



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**RASTREAMENTO DA ORIGEM GEOGRÁFICA DE AMOSTRAS
DE MACONHA APREENDIDAS NAS RUAS DE SÃO PAULO,
POR MEIO DE ASSINATURAS QUÍMICAS**

ELISA KAYO SHIBUYA

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

**Orientador:
Prof. Dr. Jorge Eduardo de Souza**

**São Paulo
2005**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Rastreamento da Origem Geográfica de Amostras de Maconha Apreendidas nas Ruas de São Paulo, por Meio de Assinaturas Químicas

ELISA KAYO SHIBUYA



Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador:
Prof. Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis

São Paulo – 2005

*Ao Márcio, pelo apoio e amor
incondicional.*

*Aos meus pais, pela vida e
oportunidade de trilhar este
caminho.*

Agradecimentos

Gostaria de agradecer em primeiro lugar, ao Prof. Dr. Jorge E. S. Sarkis, idealizador e orientador deste projeto, pela oportunidade única e também por confiar e acreditar em meu trabalho.

Ao Diretor do Centro de Análises e Pesquisas do Instituto de Criminalística do Estado de São Paulo Dr. Osvaldo Negrini Neto pela parceria inovadora que possibilitou a realização deste projeto e, tenho certeza, de outros tantos que estão por vir.

Aos diretores e colaboradores dos Institutos de Criminalística dos Estados participantes

Dr. Jesselino A. Medeiros - Acre

Dra. Eliete Borges - Amapá

Dr. Djalma Conceição Silva - Bahia

Dr. Ranvier Feitosa Aragão - Ceará

Dr. José R. C. Ribeiro - Maranhão

Dr. João T. Gomes e Dra. Ceres I. O. Makssoud - Mato Grosso do Sul

Dr. Joaquim F. Araújo e Dr. Luiz G. R. Malchett - Pará

Dr. Fernando Manoel Dias Alves - Paraná

Dr. Paulo T. C. Vasconcelos - Pernambuco

Ao diretor do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), Dr. Reynaldo L. Victória e a toda equipe do Laboratório de Ecologia Isotópica e em especial aos Profs. Drs. Luiz A. Martinelli, Jean P. H. B. Ometto (pela paciência quase infinita) e Marcelo Z. Moreira, sempre tão solícitos, cuja colaboração fora fundamental desde a aquisição dos dados à interpretação final e elaboração do texto. Obrigada pela receptividade e oportunidade de trabalhar com vocês.

Ao Dr. Ricardo Harakava do Instituto Biológico do Estado de São Paulo, pelas análises preliminares de DNA.

A todos os amigos do Laboratório de Caracterização Química por tornarem o dia a dia tão divertido, e especialmente a cada um de vocês:

Alder S. Pereira, pelas análises iniciais no ICP-OES, mesmo que sem o (n+1);

Ana Paula de S. Lima, pelos anos de amizade sincera;

Helena M. Shihomatsu, pelo carinhoso coração de mãe, onde sempre cabe mais um;

Irene A. T. Bona, minha companheira de sala, pela paciência e incansáveis discussões estatísticas;

João C. Ulrich, o homem da qualidade, por "rodar a baiana" pelas coisas erradas no laboratório;

Márcia Rocha, recém-chegada, pelos fuxicos no corredor;

Marcos A. Hortellani, pelas lendas de Araraquara e por me ensinar tanto sobre peixes, e claro, também por toda ajuda no laboratório;

Maurício H. Kakazu, pelo "suporte experimental" que permite o funcionamento do laboratório, e também pela paciência oriental que tanto me falta;

Mônica S. Campos, pelos "profundos ensinamentos";

Maria Helena B. Marumo, por me introduzir no mundo do DNA;

E finalmente, aos estagiários Natalie S. Furlan e Diogo F. Manfrin – sem a ajuda de vocês o trabalho com certeza seria bem mais longo!

Aos amigos Edinei Koester (UFRGS) e Márcio R. Soares (Esafq-USP) pela amizade e enorme ajuda (e paciência) na fundamentação e interpretação dos resultados.

*Ao meu querido Professor do Instituto de Física (IFUSP) Dr.
Ricardo M. O. Galvão pelas palavras carinhosas de incentivo e amizade.
Obrigada por “botar a maior fé em mim”!*

Ao amigo Manuel O. M. Ferreira, pelos anos de inestimável amizade.

*À amiga Andréa A. Pereira pelo carinho e apoio durante a execução
do trabalho.*

*Aos inseparáveis e eternos amigos Marcelo S. Gomes e Daniela
Nanni.*

*Espero ter retribuído a cada um de vocês, de alguma maneira, a boa
convivência e aprendizados que tanto acrescentaram ao longo destes anos,
não somente ao meu trabalho, mas principalmente à minha vida.*

À FAPESP pelo apoio financeiro.

À FINEP/PADCT

Ao IPEN

*Muitas vezes, as pessoas são egocêntricas, ilógicas e insensatas.
Perdoe-as, assim mesmo.*

*Se você é gentil, as pessoas podem acusá-lo de egoísta, interesseiro.
Seja gentil, assim mesmo.*

*Se você é um vencedor, terá alguns falsos amigos e inimigos verdadeiros.
Vença, assim mesmo.*

*Se você é honesto e franco, as pessoas podem enganá-lo.
Seja honesto e franco, assim mesmo.*

*Se você tem paz e é feliz, as pessoas podem sentir inveja.
Seja feliz, assim mesmo.*

*O bem que você faz hoje, pode ser esquecido amanhã.
Faça o bem, assim mesmo.*

*Dê ao mundo o melhor de você, mas isso pode nunca ser o bastante.
Dê o melhor de você, assim mesmo.*

*Veja você que, no final das contas, sempre foi entre você e Deus.
Nunca foi entre você e as pessoas.*

Madre Teresa de Calcutá

RASTREAMENTO DA ORIGEM GEOGRÁFICA DE AMOSTRAS DE MACONHA APREENDIDAS NAS RUAS DE SÃO PAULO, POR MEIO DE ASSINATURAS QUÍMICAS

Elisa Kayo Shibuya

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um procedimento de rastreamento da origem geográfica de amostras de maconha comercializadas na cidade de São Paulo por meio de assinaturas químicas. Todo o trabalho baseou-se em amostras apreendidas junto a usuários e traficantes, que foram fornecidas pelos Institutos de Criminalística dos Estados participantes. Cerca de 160 amostras provenientes das regiões de produção (Região Amazônica, Polígono da Maconha, localizado no nordeste brasileiro e a região do Mato Grosso do Sul) foram analisadas para constituintes inorgânicos e isótopos estáveis de carbono e nitrogênio. As técnicas analíticas utilizadas foram a espectrometria de massas de isótopos estáveis (IRMS) e de dupla focalização com fonte de plasma induzido (HR-ICP-MS) e a avaliação dos resultados foi realizada utilizando-se a análise de componentes principais e análise de discriminantes linear. A metodologia mostrou-se capaz de discriminar as amostras em função de sua origem geográfica sendo os parâmetros mais importantes os isótopos de carbono e nitrogênio (fatores ligados ao clima) e os níveis de cobre, cobalto, bário, lantânio, zinco, ferro, ítrio e manganês. Foram observados altos níveis de elementos terras raras e manganês para amostras provenientes da região nordeste do país enquanto que os níveis de nutrientes e de bário foram maiores para as amostras apreendidas no Mato Grosso do Sul. Amostras provenientes da região amazônica (Pará e Maranhão) apresentaram por sua vez, concentrações baixas, tanto de elementos nutrientes como de elementos traço, refletindo a intensa lixiviação a que os solos desta região são submetidos permanentemente. Estes resultados encontram-se de acordo com o esperado para cada região, sendo fortes indícios de que as amostras foram cultivadas próximas aos locais de apreensão. Com base nestes dados estimou-se a origem de 80 amostras apreendidas na cidade de São Paulo. Os resultados indicaram que 82,5% destas amostras apresentam origem similar à daquelas apreendidas no Mato Grosso do Sul, enquanto que somente 5% parecem ser originárias do Polígono da Maconha e 12,5% da Região Amazônica. O trabalho contou com a colaboração de nove Estados da nação (São Paulo, Acre, Bahia, Ceará, Maranhão, Mato Grosso do Sul, Pará, Paraná e Pernambuco) e demonstrou a possibilidade de se criar um banco de dados nacional para o monitoramento contínuo da droga consumida no país.

SOURCING THE GEOGRAPHICAL ORIGIN OF MARIJUANA SAMPLES SEIZED IN THE CITY OF SÃO PAULO (BRAZIL) USING CHEMICAL FINGERPRINT

Elisa Kayo Shibuya

ABSTRACT

The aim of this work was a process undertaken with a view to tracking the geographical origin of marijuana samples commercialized in the city of São Paulo by means of their chemical fingerprints, utilizing throughout samples seized from drug users and drug dealers, which were supplied by the Institutes of Criminalistics of the participant States. Nearly 160 samples whose sources were the regions of production (the Amazon, the Marijuana Polygon in Brazil's Northeast, and Mato Grosso do Sul) were analyzed for their inorganic constituents and carbon and nitrogen stable isotopes. The analytical techniques employed were isotope ratio mass spectrometry (IRMS) and high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS) and the results were evaluated using principal component analysis and linear discriminant analysis. This methodology proved capable of discriminating the samples in regard to their geographical origin and the most important parameters were carbon and nitrogen isotopic ratios (factors related to climate), and the levels of copper, cobalt, barium, lanthanum, zinc, iron, yttrium and manganese. It was observed high levels of rare-earth elements and manganese in samples originated from the country's Northeast, whereas the levels of nutrients and barium were higher in the samples seized in Mato Grosso do Sul. Samples from Amazon Region (Pará and Maranhão) showed low concentrations both for nutrient and trace elements, reflecting the intense leaching to which these soils are permanently submitted. Those results are in accordance with was expected for each region, showing strong indications that the samples had been cultivated near the locales where they were seized. Based on these results, the geographical origin of the 80 samples seized in the city of São Paulo was estimated. They indicated that 82.5% presented origins similar to those seized in Mato Grosso do Sull whereas only 5% seem to have come from the Marijuana Polygon, and 12.5% from the Amazon Region. This work profited from the collaboration of nine States of Brazil (São Paulo, Acre, Bahia, Maranhão, Mato Grosso do Sul, Pará, Paraná and Pernanbuco), and demonstrated the possibility to create a national database to continuous monitoring the consumption of that drug in the country.

LISTA DE ABREVIATURAS

- ATS - anfetaminas
- CBD – cannabidiol
- CBN – cannabinoil
- CENA – Centro de Energia Nuclear na Agricultura
- CF-IRMS – espectrometria de massas de isótopos estáveis de fluxo contínuo
- DENARC – Departamento de Narcóticos
- DNA – ácido desoxirribonucleico
- DPF – Departamento de Polícia Federal
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias
- ETR – elementos terras raras
- FAAS – espectrometria de absorção atômica
- HR-ICP-MS – espectrometria de massas de dupla focalização com fonte de plasma acoplado indutivamente
- IAEA – Agência Internacional de Energia Atômica
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- IC – Instituto de Criminalística
- ICP-MS – espectrometria de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente
- ICP-OES – espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma acoplado indutivamente
- INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia
- IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
- IRMS – espectrometria de massas de isótopos estáveis
- LDA – análise de discriminantes linear
- LQ – limite de quantificação
- LSD – ácido lisérgico
- NAA – análise por ativação neutrônica
- NIST – National Institute of Standards and Technologies
- OMS – Organização Mundial da Saúde
- PC – componente principal
- PCA – análise de componentes principais
- Q-ICP-MS – espectrômetro de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente com separador quadrupolo
- RF – rádio frequência

SRM – Standard Reference Material

SSP – Secretaria de Segurança Pública

THC ou Δ^9 -THC – tetrahydrocannabinol

UNESCO – United Nations educational, Scientific and Cultural Organization

UNODC – United Nations Office on Drugs and Crime

XRF – fluorescência de raios-x

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
1.1 <i>CANNABIS SATIVA</i> NO BRASIL E NO MUNDO.....	6
1.2 DROGAS NO ESTADO E NA CIDADE DE SÃO PAULO.....	17
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS E RELEVÂNCIA DO TRABALHO	20
CAPÍTULO 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
3.1 <i>CANNABIS SATIVA</i>	22
3.2 ASSINATURA QUÍMICA	26
3.2.1 ISÓTOPOS ESTÁVEIS – CARBONO E NITROGÊNIO EM PLANTAS.....	27
3.2.1.1 Carbono	28
3.2.1.2 Nitrogênio.....	31
3.2.1.3 Isótopos de Carbono e Nitrogênio em Cannabis sativa.....	33
3.2.1.4 Determinações de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ – a Técnica de IRMS	35
3.2.2 CONSTITUINTES INORGÂNICOS EM PLANTAS	38
3.2.2.1 Elementos Menores e Nutrientes em Solos	39
3.2.2.2 Constituintes Inorgânicos em Cannabis sativa.....	42
3.2.2.3 Técnicas Analíticas Disponíveis	45
3.3 FERRAMENTAS ESTATÍSTICAS UTILIZADAS NA AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS: QUIMIOMETRIA	53
3.3.1 METODOLOGIAS NÃO SUPERVISIONADAS E ANÁLISE EXPLORATÓRIA DOS DADOS	54
3.3.1.1 Método das k médias.....	54
3.3.1.2 Análise de Componentes Principais – PCA.....	54
3.3.2 METODOLOGIA SUPERVISIONADA – ANÁLISE DE DISCRIMINANTES (LDA)	56
CAPÍTULO 4. EQUACIONAMENTO JURÍDICO DO PROJETO	57
CAPÍTULO 5. EXPERIMENTAL	59

5.1 ÁREAS DE ESTUDO.....	59
5.1.1 DIVERSIDADE CLIMÁTICA BRASILEIRA.....	59
5.1.2 GEOLOGIA DAS REGIÕES ESTUDADAS	64
5.2 MATERIAIS E MÉTODO.....	68
5.2.1 AMOSTRAS ANALISADAS.....	68
5.2.2 INSTRUMENTAÇÃO, MATERIAIS E REAGENTES	69
5.2.3 METODOLOGIA ANALÍTICA	69
5.2.3.1 Preparo de Amostras	69
5.2.3.2 Determinações por IRMS	70
5.2.3.3 Preparo de Amostras para Análises por HR-ICP-MS	70
5.2.3.4 Parâmetros Experimentais e Elementos Determinados por HR-ICP-MS.....	71
5.3 ESTRATÉGIA E ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	74
CAPÍTULO 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	76
6.1 AVALIAÇÃO PRELIMINAR DOS RESULTADOS - ISÓTOPOS ESTÁVEIS.....	76
6.1.1 RESULTADOS OBTIDOS PARA O MATERIAL CERTIFICADO.....	76
6.1.2 RESULTADOS OBTIDOS PARA AS REGIÕES ESTUDADAS	78
6.1.3 CONSTRUÇÃO DO MODELO E CLASSIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SÃO PAULO SEGUNDO ISÓTOPOS DE C E N.....	95
6.2 AVALIAÇÃO PRELIMINAR DOS RESULTADOS - CONSTITUINTES INORGÂNICOS.....	100
6.2.1 ANÁLISE DE MATERIAL DE REFERÊNCIA	100
6.2.2 RESULTADOS OBTIDOS PARA <i>CANNABIS</i>	104
6.2.3 CONSTRUÇÃO DO MODELO DE CLASSIFICAÇÃO UTILIZANDO-SE CONSTITUINTES INORGÂNICOS – CLASSIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SÃO PAULO	118
CAPÍTULO 7. MODELO FINAL DE CLASSIFICAÇÃO - ASSINATURA QUÍMICA	123
7.1 ESTUDOS DE CASO.....	127
7.1.1 ORIGEM DAS AMOSTRAS APREENDIDAS NA CIDADE DE SÃO PAULO	127
7.1.2 RECLASSIFICAÇÃO DOS <i>OUTLIERS</i> – VERIFICAÇÃO DA PROCEDÊNCIA	131
7.1.3 ORIGEM DAS AMOSTRAS APREENDIDAS NO ACRE	135
7.1.4 ORIGEM DAS AMOSTRAS APREENDIDAS NO PARANÁ	139

CAPÍTULO 8. CONCLUSÕES.....	140
BIBLIOGRAFIA.....	144
APÊNDICES.....	156
ANEXOS.....	169

Índice de Tabelas

Tabela 1: Apreensões realizadas no Brasil entre os anos de 2000 e 2003 pelas Polícias Federais e Estaduais nas regiões brasileiras, e total de apreensões no país, segundo dados oficiais do Departamento de Polícia Federal.	15
Tabela 2: Concentração média esperada para alguns elementos nos principais tipos de rochas, com base nos dados fornecidos por Kabata-Pendias.	41
Tabela 3: Número de amostras analisadas para cada Estado e ano de apreensão	68
Tabela 4: Padrões utilizados nas determinações de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$.	70
Tabela 5: Parâmetros experimentais do microondas.	71
Tabela 6: Isótopos medidos neste trabalho.	72
Tabela 7: Elementos que apresentaram interferências isobáricas e que foram corrigidas utilizando-se a equação matemática do instrumento.	72
Tabela 8: Parâmetros experimentais do HR-ICP-MS.	73
Tabela 9: Resultados obtidos para o padrão atropina ($n=6$).	77
Tabela 10: Valores médios de $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ obtidos para cannabis em comparação com plantas colhidas no cerrado e na região Amazônica.	84
Tabela 11: Classificação das amostras apreendidas no Nordeste brasileiro segundo a técnica de k-means.	92
Tabela 12: Classificação das amostras das principais regiões produtoras de cannabis no Brasil e das amostras apreendidas na cidade de São Paulo, segundo análise de discriminantes*	97
Tabela 13: Resultados obtidos para o material de referência NIST SRM 1547 (Peach Leaves) em comparação com valores certificados e valores da literatura (em ng g^{-1}).	101
Tabela 14: Valores de limite de quantificação obtidos para os elementos de interesse (10σ , $n=8$).	103
Tabela 15: Valores mínimo e máximo observados para amostras de cannabis provenientes dos diferentes Estados estudados e intervalos de concentração obtidos da literatura.	107
Tabela 16: Matriz dos componentes para as amostras de cannabis considerando-se os níveis de concentração elementar.	114

Tabela 17: Total de variância (individual e cumulativa) explicada por cada uma das componentes principais, considerando-se os seguintes elementos: Mn, Fe, Ba, Sr, Ce, Co, Cu, Ga, La e Zn.	115
Tabela 18: Número de amostras consideradas na construção do modelo de classificação utilizando-se a análise de discriminantes e resultados de constituintes inorgânicos.	118
Tabela 19: Peso de cada elemento nas variáveis canônicas 1 e 2 na discriminação das amostras apreendidas nas diferentes regiões brasileiras utilizando-se resultados de constituintes inorgânicos.	119
Tabela 20: Resultados obtidos através da análise de discriminantes (LDA) para o grupo de treinamento (calibration set) e para as amostras apreendidas em São Paulo utilizando-se constituintes inorgânicos.	120
Tabela 21: Classificação das amostras do grupo de treinamento e validação cruzada, segundo análise de discriminantes utilizando-se os elementos listados na Tabela 22.	124
Tabela 22: Funções discriminantes 1 e 2.	125
Tabela 23: Classificação das amostras apreendidas na cidade de São Paulo através da análise de discriminantes utilizando-se os dados isotópicos e elementares previamente definidos no modelo.	127
Tabela 24: Classificação dos outliers isotópicos utilizando-se a análise de discriminantes e as seguintes variáveis - $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, Cu, Co, Ba, La, Zn, Fe, Y e Mn.	131
Tabela 25: Classificação das amostras apreendidas no Acre segundo análise de discriminantes utilizando-se as seguintes variáveis ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, Cu, Co, Ba, La, Zn, Fe, Y e Mn).	137

Índice de Figuras

Figura 1: Apreensões de drogas no mundo segundo relatório da UNODC de 2004.	4
Figura 2: Apreensões mundiais de cannabis segundo a UNODC em 2004	7
Figura 3: Estatísticas mundiais de apreensões de (A) maconha entre 1985 e 2001, e (B) haxixe entre 1980 e 2002 segundo relatório da UNODC de 2004	8
Figura 4: Apreensão de maconha no mundo entre 1989 e 2002 segundo relatório da UNODC de 2004.	9
Figura 5: Dados mundiais de apreensão de cannabis, em ordem de relevância	10
Figura 6: Principais locais de plantio de Cannabis no Brasil, rotas de tráfico e operações de erradicação realizadas pelo DPF no ano 2000.	13
Figura 7: Apreensões de maconha realizadas no Brasil entre os anos de 1997 a 2002	14
Figura 8: Diagrama básico de um espectrômetro de massas de isótopos estáveis de fluxo contínuo (CF-IRMS).	37
Figura 9: limites de detecção alcançados pelas diferentes técnicas analíticas em amostras líquidas	45
Figura 10: diagrama básico de um espectrômetro de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente.	49
Figura 11: Esquema básico do HR-ICP-MS com geometria Nier-Johnson reversa	51
Figura 12: Unidades climáticas brasileiras. Fonte: site www.ibge.gov.br	61
Figura 13: Resultados de $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ (em ‰) obtidos para amostras apreendidas nos Estados do Mato Grosso do Sul, Pernambuco, Pará, Bahia, Maranhão e Ceará.	79
Figura 14: Histograma para composição isotópica de carbono (em ‰) para (A) amostras apreendidas no Nordeste brasileiro (regiões secas – Bahia, Ceará e Pernambuco) e (B) em regiões chuvosas (Maranhão, Pará e Mato Grosso do Sul).	81
Figura 15: Histograma para composição isotópica de nitrogênio (em ‰) para (A) amostras apreendidas no Nordeste brasileiro (regiões secas - Bahia, Ceará e Pernambuco) e (B) em regiões chuvosas (Maranhão, Pará e Mato Grosso do Sul)	82
Figura 16: Resultados obtidos para as amostras apreendidas no Maranhão em comparação com os valores médios obtidos para as outras regiões	86

Figura 17: Perfil isotópico das amostras apreendidas em Pernambuco em comparação com os valores médios obtidos para as outras regiões ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ em ‰).	86
Figura 18: Perfil isotópico das amostras apreendidas no Ceará, em comparação com a média obtida para os outros estados ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ em ‰).	87
Figura 19: Distribuição dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ para os diferentes estados da região Nordeste.	89
Figura 20: Gradiente de precipitação em Pernambuco do litoral ao interior do Estado.	90
Figura 21: Classificação das amostras apreendidas nos Estados do Nordeste brasileiro segundo a técnica de k-means.	91
Figura 22: Classificação das amostras de regiões úmidas segundo a técnica de k-means.	93
Figura 23: Perfil isotópico das amostras (em ‰) apreendidas em São Paulo em comparação com a média obtida para os outros.	96
Figura 24: (A) Distribuição das amostras das principais regiões produtoras no mapa territorial utilizando-se os isótopos estáveis de C e N. (B) Classificação das amostras apreendidas em São Paulo.	98
Figura 25: Resultados obtidos para alguns elementos no material de referência NIST SRM 1547 (peach leaves) normalizados pelo valor certificado.	102
Figura 26: Concentração média obtida para os elementos medidos nas amostras de cannabis apreendidas nas três regiões estudadas.	105
Figura 27: Dispersão dos resultados para amostras apreendidas nas diferentes regiões estudadas em função das 4 primeiras componentes principais obtidas considerando-se as seguintes variáveis: Mn, Fe, Ba, Sr, Ce, Co, Cu, Ga, La e Zn.	116
Figura 28: Distribuição das amostras do grupo de treinamento utilizando-se o perfil de constituintes inorgânicos.	121
Figura 29: Distribuição das amostras apreendidas em São Paulo no mapa territorial estabelecido com base na análise de constituintes inorgânicos.	122
Figura 30: Distribuição das amostras do modelo no espaço das funções canônicas, utilizando-se os isótopos estáveis de C e N e os seguintes elementos: Cu, Co, Ba, La, Zn, Fe, Y e Mn. Os centróides representam os valores médios de cada grupo.	126
Figura 31: Distribuição das amostras apreendidas na cidade de São Paulo no espaço das funções discriminantes, considerando-se os perfis isotópicos e elementares previamente definidos no modelo ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, Cu, Co, Ba, La, Zn, Fe, Y e Mn).	128

Figura 32: Representação dos resultados obtidos para as amostras apreendidas na cidade de São Paulo utilizando-se a função discriminante, no gráfico dos isótopos de C e N (em ‰). _ 129

Figura 33: Reclassificação das amostras descartadas do modelo segundo análise de discriminantes considerando-se os isótopos de carbono e nitrogênio e os seguintes elementos: Cu, Co, Ba, La, Zn, Fe, Y e Mn. _____ 132

Figura 34: Classificação das amostras apreendidas no Mato Grosso do Sul que apresentaram perfis de $\delta^{13}\text{C}$ acima do esperado. _____ 133

Figura 35: Classificação das 9 amostras apreendidas no Ceará que apresentaram perfis de $\delta^{15}\text{N}$ acima do esperado para a região Nordeste. _____ 134

Figura 36: Classificação das quatro amostras apreendidas em Pernambuco e que apresentaram níveis de $\delta^{15}\text{N}$ acima do esperado para a região Nordeste. _____ 134

Figura 37: Resultados de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ obtidos para as amostras do Acre em comparação com a média obtida para as outras regiões (as barras correspondem a 2σ) _____ 136

Figura 38: Classificação das amostras apreendidas no Acre segundo funções canônicas, utilizando-se os perfis isotópicos e elementares previamente definidos no modelo ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, Cu, Co, Ba, La, Zn, Fe, Y e Mn). _____ 137

Figura 39: Classificação das amostras apreendidas no Paraná segundo funções canônicas, utilizando-se os perfis isotópicos e elementares previamente definidos no modelo ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, Cu, Co, Ba, La, Zn, Fe, Y e Mn). _____ 139

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

Drogas ilícitas são normalmente definidas como substâncias que alteram o estado de consciência, a percepção e as sensações do indivíduo, estimulando, perturbando ou deprimindo o funcionamento do sistema nervoso central¹. Podem ser divididas, de acordo com sua ação no sistema nervoso central em: depressores (barbitúricos, álcool e opiáceos), estimulantes (nicotina, cocaína, crack e anfetaminas), alucinógenos (LSD^{*}), perturbadores (maconha e derivados) e drogas de ação mista (ecstasy).

Atualmente, o consumo e produção de drogas atingem praticamente todos os países do mundo, embora sua extensão e características sejam diferentes de região para região em função de fatores econômicos, sociais e culturais. Esta indústria ilegal movimenta recursos, mão de obra e infra-estrutura tão complexa que representa um impacto substancial na economia mundial, principalmente nos países mais pobres, movimentando por ano cerca de US\$ 500 bilhões no mundo todo, segundo estimativas das Nações Unidas.

De acordo com um estudo realizado pela *United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization* (UNESCO)², as décadas de 1980 e 1990 foram fortemente marcadas por um verdadeiro crescimento nas atividades relacionadas à produção e tráfico de drogas. Neste período surgiram também as grandes organizações criminosas, atualmente espalhadas e enraizadas por todo o mundo. Pode-se dizer que a globalização, responsável pelo grande aumento nas rotas de comércio lícito, tornou vulneráveis ao crime organizado todos os países

^{*} *lysergic acid diethylamide* ou ácido lisérgico

do mundo*. Com isso, segundo Kazancigil, a cocaína que até pouco tempo atrás era cultivada basicamente na Bolívia, Peru e Colômbia já pode ser encontrada no Equador, Venezuela, Panamá, Guiana e também no Brasil, além de outros países espalhados por todos os continentes². Foi neste período também que o Brasil começou a fazer parte de uma das principais rotas do tráfico internacional, cujos destinos principais são países da Europa e Estados Unidos, que persiste até os dias de hoje.

As drogas representam uma importante fonte de renda, podendo enriquecer além de grupos de pessoas e empresas, todo um país. Além do problema em si, esta atividade ilícita acaba por envolver outras práticas como o tráfico de armas, contrabando e jogos proibidos. Pode apresentar também vínculos com ocorrências mais “banais” como roubo de carros, aviões e assaltos a bancos, como ocorre no Brasil, especialmente na região Amazônica³.

As características e *modus operandi* das facções criminosas e as conseqüências deste comércio ilegal variam enormemente de região para região, sendo que uma solução para o problema passa necessariamente pela compreensão destes mecanismos. Segundo Schiray⁴, apesar da gravidade da situação, poucos estudos sérios têm sido realizados até o momento no sentido de se avaliar o real impacto deste comércio ilegal, e menor ainda têm sido os esforços em se utilizar este conhecimento na prevenção do problema.

Estudos realizados no México, China, Índia e Brasil pela UNESCO mostraram que o tráfico se estabelece facilmente em cidades cujo Estado é ausente, exercendo um forte atrativo à camada mais pobre da sociedade, que enxerga neste comércio ilegal a única oportunidade de ascensão econômica⁵. Esta pesquisa coloca ainda as favelas do Rio de Janeiro como um exemplo típico e extremo de uma sociedade completamente dominada pelo narcotráfico⁴. Uma conclusão extremamente relevante, e até mesmo assustadora destes estudos, é que todas as cidades avaliadas apresentaram um altíssimo grau de corrupção, envolvendo diversos órgãos do Estado. Constatou-se também a existência de inúmeras empresas (reais ou “fantasmas”),

* Por exemplo, dinheiro ganho ilicitamente na Colômbia ou Itália pode ser “lavado” no Brasil ou em qualquer outra parte do mundo, interligando os países em uma estrutura extremamente complexa.

utilizadas na lavagem de recursos. Situação mais grave ocorre em algumas localidades da região Amazônica, onde o Estado é tão deficiente que pessoas ligadas diretamente ao narcotráfico ocupam posições de grande influência sobre a economia, e até mesmo o destino político da região⁴.

