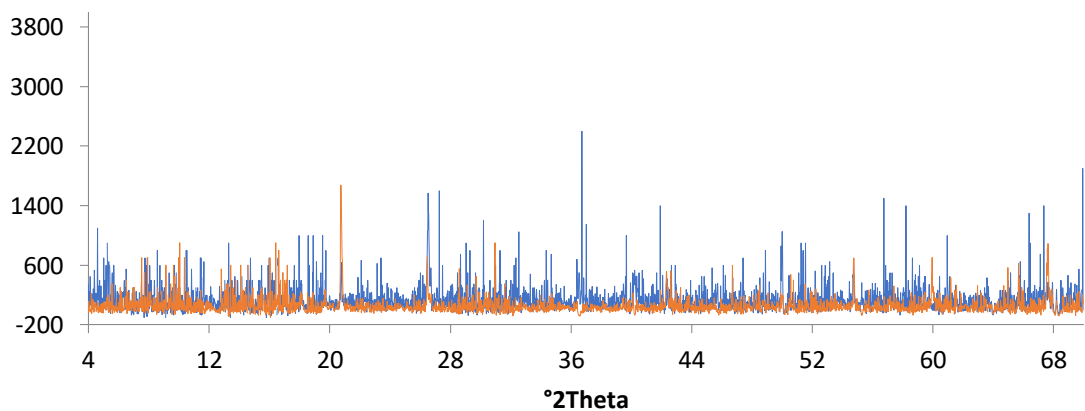
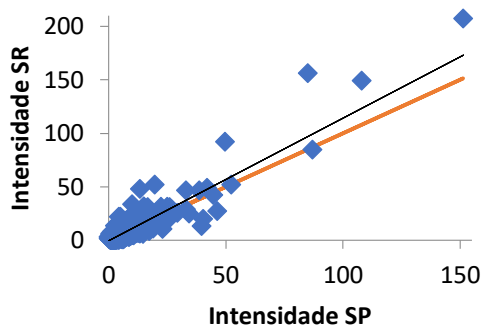
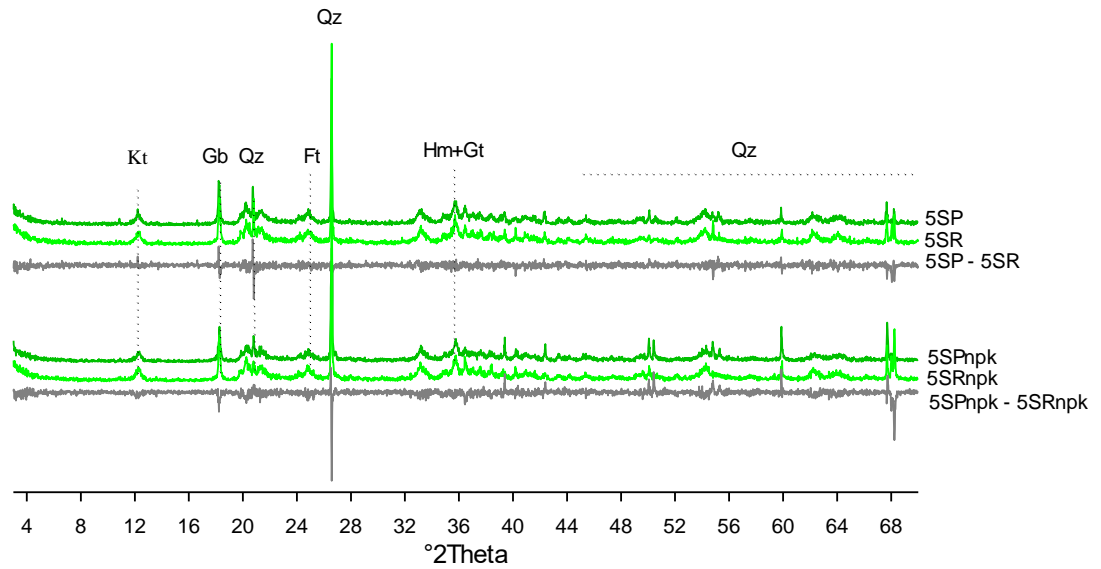
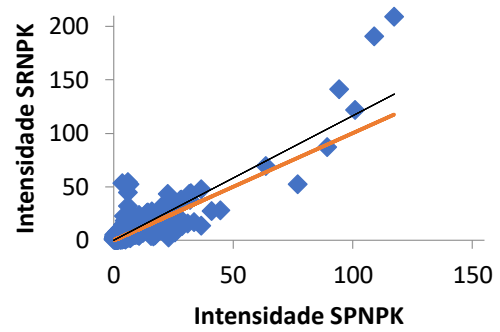


Figura 28. Difratometria Diferencial de Raios X (DDRX), gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 5.



* $r = 0,9081$; p-valor $< 0,001$.



* $r = 0,8732$; p-valor $< 0,001$.

— SPxSR (erro médio= 17,9)

— SPNPKxSRNPK (erro médio= 40,9)

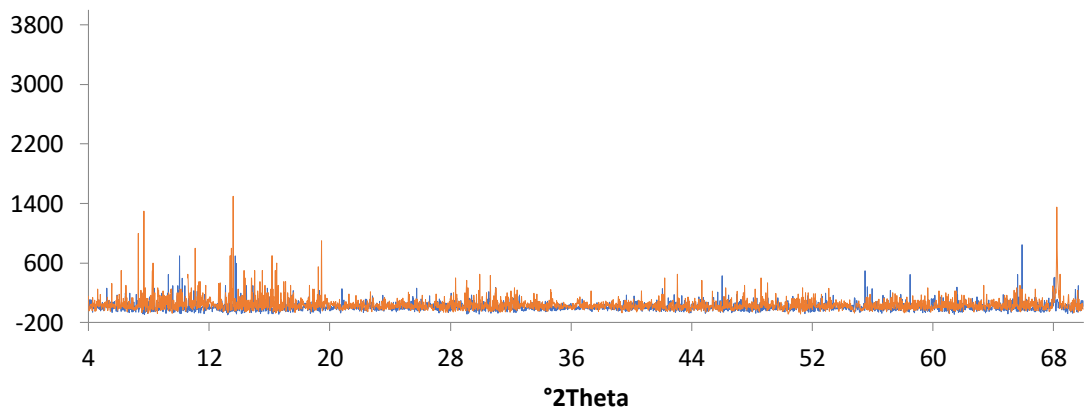
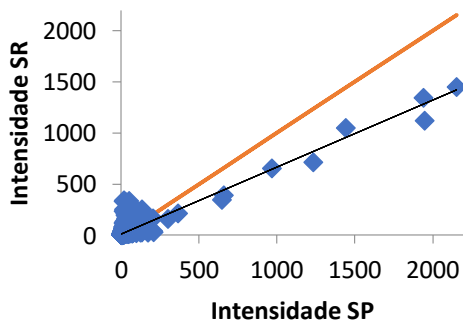
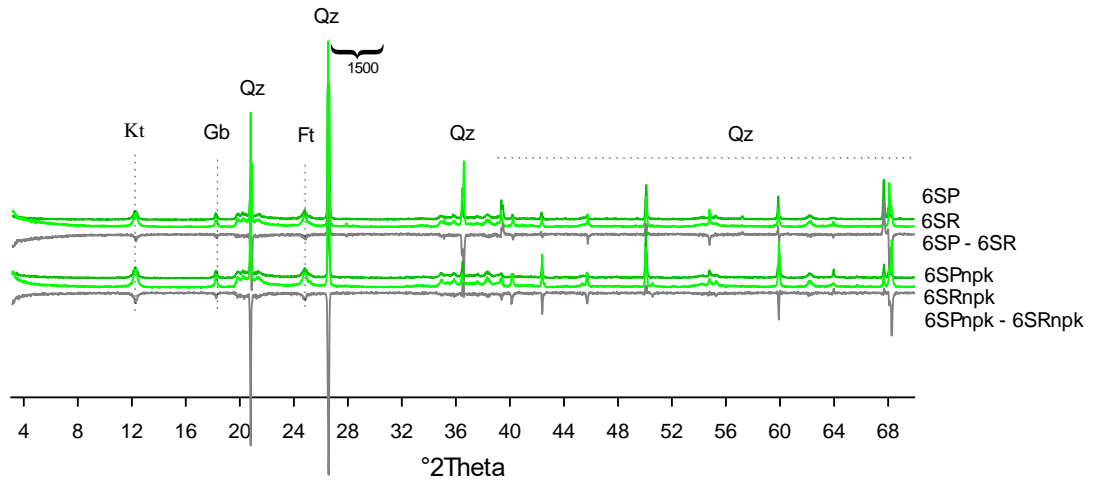
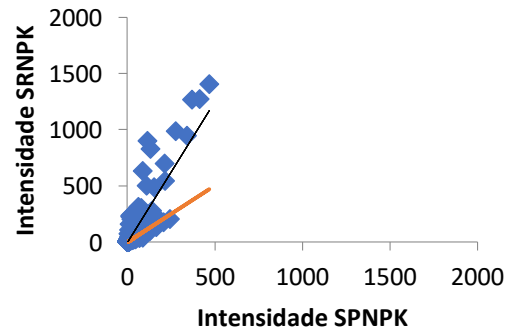


Figura 29. Difratometria Diferencial de Raios X (DDRX), gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 6.



*r= 0,9209; p-valor <0,001.



*r= 0,8800; p-valor <0,001.

— SPxSR(erro médio= 82,7)

— SPNPKxSRNPK (erro médio= 78,7)

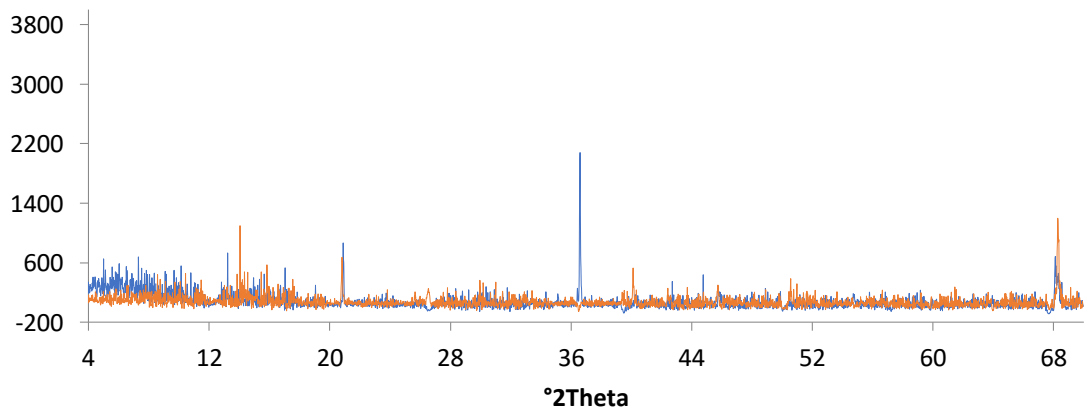
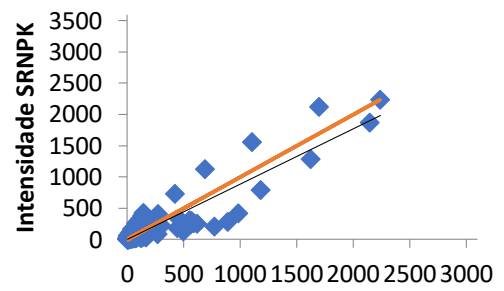
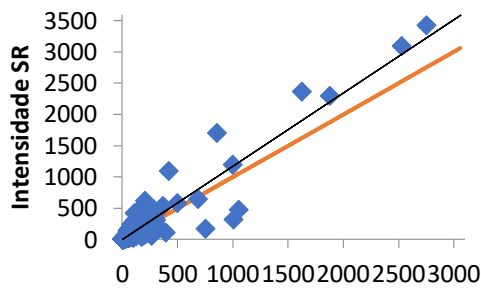
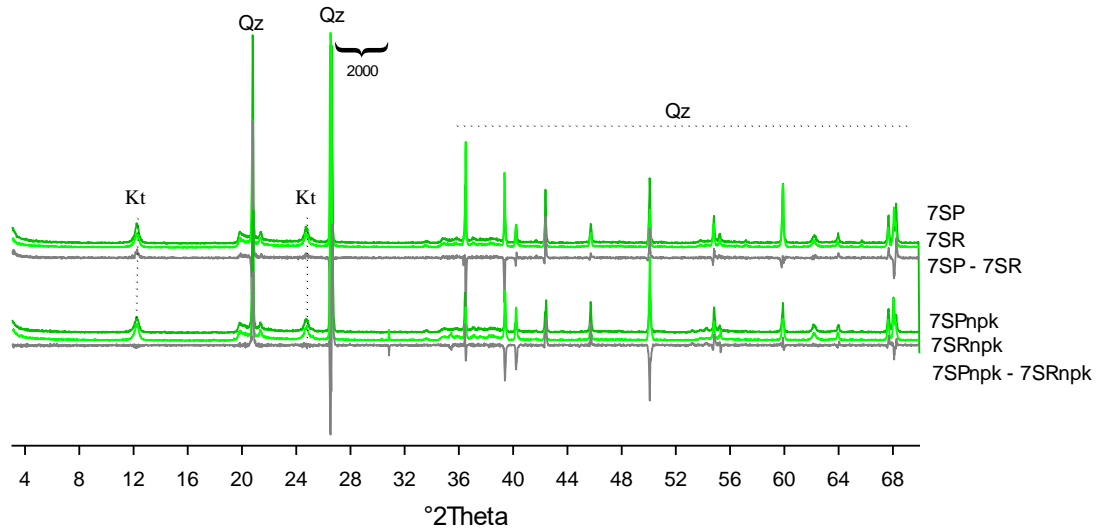


Figura 30. Difratometria Diferencial de Raios X (DDRXX), gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 7.



— SPxSR(erro médio= -7,4)

— SPNPKxSRNPK (erro médio= 5,6)

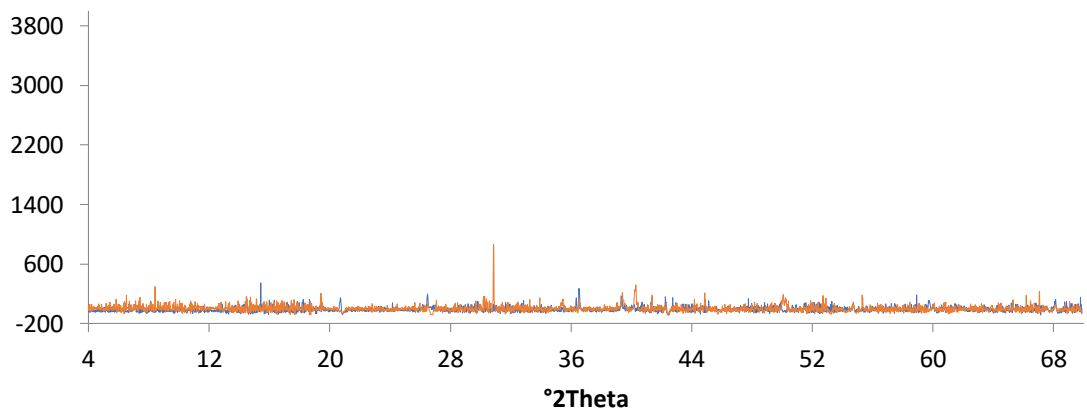
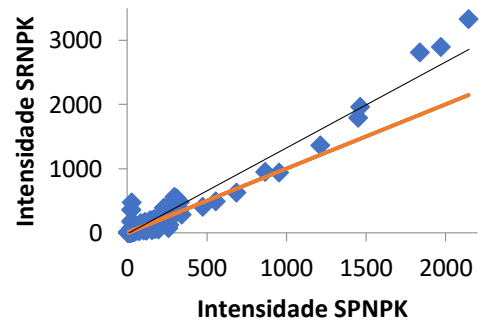
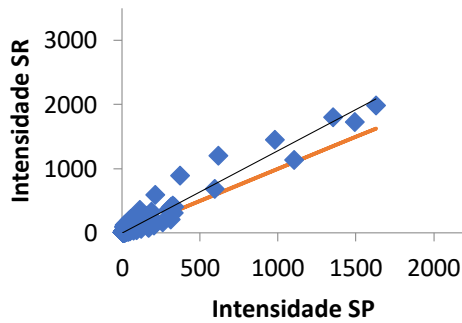
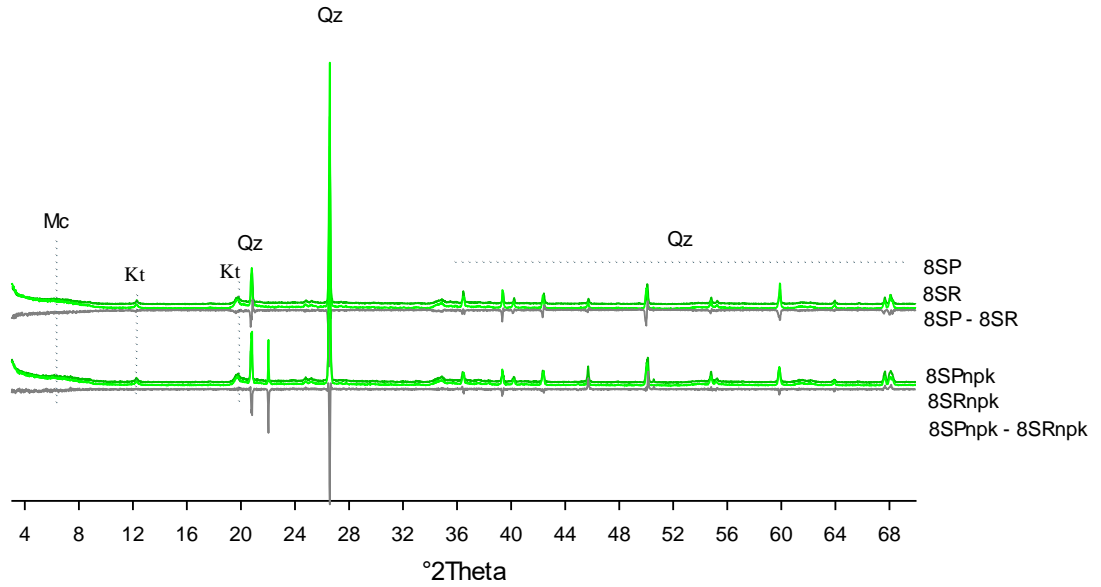


Figura 31. Difractometria Diferencial de Raios X (DDRDX), gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 8.



* $r = 0,9677$; p -valor $< 0,001$.

* $r = 0,9755$; p -valor $< 0,001$.

— SPxSR (erro médio= 57,6)

— SPNPKxSRNPK (erro médio= 2,5)

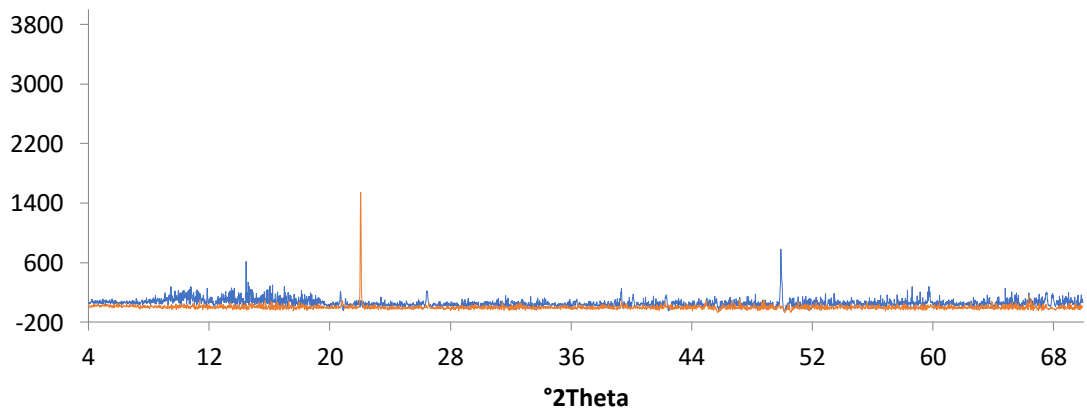
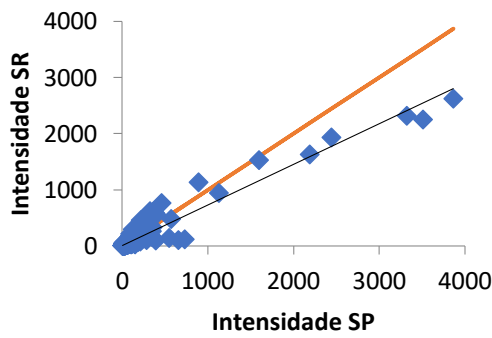
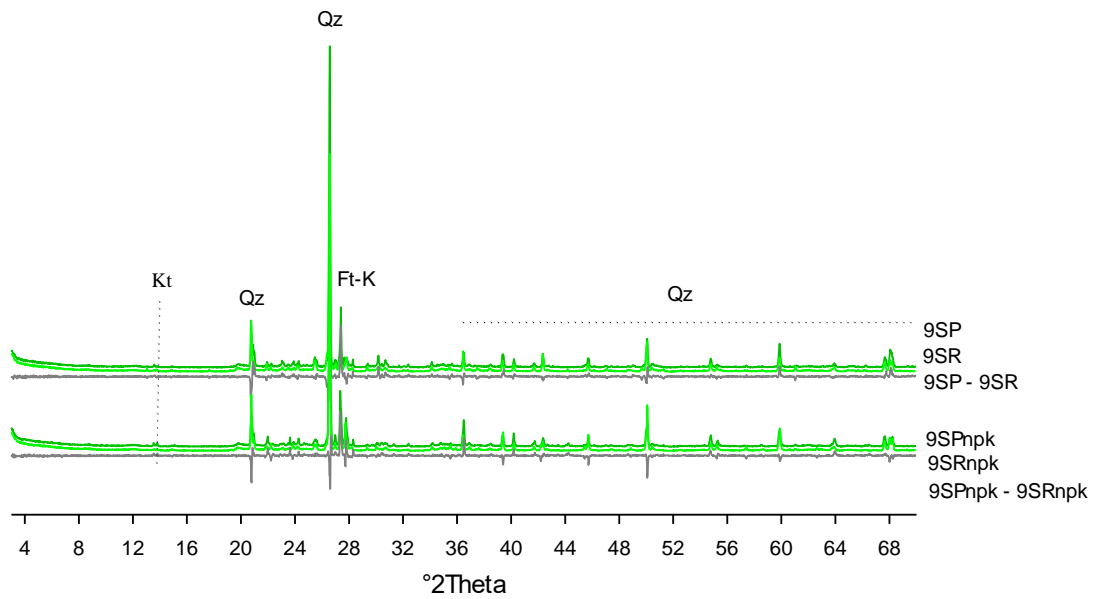
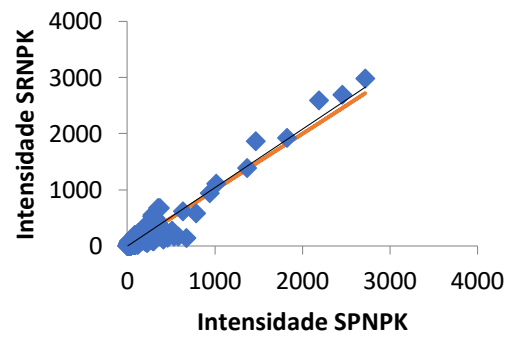


Figura 32. Difratometria Diferencial de Raios X (DDRX), gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 9.



*r= 0,9624; p-valor <0,01.



*r= 0,9662; p-valor <0,01.

— SPxSR(erro médio= 6,2)

— SPNPKxSRNPK (erro médio= 1,4)

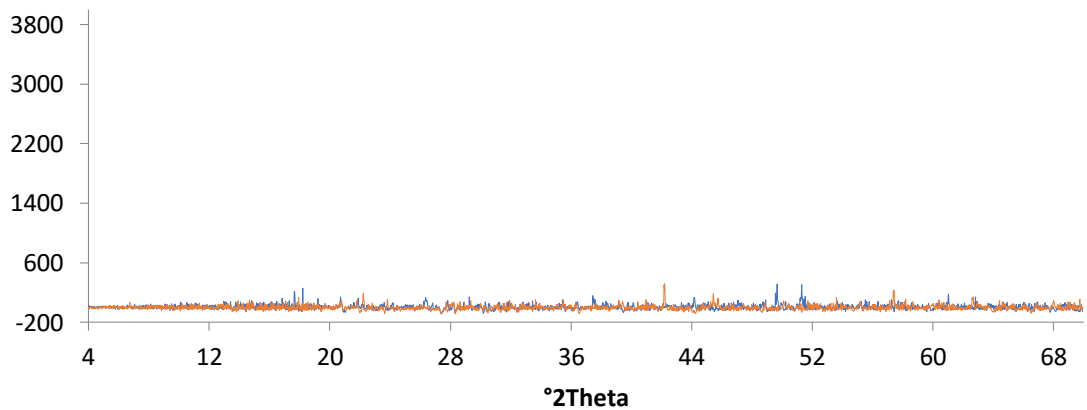
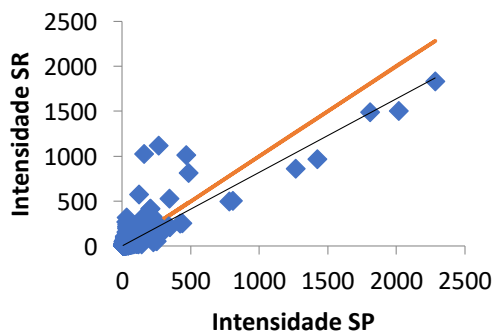
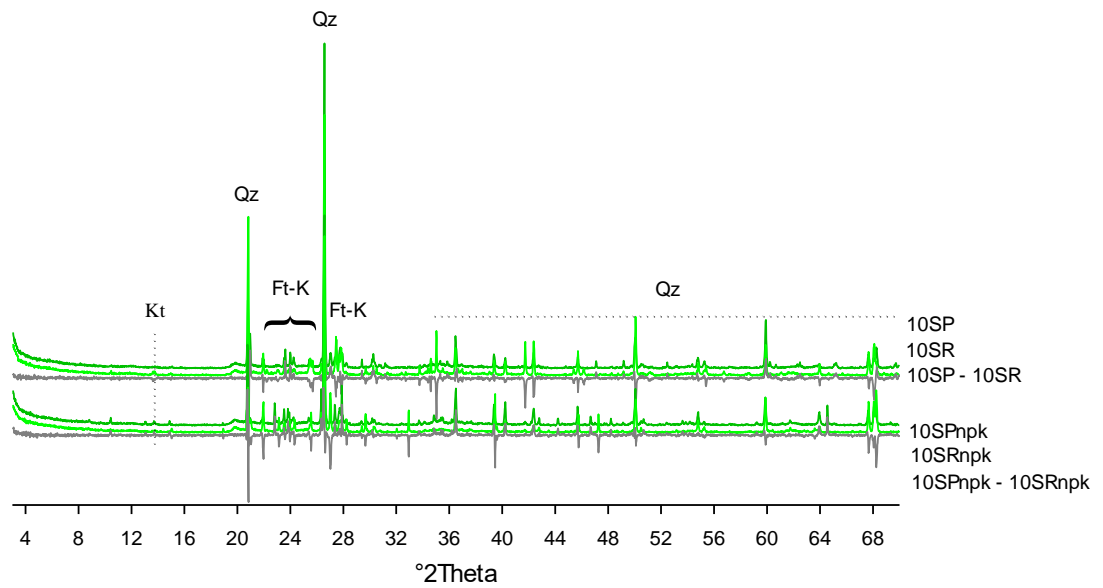
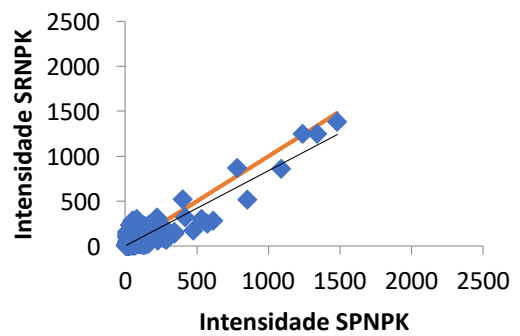


Figura 33. Difratometria Diferencial de Raios X (DDRXX), gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 10.