De acordo com o relatório da *United Nations Office on Drugs and Crime* (UNODC) de 2004 cerca de 3% da população mundial, ou 185 milhões de pessoas, fazem uso de drogas ilícitas, o que representa 4,7% da população entre 15 e 64 anos⁶. A *cannabis** apresenta cerca de 150 milhões de usuários (2,3% da população), seguida pela anfetamina, com cerca de 30 milhões de consumidores⁶. A cocaína e heroína apresentam cerca de 13 e 9 milhões de usuários respectivamente, representando o maior problema em termos de saúde pública. Apesar disso, a *cannabis* ganha grande importância por ser a droga mais produzida e consumida, atingindo praticamente todos os países do mundo. Ainda segundo o mesmo boletim, entre 30 e 32 mil toneladas de *cannabis* são produzidas por ano, sendo a parcela apreendida estimada em torno de 15%. A produção anual estimada para as outras drogas fica em torno de 520 t de anfetaminas, 700 t de cocaína e 4.500 t de derivados de ópio⁶.

O continente americano apresenta as maiores apreensões tanto de *cannabis* (Estados Unidos e México, com 34% e 23% do total mundial de apreensões respectivamente) quanto de cocaína e seus derivados (América do Sul com 55% e América do Norte com 32% do total mundial em 2002), enquanto que a Ásia lidera o total de apreensões dos derivados de ópio (43% do total mundial em 2002); o número de apreensões de anfetaminas concentra-se basicamente nos países da ásia e do Leste Europeu (mais da metade do total de 2002)⁶. A produção por sua vez é liderada pela Colômbia (cocaína - estimado em 56% do total mundial em 2002), Afeganistão (ópio, com cerca de 75% da produção mundial em 2002), Estados Unidos (*cannabis* representando mais de 50% da produção mundial) e Ásia e Europa (anfetaminas)⁶.

* Segundo a Organização Mundial da Saúde este termo pe utilizado para denotar várias preparações psicoativas da planta de marijuana ou *Cannabis sativa*, incluindo a folha, o haxixe e o óleo de haxixe.

As apreensões mundiais para os diferentes tipos de drogas, segundo levantamento da UNODC estão representadas na Fig. 1. Para os últimos quatro anos, observou-se a seguinte tendência: aumento nas apreensões de *cannabis* e derivados de ópio, e uma ligeira queda nas apreensões de cocaína e anfetaminas⁶.

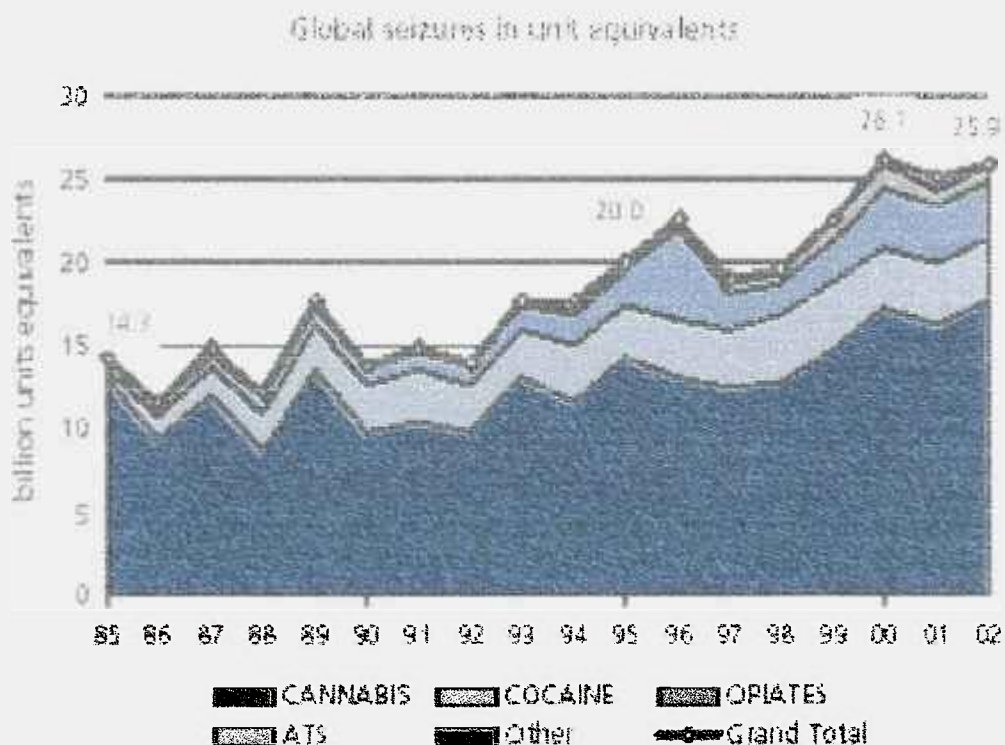


Figura 1: Apreensões de drogas no mundo segundo relatório da UNODC de 2004. Apesar de terem sido observadas quedas na quantidade de material apreendido para algumas drogas específicas como a cocaína, a tendência mundial é de um aumento significativo no consumo e produção de uma forma geral (fonte UNODC *World Drug Report 2004*).

A unidade expressa no eixo das ordenadas refere-se ao número de doses (quantidade de material apreendido dividido pela quantidade de uma dose típica) facilitando a avaliação do impacto dos diferentes tipos de droga no mundo.

Pode-se observar que apesar de todas as ações governamentais, o consumo e tráfico de drogas crescem em todo o mundo. Além das regiões tradicionalmente consumidoras

(América, Europa e África, em ordem de relevância), dados recentes indicam um grande avanço nos países do leste Europeu (principalmente de anfetaminas), onde as estatísticas começam a ser realizadas⁶. Segundo o jornal Folha de São Paulo⁷, um relatório anual referente ao ano de 1999 elaborado pela Junta para o Controle Internacional de Entorpecentes, órgão que assessora a ONU, informou que na América do Sul a maconha é a droga mais consumida entre jovens de 15 a 19 anos. No Brasil, o quadro é bastante similar, observando-se um crescente aumento nas apreensões de *cannabis* e seus derivados. As drogas ilícitas mais populares no país são a maconha, cocaína e pasta de coca, sendo a maconha de longe a mais produzida, principalmente para consumo interno.

1.1 CANNABIS SATIVA NO BRASIL E NO MUNDO

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), *cannabis* é um termo genérico para denotar várias preparações psicoativas da planta de maconha ou *Cannabis sativa*, incluindo a folha, o haxixe e o óleo de haxixe. O termo maconha por sua vez é normalmente utilizado para denotar especificamente a droga pronta para consumo em forma de cigarro, critério adotado neste trabalho.

Segundo a Interpol, o plantio em larga escala da *Cannabis sativa* como droga ilícita ocorre principalmente em países localizados na Ásia, África e América Latina, entre os quais pode-se destacar: Afeganistão, Camboja, Colômbia, Jamaica, Marrocos, México, Nigéria, Paquistão, África do Sul e Tailândia⁶. Mais recentemente, outros países do sudeste asiático (Indonésia, República Democrática Popular do Laos e Filipinas) têm aparecido como regiões produtoras importantes. Estima-se que no mundo todo a área plantada esteja na faixa de 670 a 1.800 mil hectares, sendo relatado o cultivo em mais de 140 países, das quais 13 localizam-se na América Latina⁶. Na Fig. 2 são apresentados os dados de plantio e nível de abuso de *cannabis* levantados pela UNODC em seu relatório de 2004.

Nos últimos anos, vários programas de erradicação desta planta têm sido promovidos em diversas partes do mundo, inclusive no Brasil. Apesar disto, a *cannabis* continua sendo a droga mais traficada.

A maconha é geralmente usada em forma de cigarro, chamado de baseado ou fino. Existe uma preparação mais potente obtida da resina das inflorescências superiores da planta chamada haxixe que é cerca de oito vezes mais potente. O haxixe é largamente difundido na Europa, sendo praticamente desconhecido no Brasil (Fig. 3). A maior apreensão desta droga no Brasil ocorreu no primeiro semestre de 2004, quando foram apreendidas cerca 350 kg deste material⁸.

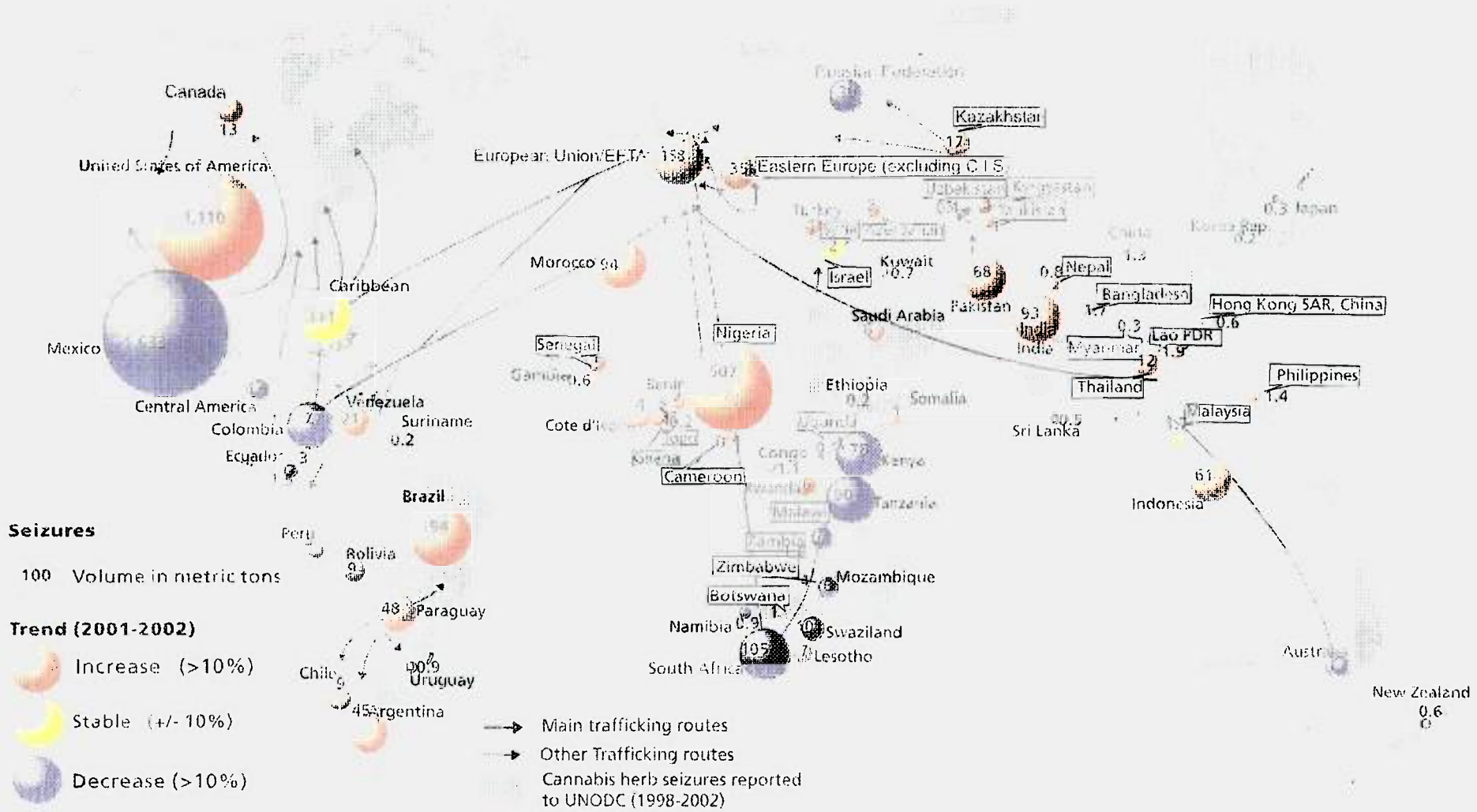


Figura 2: Apreensões mundiais de *cannabis* segundo a UNODC em 2004 -- fonte UNODC, *World Drug Report 2004*)

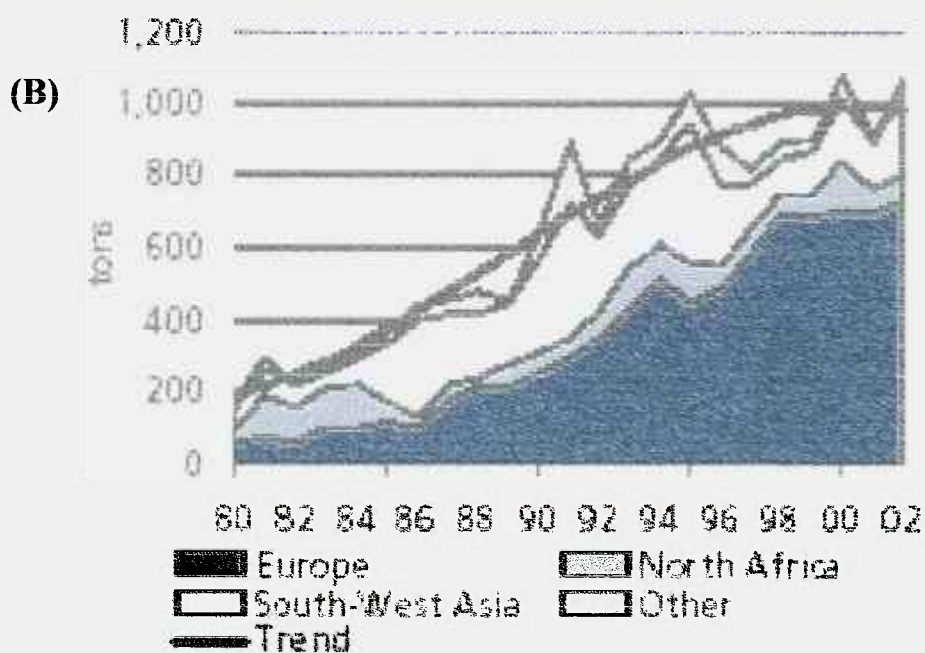
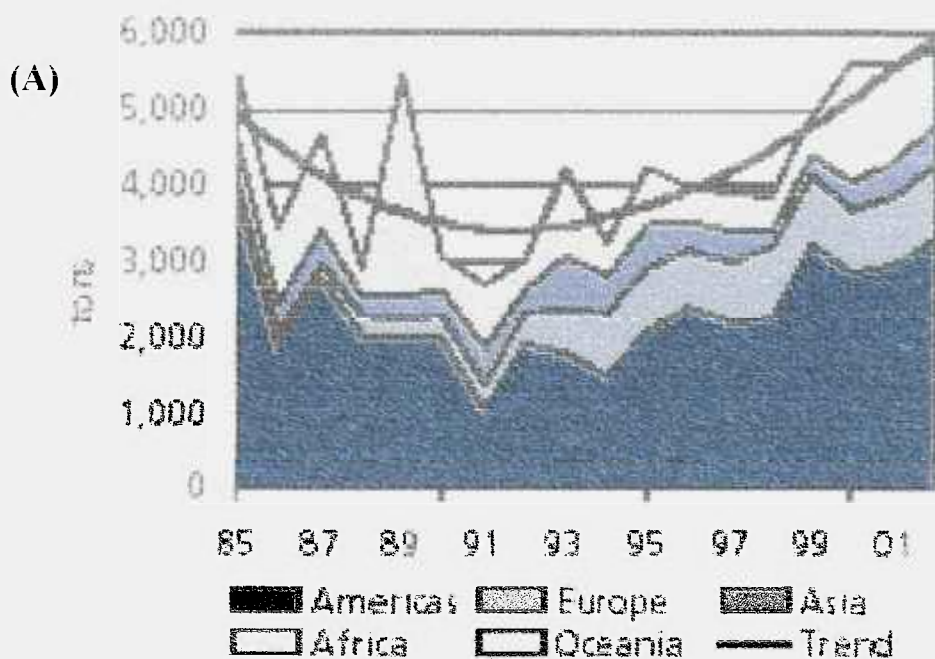


Figura 3: Estatísticas mundiais de apreensões de (A) maconha entre 1985 e 2001, e (B) haxixe entre 1980 e 2002 segundo relatório da UNODC de 2004. (fonte UNODC, *World Drug Report* 2004)

Na Fig. 4 são apresentados os dados mundiais de apreensão de maconha no período de 1989 a 2002 – observa-se um aumento considerável destes números a partir do ano 2000.

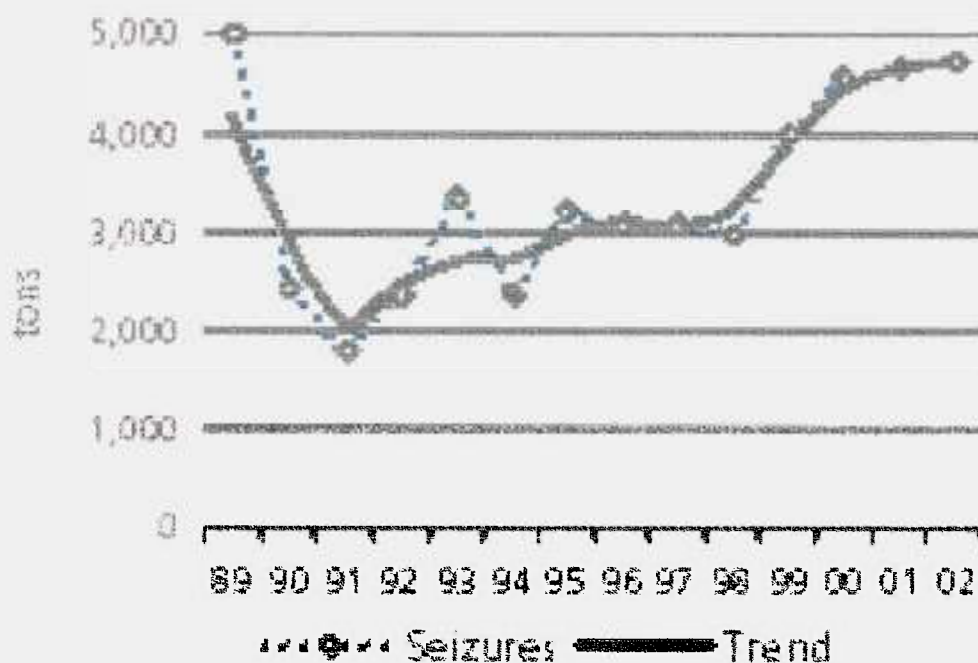


Figura 4: Apreensão de maconha no mundo entre 1989 e 2002 segundo relatório da UNODC de 2004. (fonte UNODC, *World Drug Report 2004*)

A América Latina representa um dos principais pólos no que se refere tanto ao comércio quanto à produção e consumo de drogas ilícitas. Diferente do que ocorria há alguns anos, quando o Brasil era caracterizado como corredor para o tráfico de drogas produzidas em outros países da América do Sul (*cannabis*: Paraguai e Colômbia; cocaína: Colômbia, Peru e Bolívia) a produção nacional de entorpecentes vem aumentando de forma assustadora, movimentando cerca de US\$ 10 bilhões por ano⁶. Estes números colocam o Brasil em quarto lugar em termos de apreensão de *cannabis* no mundo, atrás apenas do México, Estados Unidos e Nigéria – Fig.

5. Como consequência, o país vem reunindo todos os problemas relacionados a esse mal: produção, tráfico, consumo, violência e lavagem de dinheiro*.

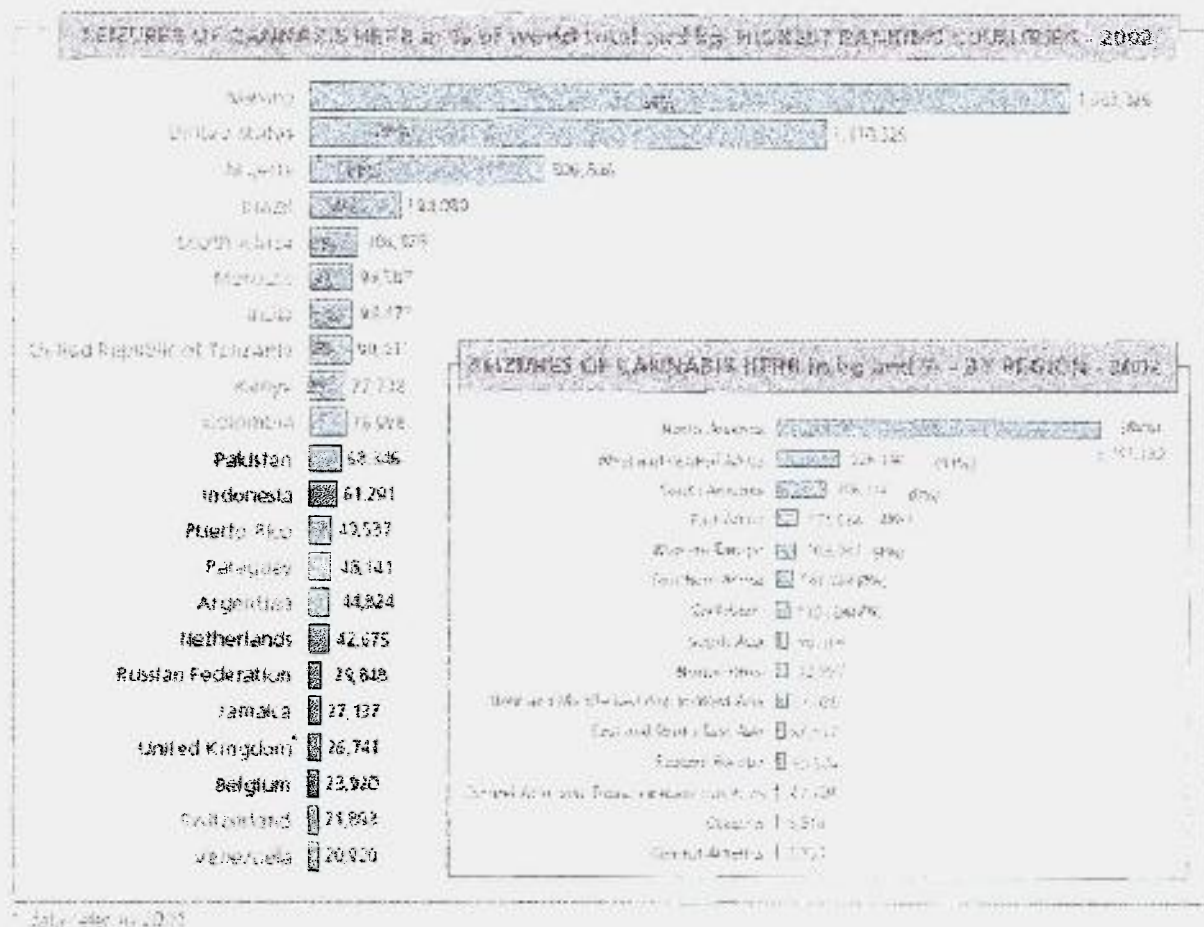


Figura 5: Dados mundiais de apreensão de *cannabis*, em ordem de relevância – observa-se que o Brasil ocupa o quarto lugar no mundo em termos de apreensão. (fonte UNODC, *World Drug Report 2004*)

Embora a Polícia Federal venha fazendo um trabalho contínuo na erradicação destas plantas, não existem até o momento estudos detalhados a respeito da produção, distribuição e consumo da erva no país. Os dados aceitos oficialmente apontam a região do semi-árido

* Segundo Schiray, apesar da gravidade do problema, o Brasil não é realmente especializado no comércio e produção de drogas como sua vizinha Colômbia. Isto significa que o impacto direto deste comércio ilegal na economia do país ainda é pequeno, o que já não é verdade quando se leva em conta todas as outras atividades criminosas que podem estar relacionadas ao narcotráfico.

nordestino, que compreende as cidades de Petrolina, Cabrobó, Salgueiro, Floresta entre outras e a bacia do rio São Francisco, ao norte do Estado da Bahia (o chamado Polígono da Maconha)⁹, como uma das áreas de maior produtividade (estimada em cerca de 3.300 toneladas ao ano), sendo Pernambuco o Estado líder na produção^{10,11}. No entanto, sabe-se também que a repressão ostensiva a estas lavouras nos últimos 10 anos vem provocando a migração de parte dos produtores para o Maranhão, que já vem sendo considerado por alguns especialistas como sendo o maior produtor da erva no país^{12,13}.

O número de apreensões no país por sua vez, é liderado pelo Estado do Mato Grosso do Sul⁸. Segundo os últimos boletins da UNODC^{6,14}, o Paraguai, país que faz fronteira com este Estado, é o segundo maior produtor desta droga na América Latina (atrás apenas da Colômbia) com rotas de tráfico dentro do território brasileiro, contribuindo para o aumento das estatísticas na região¹⁵. Apesar de não serem observados níveis significativos de erradicações no Estado do Mato Grosso do Sul nos últimos anos, esta região ainda é intensamente monitorada pela Polícia, principalmente por servir como porta de entrada da maconha cultivada no Paraguai para o Brasil. Além disso, existem relatos sobre o cultivo desta erva na região de fronteira entre os dois países¹⁶.

Uma característica peculiar em nosso país é que a planta de *Cannabis* é cultivada principalmente no meio de plantações comuns, dificultando a localização pela Polícia; sabe-se também que nestas plantações o manejo do solo como o uso de fertilizantes é realizado com frequência¹⁷, existindo também informações sobre regiões de produção altamente irrigadas (comunicação pessoal).

Na Fig. 6, extraída do relatório do Departamento de Polícia Federal, são mostradas as principais regiões de produção e rotas de distribuição de maconha conhecidas no país no ano 2000. Informações recentes indicam o surgimento de tráfico entre o Paraguai e a região Nordeste, principalmente o Estado do Ceará⁹. Esta nova rota pode ser consequência das já citadas operações de campo realizadas nos Estados da Bahia e Pernambuco que resultaram

na erradicação de mais de 10 milhões de pés de maconha entre os anos de 2000 e 2003, levando a uma menor oferta da droga na região⁸. Ainda segundo informações da Polícia, a maconha produzida nos Estados da Região Norte do país, principalmente Maranhão, parece estar sendo traficada diretamente para países da Europa (comunicação pessoal).

PRINCIPAIS ERRADICAÇÕES OCORRIDAS NO ANO 2000

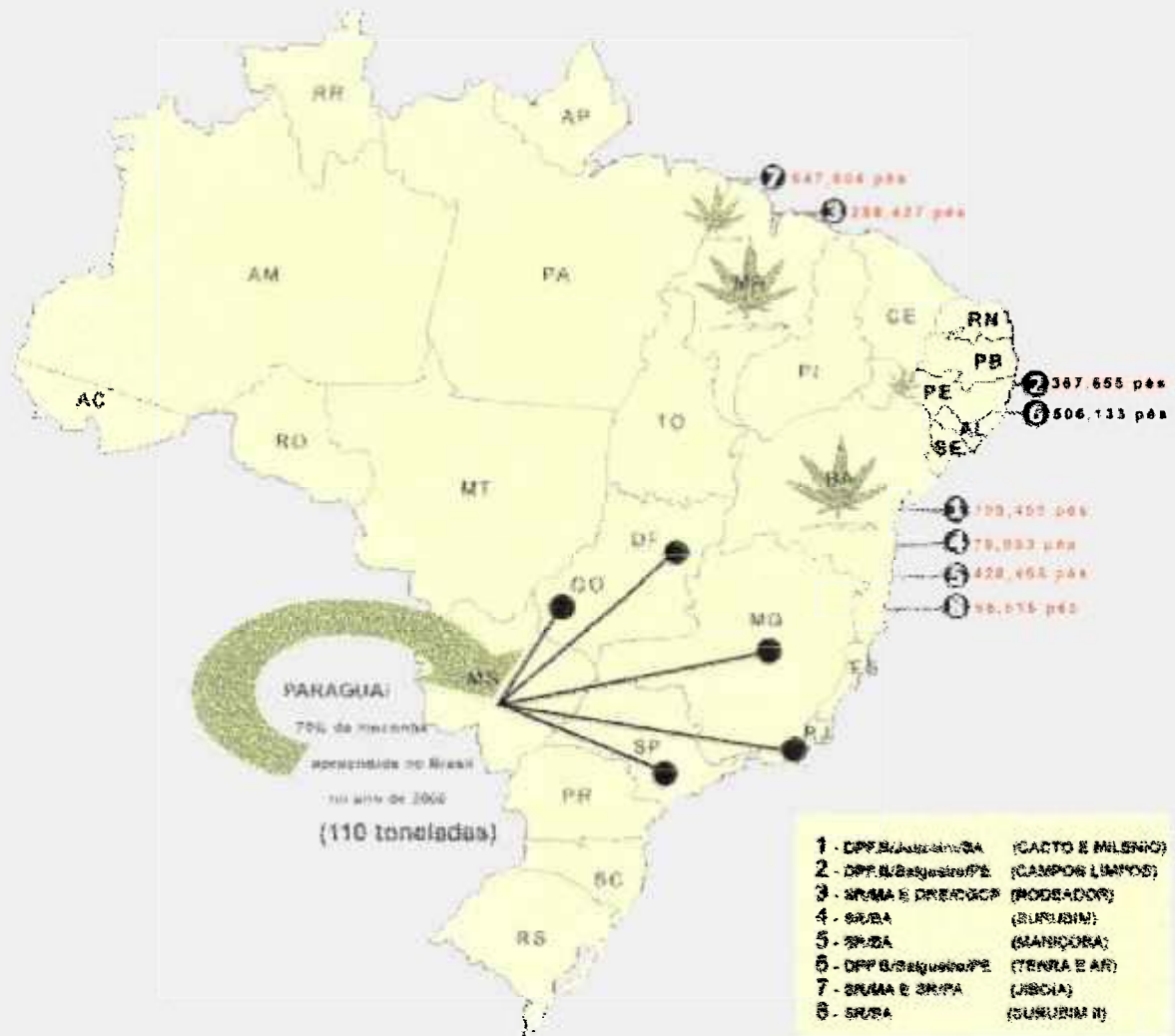


Figura 6: Principais locais de plantio de *Cannabis* no Brasil, rotas de tráfico e operações de erradicação realizadas pelo DPF no ano 2000. No quadro são citadas as principais operações de campo responsáveis pelas erradicações. (fonte www.dpf.gov.br)

Geralmente as estatísticas sobre produção, tráfico e comercialização de drogas baseiam-se em quantidades apreendidas destes materiais. No Brasil estima-se que a razão é de 10 evasões para cada apreensão (comunicação pessoal).