* $r = 0,8787$; p-valor $< 0,01$.



* $r = 0,9024$; p-valor $< 0,01$.

— SPxSR (erro médio = 10,4)

— SPNPKxSRNPK (erro médio = -0,6)

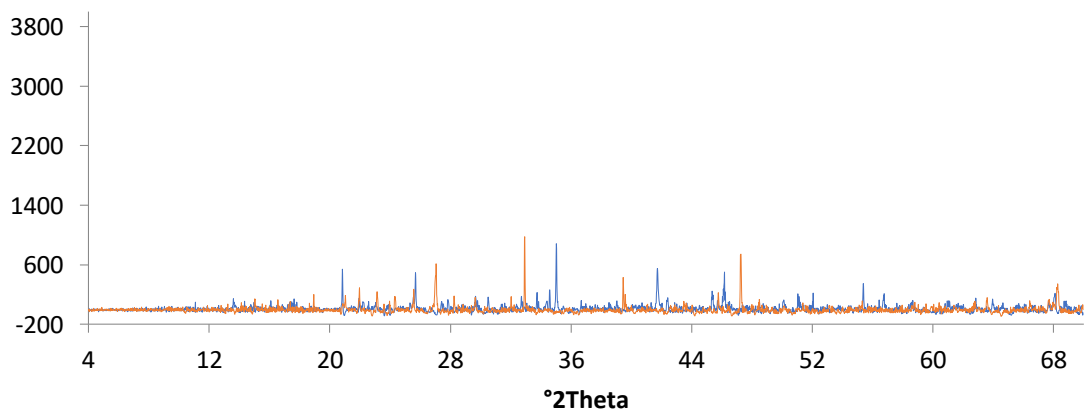
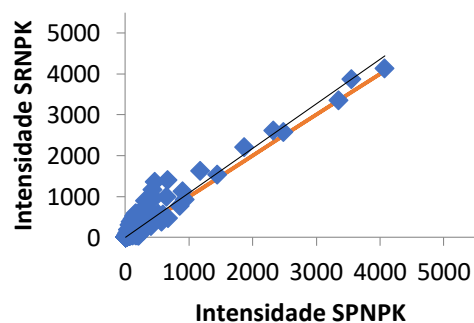
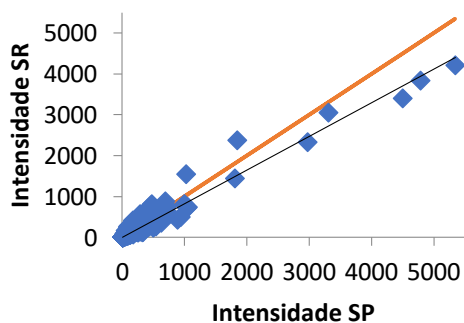
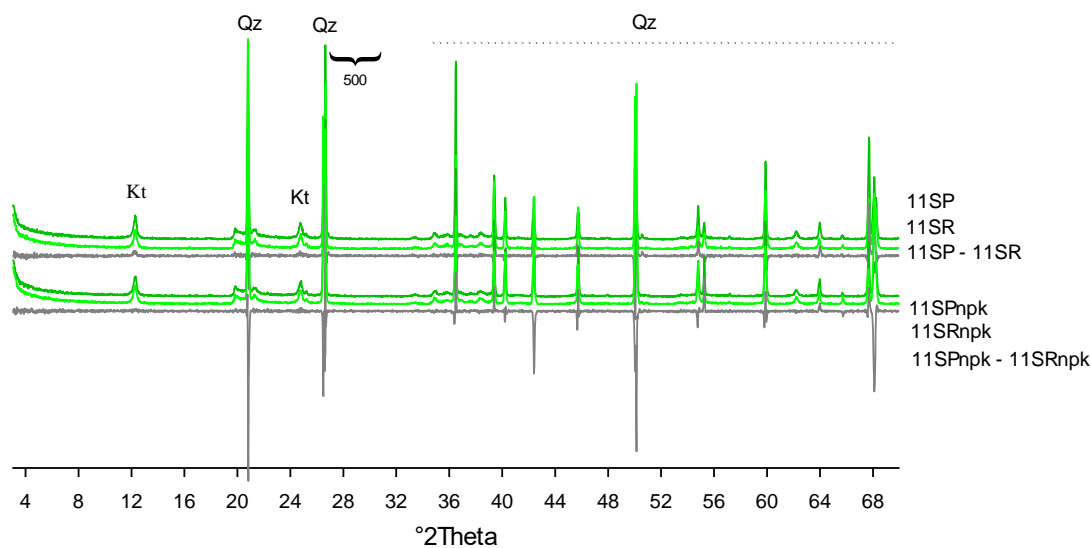


Figura 34. Difratometria Diferencial de Raios X (DDRDX), gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 11.



* $r = 0,9786$; p-valor $< 0,01$.

* $r = 0,9678$; p-valor $< 0,01$.

— SPxSR (erro médio = -3,7)

— SPNPKxSRNPK (erro médio = 3,9)

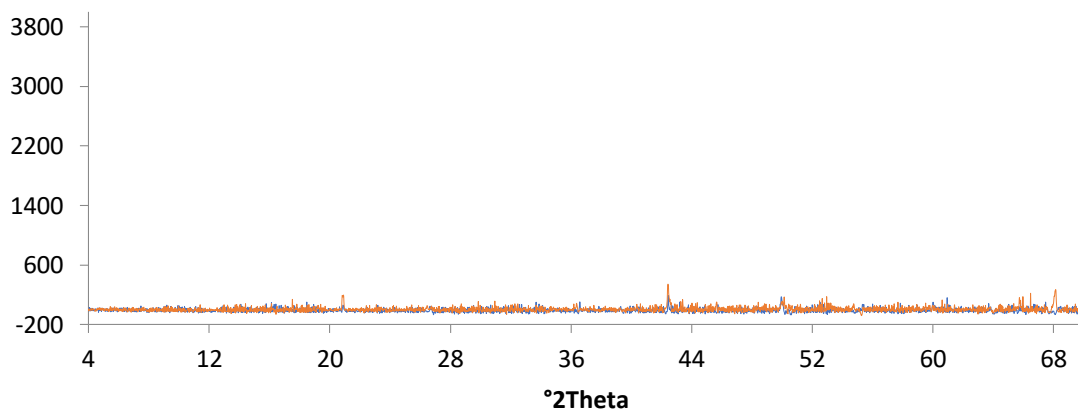
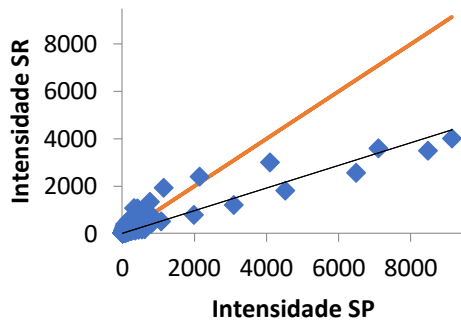
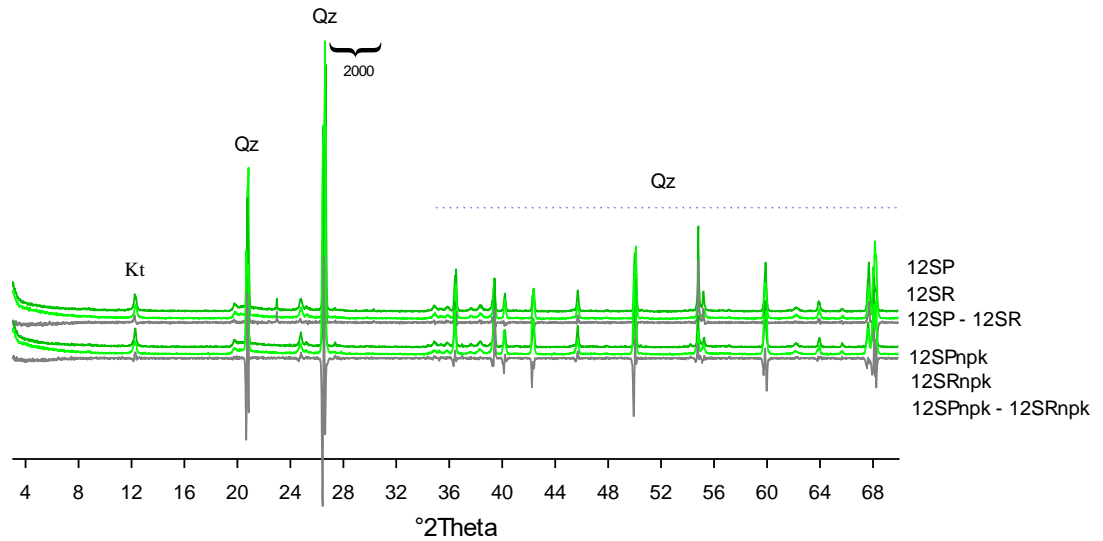
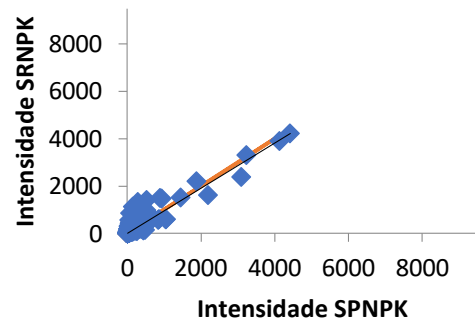


Figura 35. Difratometria Diferencial de Raios X (DDRXX), gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 12.



* $r = 0,9234$; p -valor $< 0,01$.



* $r = 0,9423$; p -valor $< 0,01$.

— SPxSR (erro médio = -1,7)

— SPNPKxSRNPK (erro médio = 8,5)

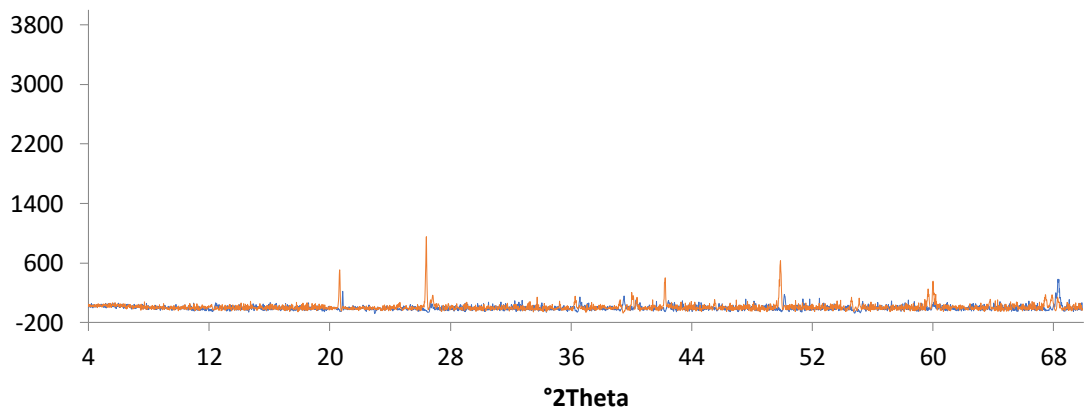
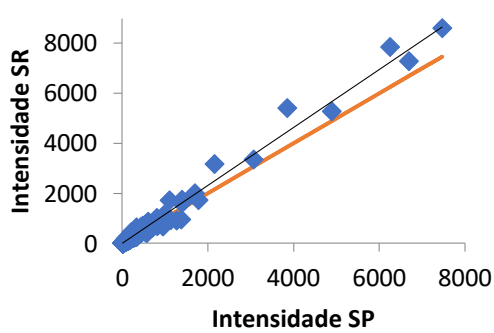
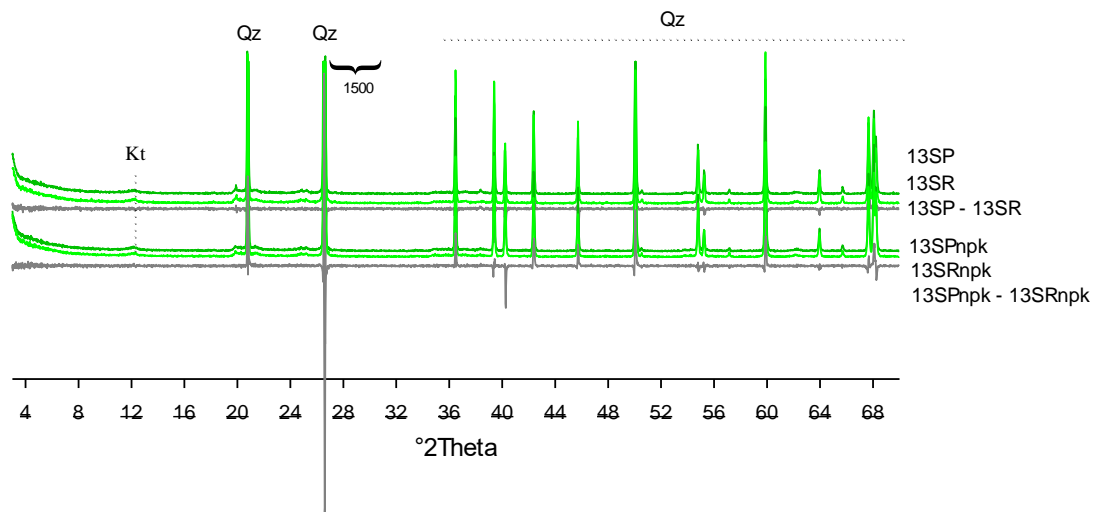
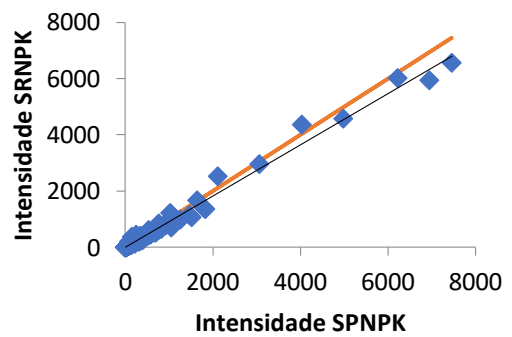


Figura 36. Difratometria Diferencial de Raios X (DDRX), gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 13.