Segundo informações da Polícia Federal e o boletim da UNODC, a maior apreensão no país ocorreu em 2002 quando foram tirados de circulação cerca de 194 toneladas de *cannabis*, representando um aumento de mais de 30% com relação ao ano anterior^{6,8}. Na Fig. 7 pode-se observar as apreensões totais realizadas pelas Polícias Federais e Estaduais entre 1997 e 2004⁶.

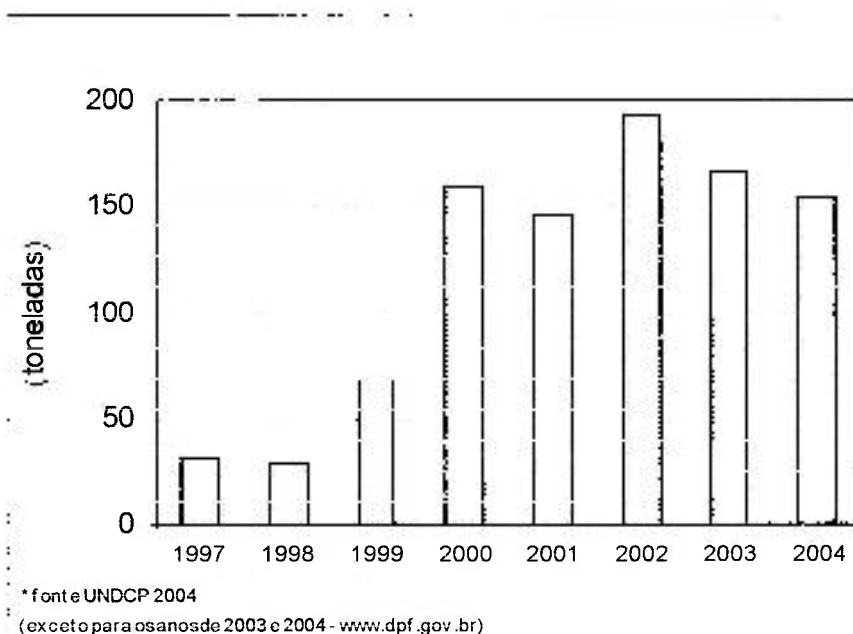


Figura 7: Apreensões de maconha realizadas no Brasil entre os anos de 1997 a 2002, segundo dados da UNODC e da Polícia Federal.

Os dados sobre apreensões de maconha no país entre 2000 e 2003, para as diferentes regiões brasileiras, podem ser observados na Tab. 1. Os altos índices nas regiões Sul e Sudeste, que incluem os principais Estados brasileiros como São Paulo e Rio de Janeiro, encontram-se relacionados ao consumo interno, representando os principais mercados nacionais. A região Centro-Oeste, onde está localizado o Estado do Mato Grosso do Sul, foi responsável por cerca de 50% do volume apreendido nos últimos anos. Na região Nordeste,

que concentra grande parte da produção nacional, os números são relativamente baixos (cerca de 5% do total nacional); as erradicações por sua vez são altas, liderando o ranking juntamente com a região Norte do país.

Tabela 1: Apreensões realizadas no Brasil entre os anos de 2000 e 2003 pelas Polícias Federais e Estaduais nas regiões brasileiras, e total de apreensões no país, segundo dados oficiais do Departamento de Polícia Federal. (fonte www.dpf.gov.br)

Região	2000		2001		2002		2003	
	Maconha (kg)	Pés de maconha (unidades)	Maconha (kg)	Pés de maconha (unidades)	Maconha (kg)	Pés de maconha (unidades)	Maconha (kg)	Pés de maconha (unidades)
NE	7,332	3,080,496	8,202	2,807,320	8,203	2,259,103	7,076	1,843,497
CO	123,034	309	97,210	1,542	102,293	-	66,039	-
S	10,630	12	25,639	5	33,709	18	38,522	-
SE	18,221	-	15,490	321	48,028	289	53,094	-
N	169	618,844	132	1,014,658	507	61,980	123	10
Total no país	159,386	3,699,661	146,672	3,823,846	192,941	2,594,101	164,969	1,843,507

Até pouco tempo atrás, uma das principais dificuldades encontradas neste tipo de levantamento estava relacionada à inexistência de um banco de dados único, reunindo as estatísticas de apreensões e erradicações realizadas pelos diferentes órgãos, como Polícias Federal e Estaduais. Este quadro vem mudando gradualmente com o advento da *internet*, sendo que as principais informações referentes a este tema podem ser levantadas na página oficial do Departamento de Polícia Federal (www.dpf.gov.br).

Apesar disso, é importante observar que estes dados ainda são um pouco confusos e não esclarecem se os grandes saltos nos índices de apreensão e erradicação de maconha nos últimos anos (Fig. 7) estão diretamente relacionados ao aumento na produção e consumo ou apenas a uma ação mais efetiva da Polícia. Causa-nos surpresa também, o pequeno índice de apreensões na região Nordeste, onde se supõem estarem concentradas as grandes

plantações, e na região Norte para onde se sabe estão migrando muitos produtores. Esta aparente discrepância pode estar relacionada à própria infra-estrutura da polícia nestas regiões, não nos dando uma real dimensão do problema.

As principais fontes de consulta para este trabalho foram, além dos *sites* do Departamento de Polícia Federal e Estaduais, os relatórios da UNODC e da UNESCO, além de jornais e revistas.

1.2 DROGAS NO ESTADO E NA CIDADE DE SÃO PAULO

O Estado de São Paulo, com seus 645 municípios e 36 milhões de habitantes, reúne o maior parque industrial, produção econômica, infra-estrutura e mão de obra qualificada do país. Sua malha rodoviária, composta por estradas de grande fluxo, estradas secundárias e vicinais que os interligam com os Estados vizinhos, facilita o transporte de pessoas e de cargas. Segundo a CPI (Comissão Parlamentar de Inquérito) do Narcotráfico, existe um grande número de aeroportos de pequeno porte e pistas de pouso e decolagens clandestinas, distribuídos em todo o Estado, mantidos muitas vezes por narcotraficantes, permitindo o livre trânsito de aeronaves, sem o devido controle por parte dos órgãos fiscalizadores.

Apesar de não terem sido encontrados registros de produção em larga escala de qualquer tipo de droga no Estado, suas características o tornam vulnerável não somente como um ponto de consumo, mas também de receptação e distribuição de drogas pelo país e para outras partes do mundo. Desta forma, o Estado de São Paulo faz parte de uma das principais rotas do tráfico internacional, distribuindo a cocaína produzida na América do Sul para países da Europa e Estados Unidos via aeroportos internacionais ou Porto de Santos¹⁸.

Assim como no resto do país, as drogas que mais circulam pelo Estado são a maconha e a cocaína. Os níveis de criminalidade envolvendo drogas são altos no Estado e vêm aumentando de forma assustadora. Segundo dados da Secretaria de Segurança Pública (SSP-SP), em 1996 foram registradas cerca de 18.185 ocorrências envolvendo entorpecentes, sendo 3.394 só na cidade de São Paulo. No ano de 2004 estes números passaram para mais de 30.000 ocorrências, um aumento de cerca de 65%, sendo 5.600 ocorrências registradas na capital¹⁹.

A cidade de São Paulo é a maior do país, com mais de 10 milhões de habitantes; com sua força econômica e problemas sociais apresenta características favoráveis à disseminação das drogas, do narcotráfico e da lavagem de dinheiro. Além da maconha e da cocaína tem-se

aqui também o *crack*. Segundo Mingardi, o *crack*, é um fenômeno puramente paulistano, sendo consumido principalmente pela população mais pobre e mais jovem¹⁸.

De acordo com dados da Secretaria de Segurança do Estado, no ano de 2003 foram apreendidas 55,8 toneladas de maconha contra 26,2 toneladas em 2002, um aumento de 113%. Só na cidade de São Paulo foram apreendidas 24,6 toneladas o que representa um aumento de 146% em relação ao ano anterior. Já na Grande São Paulo, o aumento foi maior – a Polícia apreendeu cerca de 2 toneladas de maconha em 2002 e 21 toneladas da droga em 2003. A quantidade de cocaína apreendida também aumentou: em 2002 foram 1,6 toneladas chegando a 3,1 toneladas em 2003. No interior do Estado a apreensão de cocaína passou de 323 kg em 2002 para cerca de uma tonelada em 2003, um aumento de quase 210%²⁰. Verifica-se que as apreensões no Estado concentram-se basicamente na capital, indicando que estes números podem ser reflexos de uma ação mais efetiva da Polícia na região.

Um estudo realizado por Mingardi para a UNESCO analisou, sob vários aspectos, o problema de drogas na cidade de São Paulo¹⁸. O objetivo principal foi mapear o problema na cidade, identificando o perfil dos traficantes, seus *modus operandi* e o papel da cidade no tráfico internacional. Para isto, foram consultadas centenas de milhares de documentos tais como BOs (Boletins de Ocorrências da Polícia Civil), livros de ocorrências do DENARC (Departamento Estadual de Narcóticos) e OIs (Ordens de Investigação), não sendo utilizados os dados oficiais divulgados pelos organismos governamentais. Observou-se um aumento em torno de 243% nas prisões realizadas pelo DENARC entre os anos de 1991 e 1996, que segundo o autor, é resultado de uma ação mais efetiva da Polícia, mas também indica indubitavelmente um crescimento no número de traficantes atuando na cidade. A maconha é a droga mais largamente consumida, enquanto que a cocaína, mais cara, é utilizada basicamente pela classe média. Na década de 1990, o *crack* surgiu como uma cocaína para os mais pobres, sendo largamente consumido pela população de baixa renda e meninos de rua, sendo que as

apreensões de *crack* passaram de cerca de 0,7% do total de apreensões em 1990, para cerca de 70% em 1995*.

Ainda segundo estes estudos, diferentemente do que ocorre na cidade do Rio de Janeiro, o mercado das drogas em São Paulo é bastante fragmentado, sendo composto em sua grande maioria por pequenos traficantes, que atuam sozinhos ou em pequenos grupos, de forma desorganizada. A maconha comercializada na cidade vem, segundo Mingardi, principalmente do Paraguai e do Polígono da Maconha, principalmente do Estado de Pernambuco. Acredita-se que a cocaína seja trazida por rotas similares e, algumas vezes, da Colômbia ou Amazônia.

Um aspecto importante nesta avaliação é a dinâmica deste mercado ilegal e sua capacidade de adaptação. Como ocorreu recentemente no Nordeste, um maior investimento do governo contra as plantações do Polígono fez com que esta atividade migrasse para os estados da região Norte. Este mecanismo de “adaptação” é observado em todas as partes do mundo, apresentando-se de forma altamente complexa⁴. Como exemplo pode-se citar que as ações repressivas que levam a uma diminuição no cultivo elevam o preço do produto final, servindo por outro lado, como um incentivo a novos investimentos. Esta situação é claramente observada nos Estados do Polígono da Maconha, onde segundo informações do Departamento de Polícia Federal, o preço da droga subiu de R\$ 5,00 o quilo, em 1998 para R\$ 350,00 em 2004²¹, sendo um forte atrativo ao surgimento de novas plantações.

* Segundo o autor, estes números podem estar relacionados a uma maior ação da Polícia no centro da cidade, região conhecida como *cracolândia*.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS E RELEVÂNCIA DO TRABALHO

O principal objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de uma ferramenta analítica, aplicável à rotina Policial, para identificar a origem geográfica de amostras de maconha apreendida nas ruas de São Paulo, por meio de assinaturas químicas. Para isto foram utilizadas as técnicas de espectrometria de massas de isótopos estáveis (IRMS) e espectrometria de massas de dupla focalização com fonte de plasma acoplado indutivamente (HR-ICP-MS) na determinação da composição isotópica de carbono e nitrogênio e de constituintes inorgânicos. Amostras apreendidas junto a usuários e traficantes nos principais Estados produtores do país foram analisadas e classificadas com o uso de ferramentas quimiométricas, desenvolvendo-se um modelo para se estimar a origem das amostras apreendidas na cidade de São Paulo.

Uma das chaves para o estabelecimento de um efetivo programa de combate ao narcotráfico é o conhecimento preciso dos locais de produção e rotas de distribuição das drogas pelo país. No Brasil estes levantamentos baseiam-se nas estatísticas de apreensões e erradicações realizadas e nas declarações duvidosas de traficantes, não existindo estudos detalhados sobre sua produção e distribuição.

A maior parte dos trabalhos de rastreamento de drogas encontrados na literatura baseia-se na análise de materiais erradicados na plantação, de origem conhecida. Se por um

lado esta estratégia garante a procedência das amostras, por outro introduz riscos e dificuldades legais nos procedimentos de coleta, que devem ser realizados no campo.

Apesar de ser de grande interesse, este tema tem sido pouco explorado na literatura principalmente devido aos empecilhos legais no cultivo e manipulação destas drogas. Além disto não há relatos na literatura sobre a utilização das técnicas de espectrometria de massas de isótopos estáveis e de massas simultaneamente, nem da utilização destes dados no rastreamento de amostras reais. Desta forma, este trabalho introduz um novo paradigma no rastreamento destas amostras além de contribuir com dados inéditos, uma vez que não existem estudos similares para amostras apreendidas na América do Sul.

Apesar da colaboração entre a comunidade científica e os órgãos do Estado responsáveis pelos serviços de investigação e inteligência vir se apresentado como uma tendência mundial e crescente no sentido de se implantar metodologias científicas no combate ao crime, não existem no Brasil relatos sobre grandes programas conjuntos entre Polícias ou órgãos governamentais de segurança e instituições de pesquisas.

CAPÍTULO 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CANNABIS SATIVA

A *Cannabis sativa* é uma planta dióica, arbustiva, originária da Ásia Central e pertence à família das *Cannabaceae*. Sua grande capacidade de adaptação a fez largamente difundida pelo mundo, sendo atualmente cultivada em todos os continentes. Os primeiros relatos do uso desta planta pelo homem como erva medicinal datam de cerca de 4 mil anos, na China, no entanto arqueólogos encontraram indícios de sua existência na Europa Central há cerca de 7 mil anos²². Atualmente sua comercialização e uso, em qualquer de suas apresentações, são proibidas por lei em grande parte do mundo, inclusive no Brasil.

O delta-9-tetrahidrocannabinol (Δ^9 -THC ou THC), principal composto psicoativo da droga, é produzido em glândulas microscópicas espalhadas praticamente por toda a planta (exceto raízes e sementes). Seus níveis de concentração dependem basicamente de fatores genéticos e condições de cultivo como luz, temperatura, umidade e solo de plantio^{23,24}. A *cannabis* pode ser classificada conforme seu potencial de toxicidade ou níveis de THC em tipos-droga e tipos-fibra, com níveis deste psicoativo maiores ou menores que 0,3% de sua massa seca, respectivamente²⁵⁻²⁸.

A produção do THC se inicia na germinação da semente e segue até a maturidade da planta, alcançada no período de floração. Sua produção diminui com a diminuição da formação de novas flores, o que pode ocorrer num período de duas a dez semanas, dependendo das

condições ambientais. Um outro fator que influi na produção do THC é a polinização da planta, da seguinte forma: enquanto não ocorre a polinização, a planta continua a produzir flores, e conseqüentemente THC. A *sinsemilla* (que significa sem semente em espanhol) foi desenvolvida com base neste princípio, sendo plantas fêmeas não fertilizadas que apresentam maiores níveis de THC em torno de 5% de peso de sua massa seca, aparecendo principalmente nos Estados Unidos e México²⁹.

As duas espécies de plantas de *Cannabis* reconhecidas pelos taxonomistas são *Cannabis sativa* e *Cannabis indica*³⁰. Uma terceira espécie, a *Cannabis ruderalis* é limitado a alguns países da Ásia, não sendo reconhecida por todos os pesquisadores. A *Cannabis indica* é cultivada basicamente no Afeganistão e Paquistão, sendo a *Cannabis sativa* a mais largamente difundida pelo mundo. Esta espécie é também a predominante nas Américas, incluindo o Brasil.

As duas principais formas de cultivo da planta de *Cannabis* são a interna (*indoor*) e a externa (*outdoor*). O cultivo *indoor* utiliza-se em geral de tecnologias sofisticadas e vêm sendo rapidamente difundido pelo mundo. Produz plantas mais potentes em ambientes rigidamente controlados, com maior número de colheitas por ano, atingindo significativamente as estatísticas anuais de apreensão. Normalmente a concentração de THC nas plantas naturais varia de 1 a 3% de sua massa seca^{29,31}, no entanto existem relatos recentes do aparecimento de plantas cultivadas *indoor* que apresentam concentrações de THC de até 30%¹⁵. Este tipo de erva denominada *skunk* aparece principalmente no Canadá, Estados Unidos e Holanda e, apesar de existirem informações recentes sobre o seu aparecimento no Brasil, ainda não foram detectados indícios que comprovem sua presença no país³².

Além do THC, a *Cannabis* contem outros cannabinóides, incluindo o cannabiol (CBN) e o cannabidiol (CBD). A maioria deles apresenta-se em quantidades pequenas (menos de 0,1% do total de cannabinóides) e não são consideradas psicoativas. O THC e o CBD são os cannabinóides mais abundantes. Todas estas substâncias e em especial o THC, podem

apresentar propriedades analgésicas, sedativas ou antibióticas importantes, podendo por este motivo ser utilizado para fins medicinais³³ *.

O CBN não é produzido naturalmente pela planta, constituindo-se da degradação (oxidação) do THC. Desta forma, a planta fresca praticamente não apresenta este composto, e a razão CBN/THC pode ser utilizada para se estimar o tempo de armazenamento de uma dada amostra³⁴.

Tanto a planta tipo-fibra quanto a tipo-droga contem estas substâncias em diferentes concentrações, no entanto, no primeiro caso o total de THC não excede normalmente 50% do total de cannabinóides. Baseado nisso, foi estabelecido um critério para se classificar plantas tipo-fibra e tipo-droga, utilizando a razão $(\%CBN + \%THC)/\%CBD$, índice definido por Fetterman³⁵. Se este resultado é maior do que 1, a *Cannabis* é classificada como tipo-droga, caso contrário é uma variedade tipo-fibra. A limitação deste critério é que se pode classificar plantas jovens com teores de THC menores do que 0,3% como sendo tipo-droga, embora apresente baixas concentrações da substância psicoativa³⁶.

Na planta madura, a concentração máxima destes compostos encontra-se nas inflorescências; nas folhas a concentração é baixa e há apenas traços nos talos e galhos^{31,37}. A planta fêmea normalmente apresenta teores de canabinóides duas vezes maiores do que as planta macho, sendo por este motivo mais largamente consumida.

Recentes estudos realizados pela Organização Mundial da Saúde (OMS) relatam de forma bastante detalhada os efeitos neurológicos causados pelo THC³⁸. Em linhas gerais pode-se dizer que após o consumo da maconha, são observados hiperemia de conjuntivas, boca seca, podendo também ocorrer taquicardia e aumento da pressão arterial. O uso freqüente causa, a longo prazo, efeitos nocivos ao sistema pulmonar e cardiovascular, assim como riscos

* Apesar de serem observados efeitos benéficos indiscutíveis, principalmente como analgésico (pode ser utilizado para aliviar a dor ou combater náuseas e vômitos decorrentes dos tratamentos contra o câncer e a aids) não existe até hoje um consenso sobre níveis seguros para o consumo desta droga, sendo este assunto amplamente debatido.

de desenvolvimento de câncer de pulmão e uma diminuição da defesa do organismo em consequência de sua ação no sistema imunológico. Na área sexual afeta tanto homens como mulheres, diminuindo a produção de espermatozoides e causando alteração no ciclo menstrual. Dependendo da quantidade usada, pode causar efeitos depressores, excitantes ou alucinógenos, afetando o desempenho do indivíduo na realização de atividades corriqueiras^{29,32}.

3.2 ASSINATURA QUÍMICA

No contexto deste trabalho assinatura ou “impressão digital” química pode ser definida como um perfil químico de um grupo de amostras que, em associação com um conjunto de informações referentes ao problema estudado, é capaz de caracterizá-lo de forma única. Este padrão pode estar associado ao perfil orgânico, inorgânico e/ou isotópico, sendo definido por meio de diferentes técnicas analíticas e métodos estatísticos que estabelecem graus de coincidência para um grupo de amostras – a repetição de um mesmo padrão define a chamada assinatura química.

No caso de materiais vegetais como a *cannabis*, esta assinatura pode estar associada ao local de origem e às condições de cultivo, enquanto que em materiais processados e semi-sintéticos como cocaína e heroína, estes indícios podem levantar informações sobre seus processos de síntese^{39*}. Os parâmetros mais largamente utilizados como indicativos da origem de drogas são a composição isotópica de carbono e nitrogênio e o perfil de constituintes inorgânicos. A seguir será abordado cada um destes conceitos.

* Nestes casos adulterantes, como cafeína e lidocaína, são adicionados ao produto com o propósito de se aumentar seu volume, normalmente em quantidades específicas. Seus níveis de concentração podem ser utilizados para se saber se duas ou mais amostras provêm de um mesmo lote. A separação química e posterior caracterização destes compostos também podem fornecer informações importantes para o rastreamento da origem destas substâncias.

3.2.1 Isótopos estáveis – carbono e nitrogênio em plantas

Isótopos são átomos que contêm o mesmo número de prótons e diferentes números de nêutrons. Muitos elementos químicos representam uma mistura de isótopos estáveis que não se desintegram radioativamente.

Os isótopos estáveis de um elemento diferem ligeiramente entre si em suas características físicas, químicas e bioquímicas por possuírem massas diferentes. A relação entre os isótopos em um determinado composto pode ser alterada por efeitos cinéticos* e termodinâmicos**, que promovem o que se conhece por fracionamento isotópico, produzindo compostos com diferentes relações entre os isótopos dos elementos que o compõe⁴⁰. A quebra de ligações covalentes por exemplo, requer uma energia de ativação maior se estas ligações são formadas por isótopos mais pesados.

Os isótopos mais leves são geralmente mais abundantes, enquanto que os mais pesados são encontrados em uma quantidade muito menor. Como as variações na composição isotópica de substâncias naturais são muito pequenas, elas são expressas em partes por mil (‰) sendo representadas pela notação δ – ver equação (1).

$$\delta X_{\text{amostra}} \left(\text{‰} \right) = \left[\frac{R_{\text{amostra}}}{R_{\text{padrão}}} - 1 \right] * 1000 \dots \dots \dots (1)$$

sendo R a razão entre o isótopo menos abundante pelo mais abundante.

A medida dos isótopos estáveis de elementos de compostos orgânicos ou inorgânicos na natureza pode fornecer importantes informações sobre os processos que os formam, suas

* Normalmente associados a processos bioquímicos ou físicos com taxas de reações diferentes para cada isótopo – há um enriquecimento do isótopo mais leve nos produtos e um empobrecimento nos reagentes.

** Associado ao fracionamento que ocorre em situações de equilíbrio químico – a distribuição isotópica varia entre as fases ou compostos, mas as reações que produzem estas distribuições encontram-se em equilíbrio químico.

taxas de formação e as condições ambientais no momento de sua formação. Os isótopos estáveis normalmente utilizados nos estudos de processos bioquímicos são os de H, C, N, O e S, sendo os mais importantes como traçadores biológicos os de carbono e nitrogênio.

3.2.1.1 Carbono

O carbono está presente na atmosfera principalmente em forma de dióxido de carbono em uma concentração média de $0,3 \text{ mL L}^{-1}$. É constituído por dois isótopos principais: ^{12}C e ^{13}C , com abundância natural em torno de 98,89% e 1,11% respectivamente, sendo a diferença de massa entre os dois de 8,36%. Sua composição isotópica é expressa como a razão do ^{13}C pelo ^{12}C na amostra, comparado a um padrão (PDB), sendo seu valor médio na atmosfera em torno de -8,0‰. De uma forma geral, a composição isotópica deste elemento em qualquer composto orgânico natural depende:

- 1) da fonte de C utilizada
- 2) dos efeitos isotópicos associados a sua assimilação pelo organismo produtor
- 3) dos efeitos isotópicos associados ao metabolismo e à biossíntese
- 4) dos caminhos do elemento na célula

Nas plantas, o principal mecanismo de fixação e de fracionamento do C é a fotossíntese, onde ocorre a transferência do carbono atmosférico (CO_2) para formas orgânicas reduzidas. Neste processo a energia solar é utilizada para oxidar a água e reduzir o CO_2 em compostos orgânicos (açúcares), convertendo energia solar em energia química⁴¹. A fotossíntese ocorre primariamente nas folhas, em organelas denominadas cloroplastos. Este processo envolve mecanismos fotoquímicos dirigidos pela luz, processos enzimáticos independentes de radiação e os processo de difusão, que são as trocas de CO_2 e O_2 entre o cloroplasto e a atmosfera, sendo cada um deles influenciado por fatores internos e externos, como temperatura, fotoperíodo e umidade⁴¹. O carbono de plantas terrestres possui uma quantidade menor de ^{13}C em relação ao CO_2 atmosférico, indicando que as plantas

discriminam contra o isótopo mais pesado durante a fotossíntese. Este fracionamento ocorre tanto durante a fixação enzimática do C, devido à menor reatividade do ^{13}C em relação ao ^{12}C , como também nos processos associados à difusão gasosa pelos estômatos⁴².

Nas plantas terrestres existem três ciclos fotossintéticos diferentes, C3, C4 e CAM, sendo que cada uma delas possui um mecanismo específico de fixação do C e de discriminação do ^{13}C ⁴¹. Plantas do ciclo fotossintético C3 (ou Calvin-Benson) que representam cerca de 85% das espécies terrestres, incluindo a *Cannabis*, reduzem o CO_2 ao ácido fosfoglicérico (um açúcar formado por 3 átomos de C), e apresentam baixa razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, com valores de $\delta^{13}\text{C}$ em torno de -27‰, podendo variar aproximadamente entre -32 a -22‰, dependendo das condições ambientais⁴³. Por outro lado, plantas que reduzem o CO_2 a ácido aspártico ou málico são do ciclo C4 (*Hatch-Slack-Kortschak*), apresentando alta razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $\delta^{13}\text{C}$ em torno de -13‰ (variando aproximadamente de -17 a -7‰)⁴⁴, representando cerca de 5% das espécies terrestres, sendo na sua maioria gramíneas. As espécies CAM (*Crassulacean Acid Metabolism*) representam cerca de 10% de todas as espécies. Ocorrem predominantemente em desertos, ou regiões muito secas, e têm como estratégia adaptativa o fechamento dos estômatos durante o dia, afim de evitar a perda de água, e fixam o CO_2 à noite. Este grupo pode ser dividido em dois subgrupos: as plantas CAM obrigatórias, que fixam o C somente à noite, com $\delta^{13}\text{C}$ semelhantes às plantas C4, e as CAM facultativas, que podem fixar o C durante o dia ou à noite, conforme o clima. Para as CAM facultativas, o valor de $\delta^{13}\text{C}$ varia entre -10‰ e -28‰⁴⁴.

A difusão gasosa ocorre essencialmente pelos estômatos, que no caso de plantas superiores podem ser encontrados basicamente nas folhas. Os principais fatores que afetam a abertura e fechamento estomático são além da luz, a concentração de CO_2 (tanto externa quanto na câmara estomática), a temperatura e a disponibilidade de água no meio. Neste processo, as plantas tentam maximizar a fotossíntese e ao mesmo tempo minimizar as perdas de água⁴².

Segundo modelo desenvolvido por Farquhar, a composição isotópica do carbono nas plantas C3 pode ser descrita pela seguinte equação⁴²:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{C3}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{atm}} - a - (b - a)c_i/c_a \quad (2)$$

onde c_i = concentração de CO_2 no interior da câmara estomática

c_a = concentração de CO_2 na atmosfera

$a = 4,4\text{‰}$ corresponde ao fracionamento no processo de difusão pelos estômatos

$b = 27,5\text{‰}$ corresponde ao fracionamento do C no processo de carboxilação

Desta forma, a composição isotópica do carbono é essencialmente governada pela razão entre a concentração de CO_2 dentro da câmara estomática (c_i) e a concentração de CO_2 do ar (c_a), sendo que a razão c_i/c_a representa a taxa com que o CO_2 se difunde para o interior das folhas e conseqüentemente a taxa com que ele é reduzido pela fotossíntese⁴². Alguns fatores ambientais podem influenciar potencialmente a razão c_i/c_a , e conseqüentemente o valor de $\delta^{13}\text{C}$, como descrito brevemente a seguir.

Quando a intensidade de luz é baixa e a disponibilidade de água no meio alta, a planta permanece com seus estômatos abertos visando otimizar o processo fotossintético, sendo neste caso $c_i \approx c_a$; por outro lado, quando a água é escassa e a intensidade de luz alta, os estômatos tendem a permanecer fechados, visando a minimizar as perdas de água e evitar a saturação luminosa; nestes casos c_i será menor do que c_a , e segundo a equação (2), o valor de $\delta^{13}\text{C}$ tenderá a ser menos negativo^{45,46}. De todas estas variáveis, a que influencia de forma mais significativa os valores de $\delta^{13}\text{C}$ nas plantas é a disponibilidade de água no meio.

3.2.1.2 Nitrogênio

O nitrogênio apresenta dois isótopos estáveis, o ^{14}N e o ^{15}N , sendo suas abundâncias na atmosfera praticamente constantes (99,634 e 0,366% para ^{14}N e ^{15}N respectivamente). Por este motivo o nitrogênio do ar atmosférico é utilizado como padrão de referência nas determinações de $\delta^{15}\text{N}$.

A composição isotópica do nitrogênio de quase todo material terrestre varia entre -20‰ e 30‰. Assim como ocorre com o carbono, quase todas as reações bioquímicas levam a um enriquecimento do ^{15}N nos reagentes e empobrecimento nos produtos.

A maior fonte de nitrogênio na Terra é o elemento gasoso N_2 que constitui cerca de 78% do volume da atmosfera terrestre. No entanto, sua assimilação pelas plantas, que o apresenta como o quarto elemento mais abundante em sua composição, depende da atividade de microorganismos fixadores que vivem em associação simbiótica com as mesmas. Ao contrário do carbono e do oxigênio, o gás nitrogênio é muito pouco reativo do ponto de vista químico, e apenas certas bactérias e algas azuis possuem a capacidade de assimilá-lo da atmosfera e convertê-lo numa forma que possa ser utilizada pelas plantas (ou seja, NH_4^+ ou NO_3^-). O processo pelo qual o nitrogênio circula através das plantas, solo e atmosfera pela ação de organismos vivos, é conhecido como ciclo do nitrogênio.

Além do ar, grande parte do nitrogênio encontrado no solo provém de materiais orgânicos em decomposição, sob a forma de compostos orgânicos complexos, tais como proteínas, aminoácidos e ácidos nucleicos. Estes compostos nitrogenados são, em geral, rapidamente transformados em substâncias mais simples por organismos decompositores, havendo a liberação do excesso de nitrogênio sob a forma de íon amônio (NH_4^+), processo conhecido como mineralização. Várias espécies de bactérias encontradas nos solos são capazes de oxidar o amônio a nitrito (NO_2^-), que por ação de outra bactéria se transforma em nitrato (NO_3^-), principal forma sob a qual o nitrogênio é assimilado pelas plantas, sendo este processo conhecido como nitrificação. A mudança na composição isotópica do nitrogênio pode

ocorrer em qualquer uma das etapas do ciclo, sendo o fator mais crítico a ação de bactérias; em menor grau, a água, que lixivia facilmente o nitrato do solo superficial para suas camadas mais profundas, também altera sua composição isotópica original. Diferentemente do que ocorre com o carbono, a composição isotópica do nitrogênio nas plantas depende de sua fonte no solo, não havendo fracionamento durante sua absorção.

Martinelli et al.⁴⁷ estudaram as diferenças nos valores de $\delta^{15}\text{N}$ para amostras de solo e de plantas colhidas em florestas tropicais e temperadas. Observou-se uma diferença significativa para os valores de $\delta^{15}\text{N}$ em função do clima sendo que plantas colhidas em florestas tropicais apresentaram em média valores de $\delta^{15}\text{N}$ em torno de 4‰, enquanto que amostras colhidas em florestas temperadas apresentaram valores em torno de -3‰. Segundo os autores, isto poderia ser explicado pela maior disponibilidade de nitrogênio em florestas tropicais, o que leva a um ciclo mais aberto e conseqüentemente a uma maior perda de N, deixando o substrato residual mais enriquecido no isótopo mais pesado.

Handley et al.⁴⁸ estudaram a variação de $\delta^{15}\text{N}$ em plantas e solos provenientes de diferentes partes do mundo, em função das seguintes variáveis: pluviosidade, temperatura, latitude, altitude e pH do solo. O modelo desenvolvido excluiu amostras de regiões que tem o ar atmosférico como principal fonte deste elemento e também aquelas originárias de regiões com condições climáticas extremas (pluviosidade anual média maior que 2.500 mm, temperaturas muito baixas e solos com pH elevado). Observou-se para os casos estudados que os valores de $\delta^{15}\text{N}$ em plantas dependem fortemente da disponibilidade de água no meio.

Amundson et al.⁴⁹ também estudaram a variabilidade da composição isotópica do nitrogênio em plantas e solos para diferentes partes do mundo, encontrando uma forte correlação entre os valores de $\delta^{15}\text{N}$ e as condições climáticas, principalmente temperatura e pluviosidade.

De uma forma geral, o valor de $\delta^{15}\text{N}$ no solo encontra-se associada à fonte do nitrogênio no solo, da seguinte forma⁵⁰:

- 1) quando este provém da atmosfera através da fixação pelas bactérias ou pelo uso de fertilizantes industriais, o fracionamento isotópico é baixo, com $\delta^{15}\text{N}$ em torno de 0‰⁵¹;
- 2) quando o N é produto de decomposição de matéria orgânica, este fracionamento é mais significativo, com valores de $\delta^{15}\text{N}$ altos (por volta de 5‰ a 10‰) que podem ser indicativos de solos férteis;
- 3) valores negativos de $\delta^{15}\text{N}$ são normalmente observados em solos com baixos teores de nutrientes, principalmente solos arenosos;
- 4) em solos com uso de esterco animal observa-se $\delta^{15}\text{N}$ em torno de 10‰;

O que ocorre na prática é que o nitrogênio no solo pode se originar de várias fontes diferentes; isto dificulta a interpretação dos resultados sendo praticamente impossível saber qual fração está disponível para as plantas⁵²⁻⁵⁴. Além disso, o uso de fertilizantes pode alterar e mascarar a assinatura isotópica original do solo. Este problema deve ser mais crítico para regiões com baixos teores de nutrientes, onde se faz necessário o manejo do solo. Apesar de muitas vezes não caracterizar o local de origem de forma inequívoca, individualmente os valores de $\delta^{15}\text{N}$ trazem sempre fortes indícios sobre as condições de cultivo das plantas^{55,56}.

3.2.1.3 Isótopos de Carbono e Nitrogênio em *Cannabis sativa*

Como visto anteriormente, os isótopos de carbono e nitrogênio refletem fortemente as condições climáticas de crescimento da planta, principalmente a disponibilidade de água e de nutrientes no solo, além da quantidade de luz e temperatura⁵⁷.

Nos últimos anos, o número de trabalhos que tentam utilizar estas variáveis no rastreamento de drogas ilícitas como heroína^{39,58}, cocaína^{59,60} e *cannabis*^{57,61} vêm se apresentando de forma crescente. Estes parâmetros apresentam a vantagem de não serem alterados em função do tempo e condições de armazenamento das amostras como no caso de

compostos orgânicos⁶². Apesar disso, não existem relatos sobre o uso efetivo dos isótopos de C e N no rastreamento de amostras reais.

Em 1979, Liu et al. avaliaram a possibilidade de se utilizar a composição isotópica do carbono no rastreamento da origem geográfica de *cannabis* cultivada em diferentes regiões dos Estados Unidos⁶³. Foram relatadas diferenças significativas nos teores de $\delta^{13}\text{C}$ em função das condições de cultivo, no entanto esta variável sozinha não foi capaz de fornecer resultados conclusivos.

Em 2001, Denton et al. determinaram os teores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ em amostras de *cannabis* cultivadas em diferentes condições climáticas para se avaliar a potencialidade destas variáveis no rastreamento destas amostras⁵⁷. Foram analisados materiais erradicados em plantações, amostras cultivadas sob condições controladas e também materiais provenientes da Austrália, Nova Guiné e Tailândia. Foi observada uma grande sobreposição nos resultados tanto para $\delta^{13}\text{C}$ quanto para $\delta^{15}\text{N}$ para as amostras originárias dos diferentes países. Estes dados confirmaram a forte dependência dos teores de $\delta^{13}\text{C}$ com as condições climáticas, principalmente disponibilidade de água no meio - plantas crescidas em ambientes com maior disponibilidade de água apresentaram valores de $\delta^{13}\text{C}$ em torno de -30‰ em contraste àquelas crescidas em regiões secas que apresentaram valores em torno de -26‰. Os resultados de $\delta^{15}\text{N}$ nas plantas apresentaram uma forte correlação com o tipo de fertilizante utilizado no solo, variando de -1,0 a 15,8‰ sendo que amostras cultivadas em solos tratados com fertilizantes industriais apresentaram valores menores do que aqueles tratados com esterco. A metodologia adotada mostrou-se uma ferramenta poderosa, principalmente para o levantamento de informações sobre as condições de cultivo das amostras, no entanto não foi conclusiva no rastreamento de suas origens.

3.2.1.4 Determinações de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ – a Técnica de IRMS

O princípio básico de qualquer técnica de espectrometria de massas é a separação das espécies químicas em função da razão da massa do elemento (ou íon molecular) pela sua carga, por meio da aplicação de um campo eletrostático e/ou magnético, sendo necessário desta forma sua prévia ionização. A capacidade de se quantificar uma dada espécie é facilitada se a espécie química puder ser previamente separada da matriz, o que pode ser realizada por meio de colunas cromatográficas. Este princípio vem sendo largamente utilizado nos espectrômetros de massas de isótopos estáveis, com o intuito de se separar o gás de interesse antes destes serem introduzidos no sistema analisador (CO_2 para análises de carbono e N_2 para as determinações de nitrogênio). Estes equipamentos são constituídos basicamente por: 1) sistema de introdução de amostras, 2) fonte de ionização, 3) analisador de massas e 4) sistema detector.

Como as amostras a serem analisadas devem estar na forma gasosa, o material orgânico é inicialmente convertido a gases por combustão completa, sendo este gás introduzido em uma coluna cromatográfica (GC ou cromatografia gasosa) onde ocorre a separação do N_2 e CO_2 . A ionização do gás nestes equipamentos ocorre através de uma chuva de elétrons ejetados por um filamento. O sistema analisador constitui-se basicamente de um setor magnético que separa os compostos (CO_2 e N_2) em função da razão massa/carga, que são coletados pelo sistema detector (coletores ou copos de Faraday). As razões $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ e $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ são então determinadas, comparadas a um padrão e expressas em partes por mil, sendo calculados de acordo com a equação (1) e representados pela notação δ .

As duas principais metodologias de introdução de amostras no IRMS são o *dual inlet* ou DI e o *continuous flow* ou CF (fluxo contínuo). No primeiro caso, as amostras são pesadas em tubos de quartzo selados, misturados a compostos que facilitem sua combustão/redução e aquecidos em mufla a uma temperatura conhecida. O gás de interesse deve ser purificado e

coletado para então ser introduzido no IRMS. Apesar de ser mais trabalhosa e normalmente mais cara, esta metodologia fornece resultados com melhor precisão, usualmente abaixo de 0,1‰ para o nitrogênio e 0,05‰ para o carbono.

Nos sistemas de fluxo contínuo (CF-IRMS) a amostra é queimada em um forno constituído de um analisador elementar e seu gás arrastado por um fluxo contínuo de hélio (He) até o espectrômetro de massas. Estes sistemas permitem a análise de um grande número de amostras de matrizes diferentes, de forma rápida e com alta exatidão. Uma das principais vantagens deste método é a automação do procedimento de introdução de amostras, sendo que a maioria das interfaces utiliza métodos bem estabelecidos de separação, como a cromatografia gasosa, como explicado anteriormente.

Um diagrama básico de um espectrômetro de massas de isótopos estáveis de fluxo contínuo pode ser visto na Fig. 8.

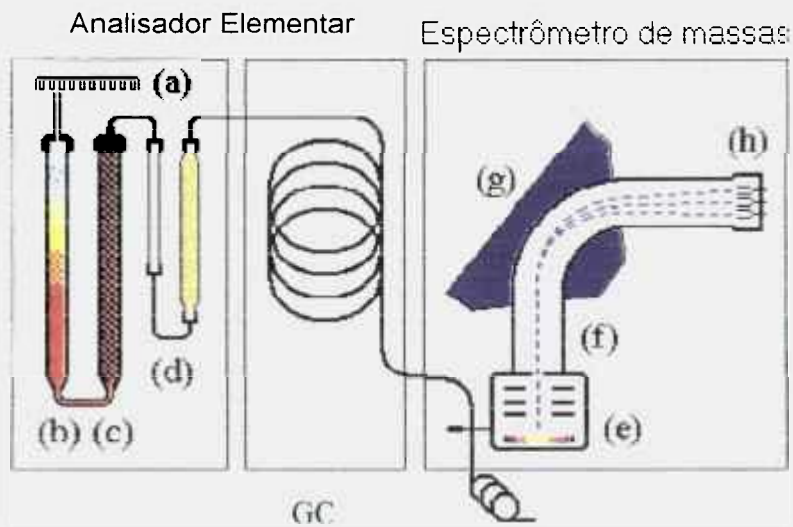


Figura 8: Diagrama básico de um espectrômetro de massas de isótopos estáveis de fluxo contínuo (CF-IRMS). Analisador Elemental constituído por (a) amostrador, (b) coluna de combustão, (c) coluna de redução, (d) *trap* (remoção H₂O); GC (coluna cromatográfica) onde ocorre a separação do N₂ e CO₂; Espectrômetro de Massas sendo (e) fonte de ionização, (f) *flight tube*, (g) setor magnético e (h) detectores – coletores de Faraday.

freqüência é a rejeição, onde algumas espécies deixam de absorver elementos específicos biodisponíveis no solo^{64,67}.

3.2.2.1 Elementos Menores e Nutrientes em Solos

O solo é um corpo natural da superfície terrestre, constituído de materiais minerais e orgânicos resultantes dos fatores de formação (clima, organismos vivos, material de origem e relevo) através do tempo, contendo matéria viva e em parte modificado pela ação humana, capaz de sustentar plantas, de reter água, de armazenar e transformar resíduos e suportar edificações⁶⁸.

O solo é formado por uma fase sólida (minerais e material orgânico) e por uma fase porosa, que em equilíbrio dinâmico determinam suas propriedades físico-químicas. As proporções destas fases variam de um solo para outro, e mesmo dentro de um mesmo solo, de um horizonte para outro. A fase sólida do solo ocupa cerca de 50% do volume, a fase líquida, cerca de 30% à 35%, sendo constituída por água acrescida de minerais e compostos orgânicos nela dissolvidos, formando a solução do solo. A fase porosa do solo (principalmente os macroporos) é preenchida pelo ar do solo, que contém 1 a 100 vezes mais CO₂ e pouco menos O₂ que o ar atmosférico normal⁶⁹.

Os elementos traço (menores que $\mu\text{g g}^{-1}$), embora se apresentem em baixas concentrações, são essenciais como micronutrientes aos vegetais (como exemplo: boro, cloro, cobre, etc.); suas concentrações variam em função da rocha original, sendo que suas distribuições no solo vão depender também de fatores externos, principalmente relacionados ao clima. De uma forma geral, a acidez (teor de sílica - SiO₂) da rocha original ou material de origem, determina seus níveis de nutrientes, sendo que quanto menos ácida a rocha (menor teor de sílica), maior a quantidade destes constituintes*.

* As rochas podem ser classificadas quanto ao teor de sílica (SiO₂) em ácidas, intermediárias, básicas e ultrabásicas. (www.salemstate.edu/.../lab_rocks/ig_lab.htm)

3.2.2 Constituintes Inorgânicos em Plantas

As plantas são constituídas basicamente por carbono (44,5%), oxigênio (42,5%), hidrogênio (6,5%), nitrogênio (2,5%), fósforo (0,2%) e enxofre (0,3%), além dos metais alcalinos e alcalinos terrosos: potássio (1,9%), cálcio (1,0%) e magnésio (0,2%)⁶⁴. Todos estes elementos são essenciais ao crescimento normal da planta e são chamados de macronutrientes. Os elementos essenciais que se encontram em concentrações menores são denominados micronutrientes, sendo os principais: Cl, Si, Mn, Na, Fe, Zn, B, Cu, Cr, Mo e Co. Estes elementos não podem ser substituídos por outros nos processos bioquímicos em que atuam, podendo ser divididos quanto à sua função fisiológica em: estruturais, enzimáticos e eletrolíticos⁶⁴. Em adição a eles, ainda existem outros constituintes cuja função é desconhecida, como os elementos terras raras (lantanídeos), e aqueles caracterizados por sua alta toxicidade, como no caso do Pb, Cd, As, Tl e Hg *.

A composição química das plantas reflete, em geral, a composição elementar do solo, e mais diretamente, a biodisponibilidade dos elementos no meio. Esta característica permite utilizar certas plantas como biomonitores de poluição ambiental, uma vez que elas podem acumular elementos presentes no meio ambiente, principalmente íons de metais pesados^{65,66}. As plantas podem se comportar tanto como receptores passivos de elementos, como também podem exercer influência sobre os mecanismos de absorção, acumulando ou rejeitando elementos específicos (característica denominada seletividade)^{64,67}. Uma espécie é considerada bioindicadora de um elemento quando os níveis de concentração deste elemento na planta e no solo encontram-se diretamente correlacionados, sendo proporcionais; quando a planta apresenta a tendência de enriquecer este elemento em sua composição, a espécie é dita acumuladora, e finalmente um terceiro comportamento que é observado com uma menor

* Importante observar que acima de um determinado nível de concentração, os micronutrientes podem se tornar tóxicos para as plantas

A importância da rocha original na formação dos solos já é conhecida há muito tempo. Materiais de origens geológicas diferentes geram solos diferentes, e material de mesma origem pode originar solos iguais ou diferentes, de acordo com os outros fatores de formação. De uma maneira geral o solo pode ser considerado como um produto dos agentes intempéricos sobre os restos minerais depositados, e enriquecidos, ou não, de detritos orgânicos. Sua formação se inicia quando a rocha entra em contato com agentes externos, sofrendo transformações físicas, químicas, bioquímicas e mineralógicas.

O intemperismo pode ser físico ou químico, consistindo no primeiro caso da desintegração mecânica da rocha em fragmentos menores, sem alteração de sua composição química, enquanto que o intemperismo químico produz alterações na composição química da rocha e dos minerais⁷⁰. Apesar de depender de uma série de fatores, têm sido reportados na literatura uma boa correlação para alguns elementos (como Zn, Cu Mo e Co) entre a rocha original e a sua biodisponibilidade no solo⁷¹.

Na Tab. 2 são apresentados os valores médios de alguns elementos de interesse, em função do tipo de rocha.

Tabela 2: Concentração média esperada para alguns elementos nos principais tipos de rochas, com base nos dados fornecidos por Kabata-Pendias⁷².

Tipo de rocha	Fe	Al	Mn	Co	Cu	Sr	Ba	Zn
	-----%-----		----- $\mu\text{g g}^{-1}$ -----					
Ultramáficas	9,4-10	0,45-2,0	850-1500	100-200	10-40	2-20	0,5-25,0	40-60
Máficas – basaltos	5,6-8,7	7,8-8,8	1200-2000	35-50	60-120	140-460	250-400	80-120
Intermediárias	3,7-5,9	8,8	500-1200	1-10	15-80	300-600	600-1000	40-100
Ácidas – granitos e gnaisses	1,4-2,7	7,2-8,2	350-600	1-7	10-30	60-300	400-850	40-60
Ácidas - vulcânicas	2,6	6,9-8,1	600-1200	15	5-20	90-400	600-1200	40-100

Tipo de rocha	Y	La	Ce	Pr	Nd	Th	U
	----- $\mu\text{g g}^{-1}$ -----						
Ultramáficas	0,5	<1,8	<3,3	0,6	<2,4	0,004-0,005	0,003-0,010
Máficas – basaltos	5-32	2-27	4-50	1-15	5-30	1-4	0,3-1,0
Intermediárias	20-35	30-70	60-160	7-15	30-65	7-14	1,4-3,0
Ácidas – granitos e gnaisses	30-40	45-60	80-100	7-12	33-47	10-23	2,5-6,0
Ácidas - vulcânicas	28-44	30-150	45-250	6-30	18-80	15	5

Os componentes minerais constituem a principal fonte de nutrientes do solo, no entanto seus teores totais são fracos indicativos de sua biodisponibilidade (fração disponível para troca com a solução do solo e para absorção pelas plantas). As características físico-químicas do solo tais como pH e conteúdo de matéria orgânica, afetam diretamente a biodisponibilidade destes nutrientes e o tipo de íon predominante na solução do solo. Solos ácidos por exemplo, (pH<5) apresentam níveis biodisponíveis de Al, Fe e Mn (constituintes majoritários) tóxicos para as plantas, enquanto que para pH maiores que 7,5 a solubilidade destes nutrientes torna-

se escasso, ocasionando deficiências no vegetal⁷². A faixa de pH ideal de cultivo para a maioria das plantas encontra-se entre 6,0 e 6,5 apesar de existirem muitas exceções, mesmo em culturas de interesse econômico.

Com relação ao clima, a temperatura e a umidade (pluviosidade) são importantes na formação dos solos. O calor influencia tanto nos processos biológicos e nas reações químicas que ocorrem no solo, quanto nos mecanismos de expansão e contração térmica das rochas. A pluviosidade por sua vez, afeta diretamente as reações químicas que ocorrem no solo, definindo também sua acidez (pH). Conforme as condições climáticas, podem predominar os processos de intemperismo físico (clima seco, frio ou quente) ou químico (clima úmido)⁷⁰.

Solos formados sob clima tropical são em geral bastante intemperizados, ao contrário daqueles formados sob clima temperado. Quanto mais quente e úmido maior a lixiviação de minerais, inclusive de bases, tornando o solo mais pobre em nutrientes e mais ácido. Desta forma, solos localizados na zona tropical e subtropical, que se encontram submetidos a altos índices de pluviosidade e a altas temperaturas por períodos prolongados, sofrem uma intensa lixiviação dos elementos, gerando solos pobres. Estes aspectos são importantes no presente trabalho por serem determinantes nas assinaturas químicas fornecidas pelos vegetais nas diferentes regiões de estudo.

3.2.2.2 *Constituintes Inorgânicos em Cannabis sativa*

O perfil inorgânico de materiais vegetais reflete a biodisponibilidade dos elementos no solo, podendo desta forma levantar indícios sobre seu local de cultivo. A maioria dos trabalhos existentes na literatura que visou o rastreamento da origem geográfica de amostras de *cannabis*, baseou-se na análise de elementos maiores ou macronutrientes, sendo que mais recentemente vem sendo observada a importância de elementos menores e micronutrientes nestes estudos⁷³. Apesar disso, poucos dados para *cannabis* podem ser encontrados na literatura, sendo seus resultados ainda inconclusivos.

O desenvolvimento destes trabalhos esbarra na dificuldade de se obter amostras, principalmente com origem conhecida, que serviriam como padrões de referência nos procedimentos de classificação de amostras de origem desconhecida. A interpretação dos resultados por sua vez, exige o uso de ferramentas estatísticas multivariadas uma vez que o número de elementos determinados nestas metodologias é grande, e representava até pouco tempo atrás uma dificuldade adicional. Importante observar que estes trabalhos vêm sendo retomados desde meados da década de 90, devido ao desenvolvimento tecnológico que fornece sistemas analíticos mais sensíveis e precisos, e também a um grande avanço da quimiometria. Podemos encontrar um grande número de trabalhos que demonstram a viabilidade de se utilizar estas variáveis no rastreamento de materiais naturais como vinhos^{74,75}, farinha⁷⁶, e outros^{77,78}, no entanto dados relativos a *cannabis* ainda são bastante escassos.

Em 1975, Coffman e Gentner realizaram um estudo da relação solo planta para alguns elementos nutrientes, tendo como um dos objetivos a avaliação da composição química para o rastreamento da origem geográfica desta droga⁷⁹. Plantas de *Cannabis* foram cultivadas em vasos contendo solos de diferentes origens geológicas, sendo a concentração elementar nas folhas determinada através da técnica de fluorescência de raios-x. Mediu-se também o pH e as concentrações dos elementos de interesse no solo. Observou-se uma maior absorção do Mn, Fe e Zn em plantas crescidas em solos ácidos, sendo reportados níveis em torno de 600, 200 e 300 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Os autores encontraram diversas correlações entre os mesmos, no entanto, devido ao grande número de parâmetros envolvidos nos mecanismos de absorção dos elementos pelas plantas, os estudos não se mostraram conclusivos. Observou-se uma variação da concentração elementar para flores e folhas.

Em outro trabalho, os mesmos autores realizaram um estudo sobre a influência da aplicação de fertilizantes na composição química (níveis de nutrientes e de cannabinóides) desta planta⁸⁰. Foram observadas altas concentrações de Mn para algumas amostras (acima de 1000 $\mu\text{g g}^{-1}$), levantando-se fortes indícios de que a *Cannabis* apresenta caráter cumulativo

para este elemento. No entanto não foi possível estabelecer uma correlação entre as características do solo com os níveis de cannabinóides, e tampouco um critério de identificação de origem geográfica destas plantas. Ressalta-se nas conclusões do trabalho a complexidade do problema e a necessidade da realização de estudos complementares, como a determinação de elementos não essenciais e elementos traço (menores que $\mu\text{g g}^{-1}$), para viabilizar o uso destas análises no rastreamento desta droga.

Mais recentemente, Landi⁸¹ avaliou a possibilidade de se separar amostras de *cannabis* de diferentes cepas através da análise de elementos nutrientes, utilizando-se pela primeira vez ferramentas quimiométricas. Para isso, plantas de *Cannabis* foram cultivadas em diferentes regiões da Itália sob condições climáticas ligeiramente distintas. A avaliação dos resultados foi realizada com base na análise de discriminantes, sendo a técnica analítica empregada a de absorção atômica (AA). As amostras foram separadas em folhas (L) e flores (FL) e uma porção contendo os tecidos em proporções aleatórias (L+FL) também foi analisada. Como observado anteriormente por Coffman e Gentner⁸⁰, houve diferenças significativas nos níveis elementares em função do tecido analisado. Os elementos Ca, Mg, Fe e Mo apresentaram maiores concentrações nas folhas, enquanto o Cu, Mn e Zn, foram maiores nas flores. A análise de discriminantes foi realizada para os três grupos separadamente, obtendo-se uma classificação de 100% para o grupo de flores (FL), sendo nos outros dois casos observada alguma sobreposição.

Em 1998, Watling aprofundou estes estudos incluindo elementos não essenciais e micronutrientes na tentativa de se rastrear estas amostras⁷³. A técnica utilizada foi a de espectrometria de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), tendo um sistema de ablação a laser acoplado para análise direta de materiais sólidos. Cerca de 45 elementos foram determinados qualitativamente de forma a se obter um perfil de distribuição elementar destas amostras. Tanto os elementos essenciais quanto os não essenciais foram importantes na discriminação dos grupos, sendo os principais os terras raras, Au, Th, U e W.

Analisou-se também um lote de plantas hidropônicas, que apresentou resultados extremamente concisos, com baixa dispersão. Todo o trabalho baseou-se na análise qualitativa dos elementos não sendo apresentados os valores de concentração medidos.

3.2.2.3 Técnicas Analíticas Disponíveis

As principais técnicas utilizadas nas determinações de constituintes inorgânicos são: espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão ou de massas com fonte de plasma (ICP-OES e ICP-MS), análise por ativação neutrônica (NAA) e análise por fluorescência de raios-x (XRF)⁸². Estas técnicas baseiam-se em princípios diferentes apresentando vantagens, desvantagens e limitações dependendo da matriz, do elemento medido e também do seu nível de concentração. Na Fig. 9 encontram-se representados os limites de detecção (LD) característicos para cada uma destas técnicas, analisando-se as amostras em forma de soluções.

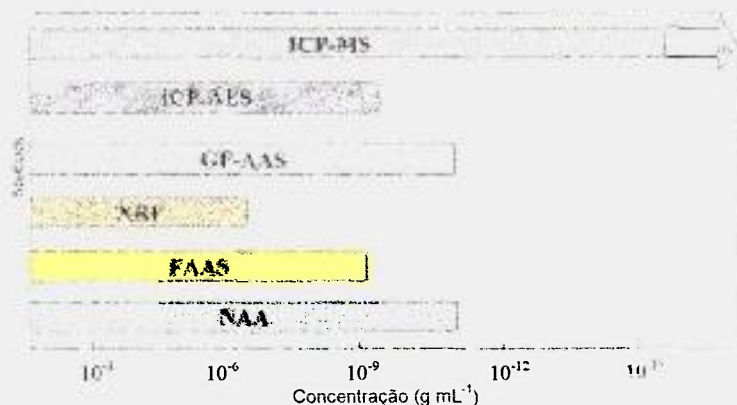


Figura 9: limites de detecção alcançados pelas diferentes técnicas analíticas em amostras líquidas. (fonte Becker, 2005⁸³)

A espectrometria de absorção atômica é normalmente monoelementar, apresentando limites de detecção de $\mu\text{g g}^{-1}$ a ng g^{-1} , dependendo do elemento; quando acoplado a fornos de

grafite (GF-AAS) esta técnica permite alcançar limites em torno de ng kg^{-1} . Esta técnica robusta apresenta metodologias bem estabelecidas, fornecendo resultados de forma rápida e precisa, sendo a principal vantagem a seletividade, que produz espectros com baixa interferência quando comparada às outras técnicas disponíveis^{84,85}. Mais recentemente sistemas multielementares foram desenvolvidos (FS-AAS ou absorção atômica *fast sequential*), onde se pode medir alguns elementos em uma única análise, seqüencialmente^{84,85}. Apesar disso, a determinação de um conjunto grande de elementos requer a troca de lâmpadas e a realização de várias medições, aumentando o tempo e a quantidade de material consumido em uma análise.

A espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma é uma técnica multielementar que fornece resultados rápidos com boa precisão⁸⁶. No entanto as interferências espectrais podem ser altas para alguns elementos e os limites de detecção ainda são maiores dos que os alcançados pelos espectrômetros de massas (ICP-MS) – em torno de décimos de ng g^{-1} (Fig. 9)⁸⁶.

A fluorescência de raios-x apresenta a grande vantagem de ser uma técnica de análise direta de materiais sólidos não destrutiva, sendo especialmente indicada quando se trabalha com materiais de difícil digestão. As desvantagens destes métodos na análise de elementos traço são a baixa sensibilidade (limites de detecção em torno de $\mu\text{g g}^{-1}$ para a maior parte dos elementos – Fig. 9), e a alta dependência com as propriedades físicas da matriz^{87,88}. Da mesma forma, a análise por ativação neutrônica é capaz de analisar amostras sólidas, fornecendo baixos limites de detecção⁶⁴. A grande desvantagem desta técnica é a necessidade de se utilizar um reator nuclear nas suas determinações.