* $r = 0,9925$; p-valor $< 0,01$.



* $r = 0,9942$; p-valor $< 0,01$.

— SPxSR (erro médio= 7,2)

— SPNPKxSRNPK (erro médio= 1,0)

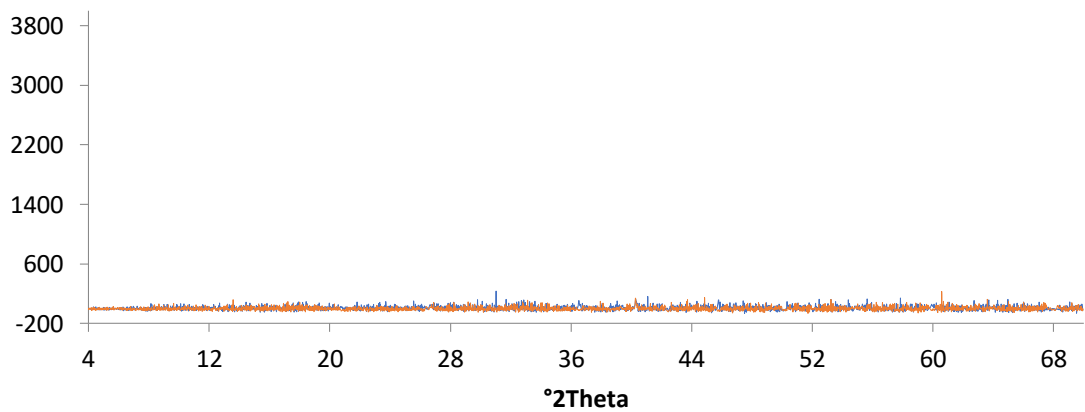
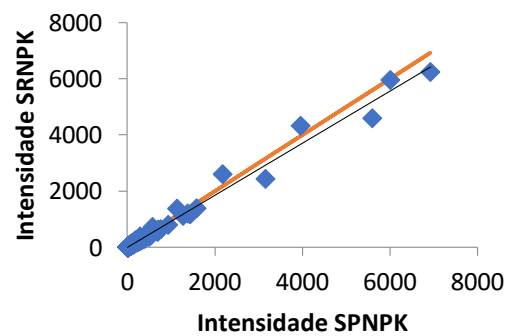
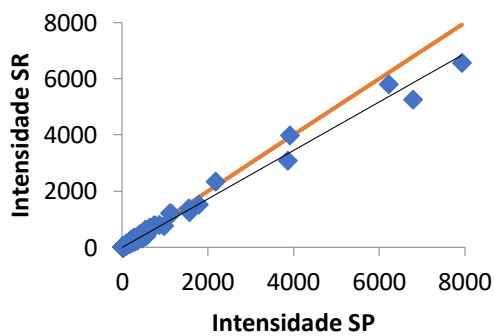
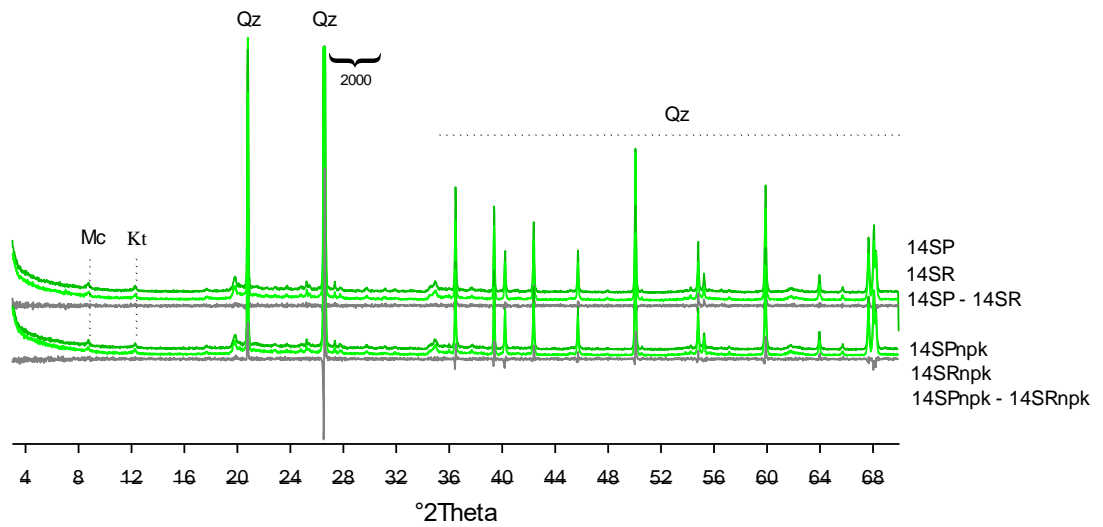


Figura 37. Difratometria Diferencial de Raios X (DDRDX), gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 14.



— SPxSR(erro médio= -2,3)

— SPNPKxSRNPK (erro médio= -0,5)

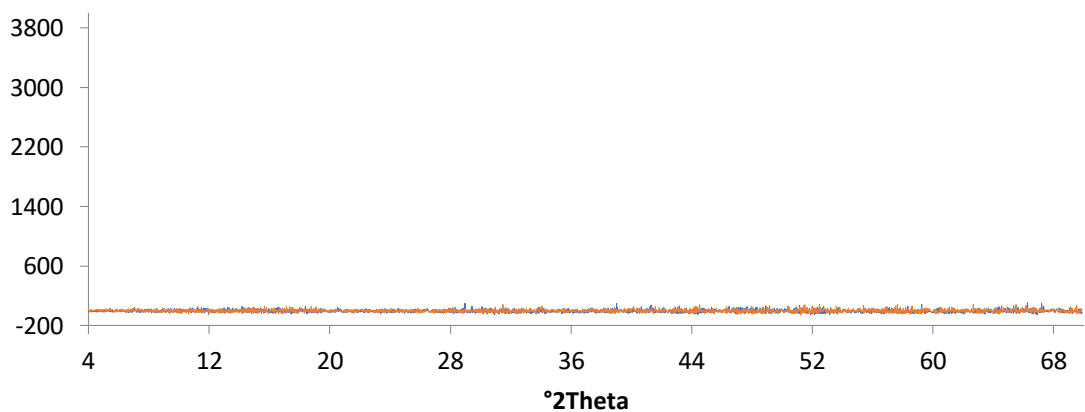


Figura 38. Assinaturas espectrais, gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 1.

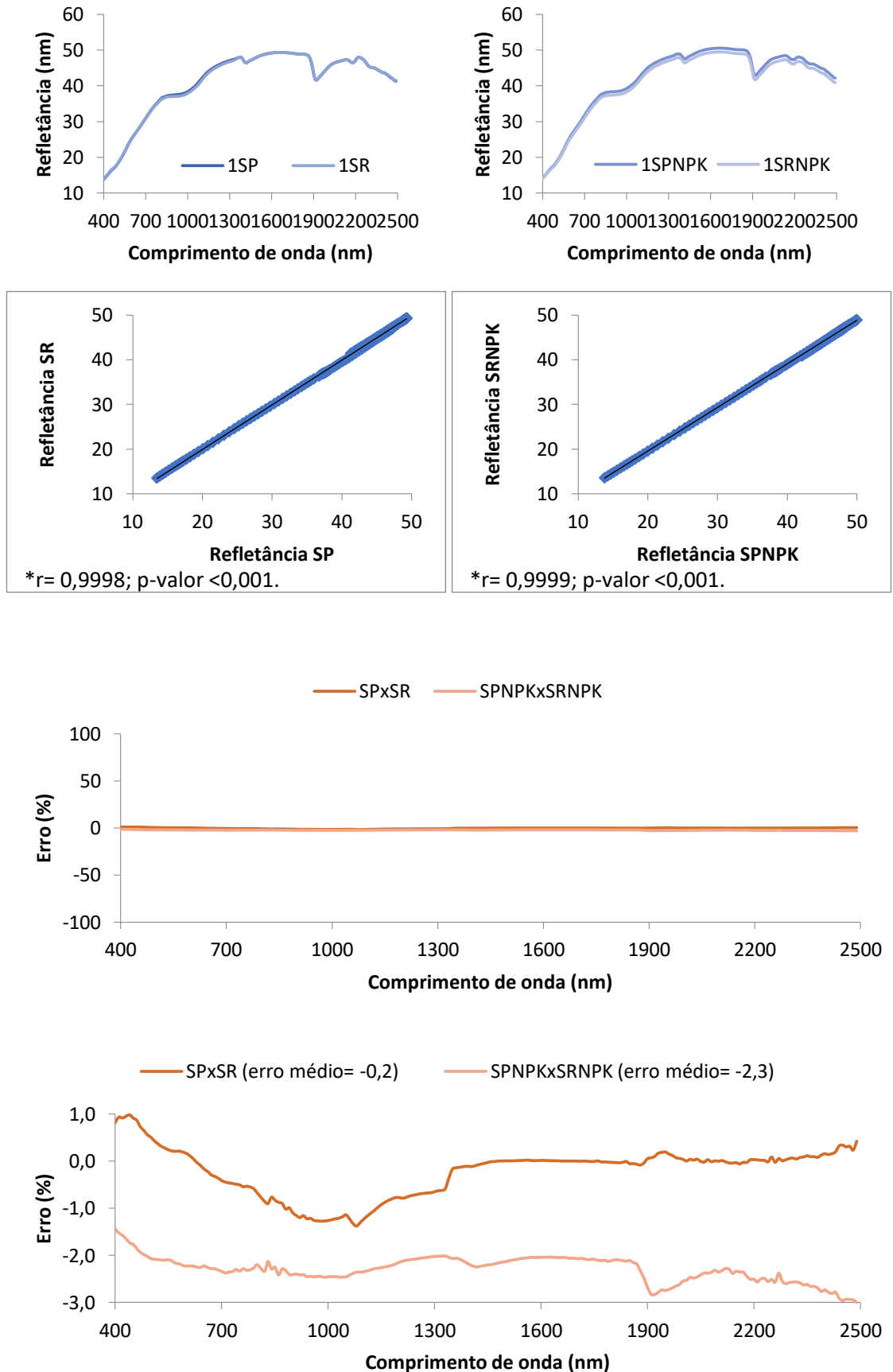


Figura 39. Assinaturas espectrais, gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 2.

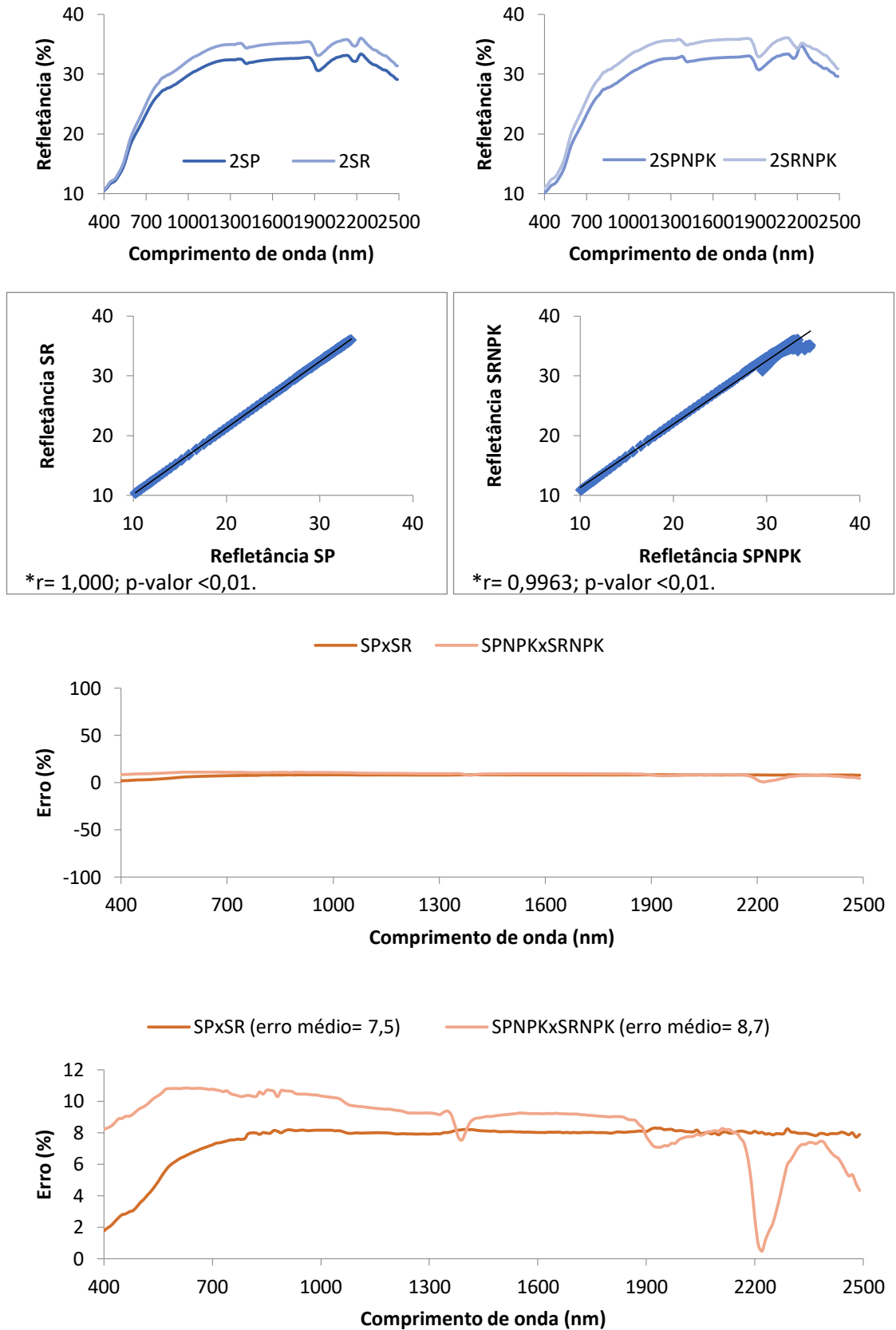


Figura 40. Assinaturas espectrais, gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 3.