A espectrometria de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) é uma das técnicas mais sensíveis de análise multielementar da atualidade, fornecendo limites de detecção da ordem de ng kg^{-1} para quase todos os elementos da tabela periódica^{89,90}, não apresentando limitações quanto ao tipo de amostra analisada. Esta técnica é capaz de medir

quase todos os elementos da tabela periódica simultaneamente de forma rápida e precisa, estando as principais dificuldades relacionadas com a formação de interferências poliatômicas e os procedimentos de preparo de amostras, uma vez que se trabalha com níveis de analito extremamente baixos (abaixo de décimos de ng g^{-1}). Os efeitos da matriz também podem ser críticos, sendo que a quantidade máxima de sólidos dissolvidos não deve ultrapassar $2.000 \mu\text{g g}^{-1}$ ou 0,2%. Apesar destas dificuldades esta técnica vem sendo largamente utilizada na análise de diferentes tipos de materiais, inclusive da área ambiental como solos e plantas, com metodologias já bem estabelecidas⁸². Por ter sido a técnica utilizada neste trabalho, ela será descrita a seguir, em um item em separado.

3.2.2.3.1 Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Acoplado indutivamente

A diferença básica entre a espectrometria de massas convencional e a espectrometria de massas com fonte de plasma é que neste último os íons são gerados em um plasma de argônio, à pressão atmosférica, sustentado por um gerador de rádio frequência (RF)⁹¹. Esse sistema de ionização é denominado ICP (*inductively coupled plasma*), ou fonte de plasma acoplado indutivamente, e pode ser acoplada tanto a um espectrômetro de massa, quanto a um espectrômetro de emissão atômica (ICP-OES).

O ICP teve origem em 1884, quando Hittorf descreveu um plasma gerado pela descarga de um capacitor através de uma bobina circundando um tubo contendo ar à baixa pressão⁸⁹. O ICP utilizado na química analítica constitui-se basicamente de uma RF acoplada a uma bobina de cobre que circunda a extremidade final de uma tocha de quartzo. Nestes sistemas, o plasma é iniciado por uma descarga elétrica e sustentado por um campo magnético oscilante produzido pela RF, em uma atmosfera de gás inerte, normalmente o argônio. O ICP foi utilizado inicialmente como uma fonte de excitação nos espectrômetros de emissão atômica com fonte de plasma (ICP-OES)⁸⁶.

O acoplamento ICP-MS nasceu da necessidade de se aliar a rapidez e simplicidade das análises do ICP-OES a uma técnica mais sensível e com espectros mais simples. Como nos sistemas convencionais de espectrometria de massas, esta técnica tem como princípio a separação de íons em função da razão massa/carga, sendo necessária a ionização dos elementos antes destes serem introduzidos no sistema analisador. O ICP passou então a ser utilizado como fonte de ionização dos elementos, fornecendo uma eficiência em torno de 99% para a maioria dos elementos.

Devido aos baixíssimos limites de detecção alcançados (ng kg^{-1}), a técnica de ICP-MS vem sendo a mais largamente utilizada na análise de uma grande variedade de matrizes.

No diagrama da Fig. 10 podem ser visualizados as 5 partes principais de um ICP-MS: sistema de introdução de amostra (via sólido, suspensão ou líquidos) fonte de ionização, sistema de focalização, sistema analisador de massas e um sistema de detecção de íons.



Figura 10: diagrama básico de um espectrômetro de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente.

O sistema de introdução de amostras mais utilizado na análise de soluções é composto basicamente por uma bomba peristáltica, uma câmara de nebulização e um nebulizador tipo Meinhard ou MicroMist. A amostra é transformada em um fino aerossol e transportado pelo gás de arraste até o plasma, onde ocorre a dissociação, atomização e ionização dos elementos. No entanto, aplicações específicas que requerem por exemplo, uma maior eficiência de nebulização podem fazer uso de outros sistemas como o nebulizador ultra-sônico, o que permite alcançar limites de detecção ainda mais baixos⁸³. A técnica de ICP-MS permite também a análise direta de materiais na forma sólida, sendo a ablação por laser o método mais largamente utilizado⁹².

A primeira geração dos ICP-MS comerciais foi desenvolvida na década de 80, possuindo como analisador de massas um separador quadrupolo (Q-ICP-MS), com resolução em torno de 0,7 unidades de massa atômica. Na década de 90, foram desenvolvidos os sistemas de alta resolução ou dupla focalização (HR-ICP-MS), capazes de separar isótopos que apresentam diferenças de até milésimos de unidades de massa atômica⁸⁹, sendo mais sensíveis e precisos. No entanto, devido ao seu alto custo estes sistemas têm sido pouco difundidos no mundo, sendo os Q-ICP-MS os mais utilizados até hoje.

No final da década de 90, foram introduzidos nos sistemas comerciais alguns mecanismos de eliminação de interferências, como as celas de colisão e reação, que representam uma das melhorias mais significativas desta técnica, desde a sua criação. Estes sistemas permitem minimizar a formação de interferências poliatômicas através de reações/colisões dos analitos com gases como He ou NH₃, permitindo a determinação de um maior número de elementos de forma mais eficiente, apresentando-se atualmente, bastante difundidos pelo mundo⁹³⁹⁴.

Diferente dos sistemas quadrupolos, o sistema analisador do HR-ICP-MS apresenta dois separadores de massa, um magnético e outro eletrostático. Na Fig. 11 é apresentado um diagrama básico de um HR-ICP-MS com a geometria Nier-Johnson reversa (constituído por um setor eletrostático precedido pelo magnético), configuração do equipamento utilizado neste trabalho. Nestes sistemas os íons sofrem uma dupla separação, primeiro no setor magnético, onde o íon é separado em função da sua razão massa/carga, e a seguir, no setor eletrostático, quando são novamente separados em função de sua energia. Este sistema analisador abrange uma faixa de massas de 6 a 254 unidades de massa atômica.

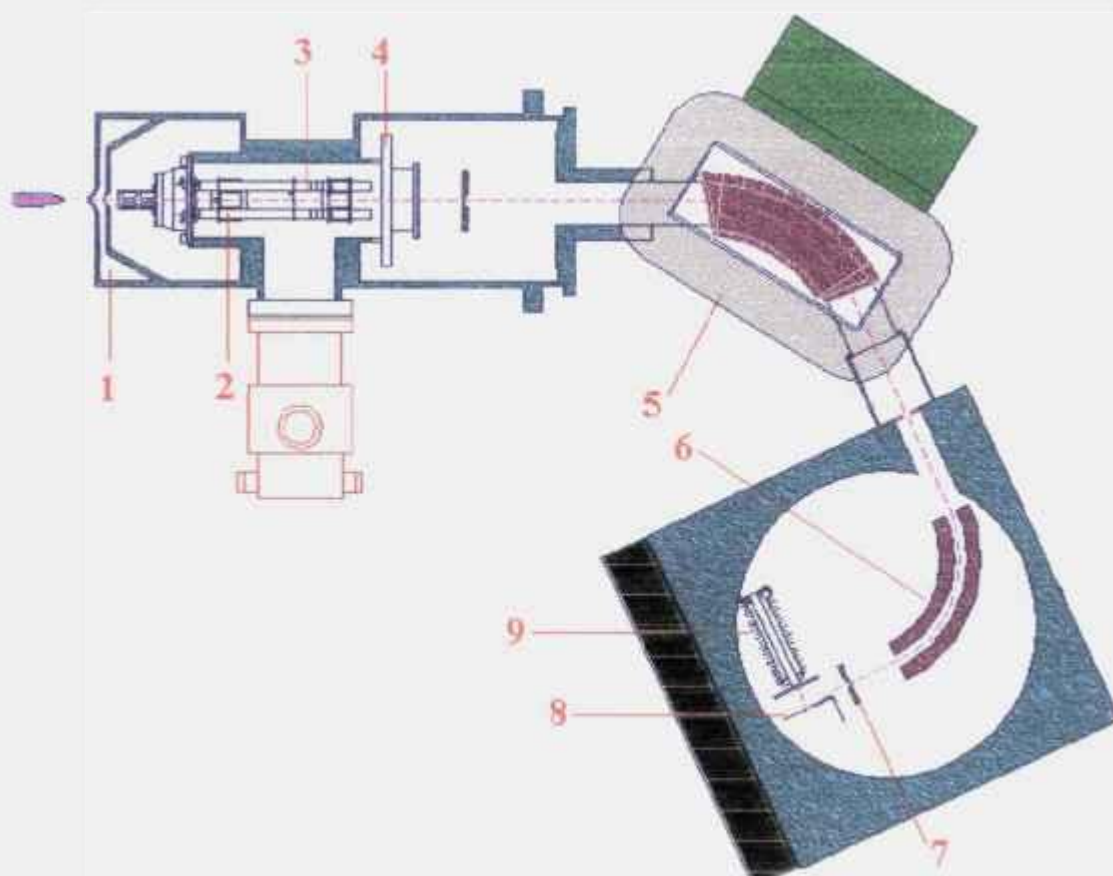


Figura 11: Esquema básico do HR-ICP-MS com geometria Nier-Johnson reversa, sendo: 1. interface; 2. sistema de focalização e transferidor óptico; 3. acelerador e sistema de focalização do feixe; 4. fenda de entrada; 5. setor magnético; 6. setor eletrostático; 7. fenda de saída; 8. multiplicador de elétrons; 9. sistema detector

3.2.2.3.2 Metodologias de Preparo de Amostras de Folhas

A maior parte das técnicas analíticas utiliza a análise de soluções, exigindo a dissolução prévia das amostras.

O método de preparo de amostras constitui-se em uma etapa fundamental na obtenção de resultados confiáveis sendo juntamente com a amostragem, as principais fontes de erros de

uma metodologia analítica⁶⁴. Estes procedimentos podem ser bastante demorados dependendo da matriz, e no caso de dissoluções em sistemas abertos, expõem as amostras por um longo período a contaminações externas e perda de elementos.

As metodologias tradicionalmente utilizadas em amostras de folhas são a digestão ácida em sistema aberto, calcinação e técnicas de fusão^{82,95}. Nestas amostras, a digestão total é dificultada pela presença de silício na matriz, exigindo metodologias mais elaboradas e o uso normalmente de ácido fluorídrico (HF) para a digestão total das amostras⁹⁶. Dependendo do volume de HF adicionado, este deve ser “removido” da solução antes das análises, uma vez que este ácido reage com borosilicatos como o vidro, material muito comum nos equipamentos analíticos. A adição de ácido bórico é bastante utilizada nestes casos, com o objetivo de se complexar o HF, formando fluoboratos e desta forma, mascarando o íon fluoreto⁹⁷. Portanto, além de trabalhosos, estes métodos introduzem etapas adicionais, aumentando o risco de contaminações.

Mais recentemente sistemas de microondas (abertos ou fechados) vêm sendo empregados com sucesso na decomposição completa destas matrizes, diminuindo drasticamente o tempo de preparo das amostras^{98,99}. A grande vantagem dos sistemas abertos sobre os fechados é a evaporação do silício e do HF em forma de SiF_4 durante a digestão, não sendo recomendado no entanto, quando se quer determinar elementos voláteis⁸². Baffi et al.¹⁰⁰ desenvolveram uma metodologia de decomposição para amostras de líquens utilizando um sistema de microondas fechado e um volume mínimo de HF (200 μL), não sendo necessária desta forma, sua posterior eliminação. A taxa de recuperação para os elementos medidos (Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, V e Zn) foi melhor que 90%.

3.3 FERRAMENTAS ESTATÍSTICAS UTILIZADAS NA AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS:

QUIMIOMETRIA

A quimiometria pode ser definida como uma área da química que faz uso de ferramentas matemáticas e estatísticas para planejar e otimizar experimentos e extrair o máximo de informações químicas relevantes na análise de dados¹⁰¹. Estas ferramentas possibilitam a identificação de correlações difíceis de se observar de forma direta, realçando as informações mais relevantes.

Estes procedimentos de análise constituem-se de duas etapas principais: 1) análise exploratória de dados, e 2) análise supervisionada dos dados.

A análise exploratória de dados (metodologias não supervisionadas) é normalmente utilizada com o intuito de se verificar a existência de agrupamentos em um conjunto de dados, sem o uso das informações disponíveis sobre a classificação das amostras, mas também para se avaliar o comportamento do conjunto de variáveis e verificar que tipo de informação é possível extrair deste conjunto de variáveis, definindo as diretrizes para uma avaliação mais detalhada^{101,102}. Nesta fase da avaliação o analista deve investigar a fundo cada uma das variáveis estudadas, extraindo o máximo de informações do conjunto de dados. Com base nestes estudos torna-se possível construir os modelos de classificação, que exigem o prévio conhecimento dos grupos estudados ou o histórico das amostras.

Os métodos de classificação ou reconhecimento supervisionado de padrões são utilizados para identificar as semelhanças e diferenças em diferentes grupos de amostras, comparando-as entre si, e refletindo estas diferenças e semelhanças nas variáveis utilizadas para caracterizar estes grupos. Nestas metodologias, os grupos devem ser previamente conhecidos, sendo utilizados como um conjunto de treinamento (*calibration set*) na construção de um modelo ou regra de classificação. O objetivo destas análises é utilizar estas regras para classificar novas amostras de histórico desconhecido¹⁰³.

A seguir, são apresentados os princípios básicos de cada uma das ferramentas utilizadas neste trabalho.

O programa utilizado nas análises quimiométricas foi o SPSS 11.0.

3.3.1 Metodologias Não Supervisionadas e Análise Exploratória dos Dados

3.3.1.1 Método das k médias

Este método parte dos primeiros k casos (onde k é o número de agrupamentos, previamente conhecido ou determinado pelo analista), sendo estes dados utilizados temporariamente como a média dos agrupamentos. Os dados seguintes são classificados de acordo com a distância entre eles e estes centros, e a cada passo, este centro é recalculado e os dados reclassificados¹⁰⁴. Este procedimento é realizado até que não haja mais mudanças nestes agrupamentos. A limitação deste método é que o analista precisa definir previamente o número de agrupamentos, mas é fortemente indicada quando se trabalha com um grande número de amostras. Neste trabalho esta ferramenta foi utilizada principalmente para definir os agrupamentos de regiões secas e úmidas na avaliação dos resultados obtidos para isótopos estáveis.

3.3.1.2 Análise de Componentes Principais – PCA

Neste tratamento estatístico estuda-se a correlação existente entre um grande número de variáveis, agrupando-as em alguns poucos fatores, sendo a principal finalidade a redução da matriz de dados¹⁰¹⁻¹⁰⁵. A PCA gera por meio de combinações lineares das variáveis originais, novas componentes chamadas componentes principais (PC), agrupando aquelas que fornecem informações semelhantes e gerando componentes não correlacionados entre si. Em outras palavras, este método permite verificar quais variáveis influenciam de forma mais

significativa cada grupo de amostras¹⁰¹⁻¹⁰⁵. Trata-se de uma manipulação matemática que visa realçar as informações mais importantes. Embora esta metodologia reduza significativamente a matriz de dados, nem sempre estas componentes podem ser facilmente interpretadas.

Esta ferramenta é fortemente indicada quando se trabalha com um grande número de variáveis, sendo largamente utilizada na análise exploratória de dados (pré avaliação dos dados), visando uma compreensão completa do problema abordado.

As principais propriedades desta avaliação são:

- 1) as novas variáveis ou CPs são ortogonais entre si;
- 2) o primeiro CP explica a máxima variabilidade dos dados, definindo a direção em que o espalhamento é máximo;
- 3) componentes sucessivos descrevem variabilidades decrescentes e a variabilidade total referente a cada CP pode ser determinada;
- 4) a determinação de variáveis não significativas através de componentes que apresentam baixa variabilidade, pode ajudar a eliminar os parâmetros que introduzem ruídos na diferenciação dos grupos – a razão sinal/ruído é maior no primeiro CP, decrescendo com os cálculos dos CPs subseqüentes. Desta forma, CPs não significativos descrevem normalmente mais ruído do que sinal e, conseqüentemente, sua exclusão minimiza o ruído do conjunto de dados.

Neste trabalho, a PCA foi utilizada com o intuito de se conhecer a correlação entre os elementos para cada uma das regiões estudadas e levantar informações sobre as principais variáveis na discriminação dos grupos.

3.3.2 Metodologia Supervisionada – Análise de Discriminantes (LDA)

Na análise de discriminantes parte-se de dois ou mais grupos de amostras com histórico conhecido (grupo de treinamento ou *calibration set*) na tentativa de se encontrar uma combinação linear entre as variáveis que caracterize as diferenças existentes entre os grupos¹⁰³. Esta avaliação estabelece uma função discriminante capaz de classificar novos casos, fornecendo também a probabilidade destas amostras de pertencerem a cada um dos grupos considerados.

Assim como na análise de componentes principais, a função discriminante é composta por um menor número de variáveis, reduzindo o problema a poucos elementos. O programa SPSS fornece a opção de se construir o modelo de classificação com todas as variáveis simultaneamente (método *enter independent together*), ou apenas as mais relevantes (método *stepwise*)¹⁰⁶. Com isso, o conjunto de variáveis pode ser bastante reduzido, sendo necessário para a classificação de novas amostras analisar-se somente aqueles estabelecidos pelo modelo. As novas variáveis extraídas através desta técnica são chamadas variáveis canônicas.

Similarmente à PCA, a primeira variável canônica é a combinação linear das variáveis iniciais que maximiza a diferenças entre as médias dos grupos estudados em uma direção, sendo a segunda variável canônica traçada na direção de maior dispersão, ortogonalmente à primeira. Os gráficos são definidos que forma a se representar no eixo x a variável com maior dispersão (variável canônica 1).

Esta ferramenta estatística foi utilizada na construção final do modelo de classificação, sendo o método *stepwise* especialmente importante na determinação da assinatura química das amostras analisadas. A partir deste estudo o procedimento analítico (instrumental) pôde ser otimizado, não sendo necessária a determinação da concentração de todos os elementos determinados inicialmente para se estimar a origem geográfica das amostras.

CAPÍTULO 4. EQUACIONAMENTO JURÍDICO DO PROJETO

Devido à natureza ilícita do material analisado, os primeiros esforços do projeto foram feitos no sentido de se atender aos trâmites legais necessários para o recebimento, guarda e manipulação destas amostras. O equacionamento jurídico e operacional do projeto, a busca de mecanismos seguros e legais para a transferência das amostras, o estabelecimento dos limites de ação de cada participante, as salvaguardas necessárias para a manipulação e divulgação das informações exigiram dos coordenadores do projeto um grande esforço além do imprescindível apoio dos diversos setores do Governo do Estado e da Direção do IPEN.

O início do trabalho só foi possível após a autorização pelo Exmo. Governador do Estado e assinatura do acordo de colaboração oficial entre a Secretaria de Segurança Pública do Estado de São Paulo (SSP-SP) e o IPEN. Obteve-se também uma autorização junto ao Juiz Corregedor da Polícia Judiciária, autorização para transporte e análise destes materiais. Por constituir-se em uma etapa fundamental no desenvolvimento do trabalho, uma cópia destes documentos é apresentada em anexo (ANEXO 1).

Este trabalho fez parte de um acordo institucional inédito assinado entre a Secretaria de Segurança Pública de São Paulo e o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Participaram deste projeto nove Estados da nação, representados pelos Institutos de Criminalística de:

- 1) Mato Grosso do Sul, que lidera o número de apreensões e serve como porta de entrada no país para a maconha produzida no Paraguai;

- 2) Bahia e Pernambuco que formam o chamado Polígono da Maconha no NE brasileiro, onde ocorre o maior número de erradicações;
- 3) Ceará, que faz parte do semi-árido nordestino e para alguns especialistas é uma extensão do chamado Polígono da Maconha;
- 4) Pará e Maranhão, localizados na região Amazônica, para onde estão migrando parte dos produtores do Polígono da Maconha;
- 5) Acre, localizado também na região Amazônica, mas que não se apresenta como um potencial produtor;
- 6) Paraná, que também serve como porta de entrada da maconha produzida no Paraguai para o Brasil;
- 7) São Paulo, que representa um dos principais mercados nacionais.

CAPÍTULO 5. EXPERIMENTAL

5.1 ÁREAS DE ESTUDO

As áreas de estudo deste trabalho foram definidas com base nas estatísticas de erradicações e apreensões, sendo agrupadas de acordo com suas condições climáticas e similaridades geológicas. Estes conceitos são explicados a seguir.

5.1.1 Diversidade Climática Brasileira

O Brasil, pelas suas dimensões continentais, possui uma diversidade climática bastante ampla, recebendo influências da sua configuração geográfica, significativa extensão costeira, seu relevo e a dinâmica das massas de ar sobre seu território. Esse último fator assume grande importância atuando diretamente sobre as temperaturas e os índices pluviométricos nas diferentes regiões do país. Segundo o Anuário Estatístico do Brasil do IBGE as massas de ar que interferem mais fortemente no nosso país são a Equatorial (tanto Continental como Atlântica), a Tropical (também Continental e Atlântica) e a Polar Atlântica, proporcionando as diferenciações climáticas¹⁰⁷.

São observados no país desde climas superúmidos quentes, provenientes das massas Equatoriais, como é o caso de grande parte da região Amazônica, até climas semi-áridos muito fortes, próprios do sertão nordestino - Fig. 12.

A região Norte onde estão localizados os Estados do Pará e do Acre, apresenta clima quente com temperatura média anual variando entre 24° e 26°C na maior parte do ano. No que

diz respeito à pluviosidade, não há uma distribuição espacial homogênea como acontece com a temperatura. O total pluviométrico anual excede os 3.000 mm na foz do rio Amazonas, no litoral do Pará e na área ocidental da região; já o corredor menos chuvoso, com total pluviométrico anual de 1.500 a 1.700 mm, encontra-se na direção noroeste – sudeste de Roraima e leste do Pará. Na média, o total pluviométrico anual fica em torno de 2.800 mm, sendo as estações chuvosas de janeiro a junho.

Mapa 1.15
Unidades Climáticas do Brasil

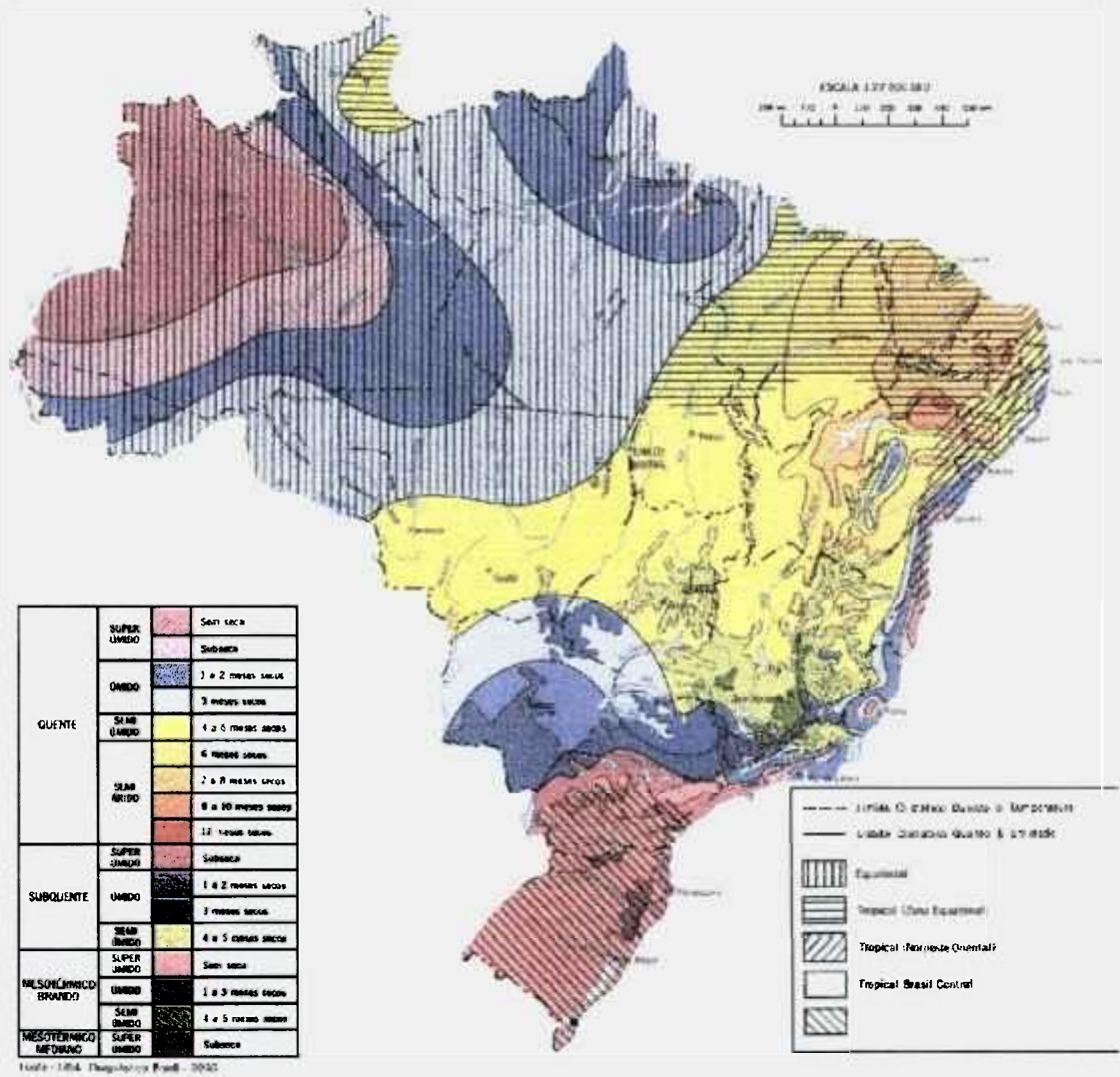


Figura 12: Unidades climáticas brasileiras. Fonte: site www.ibge.gov.br

O Nordeste do Brasil apresenta temperaturas elevadas cuja média anual varia de 20° a 28°C. Nas áreas situadas acima de 200 m e no litoral oriental as temperaturas variam entre 24° e 26°C. As médias anuais inferiores a 20°C encontram-se nas áreas mais elevadas da chapada Diamantina e da Borborema. A distribuição da pluviosidade da região Nordeste é muito complexa, não só em relação ao período de ocorrência (que muitas vezes podem nem existir), como em seu total anual, que varia de 300 a 2.000 mm. Quanto ao período de ocorrência, o máximo ocorre entre o outono e o inverno e o mínimo entre a primavera e o verão, ao longo do litoral oriental e na encosta do planalto do Rio Grande do Norte à Bahia.

O clima predominante no Maranhão é configurado como tropical. As temperaturas médias anuais são superiores a 24°C, enquanto os índices pluviométricos variam entre 1.500 e 2.500 mm anuais. As chuvas caracterizam duas áreas distintas sendo mais abundantes no litoral e mais escassas no interior. Outra característica peculiar é que devido a sua posição geográfica este Estado fica dividido entre a área situada no complexo amazônico (Amazônia Maranhense), ao noroeste, com clima equatorial e o restante na região semi-árida do Nordeste brasileiro. A vegetação predominante nas regiões de clima caracterizado como tropical (Sul do Estado) é o cerrado.

A área sob vegetação de cerrado ocupa cerca de 1,8 milhões de km² do território brasileiro, o que corresponde a cerca de 20%, estendendo-se principalmente pela região Centro-Oeste do país, e parte da região Norte, Nordeste e Sudeste do país. Apesar do clima ser bastante heterogêneo nestas regiões, predomina o clima quente e úmido, com uma longa estação seca. Dentre os locais estudados, as regiões que apresentam este tipo de vegetação são grande parte do Mato Grosso do Sul, com clima mais frio e seco, oeste do Maranhão (mais quente e úmido) e oeste da Bahia (mais quente e seco).

Na região Centro-Oeste o clima é bastante diversificado quanto à temperatura, em consequência do relevo, extensão longitudinal, continentalidade e circulação atmosférica. Já em relação a pluviosidade, é mais homogênea. Nos extremos norte e sul da área, a

temperatura média anual é de 22°C, enquanto que nas chapadas fica entre 20° e 22°C. O inverno é brando, com ocorrência de temperaturas baixas em função da "friagem" (invasão de ar polar). A temperatura média do mês mais frio situa-se entre 15° e 24°C. A média anual de chuvas varia entre 2.000 e 3.000 mm ao norte de Mato Grosso e vai diminuindo em direção ao leste e ao sul, chegando a alcançar 1.500 mm no leste de Goiás e 1.250 mm no Pantanal Mato Grossense. A predominância de chuvas ocorre no verão, entre novembro e março. O inverno é muito seco e as chuvas são raras. À medida que se caminha para o interior o período da estação seca cresce, podendo durar até quatro meses.

No ANEXO 2 são apresentados os mapas de precipitação média anual para os Estados do Ceará, Mato Grosso do Sul, Bahia, Pernambuco, e Maranhão, segundo a Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias (EMBRAPA).

5.1.2 Geologia das Regiões Estudadas

Os aspectos mais importantes a serem considerados na interpretação dos níveis elementares nas plantas estão relacionados à geologia, solos e ao clima das regiões de interesse, como foi visto no item 3.2.2.1 *Elementos Menores e Nutrientes em Solos*, pg 39.

Apesar de existir um grande número de trabalhos sobre a fertilidade e geoquímica dos solos brasileiros, estes estudos são bastante localizados. Para um panorama global das regiões de interesse, foram consultados além da literatura disponível, os mapas geológico e de fertilidade de solos do Brasil, disponíveis no *site* do IBGE (www.ibge.gov.br), que são apresentados no ANEXO 3.