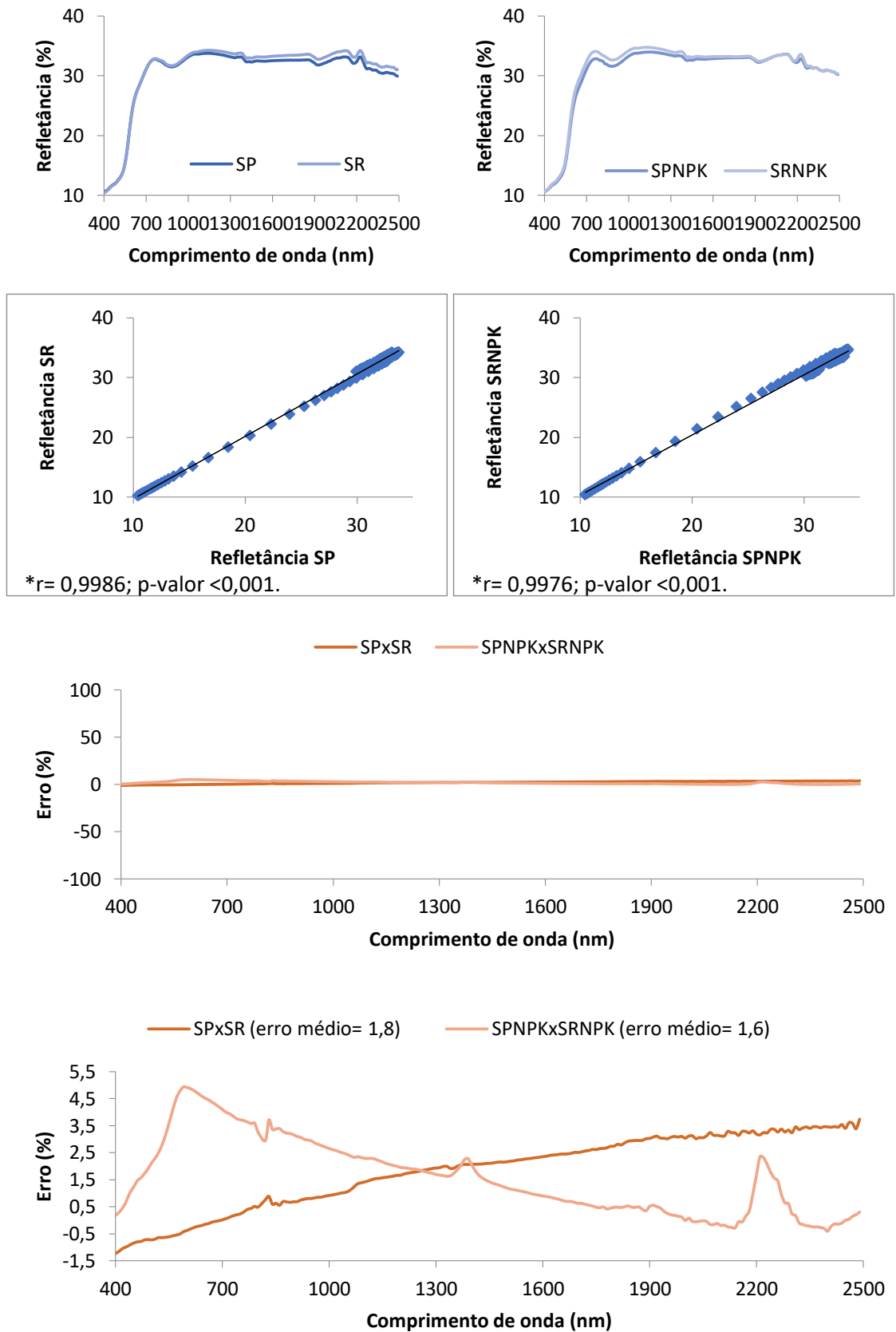


Figura 41. Assinaturas espectrais, gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 4.

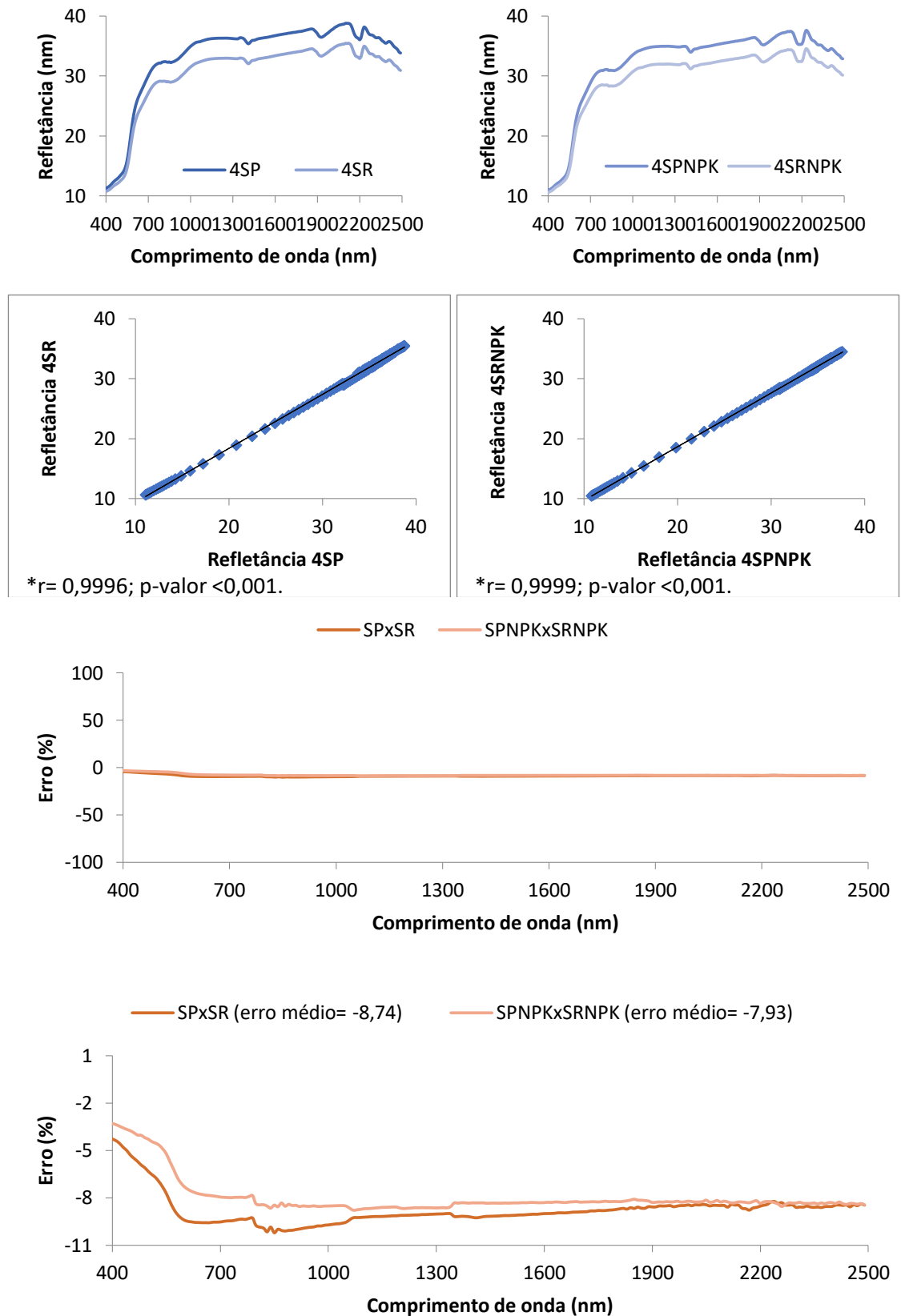
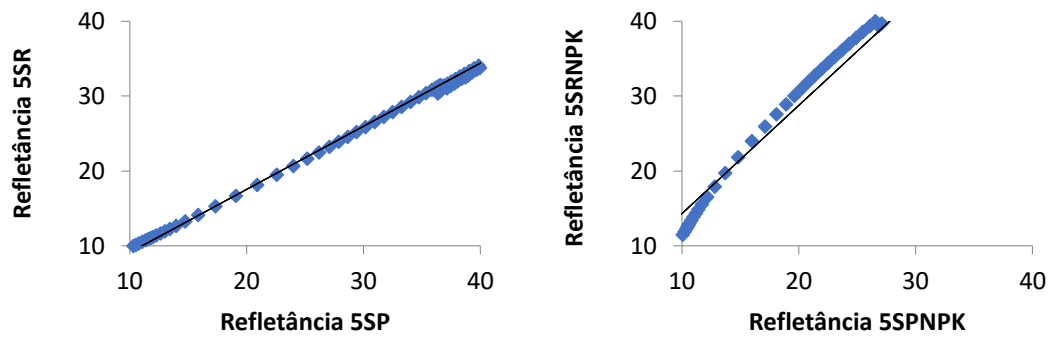
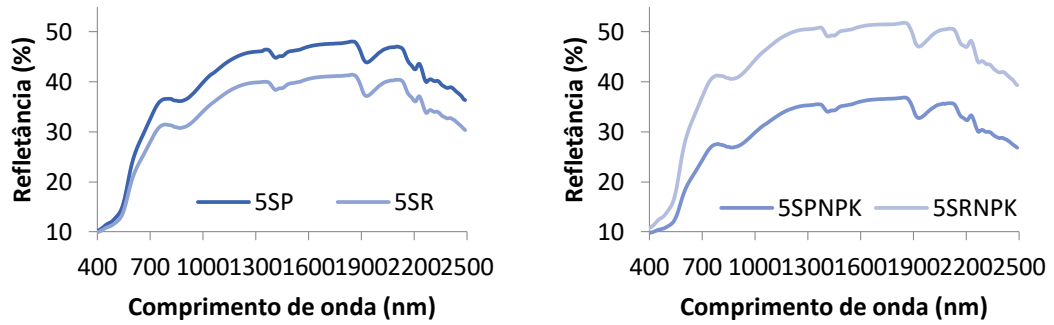


Figura 42. Assinaturas espectrais, gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 5.



* $r = 0,9991$; p-valor $< 0,001$.

* $r = 0,9937$; p-valor $< 0,001$.

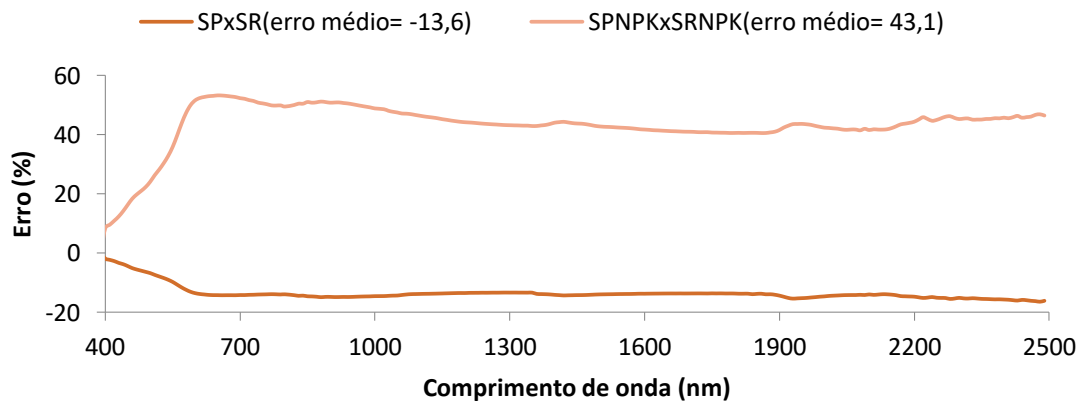
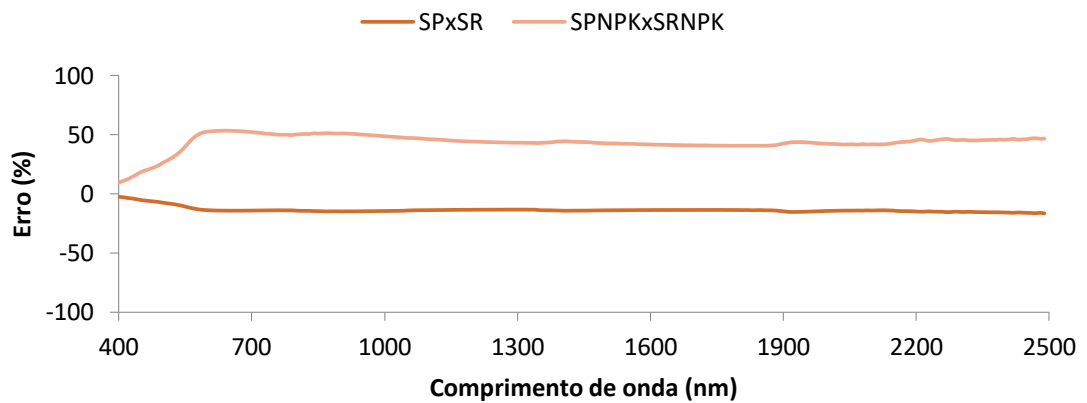
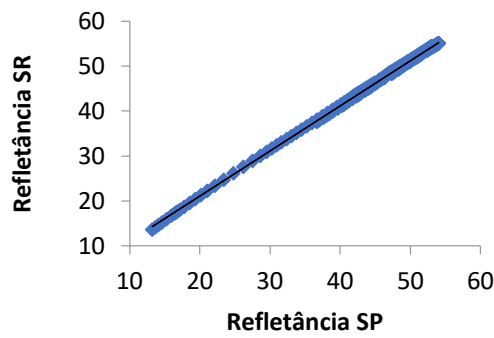
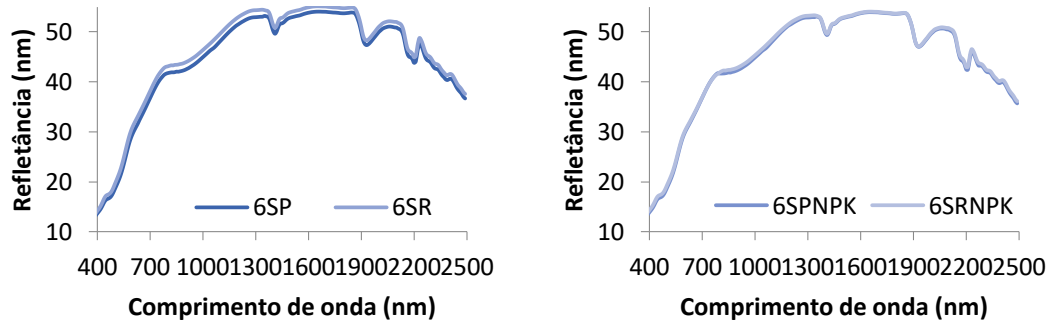
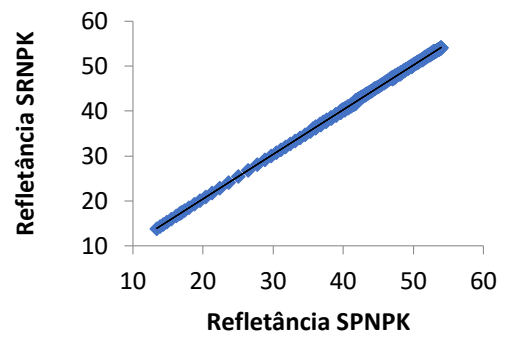


Figura 43. Assinaturas espectrais, gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 6.



*r= 0,9998; p-valor <0,001.



*r= 0,9999; p-valor <0,001.

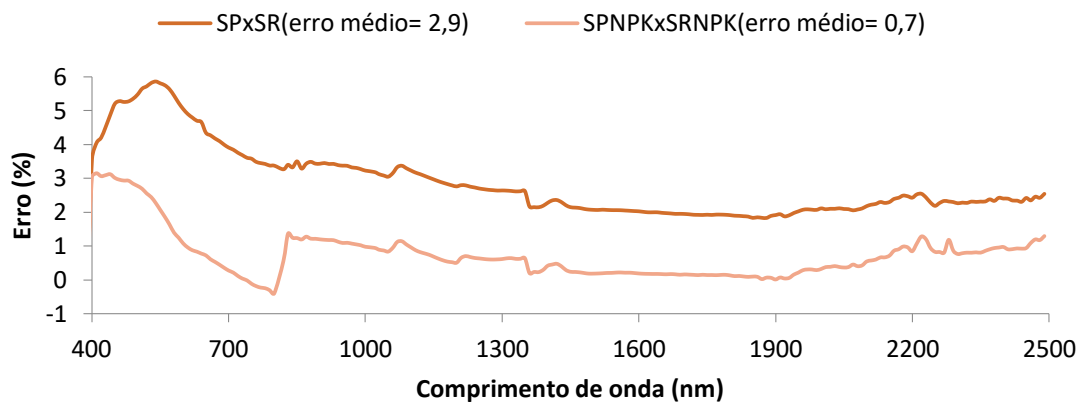
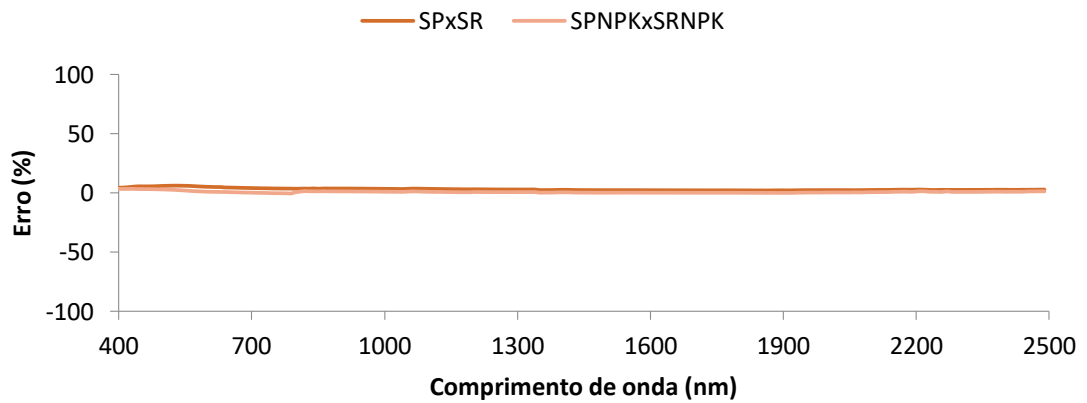
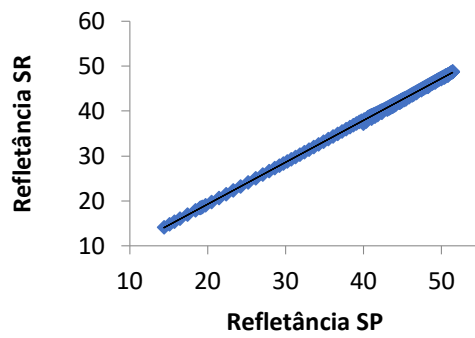
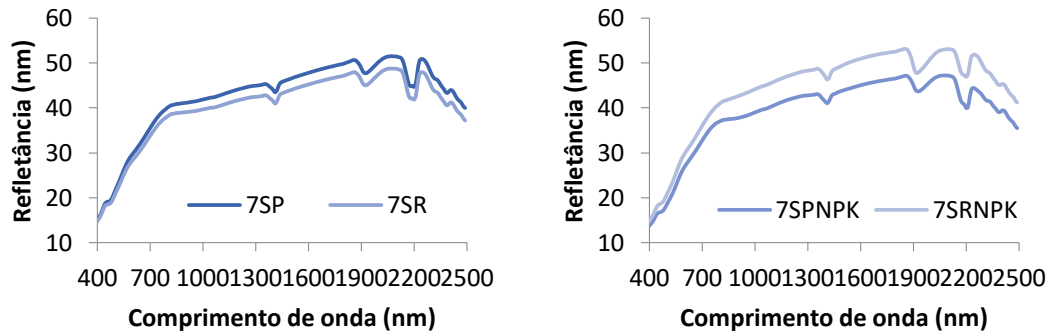
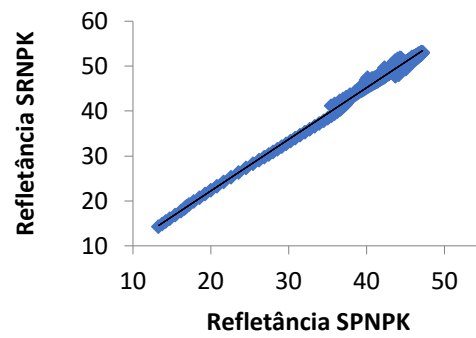


Figura 44. Assinaturas espectrais, gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 7.



* $r = 0,9998$; p -valor $< 0,001$.



* $r = 0,9973$; p -valor $< 0,001$.

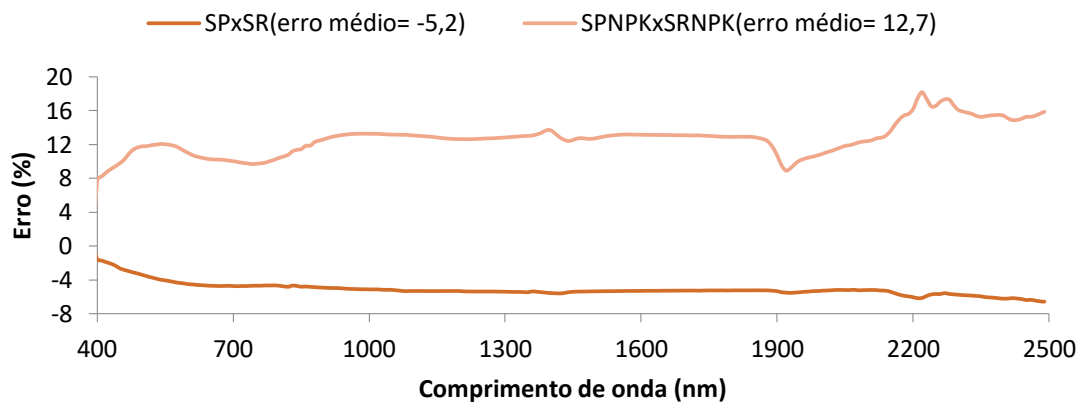
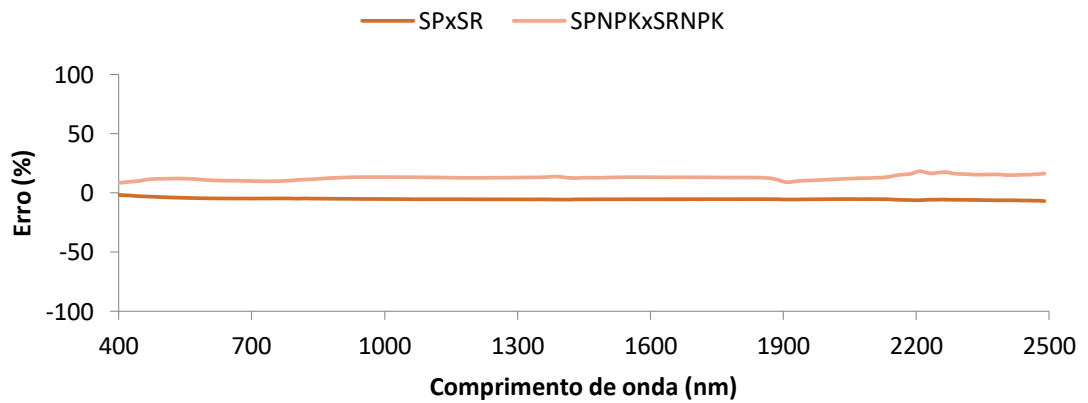


Figura 45. Assinaturas espectrais, gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 8.