Além dos elementos maiores como Al, Fe e Mn, cujas biodisponibilidades encontram-se fortemente associadas às características físico-químicas do solo (principalmente o pH), os elementos terras raras (ETR) deverão ser relevantes na discriminação das amostras apreendidas nas diferentes regiões estudadas. Estes elementos são conhecidos também como lantanídeos, e apresentam-se altamente correlacionados nos minerais por possuírem propriedades físicas e químicas muito semelhantes¹⁰⁸ (e.g. raio iônico, Sm = 1,04 Å e Nd 1,08 Å). Estas características os tornam extremamente importantes nos estudos de metalogênese, uma vez que os coeficientes de partição (kd) deste grupo de elementos são distintos e característicos em função da gênese da rocha^{109,110}. Eles serão especialmente importantes ao se trabalhar com solos de origens e idades geológicas diferentes, sendo que os níveis e o grau de fracionamento dos lantanídeos nas plantas deverá ser um reflexo de seu comportamento no solo. Além destes elementos, a deficiência de micronutrientes relatadas em regiões específicas do país também deverá fornecer informações relevantes no estabelecimento das assinaturas químicas⁷¹.

Desta forma, a geologia das regiões estudadas, que por sua vez influenciarão na geração dos solos, será abordada abaixo, sugerindo padrões gerais de enriquecimento de elementos químicos.

As regiões de estudo puderam ser divididas, de acordo com a geologia e o clima, em três grandes domínios: Nordeste, Centro-Oeste (cujos perfis valem para boa parte do Paraguai¹¹¹) e região Amazônica, cada uma com características peculiares, que são brevemente descritas a seguir.

O “domínio Centro-Oeste” (denominado neste trabalho como Região 1) compreende os estado do Mato Grosso do Sul e a porção leste do Paraguai, sendo a geologia das duas áreas muito similar. O Estado de Mato Grosso do Sul está sobre um arcabouço geológico que compreende três unidades geotectônicas diferentes: Plataforma Amazônica, Cinturão Metamórfico Paraguai-Araguaia e Bacia do Paraná, além da sedimentação recente¹¹². O conjunto mais antigo, relacionado ao Pré-Cambriano (Plataforma Amazônica) refere-se às rochas do Complexo Rio Apa, Grupo Amongujá, Suíte Intrusiva Alumiador e grupos Cuiabá, Jacadigo e Corumbá. As rochas metamórficas predominam nesta unidade, como gnaisses, xistos e filitos sendo a área de exposição dessas rochas restritas, ocorrendo principalmente na porção norte e oeste do estado. Já o Cinturão Metamórfico Paraguai-Araguaia, também de idade Pré-Cambriana, predomina na porção central do estado, é formado principalmente por rochas metamórficas e subordinadamente granitóides. Na região do Mato Grosso do Sul, foram depositadas durante o Paleozóico, as rochas da Bacia do Paraná, cujas idades de geração são inferidas como sendo ao redor de 130 milhões de anos (Ma), conforme sugerido por Hawkesworth et al.¹¹³, sendo a unidade constituída principalmente de rochas vulcânicas máficas (basaltos com afinidade química toleítica) ocorrendo intercaladas com rochas sedimentares (arenitos, folhelhos) e espacialmente predominantes na porção leste e sul do estado. A sedimentação recente, em geral depósitos fluviais e lacustres, predomina na porção oeste do estado. A geologia do estado do Mato Grosso do Sul estende-se para o Paraguai, e pode ser considerada, em grande escala, como representativa também nessa região¹¹¹. Este tipo de basalto é naturalmente enriquecido em Fe e Mg, estando os níveis de TiO₂ associados a elementos incompatíveis como Pb, Ba, ETR, Sr, e Y¹¹⁴. Também, associado ao Fe e Mg,

ocorre um enriquecimento de elementos com similaridade química (raio iônico, eletronegatividade, etc.), como os metais V, Cr, Ni e o Co. De uma forma geral esta região também é enriquecida em ETR, principalmente ETR leves. Os solos desta região são na sua grande maioria ácidos, apresentando $\text{pH} < 5$ com excesso de Al (ANEXO 3).

O “domínio Nordeste” (denominado neste trabalho como Região 2) compreende rochas presentes na região Nordeste do Brasil. A maior parte desta região originou-se há mais de 2 bilhões de anos, sendo constituído principalmente por rochas metamórficas Paleoproterozóicas (> 2.0 bilhões de anos - Ga) (Maciços gnáissicos-graníticos). Na região da Bahia, predominam as rochas relacionadas ao Craton São Francisco¹¹⁵, enquanto que na região ao norte da Bahia, dominam também rochas metamórficas, porém relacionadas à Província Borborema¹¹⁶. Em geral, ocorrem rochas metamórficas com composição intermediárias a ácidas, como gnaisses quartzo-feldspáticos, intrudidos por granitóides de idades mais jovens (cerca de 600 Ma). Uma das características das rochas desse domínio é que elas, em geral, apresentam altas concentrações de em ETR, Ba, Sr, K, e também U, ou seja, elementos com grande raio iônico, com uma química muito similar a de elementos como o Rb, K, Ca, elementos ricos em rochas da crosta continental¹⁰⁸, enriquecidos nessa região. A região de Pernambuco em especial, é rica em granitos e calcários, respondendo por cerca de 95% da oferta de gesso do país. Outro aspecto relevante é que a concentração do urânio nas rochas fosfáticas do Nordeste brasileiro é uma das maiores do mundo, característica que poderá se refletir na composição química^{117,118} das amostras provenientes desta localidade.

E finalmente, o “domínio da região Amazônica” denominada Região 3 neste trabalho, apresenta uma grande diversidade geológica, que por sua vez reflete a variedade dos solos gerados na região em função dos diferentes materiais de origem (rochas sedimentares, metamórficas e ígneas), de idades e origens muito diferentes¹¹⁹.

A geologia do domínio Amazônico é formada por duas ocorrências principais, i) rochas antigas, do paleoproterozóico (Precambriano Indiferenciado), referentes às províncias Central Amazônica, Sunsás, Rondoniana, entre outras, que em geral são rochas metamórficas com idades superiores a 1,5 Ga, de composição granítica¹²⁰ e ii) rochas sedimentares relacionadas à Bacia do Amazonas, com predominância de rochas sedimentares quartzo-feldspáticas e rochas carbonáticas. O Estado do Maranhão é formado basicamente por rochas sedimentares do Fanerozóico (Mesozóico e Cenozóico) enquanto que o Pará apresenta formações de rochas mais antigas, sendo composto principalmente de rochas metamórficas do Proterozóico (idade superior a um bilhão de anos) e do arqueano (mais de 2,6 bilhões de anos) – ANEXO 3. Apesar de suas características geológicas diversas, os solos desta região são caracterizados pela intensa lixiviação, sendo bastante pobres em nutrientes em quase toda sua extensão, com pH relativamente ácido (entre 5,0 e 6,0)¹²¹.

5.2 MATERIAIS E MÉTODO

5.2.1 Amostras Analisadas

Todas as amostras analisadas neste trabalho são procedentes de laboratórios oficiais encarregados da perícia de drogas ilícitas, tendo sido previamente submetidas a exames toxicológicos para confirmação de sua natureza. Estas amostras foram apreendidas junto a usuários e traficantes e enviadas ao IPEN pelos Institutos de Criminalística Estaduais, aleatoriamente. Ao chegarem no IPEN, elas foram pesadas e catalogadas em livro de controle, onde constam todas as informações fornecidas pela Polícia, tais como local e data de apreensão. Na Tab. 3 encontram-se listados o número de amostras analisadas para cada região.

Tabela 3: Número de amostras analisadas para cada Estado e ano de apreensão. ND indica aquelas amostras cujo ano de apreensão é indeterminado.

Estado	Região a que pertence	Denominação para este trabalho	Amostras analisadas	Ano de apreensão (número de amostras)
Mato Grosso do Sul (MS)	Centro-Oeste	Região 1	34	1999 (5), 2000 (7), 2001 (9), 2002 (4), 2004 (10)
Pernambuco (PE)	Nordeste	Região 2	46	2000 (15), 2002 (9), ND (22)
Bahia (BA)			20	2001 (15), ND (5)
Ceará (CE)			25	2002
Maranhão (MA)	Nordeste	Região 3	12	2002
Pará (PA)	Norte		20	2002
Acre (AC)	Norte		15	2000 (2), 2001 (7), 2002 (6)
Paraná (PR)	Sul	Estudo de caso	3	2004
São Paulo (SP)	Sudeste		80	1999 (3), 2001 (36), 2003 (16), 2004 (3), ND (22)
Total			252	

5.2.2 Instrumentação, Materiais e Reagentes

Os equipamentos utilizados neste trabalho foram: um espectrômetro de massas de dupla focalização com fonte de plasma acoplado indutivamente (HR-ICPMS), Element 1 com a geometria reversa, e um espectrômetro de massas de isótopos estáveis de fluxo contínuo (CF-IRMS) Thermo-Finnigan Delta Plus acoplado a um analisador elementar Carlo Erba CHM 1110, ambos da Finnigan MAT, Bremen, Alemanha. Estes equipamentos pertencem ao Laboratório de Caracterização Química do IPEN e ao Laboratório de Ecologia Isotópica do CENA (Centro de Energia Nuclear na Agricultura, USP), respectivamente.

Para a moagem das amostras foi utilizado o moinho MA890 da Marconi Equipamentos (com pistilo e almofariz de porcelana) e para a digestão, um sistema de microondas fechado MARS 5 da CEM Co., com tubos de teflon (PFA) modelo HP-500, com controle de pressão e temperatura, e os seguintes reagentes: HF suprapur Merck (40% m/v), HNO₃ *sub-destilado* (a partir do PA Merck 65% m/v) e H₂O₂ PA Merck. As soluções utilizadas na construção das curvas analíticas foram preparadas em meio ácido (HNO₃ 2%) a partir de solução padrão SPEX (1.000 µg mL⁻¹).

5.2.3 Metodologia Analítica

5.2.3.1 Preparo de Amostras

As amostras foram lavadas em banho de ultrassom por cerca de 30 minutos com água destilada por duas vezes, enxaguadas e secas em estufa a 40 °C por cerca de 24 horas. A moagem foi feita utilizando-se um moinho elétrico com almofariz e pistilo de porcelana. Para análise de isótopos estáveis, foram separadas cerca de 20 mg de material e levadas ao Laboratório de Ecologia Isotópica do CENA/USP e para análise de constituintes inorgânicos foram utilizadas cerca de 250 mg de amostra.

5.2.3.2 Determinações por IRMS

A metodologia analítica das análises por IRMS consistiu basicamente na pesagem de cerca de 1 a 1,5 mg de amostra diretamente nas cápsulas de estanho do equipamento, que foram então levadas ao analisador onde foram transformados em gás por combustão completa e analisadas.

Para um controle e avaliação dos resultados, o padrão de atropina ($C_{17}H_{23}NO_3$) da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) foi analisado juntamente com as amostras. Este material de referência possui valores certificados para teores de nitrogênio e carbono total, e recomendados para seus isótopos, sendo os valores de $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ iguais a $-28,49\%$ e $-26,28\%$ respectivamente.

Os padrões utilizados neste trabalho para o cálculo dos valores de $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ (segundo eq. 1, pg 27) foram o padrão PDB e o ar atmosférico respectivamente, conforme listado na Tab. 4.

Tabela 4: Padrões utilizados nas determinações de $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$.

Isótopo	Razão medida	Padrão utilizado	$R_{\text{padrão}}$
C	$^{13}C/^{12}C$	PeeDee Belamite (PDB)	0,0112372
N	$^{15}N/^{14}N$	N_2 atmosférico	0,0036765

5.2.3.3 Preparo de Amostras para Análises por HR-ICP-MS

A metodologia de digestão adotada neste trabalho baseou-se no trabalho de Baffi et al.¹⁰⁰, consistindo-se dos seguintes passos:

- 1) pesagem de cerca de 250 mg de amostra previamente moída diretamente nos tubos de teflon do microondas

- 2) adição de 6 mL de HNO₃, 1 mL H₂O₂ e 200 µL de HF
- 3) as amostras foram mantidas nesta solução à temperatura ambiente por cerca de 4 horas
- 4) digestão em um sistema de microondas utilizando-se os parâmetros experimentais listados na Tab. 5
- 5) após resfriamento as soluções foram avolumadas com água Milli-Q a 30 mL
- 6) diluição de cerca de 350 e 2000 vezes com adição de padrão interno (In e Sc) em concentrações conhecidas

Tabela 5: Parâmetros experimentais do microondas.

Estágio	Potência max%	Tempo (min)	P (psi)	T (°C)	Rampa (min)
1	300W – 80	5:00	100	80	2:00
2	600W – 80	5:00	150	150	4:00
3	1200W – 80	10:00	175	180	12:00

Para avaliação da metodologia analítica o padrão *peach leaves* do *National Institute of Standard and Technology* SRM NIST 1547 foi analisado em hexaplicata.

5.2.3.4 Parâmetros Experimentais e Elementos Determinados por HR-ICP-MS

Inicialmente, foram medidos cerca de 35 elementos, no entanto a concentração para alguns destes elementos como os ETR pesados, Cd, Au, W e Tl apresentaram-se abaixo do limite de detecção na maioria das amostras e por este motivo foram excluídos da metodologia. Os elementos Sc e In foram utilizados como padrões internos nas análises, conforme Tab. 6,

para corrigir eventuais flutuações de sinal e minimizar os efeitos da matriz. Nesta tabela também estão listados os isótopos medidos e as resoluções utilizadas.

Tabela 6: Isótopos medidos neste trabalho.

isótopos determinados	Padrão interno	Resolução
²⁷ Al, ⁵⁹ Co, ⁸⁵ Rb, ⁸⁷ Sr, ⁸⁹ Y, ⁹⁵ Mo, ¹³⁸ Ba, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴³ Nd, ²⁰⁸ Pb, ²³² Th, ²³⁸ U	In	baixa
⁶⁹ Ga, ⁶⁵ Cu, ⁶⁶ Zn, ⁵⁶ Fe, ⁵⁵ Mn	Sc	média

A correção de interferências isobáricas foi realizada utilizando-se as equações matemáticas contidas no software do próprio equipamento como listado na Tab. 7. Os parâmetros experimentais do HR-ICP-MS são listados na Tab. 8. Para o ⁵⁹Co não foram observadas interferências significativas.

Tabela 7: Elementos que apresentaram interferências isobáricas e que foram corrigidas utilizando-se a equação matemática do instrumento.

Isótopo	Equação de correção
⁸⁷ Sr	-0,3857*Rb85
¹¹⁵ In	-0,0149*Sn118
¹³⁶ Ba	-0,0028*Ce140-0,0009*La139

Tabela 8: Parâmetros experimentais do HR-ICP-MS.

Acessórios	
Cones e <i>skimmer</i>	Níquel
Autosampler	CETAC 500 AX
Câmara de Nebulização	Scott
Nebulizador	Meinhard
Vazão do gás (L min¹)	
Amostrador	1,2
Auxiliar	0,8
Refrigeração	16,0
Parâmetros experimentais	
<i>Runs e passes</i>	3 x 10
Potência da RF	1250 W
Resoluções (m/Δm)	300 e 3000
Tempo de análise por isótopo (<i>segment duration</i>)	3 ms
Tipo de varredura	Escan (eletrostático)
Sensibilidade do In	80.000 cps/μg kg ⁻¹

5.3 ESTRATÉGIA E ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho foi desenvolvido sob o ponto de vista da ciência forense. Desta forma, a principal estratégia, que foi também o grande desafio do projeto, consistiu no desenvolvimento de um modelo de classificação passível de ser utilizada dentro da rotina policial. Assim sendo, foram utilizadas amostras apreendidas em incursões policiais junto a traficantes e usuários nos centros urbanos dos principais estados produtores de maconha do país. A partir disto foi estabelecida a estratégia experimental do trabalho, que teve como princípios:

- 1) O uso de amostras apreendidas pela Polícia Civil dentro de cada Estado participante e que, segundo informações dos Institutos de Criminalística, apresentam uma alta probabilidade de terem sido cultivadas próximas aos locais de apreensão;
- 2) Foram consideradas regiões de produção de *cannabis* no Brasil, sendo elas agrupados de acordo com suas características climáticas e geológicas, o Polígono da Maconha, compreendendo os Estados da Bahia, Pernambuco e Ceará, e a região Amazônica representados pelos Estados do Pará e Maranhão. A região do Mato Grosso do Sul, que não vem apresentando índices significativos de erradicações foi considerada uma região “em potencial”, podendo estas amostras ter sido cultivadas neste Estado (principalmente na região de fronteira com o Paraguai), ou serem provenientes de outras regiões como o próprio Paraguai. O modelo de classificação foi construído com base nestes 3 grupos, sendo denominados Região 1 (MS), Região 2 (Polígono da Maconha – CE, PE e BA) e Região 3 (região Amazônica – MA e PA).

A avaliação dos resultados e estabelecimento do modelo de classificação por sua vez foi realizada da seguinte forma:

- 1) Realizou-se inicialmente uma avaliação preliminar dos resultados obtidos por cada uma das técnicas (IRMS e ICP-MS) em separado, uma vez que estas variáveis se encontram

vinculadas a diferentes fatores externos, representando resultados independentes entre si.

- 2) Os resultados obtidos por isótopos estáveis, que são uma função do clima de cultivo, foram avaliados primeiro, com o intuito de se checar as informações fornecidas pela polícia a respeito da origem das amostras. Nesta etapa do trabalho foram eliminadas algumas amostras com perfis distintos das do restante do grupo (denominados *outliers* isotópicos). Construiu-se desta forma, um modelo de classificação utilizando-se somente os isótopos estáveis e avaliou-se a origem das amostras de São Paulo com base nestes parâmetros.
- 3) Em seguida realizou-se uma avaliação do perfil elementar e da sua capacidade de discriminação dos diferentes grupos estudados. Da mesma forma, construiu-se um modelo de classificação utilizando-se somente os constituintes inorgânicos, avaliando-se a origem das amostras de São Paulo.
- 4) Na construção do modelo final de classificação foram consideradas todas as variáveis disponíveis, sendo o principal objetivo o estabelecimento das assinaturas químicas para amostras provenientes das diferentes regiões de produção.
- 5) Por fim, as amostras apreendidas nas cidades de São Paulo, Acre e Paraná foram analisadas na tentativa de se levantar indícios sobre suas prováveis rotas de tráfico e origens geográficas.

CAPÍTULO 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 AVALIAÇÃO PRELIMINAR DOS RESULTADOS - ISÓTOPOS ESTÁVEIS

Como explicado anteriormente, realizou-se inicialmente uma avaliação preliminar dos resultados obtidos para os isótopos estáveis de carbono e nitrogênio. Estes resultados são discutidos a seguir.

6.1.1 Resultados obtidos para o Material Certificado

Como anteriormente explicado (item 5.2.3.2 *Determinações por IRMS*, pg 70) um padrão de trabalho (atropina) foi analisado juntamente com as amostras. Para exemplificar, os resultados obtidos para este material em seis diferentes dias de análise são apresentados na Tab. 9. Normalmente a precisão obtida para $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ fica em torno de 0,3 e 0,5‰ respectivamente, indicando que os resultados obtidos apresentaram reprodutibilidade dentro do esperado. A exatidão por sua vez foi melhor do que 1%, como pode ser visto na Tab. 9.

Tabela 9: Resultados obtidos para o padrão atropina (n=6).

Dia	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
1	-25,98	-28,48
2	-26,48	-28,76
3	-26,55	-28,78
4	-26,11	-28,54
5	-25,93	-28,57
6	-26,49	-28,76
média	-26,26 \pm 0,28	-28,65 \pm 0,13
recomendado	-26,28	-28,49

6.1.2 Resultados obtidos para as regiões estudadas

Inicialmente os resultados obtidos para amostras apreendidas nos diferentes Estados brasileiros foram avaliados graficamente, como apresentado na Fig. 13. Observou-se um perfil isotópico significativamente diferente para amostras apreendidas em regiões secas e aquelas provenientes de regiões com maiores índices pluviométricos. As amostras apreendidas no Maranhão e Ceará apresentaram uma maior dispersão com valores variando por quase todo o intervalo considerado (Fig. 13).

Observou-se uma sobreposição entre as amostras apreendidas nos diferentes Estados do Nordeste brasileiro, que pode ser atribuída à semelhança climática entre os locais considerados, não podendo ser eliminada. Importante ressaltar a grande dispersão observada nestes resultados, principalmente para os valores de $\delta^{15}\text{N}$.

As amostras apreendidas no Pará e Mato Grosso do Sul também apresentaram uma sobreposição. A dispersão dos resultados de $\delta^{15}\text{N}$ foi menor, indicando grupos mais homogêneos. Por outro lado, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ apresentaram uma grande variabilidade principalmente para as amostras do MS.

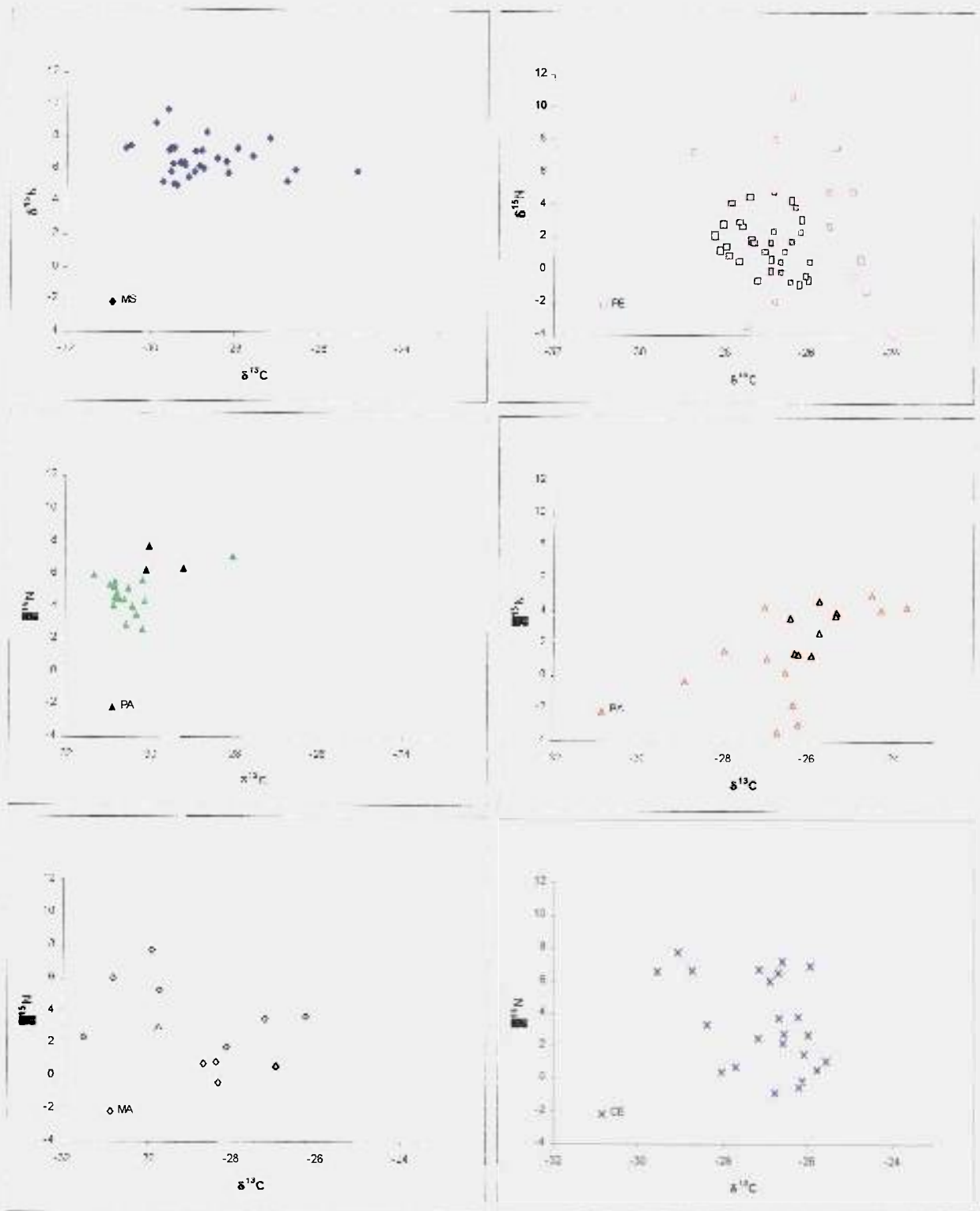


Figura 13: Resultados de $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ (em ‰) obtidos para amostras apreendidas nos Estados do Mato Grosso do Sul, Pernambuco, Pará, Bahia, Maranhão e Ceará.

As principais observações são:

- A. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ para os Estados do NE variaram entre -30 e -24‰, com a maior parte das amostras entre -28 e -25‰ (Fig. 14A), indicando o cultivo em regiões mais secas.
- B. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ para regiões chuvosas variaram entre -32 e -25‰ (Fig. 14B). A maior parte das amostras apresentou resultados menores que -28‰, típicos de regiões com altos índices pluviométricos.
- C. Para regiões secas obteve-se valores de $\delta^{15}\text{N}$ entre -4 a cerca de 11‰, com a maior parte das amostras entre -1 a 5‰, com uma alta dispersão quando comparada ao outro grupo. Para regiões úmidas estes resultados ficaram entre 2 e 10‰ com a maior parte dos resultados entre 4 e 8‰ (exceto para amostras provenientes do Maranhão) - Fig. 15.

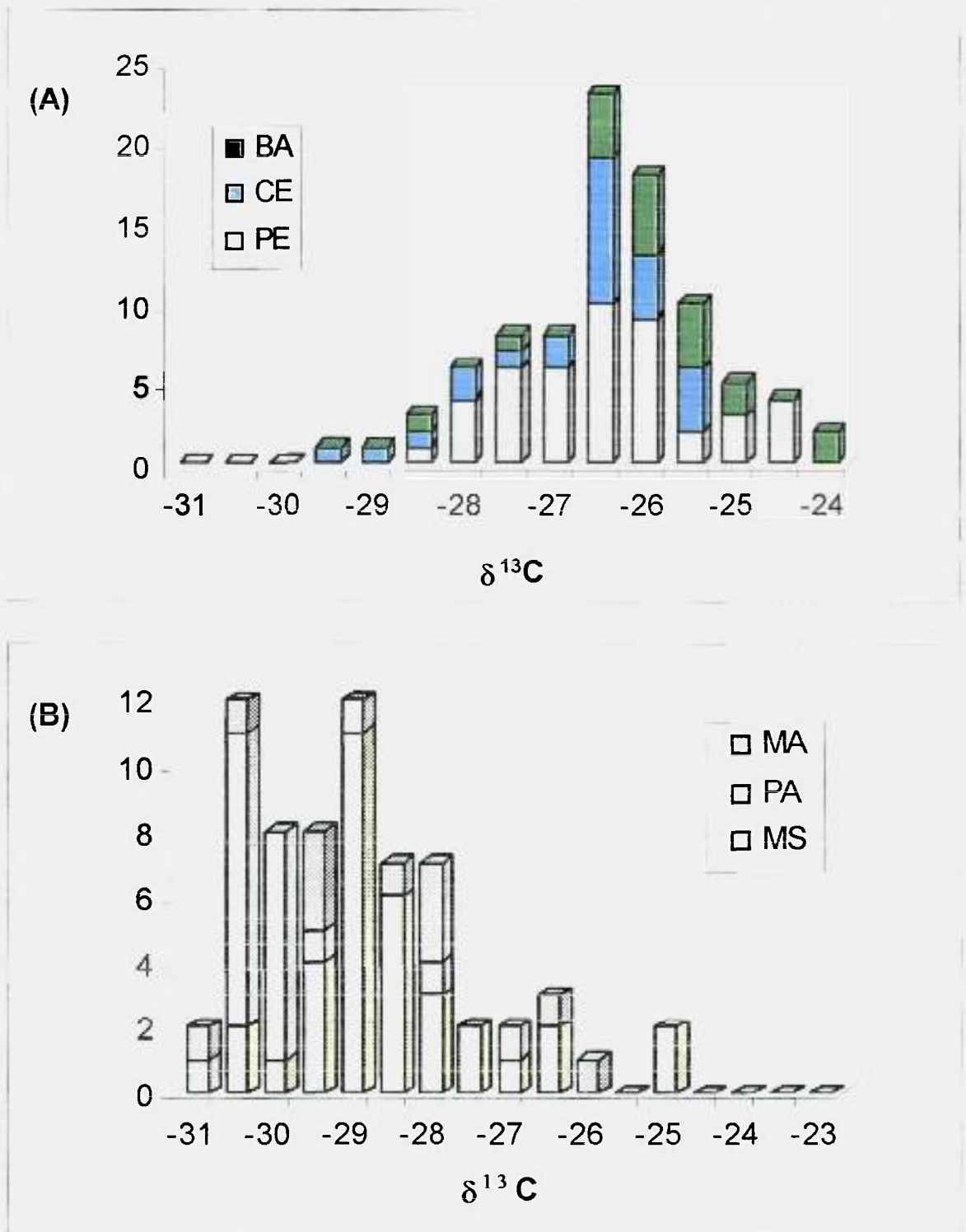


Figura 14: Histograma para composição isotópica de carbono (em ‰) para (A) amostras apreendidas no Nordeste brasileiro (regiões secas – Bahia, Ceará e Pernambuco) e (B) em regiões chuvosas (Maranhão, Pará e Mato Grosso do Sul).