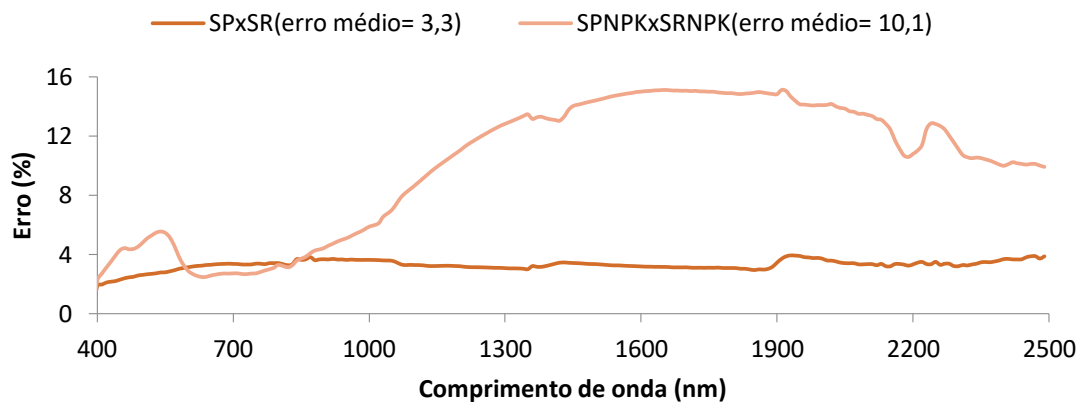
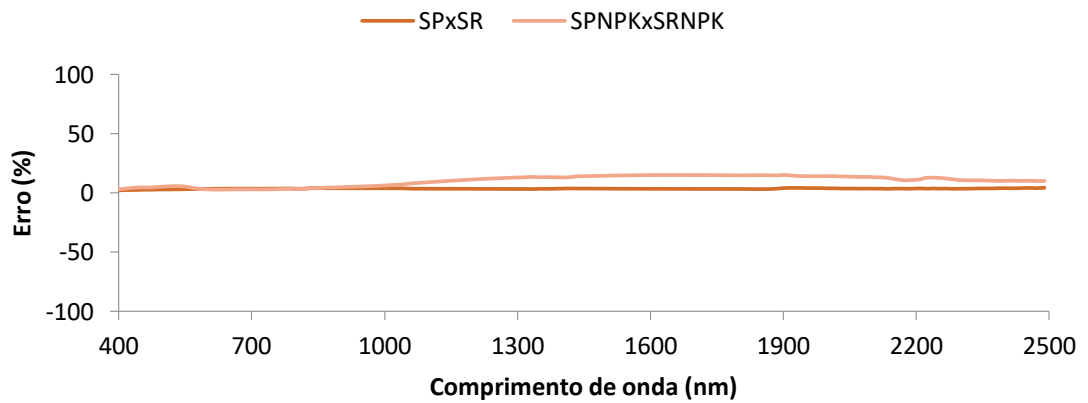
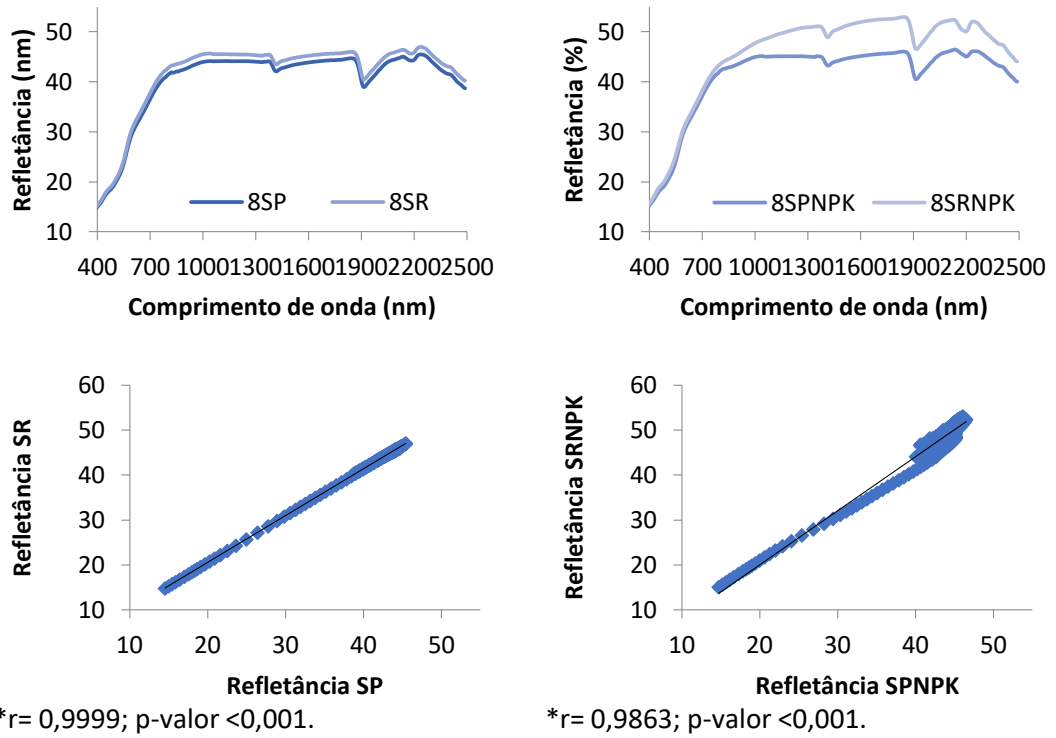


Figura 46. Assinaturas espectrais, gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 9.

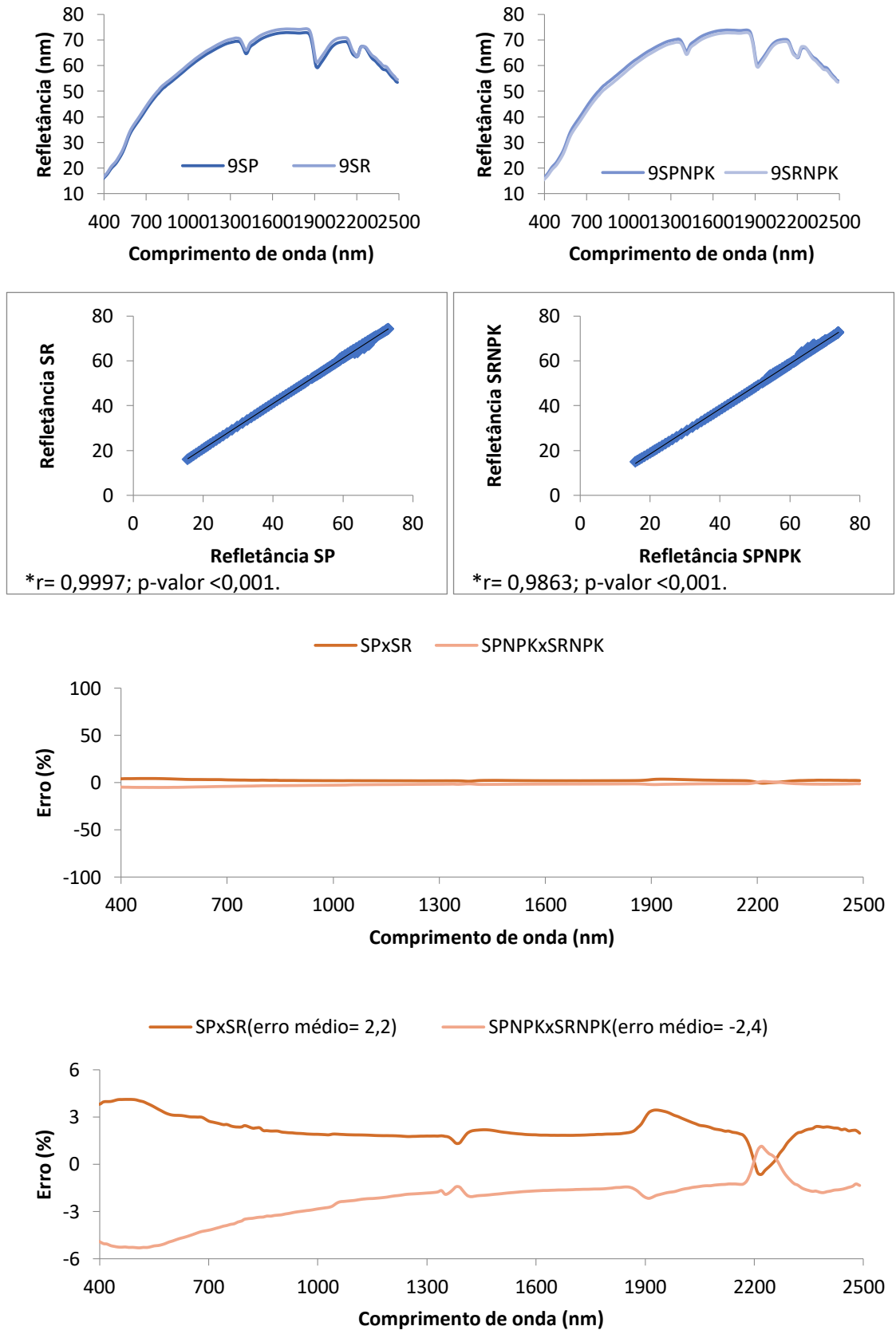


Figura 47. Assinaturas espectrais, gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 10.

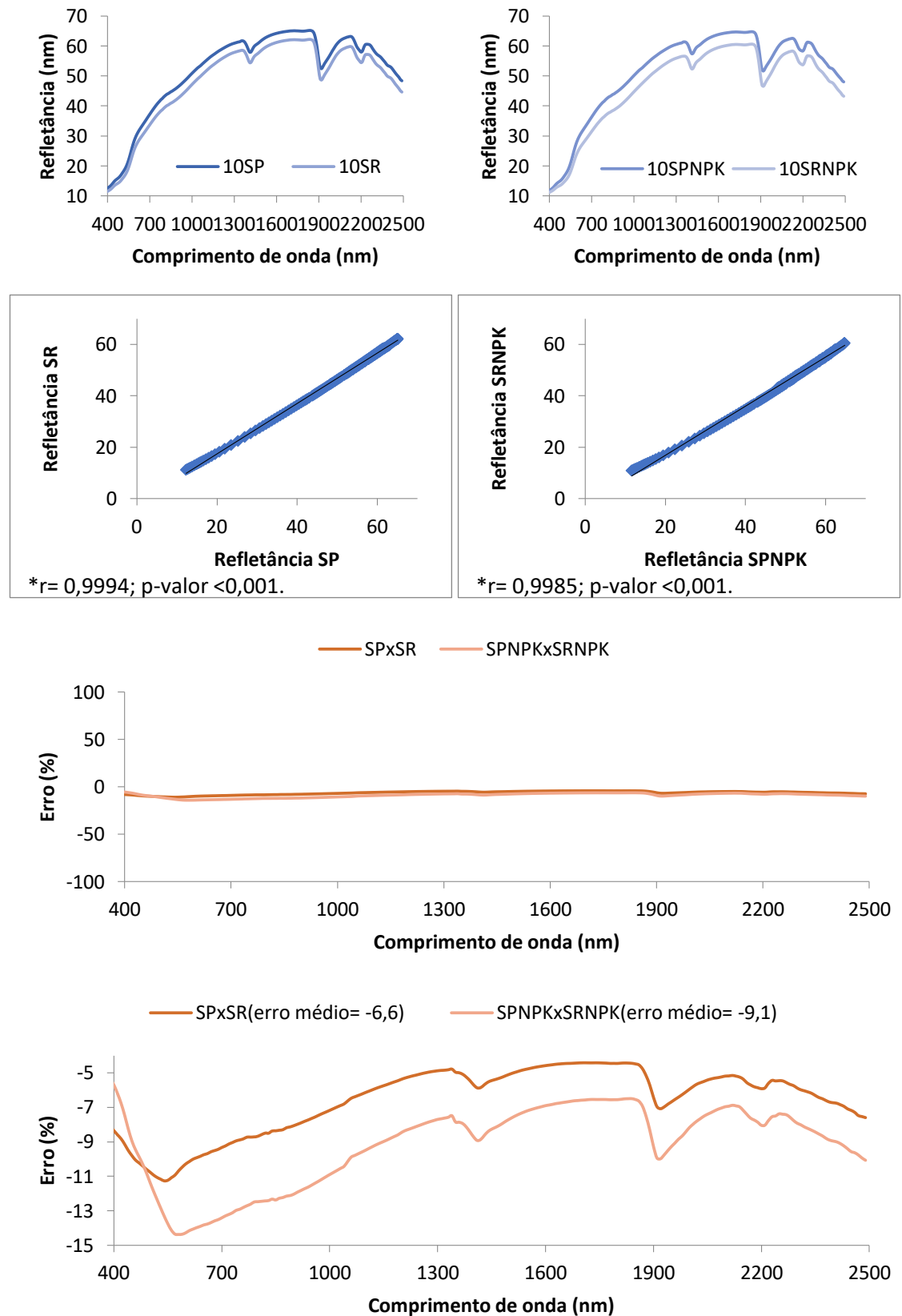


Figura 48. Assinaturas espectrais, gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 11.

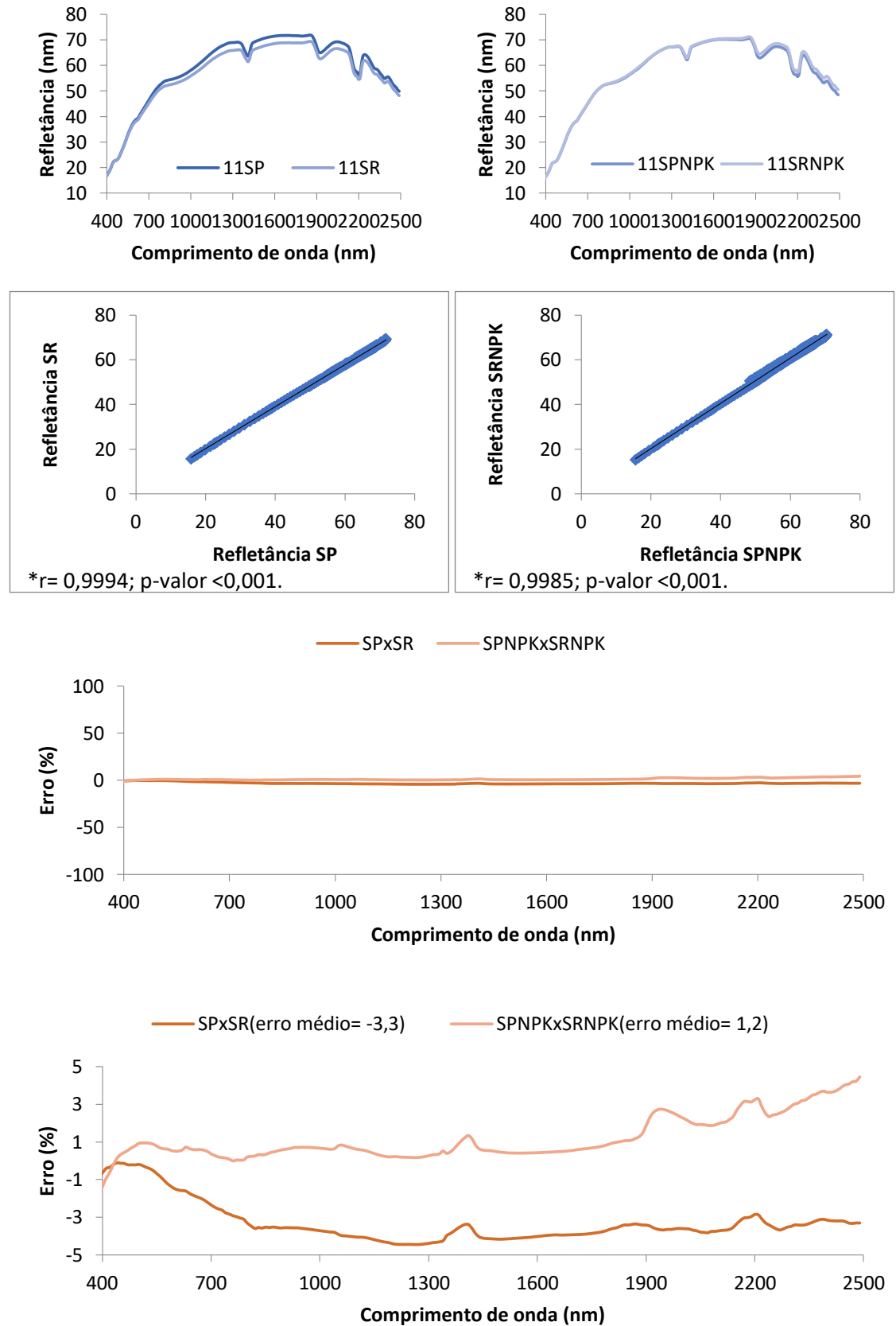


Figura 49. Assinaturas espectrais, gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 12.

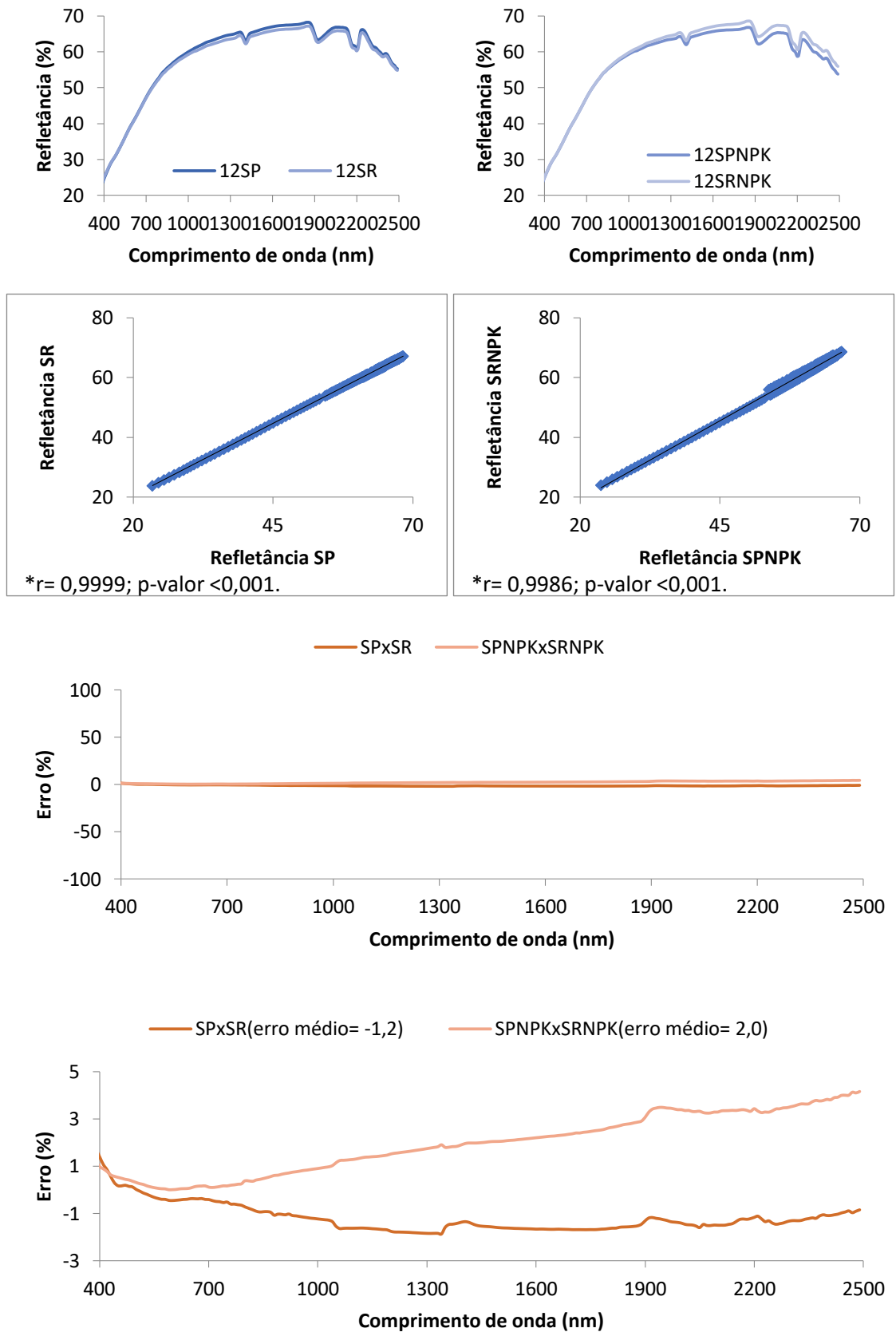


Figura 50. Assinaturas espectrais, gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 13.

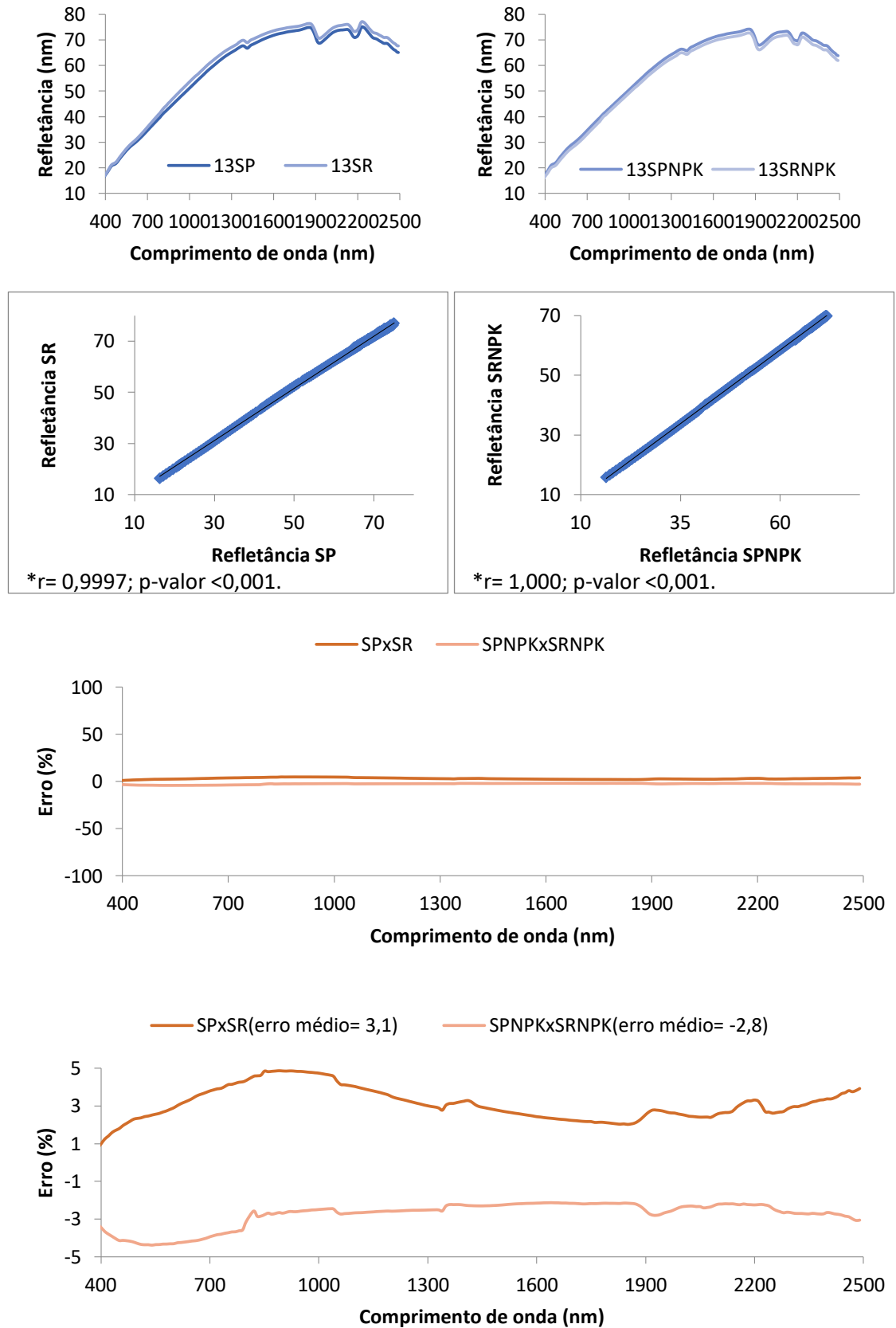
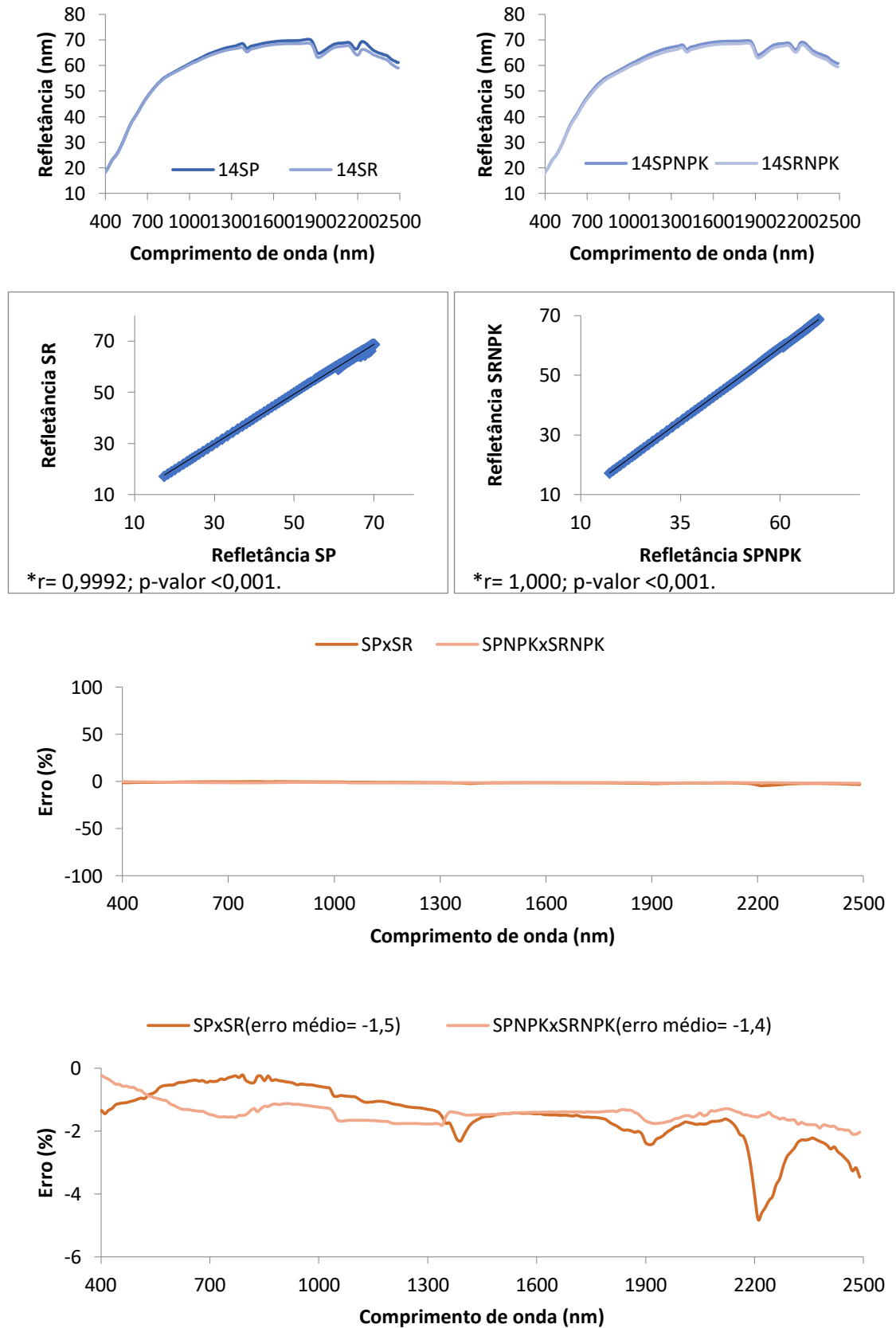


Figura 51. Assinaturas espectrais, gráficos de correlação (r) e variação do erro médio (%) para os distintos experimentos no Solo 14.



11.RESUMO BIOGRÁFICO

Jessica Souza de Oliveira, filha de Normélia Souza de Oliveira e Marcos Antonio de Oliveira, nasceu em 09 de fevereiro de 1984, em Porto Alegre, Rio Grande do Sul. Estudou no colégio Nossa Senhora da Glória durante o ensino fundamental e parte do ensino médio, completado na Escola Técnica Parobé. Nesta, cursou Técnico em Edificações e após, na Escola Técnica da UFRGS, cursou Técnico em Monitoramento e Controle Ambiental. Em 2007 ingressou na Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, graduando-se como Engenheira Agrônoma em 2012. Em março de 2013 iniciou seus estudos de Mestrado em Ciência do Solo no Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Em março de 2015 iniciou seus estudos de Doutorado na mesma instituição, com ênfase em Mineralogia do Solo Forense. De junho de 2018 a fevereiro de 2019 teve a oportunidade de aprimorar seus estudos na Universidad de Córdoba, Espanha. Por motivos familiares, esteve afastada de suas atividades durante a maior parte de 2019. Atualmente, está retomando suas atividades do doutorado e trabalhando como Analista Operacional de Crédito na Cooperativa Sicredi, RS. Em breve, pretende casar-se com Daniel Campos e iniciar uma nova vida em Lisboa, Portugal.

A vida é uma inconstância constante...