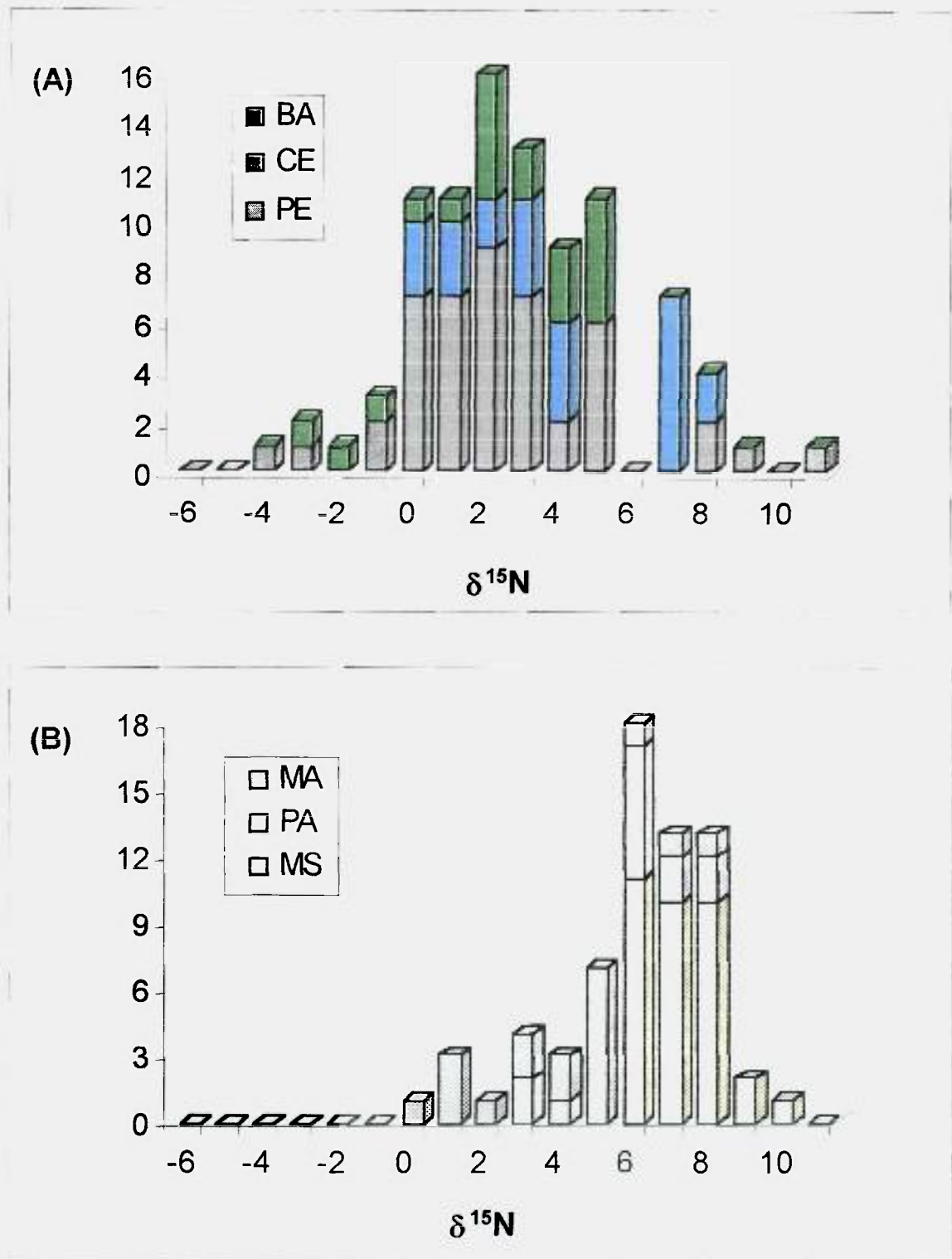


Figura 15: Histograma para composição isotópica de nitrogênio (em ‰) para (A) amostras apreendidas no Nordeste brasileiro (regiões secas - Bahia, Ceará e Pernambuco) e (B) em regiões chuvosas (Maranhão, Pará e Mato Grosso do Sul)

Os valores médios de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ obtidos para cada Estado podem ser observados na Tab. 10, em comparação com resultados para outras espécies de plantas, extraídos da literatura. Não existem dados disponíveis de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ em folhas para a região Nordeste, no entanto pode-se verificar que os resultados de $\delta^{13}\text{C}$ para esta região foram maiores do que para o cerrado (Brasília), estando de acordo com o esperado. Os resultados de $\delta^{15}\text{N}$ por sua vez foram baixos para a *cannabis*, sendo indícios da conhecida falta de elementos nutrientes nos solos desta região.

As amostras de *cannabis* provenientes da Região Amazônica apresentaram valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ similares aos obtidos para outras espécies colhidas na região¹²². Para as amostras do Mato Grosso do Sul obteve-se $\delta^{13}\text{C}$ similar ao de plantas do cerrado (Brasília), enquanto que os valores de $\delta^{15}\text{N}$ foram bastante diferentes: 6,6‰ para *cannabis* e em torno de 0‰ para arbusto e árvores locais¹²³. Segundo os autores, estes resultados para as plantas de Brasília podem estar associados à baixa disponibilidade de nitrogênio nos solos desta região.

Tabela 10: Valores médios de $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ obtidos para *cannabis* em comparação com plantas colhidas no cerrado e na região Amazônica.

Cidade-estado	Vegetação	N	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Referência
NORDESTE					
PE	<i>Cannabis</i>	46	1,9±2,9	-26,6±1,1	
BA	<i>Cannabis</i>	20	1,9±2,5	-26,0±1,2	
MA	<i>Cannabis</i>	12	2,9±2,5	-28,8±1,6	
CE	<i>Cannabis</i>	25	3,6±2,8	-26,9±1,0	
CENTRO-OESTE					
MS	<i>Cannabis</i>	34	6,6±1,1	-28,7±1,3	
Brasília (DF)	Cerrado – arbusto	92	0,3±1,6	-28,3±1,2	Bustamante et al. ¹²³
Brasília (DF)	Cerrado – árvores	196	-0,3±1,6	-28,3±1,3	Bustamante et al. ¹²³
NORTE					
PA	<i>Cannabis</i>	20	5,0±1,3	-30,3±0,7	
Manaus (AM)	Floresta	133	4,7±1,4	-32,1±2,9	Ometto et al. (in press) ¹²²
Santarém (PA)	Floresta	113	6,8±1,4	-32,1±2,6	Ometto et al. (in press) ¹²²
Manaus (AM)	Arbusto de pastagem	29	4,6±2,4	-30,6±2,4	Ometto et al. (in press) ¹²²
Santarém (PA)	Arbusto de pastagem	23	7,0±1,5	-30,1±2,0	Ometto et al. (in press) ¹²²

Com relação à dispersão observada para cada um dos Estados do NE, pode-se dizer que:

1. O Estado do Maranhão está localizado ao lado do Pará, apresentando em sua porção oeste clima equatorial úmido, enquanto que o restante situa-se no semi-árido nordestino (ver item 5.1.1 *Diversidade Climática Brasileira*, pg 59). Os resultados obtidos para o $\delta^{13}\text{C}$ refletem esta variabilidade, com valores entre -31,5 a -26,2‰, indicando que a *cannabis* é produzida por toda região. Utilizando-se a técnica de *k-means* foi possível dividir este grupo em dois: MA úmido com amostras que foram cultivadas provavelmente na região Amazônica (MA-um, n=5), e MA seco (MA-seco com n=7) composto por amostras com perfis isotópicos similares aos do semi-árido nordestino, com valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -31,5 a -29,7‰ e -28,7 a -26,2‰, respectivamente. Estes agrupamentos podem ser visualizados na Fig. 16, em comparação com os valores médios obtidos para os outros Estados.
2. Quatro amostras de Pernambuco apresentaram resultados de $\delta^{15}\text{N}$ em torno de 8‰, como pode ser observado na Fig. 17, que são altos quando comparados com o restante do grupo. Estes valores não são compatíveis com o restante do grupo (*outliers*), podendo ser indícios do uso de esterco no solo ou de amostras cultivadas em outras regiões.
3. As amostras do Ceará também apresentaram resultados com grande dispersão, com valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -29,5 e -25,5‰ e de $\delta^{15}\text{N}$ entre -0,8 a 7,8‰. Os baixos valores de $\delta^{13}\text{C}$ obtidos para algumas amostras (Grupo A - Fig. 18) não são compatíveis com o restante do grupo; da mesma forma, algumas amostras (Grupos A e B) apresentaram níveis de $\delta^{15}\text{N}$ acima do esperado. Estes resultados podem ser indícios da existência de regiões altamente irrigadas onde haveria também tratamento no solo. A possibilidade destas amostras serem provenientes de outras regiões produtoras também não pode ser descartada. Para o restante das amostras, o perfil isotópico apresentou-se dentro do esperado, e próximo aos valores observados para os outros estados do Nordeste brasileiro (Fig. 18).

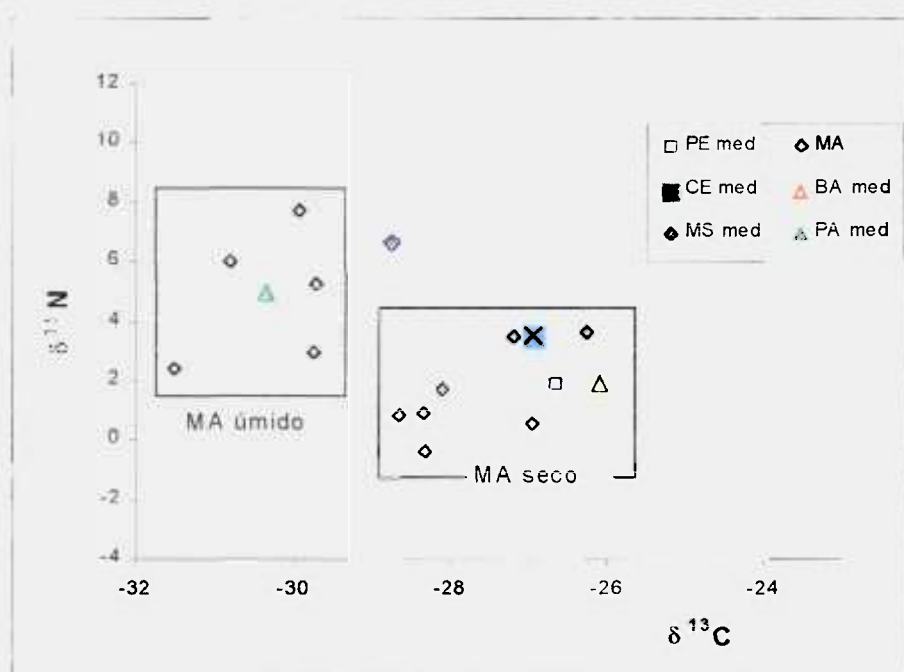


Figura 16: Resultados obtidos para as amostras apreendidas no Maranhão em comparação com os valores médios obtidos para as outras regiões ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ em ‰). Observa-se a formação de dois grupos distintos, sendo uma com perfil isotópico de regiões secas e outra de regiões úmidas. (dados classificados utilizando-se a técnica de *k-means*)

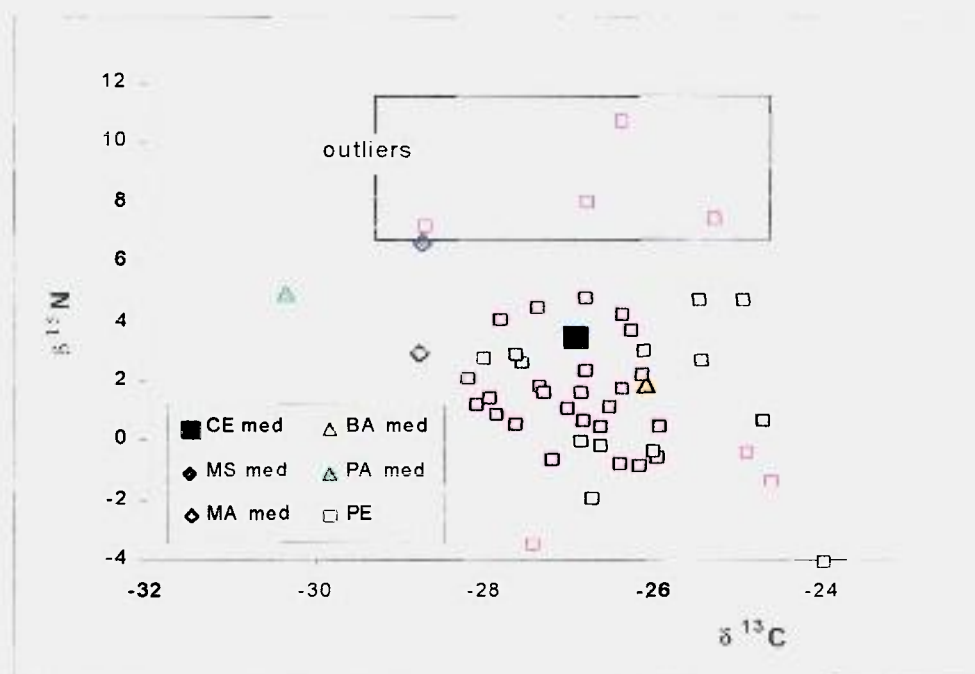


Figura 17: Perfil isotópico das amostras apreendidas em Pernambuco em comparação com os valores médios obtidos para as outras regiões ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ em ‰). As quatro amostras assinaladas apresentaram valores de $\delta^{15}\text{N}$ consideravelmente maiores que o restante do grupo e por este motivo, foram desconsideradas na construção do modelo de classificação.

da Fig. 20 estão representados os dados de precipitação anual em função da longitude para o Estado de Pernambuco. Este gradiente de precipitação forma três zonas fitogeográficas distintas: o Sertão, no interior que é a mais seca, e a Zona da Mata, na costa, a mais úmida, com uma zona de transição denominada Agreste. De acordo com a equação (2), os valores de $\delta^{13}\text{C}$ para amostras cultivadas em regiões com maior disponibilidade de água (Zona da Mata) deve ser maior do que de amostras cultivadas em regiões secas (Sertão). Desta forma, os resultados obtidos indicam que a *cannabis* pode estar sendo largamente produzida por toda a região, ao longo deste gradiente de precipitação, incluindo desde o sertão pernambucano até a zona da mata, na região litorânea, passando também pela Bacia do Rio São Francisco. O cultivo destas plantas juntamente com leguminosas ou o uso de fertilizantes industriais também deve ser considerado na interpretação dos resultados, sendo que nestes casos os valores de $\delta^{15}\text{N}$ estariam em torno de 0‰.

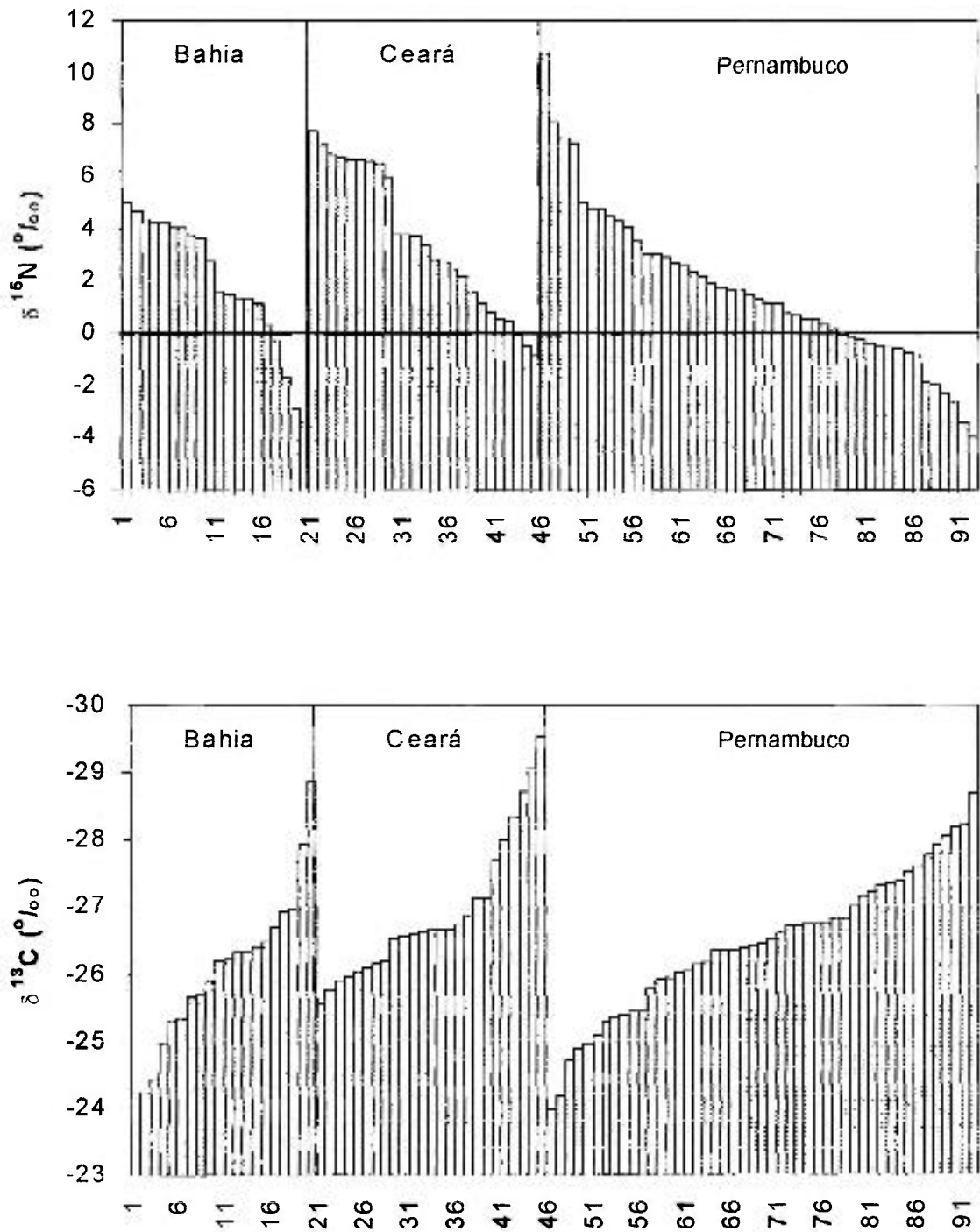


Figura 19: Distribuição dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ para os diferentes estados da região Nordeste.

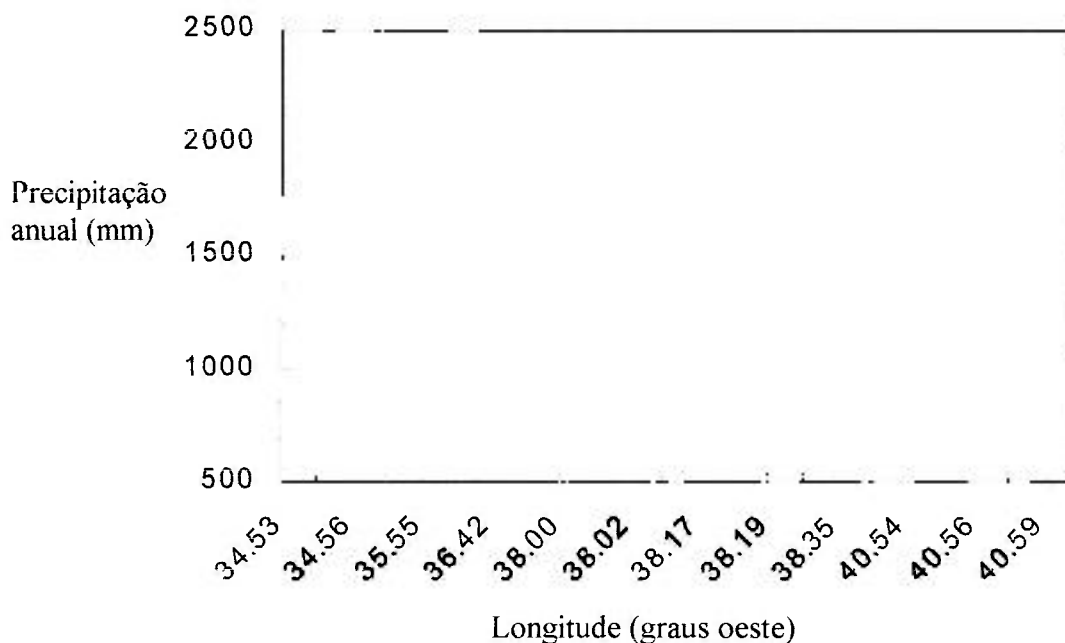


Figura 20: Gradiente de precipitação em Pernambuco do litoral ao interior do Estado.

Para uma melhor compreensão do comportamento das amostras para cada uma das regiões em estudo (regiões úmidas e secas), utilizou-se a técnica de *k-means*. Os resultados obtidos são discutidos a seguir.

1) Regiões secas

A técnica de *k-means* permitiu separar as amostras do NE em 2 grupos distintos, como representado na Fig. 21, com uma grande sobreposição entre as amostras dos diferentes Estados. Estes grupos são caracterizados por $\delta^{15}\text{N}$ diferentes, enquanto que os valores médios de $\delta^{13}\text{C}$ foram bastante próximos (Tab. 11), sendo:

Grupo 1 (cl1): Amostras com valor médio de $\delta^{15}\text{N}$ de 0,7‰ (intervalo de -4 a 2,9‰), compreendendo cerca de 65% das amostras apreendidas nesta região. De uma maneira geral, estes valores sugerem amostras cultivadas em solos limitados em elementos nutrientes.

Nestes casos o nitrogênio é provavelmente gerado pela ação de bactérias fixadoras de N ou pode indicar também o uso de fertilizantes industriais^{50,51, 52}. Dezenove amostras apresentaram valores negativos de $\delta^{15}\text{N}$, sendo 11 de PE, indicando o sertão nordestino que apresenta solos arenosos pobres em nutrientes como provável local de cultivo.

Grupo 2 (cl2): Este grupo de amostras apresenta valores de $\delta^{15}\text{N}$ maiores que 3,1‰ (4,8‰ de média) – valores em torno de 4‰ indicam solos ricos em nutrientes e matéria orgânica em decomposição⁵⁰. Treze amostras deste grupo apresentaram valores acima de 6‰ (sendo 9 do CE e 4 de PE - Tab. 11), podendo ser indícios de algum tipo de tratamento no solo como o uso de esterco¹²⁶.

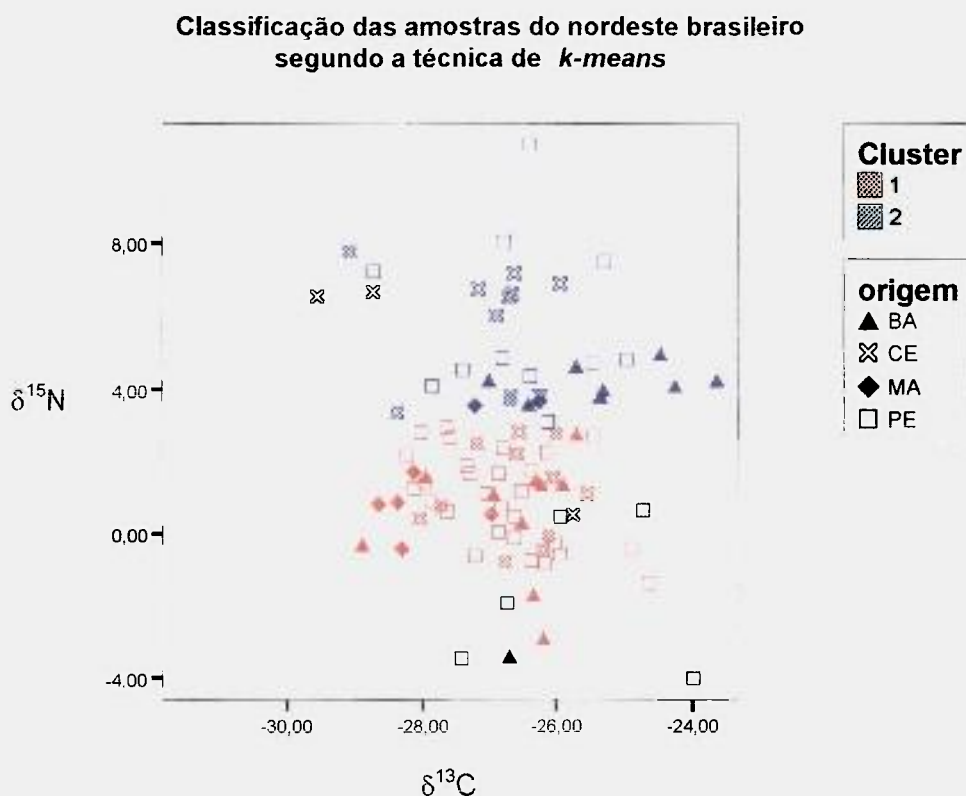


Figura 21: Classificação das amostras apreendidas nos Estados do Nordeste brasileiro segundo a técnica de *k-means*. Observa-se uma distinção entre os grupos em função do valor de $\delta^{15}\text{N}$ enquanto que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ são similares.

Tabela 11: Classificação das amostras apreendidas no Nordeste brasileiro segundo a técnica de *k-means*. Observa-se uma diferenciação dos grupos em função dos valores de $\delta^{15}\text{N}$.

	Número de amostras					Valores médios	
	PE	BA	CE	MA pol	total	$\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$
cl1	34	12	12	5	63	0,7	-27,0
cl2	12	8	13	2	35	4,8	-26,5
total	46	20	25	7	98		
Amostras c/ $\delta^{15}\text{N} > 6\text{‰}$	4	0	9	0	13	7,3	-27,2

2) Regiões úmidas

A classificação das amostras do Mato Grosso do Sul, e da região Amazônica (Pará e Maranhão-um) utilizando-se a técnica de *k-means* é mostrada na Fig. 22. O Grupo 3 refere-se basicamente às amostras apreendidas na região Amazônica (87%), contendo 3 das amostras apreendidas no MS. O Grupo 4 contém 31 das 34 amostras do MS e 5 amostras da região Amazônica (cerca de 86% das amostras deste grupo são do MS). Os resultados obtidos para o MS apresentaram uma grande dispersão, podendo estar relacionadas à variabilidade sazonal e espacial para esta região, sendo que quatro amostras do MS apresentaram valores de $\delta^{13}\text{C}$ altos ($> -27,5\text{‰}$), similares aos de regiões secas. A sobreposição observada para os Estados do Mato Grosso do Sul, Pará e Maranhão encontra-se relacionada à semelhança climática entre as regiões, e como no caso da região Nordeste, não pode ser eliminada. Outros traçadores como os constituintes inorgânicos deverão ser utilizados na tentativa de se otimizar esta classificação.

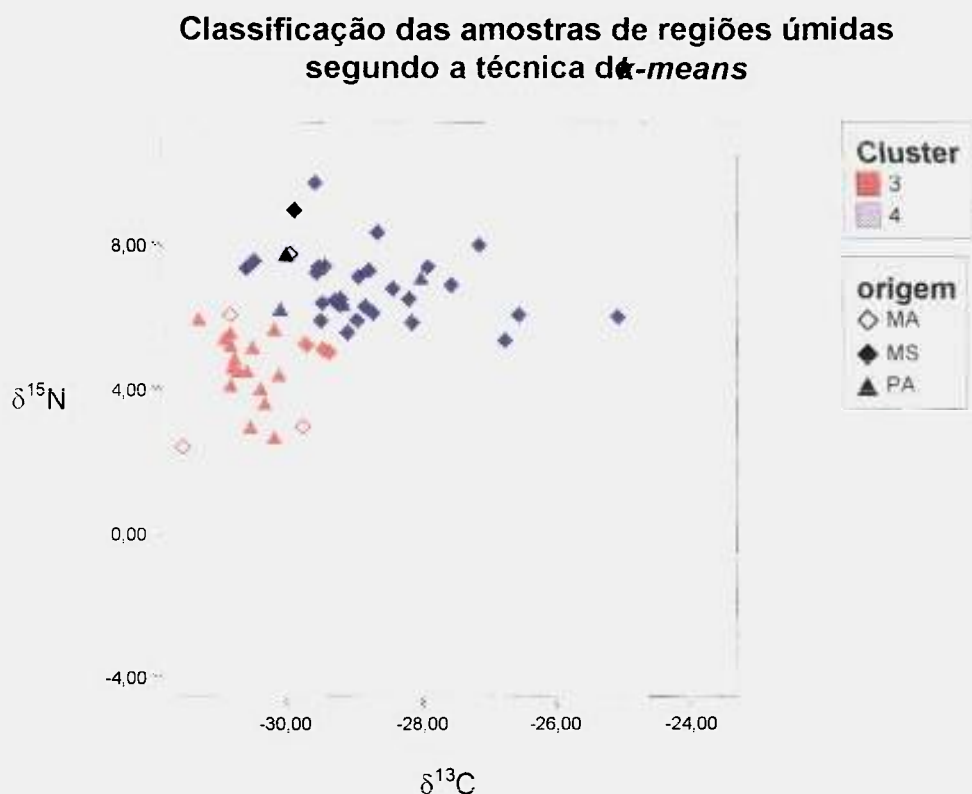


Figura 22: Classificação das amostras de regiões úmidas segundo a técnica de *k-means*. Observou-se uma pequena sobreposição entre amostras apreendidas na região Amazônica e no Mato Grosso do Sul.

As diferenças encontradas nos resultados de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ para amostras apreendidas em regiões secas e úmidas reforçam a teoria de que elas foram cultivadas próximas aos locais de apreensão, refletindo fortemente as condições climáticas locais. Apesar das sobreposições observadas, os agrupamentos obtidos para amostras originárias de regiões úmidas (Fig. 22) dão indícios de que as amostras apreendidas no Mato Grosso do Sul apresentam origem geográfica diferente daquelas apreendidas na região Amazônica, indicando a existência de pelo menos três diferentes regiões de produção de *cannabis* no Brasil.

Os resultados obtidos para as amostras do Grupo 1 (cl1 - Tab. 11) reforçam a hipótese de que no Nordeste a *cannabis* é cultivada juntamente com leguminosas, uma vez que grande parte das amostras apresentaram valores de $\delta^{15}\text{N}$ em torno de 0‰⁵¹. De uma forma geral, as amostras provenientes da Bahia e Pernambuco que apresentaram valores de $\delta^{15}\text{N}$ em torno de 4‰ apresentaram também valores de $\delta^{13}\text{C}$ maiores, indicando uma menor disponibilidade de água. Estas amostras podem ter sido cultivadas na Bacia do Rio São Francisco, onde o solo é fértil e a pluviosidade baixa, com cerca de 7 a 8 meses de seca durante o ano.

Importante observar a existência de amostras cujos perfis isotópicos parecem não ser coerentes com o clima da região de apreensão. Nestes casos a possibilidade de que estas amostras tenham sido cultivadas em outras localidades não pode ser descartada e por este motivo foram excluídas da construção do modelo de classificação (*outliers* isotópicos). Pela mesma razão, as quatro amostras do Mato Grosso do Sul que apresentaram sobreposição com as amostras apreendidas no Nordeste brasileiro também não foram consideradas na construção do modelo (Fig. 13).

Baseado nestes resultados procurou-se estabelecer um modelo de classificação de amostras de origem desconhecida utilizando-se a análise de discriminantes, como veremos a seguir.

6.1.3 Construção do modelo e classificação das amostras de São Paulo segundo isótopos de C e N

Esta etapa do trabalho consistiu de dois passos principais: 1) avaliação inicial da composição isotópica das amostras apreendidas em São Paulo, comparando-as com os resultados obtidos para as demais regiões e, 2) construção do modelo com base na análise de discriminantes para a classificação destas amostras.

Foram analisados ao todo 80 amostras apreendidas na cidade no período de 1999 a 2004.

Inicialmente os resultados foram plotados no gráfico $\delta^{15}\text{N}$ X $\delta^{13}\text{C}$, juntamente com as médias para cada um dos Estados estudados - Fig. 23. Os valores de $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ variaram entre 0,43 a 8,67‰ e -30,19 a -26,14‰ respectivamente ($\delta^{13}\text{C} = -28,41 \pm 0,74$ e $\delta^{15}\text{N} = 6,47 \pm 1,21$), sendo o perfil deste grupo bastante similar ao do Mato Grosso do Sul. A dispersão dos resultados é baixa, o que pode indicar que a maior parte destas amostras é originária de uma mesma localidade geográfica. Ainda segundo estes resultados, duas amostras parecem ser originárias de regiões com maior índice pluviométrico (SP1 e SP2), enquanto que 3 parecem ter sido cultivadas em regiões com menor disponibilidade de água (SP4 a SP6).

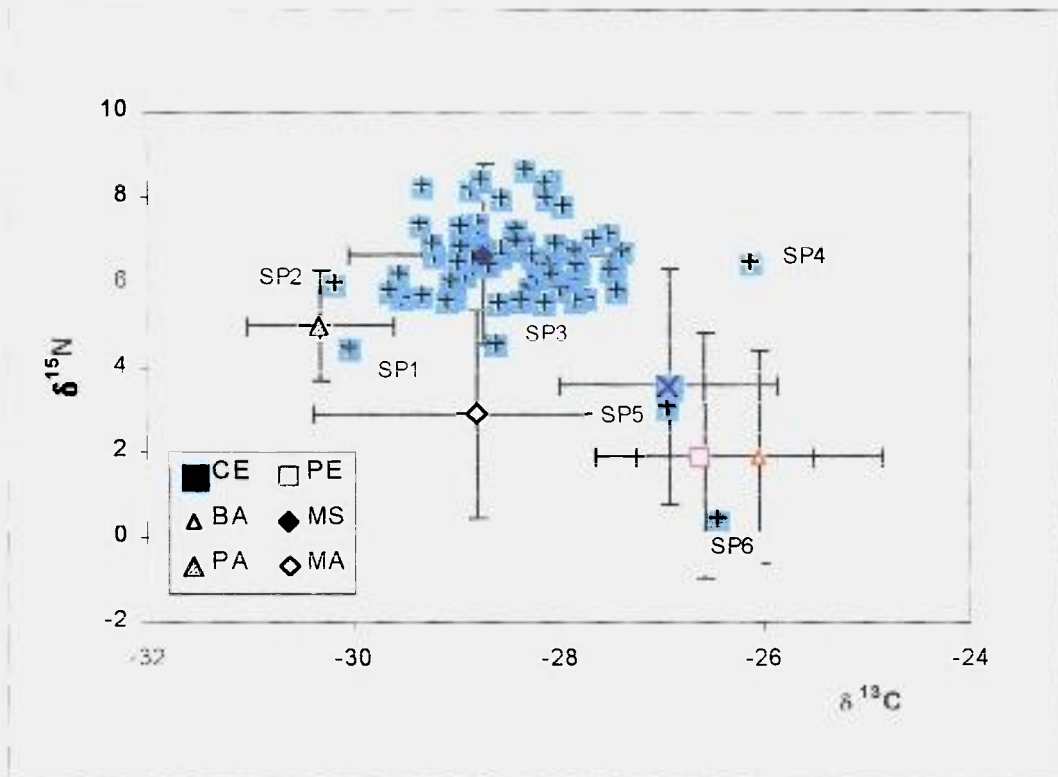


Figura 23: Perfil isotópico das amostras (em ‰) apreendidas em São Paulo em comparação com a média obtida para os outros estados (as barras representam 2σ). Segundo estes resultados, a maior parte destas amostras apresenta a mesma origem geográfica das amostras do Mato Grosso do Sul, sendo que as amostras SP1 a SP6 apresentaram uma maior dispersão.

A seguir, os resultados obtidos para as diferentes regiões de produção foram utilizados na construção de um modelo de classificação com base na análise de discriminantes, sendo denominadas Região 1 (Mato Grosso do Sul, com $N=30$), Região 2 (semi-árido nordestino, agrupando amostras da BA, PE, MA-pol e CE-pol, com $N=85$) e Região 3 (região Amazônica, agrupando amostras do PA e MA-am, com $N=25$).

Os resultados podem ser observados na Tab. 12 e Fig. 24A. O sucesso de classificação das amostras do grupo de treinamento (*calibration set*) ficou em torno de 94%, sendo observada uma sobreposição de cerca de 16% entre os grupos 1 e 3, que pode ser atribuída à similaridade climática entre as regiões, especialmente quando se considera as estações mais

chuvosas do Mato Grosso do Sul. Não houve sobreposições entre regiões secas e úmidas, obtendo-se uma classificação de 100% para amostras provenientes do Nordeste brasileiro.

Tabela 12: Classificação das amostras das principais regiões produtoras de *camabis* no Brasil e das amostras apreendidas na cidade de São Paulo, segundo análise de discriminantes*

Classificação das amostras segundo análise de discriminantes e IRMS

		PREDICT	Predicted Group Membership			Total
			1 MS	2 Pol	3 Am	
Original	Count	1 (MS)	25	0	5	30
		2 (Polígono)	0	85	0	85
		3 (Amazônica)	4	0	21	25
		São Paulo	75	3	2	80
	%	1 (MS)	83,3	,0	16,7	100,0
		2 (Polígono)	,0	100,0	,0	100,0
		3 (Amazônica)	16,0	,0	84,0	100,0
		São Paulo	93,8	3,7	2,5	100,0

a. 93,5% of original grouped cases correctly classified.

* Esta tabela é gerada automaticamente pelo programa SPSS, sendo que as colunas listam o número de amostras classificadas de acordo com o modelo e nas linhas temos o número de amostras originalmente definida pelo analista (em quantidade e em %).

Segundo este modelo, das 80 amostras apreendidas em São Paulo 75 apresentaram a mesma origem das amostras do Mato Grosso do Sul, enquanto que 2 foram similares ao da Região Amazônica e 3 ao do Polígono - Tab. 12. Esta classificação pode ser facilmente visualizada na Fig. 24B no mapa territorial, que delimita a distribuição dos grupos no espaço das funções canônicas, e também a distribuição das amostras neste espaço.

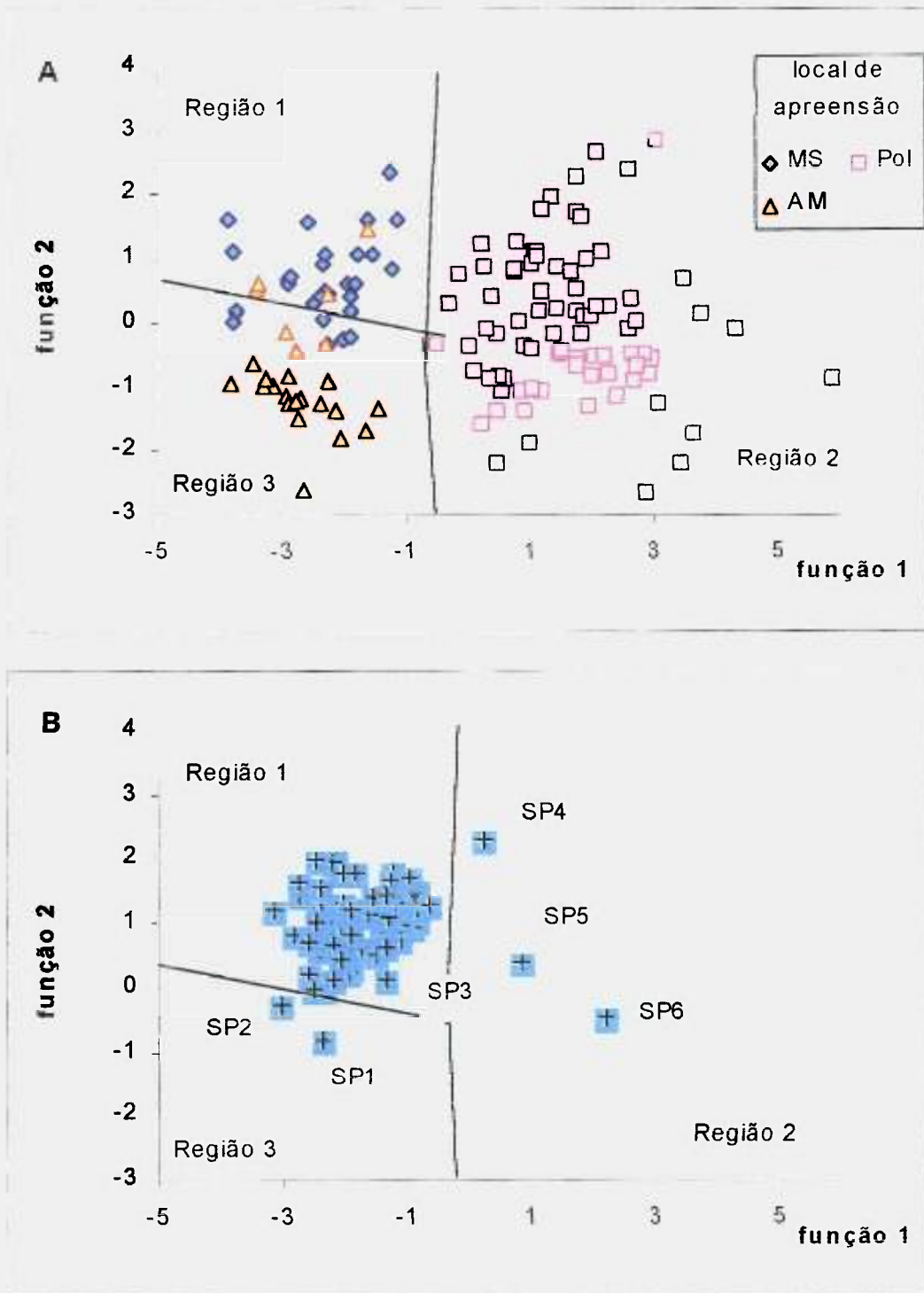


Figura 24: (A) Distribuição das amostras das principais regiões produtoras no mapa territorial utilizando-se os isótopos estáveis de C e N. (B) Classificação das amostras apreendidas em São Paulo.

A técnica de LDA realiza uma combinação linear entre as variáveis, que neste caso bidimensional significa apenas uma rotação de eixos. Por este motivo não é possível melhorar a resolução entre os grupos como pode ser observado pelos resultados. No entanto esta metodologia de classificação limita a distribuição dos grupos no espaço estudado e permite estimar a probabilidade (P) de cada uma das amostras, tanto do modelo quanto aquelas de origem desconhecida, de pertencerem a cada um dos grupos considerados, o que é extremamente útil no caso em estudo. Desta forma, foi possível identificar a Região 3 (ou Amazônica) como o local mais provável de cultivo das amostras SP1 e SP2 com uma probabilidade de 0,747 e 0,625 respectivamente, enquanto as amostras SP4 a SP6 foram classificadas como sendo originárias do Nordeste brasileiro ($P_{SP4} = 0,725$, $P_{SP5} = 0,991$ e $P_{SP6} = 1$) e a SP3 como sendo da própria região 1 ($P=0,875$).

Importante ressaltar que esta ferramenta estatística não permite identificar quando uma dada amostra não pertence a nenhuma das regiões consideradas no modelo, e a hipótese de que amostras com baixo valor de P (por exemplo a SP3) tenham sido cultivadas em outras regiões não pode ser descartada.

6.2 AVALIAÇÃO PRELIMINAR DOS RESULTADOS - CONSTITUINTES INORGÂNICOS

6.2.1 Análise de Material de Referência

Para a avaliação da metodologia utilizada, o material de referência SRM NIST1547 *peach leaves* foi analisado em hexaplicata. Os resultados obtidos para os elementos de interesse certificados são apresentados na Tab. 13 juntamente com os valores certificados (em alguns casos os recomendados), com seus desvios padrão e taxas de recuperação. Observou-se uma boa exatidão para os resultados com uma recuperação de cerca de 90%, valores que encontram-se de acordo com os reportados na literatura¹⁰⁰.

Tabela 13: Resultados obtidos para o material de referência NIST SRM 1547 (*Peach Leaves*) em comparação com valores certificados e valores da literatura (em ng g^{-1}). Análises realizadas em hexaplicata. (os valores assinalados em azul indicam valores recomendados)

Elemento	Isótopo medido	Este trabalho (ng g^{-1})	Desvio Padrão (1σ)	Certificado (ng g^{-1})	Recuperação (%)
Baixa resolução ($m/\Delta m = 300$)					
Co	59	65	7	70	93
Rb	85	18329	1097	19700	93
Sr	87	48746	3778	53000	92
Y	89	1958	160	-	
Mo	95	53	0,1	60	89
Cd	114	24	1	26	92
Ba	138	114919	4522	124000	93
La	139	9125	256	9000	101
Ce	140	10171	264	10000	102
Pr	141	1872	49	-	
Nd	143	6861	227	7000	98
Eu	151	197	10	170	116
Ho	165	142	9	-	
Pb	208	769	93	870	88
Th	232	60	25	50	120
U	238	18	1	15	120
média resolução ($m/\Delta m = 3000$)					
Al	27	224011	6109	249000	90
Cr	52	806	140	1000	81
Mn	55	83722	3449	98000	85
Fe	56	194188	11444	218000	89
Cu	63	3156	239	3700	85
Zn	66	16254	845	17900	91
Ga	69	25	16	-	

Na Fig. 25 pode-se observar a exatidão dos resultados para alguns dos elementos certificados (resultados obtidos normalizados pelo valor certificado).

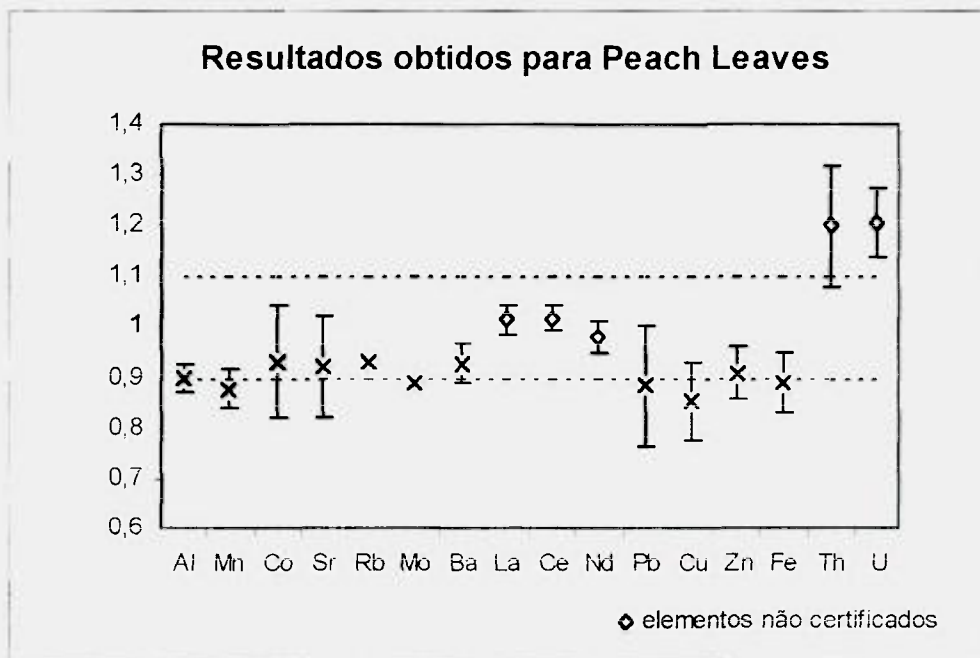


Figura 25: Resultados obtidos para alguns elementos no material de referência NIST SRM 1547 (*peach leaves*) normalizados pelo valor certificado. As barras representam 1 desvio padrão, sendo $n = 6$.

Os limites de quantificação (LQ) definidos conforme recomendações do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO)¹²⁷ foram calculados como 10σ ($n=8$), sendo estes resultados listados na Tab. 14.

Tabela 14: Valores de limite de quantificação obtidos para os elementos de interesse (10σ , $n=8$).

Elemento	LQ (ng g ⁻¹)
Co	0,13
Ba, Rb, Sr	<3
ETR leves	<0,04
Y	0,03
Th	0,06
U	0,02
Cu	3
Zn	12
Al	16
Fe	10
Mn	2

6.2.2 Resultados obtidos para *cannabis*

A análise exploratória de dados foi realizada com base nos gráficos de espalhamento e na análise de componentes principais (PCA) com a finalidade de se obter uma rápida visualização das principais diferenças e similaridades para as amostras provenientes das diferentes regiões consideradas e de se verificar a existência de agrupamentos.

Devido ao grande número de elementos medidos os gráficos de dispersão para os elementos foram colocados em anexo (APÊNDICE 1), sendo as principais observações apresentadas a seguir:

- 1) Foram obtidos altos teores de terras raras leves (lantânio e cério) para amostras provenientes das Regiões 1 (MS) e 2 (Nordeste brasileiro) – entre 1,3 e 3 $\mu\text{g g}^{-1}$ em média, chegando a concentrações acima de 5 $\mu\text{g g}^{-1}$ no segundo caso. Para as amostras da Região 3 (PA e MA) estes teores ficaram abaixo de 0,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ para quase todas as amostras.
- 2) Quase todas as amostras da Região 3 apresentaram níveis de urânio menores que 50 ng g^{-1} . Para a Região 1 observou-se valores de até 150 ng g^{-1} , enquanto que apenas amostras da Região 2 apresentaram níveis acima deste valor, sendo em alguns casos maiores do que 200 ng g^{-1} ;
- 3) Na média, as amostras da Região 1 apresentaram teores de bário maiores que 200 $\mu\text{g g}^{-1}$ contra uma média de 50 a 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ para as amostras das Regiões 2 e 3. Observou-se níveis elevados destes elementos em duas amostras do MA, 1 do PA, 1 de PE e 4 do CE;
- 4) Amostras apreendidas no MA e no PA (Região 3) apresentaram baixas concentrações de cobalto (médias abaixo de 100 ng g^{-1}), enquanto que a média obtida para este elemento nas amostras provenientes das outras regiões ficou acima de 400 ng g^{-1} ;

- 5) Os níveis de Fe e Al mostraram-se muito maiores nas amostras apreendidas no MS (Região 1), enquanto que o Mn foi mais alto nas amostras do NE brasileiro, principalmente para amostras do Ceará;
- 6) Para o Cu obteve-se concentrações em torno de $2 \mu\text{g g}^{-1}$ para as amostras do MS, em contraste à média de $1 \mu\text{g g}^{-1}$ para as outras regiões;
- 7) As concentrações de Zn não apresentaram variações significativas para as diferentes regiões, no entanto foram observados níveis maiores do que $150 \mu\text{g g}^{-1}$ para 3 amostras do MS.

Para uma melhor visualização destes resultados, os valores médios para cada grupo de amostra foram plotados no gráfico (Fig. 26 – dados normalizados pela concentração média da Região 2).

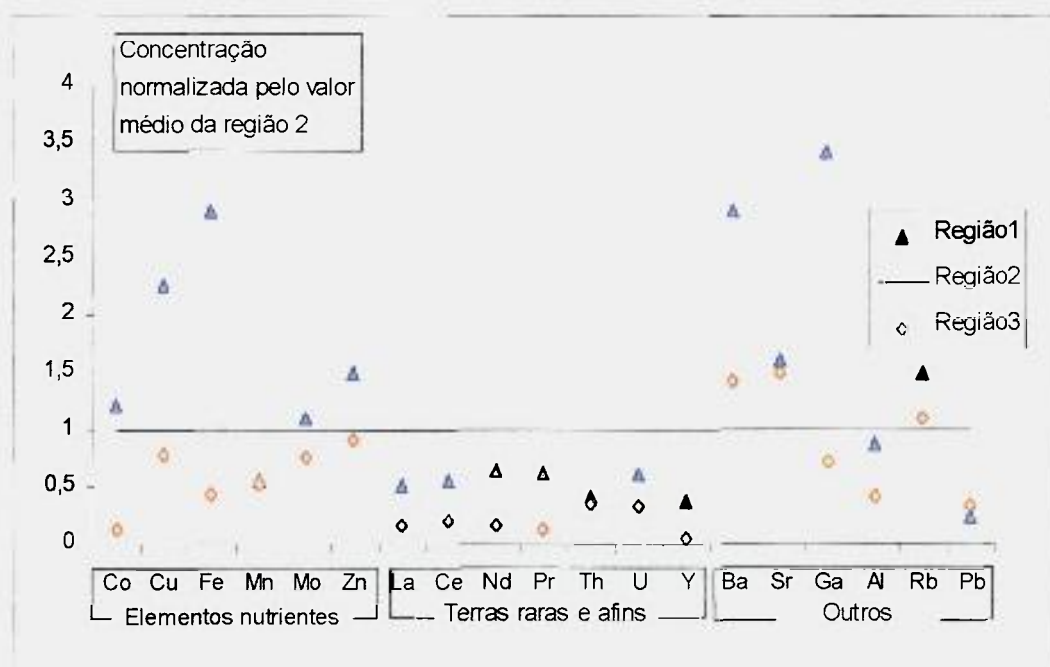


Figura 26: Concentração média obtida para os elementos medidos nas amostras de *camabis* apreendidas nas três regiões estudadas. (valores normalizados pela média obtida para amostras provenientes da Região 2)

De uma maneira geral as amostras da Região 1 apresentaram os maiores níveis de concentração (exceto para os elementos terras raras e afins que foram maiores para as amostras do Nordeste brasileiro) enquanto que os níveis para as amostras apreendidas na Região 3 foram os mais baixos. Estes dados foram então comparados aos da literatura.

Na Tab. 15 estão listados os intervalos de concentração (valores máximo e mínimo) e as médias obtidas para os grupos, juntamente com dados obtidos na literatura para *cannabis*, que se limitam a alguns nutrientes. As diferenças mais significativas foram os altos níveis de Fe, Sr e Ba e as baixas concentrações de Mo, Cu e Zn obtidos para as amostras brasileiras^{79,80}.

Tabela 15: Valores mínimo e máximo observados para amostras de *cannabis* provenientes dos diferentes Estados estudados e intervalos de concentração obtidos da literatura. Os valores médios encontram-se entre parêntesis.

Elemento	Intervalo de concentração					
	Resultados obtidos neste trabalho ($\mu\text{g g}^{-1}$)			Valores da Literatura ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Região 1 – MS	Região 2 – Pol. da Maconha	Região 3 – Amazônica	Coffman e Gentner 1975	Coffman e Gentner 1977	Landi
Co	0,08 – 2,1 (0,7)	0,06 – 2,5 (0,6)	<0,02 – 0,25 (0,08)			
Cu	5,7 – 69 (22)	1,3 – 36 (9,8)	0,8 – 19,5 (7,7)	7 – 18	67 – 145	10 – 31
Fe	446 – 7660 (2286)	110 – 1600 (785)	132 – 664 (341)	84 – 216	54 – 127	141 – 274
Mn	214 – 622 (361)	175 – 1386 (652)	69 – 2066 ^a (350)	76 – 199	226 – 1767	24 – 93
Mo	0,06 – 2,4 (0,8)	0,08 – 2,1 (0,7)	0,04 – 2,3 (0,6)			0,74 – 2,69
Zn	25 – 284 (85)	23 – 121 (56)	13 – 108 (51)	71 – 312		27,5 – 59
Rb	1,2 – 20,7 (7,3)	0,4 – 14,5 (4,8)	0,6 – 18 (5,3)			
Sr	17 – 662 (246)	24 – 406 (152)	76 – 380 (229)	9 – 85		
Ba	46 – 671 (208)	10 – 361 (71)	5,4 – 393 (101)	9 – 77		
Al	384 – 5982 (1427)	98 – 5858 (3774)	106 – 1545 (683)			
Ga	0,06 – 8 (2,5)	0,04 – 2,7 (0,7)	0,04 – 1,2 (0,5)			
Pb	0,1 – 3,1 (0,7)	0,2 – 9,5 (2,8)	0,2 – 4,6 (1,0)			
Y	0,1 – 1,5 (0,57)	0,04 – 1,6 (0,66)	0,009 – 0,2 (0,08)			

La	0,3 – 4,1 (1,3)	0,2 – 7,8 (2,5)	0,008 – 0,7 (0,4)
Ce	0,4 – 6,1 (1,9)	0,2 – 12 (3,4)	0,2 – 1,0 (0,7)
Pr	0,03 – 0,7 (0,2)	0,02 – 1,3 (0,4)	<0,02 – 0,09 (0,06)
Nd	0,3 – 2,3 (1,0)	0,1 – 4,8 (1,6)	0,03 – 0,3 (0,27)
Th	<0,06 ^b – 0,8 (0,17)	<0,06 – 2,3 (0,4)	<0,06 – 1,2 (0,15)
U	<0,02 ^b – 0,14 (0,055)	<0,02 – 0,36 (0,09)	<0,02 – 0,08 (0,03)

^a uma amostra do Pará apresentou valor muito acima do restante do grupo. As amostras do MA apresentaram teores deste elemento consideravelmente maiores do que do PA.

^b valores referentes ao limite de quantificação do método (Tab. 13)

A seguir são listadas as principais características obtidas para cada um dos grupos estudados. É apresentada também uma discussão em função das características geológicas gerais de cada região, no entanto é importante lembrar que estes dados representam apenas indícios preliminares, e a obtenção de resultados conclusivos exigiria o conhecimento exato do local de cultivo, além do levantamento das propriedades e características geoquímicas do solo de plantio, e também dos mecanismos de absorção dos elementos pela *Cannabis sativa*.

Região 1 – Mato Grosso do Sul

Os solos desta região são em grande parte de origem vulcânica (rochas magmáticas, sendo na maioria basaltos toleíticos), apresentando naturalmente solos ácidos com excesso de Al (ver ANEXO 3 - mapa geológico). Foram observados altos níveis de Cu, Zn, Fe, Ga e Ba em comparação com as outras regiões. Estes resultados são discutidos a seguir.

Elementos nutrientes: os níveis de Cu e Zn nestas amostras foram similares aos reportados por Landi⁸¹, no entanto bem menores do que os apresentados no trabalho de Coffman e Gentner⁸⁰. O Mo também aparece em concentrações menores do que os da literatura. Apesar de existirem relatos sobre a deficiência de vários micronutrientes no cerrado como a do Cu, a do Zn parece ser a mais generalizada e crítica, estando provavelmente relacionada à composição do material de origem¹²⁸. O Fe e Mn por sua vez encontram-se em níveis adequados nestas regiões (ou mesmo tóxicos dependendo do pH do solo)¹²⁸, sendo o Fe bastante abundante em solos derivados de basalto, como neste caso, explicando as altas concentrações observadas nestas amostras.

Bário: em geral o bário apresenta-se em maiores concentrações em rochas magmáticas ácidas (Tab. 2) com teores médios em torno de 400 a 1200 $\mu\text{g g}^{-1}$. Em basaltos, como no caso do Mato Grosso do Sul, são observados níveis intermediários, entre 250 e 400 $\mu\text{g g}^{-1}$. Apesar

de não existirem estudos detalhados dos mecanismos de absorção deste elemento pelas plantas, sabe-se que a biodisponibilidade do Ba aumenta com a acidez do solo⁷². De uma forma geral, as concentrações relatadas em materiais vegetais fica em torno de $40 \mu\text{g g}^{-1}$, podendo chegar a cerca de $200 \mu\text{g g}^{-1}$ ⁶⁴. Quando comparado a estes valores, os níveis obtidos para este grupo podem ser considerados altos.

Gálio: os maiores níveis de Ga também são reportados em rochas magmáticas (entre 5 e $25 \mu\text{g g}^{-1}$)⁷². Entretanto é importante observar que o alto valor médio obtido para as amostras apreendidas nesta região deve-se a 7 amostras com teores acima de $5 \mu\text{g g}^{-1}$ - para o restante, estes níveis foram similares aos obtidos para os outros grupos (ver Apêndice 1) e por este motivo estes resultados não devem ser generalizados.

Importante observar que a atividade básica do Estado do Mato Grosso do Sul é a agropecuária, sendo as culturas principais o algodão, a soja e o milho. A prática de manejo dos solos do cerrado para aumentar sua fertilidade natural é bem conhecida, sendo a calagem uma das mais importantes¹²⁸. Esta prática consiste na correção do pH com o intuito de se diminuir a toxidez do alumínio, ferro e manganês e aumentar a liberação de nutrientes através do aumento da atividade microbiana responsável pela decomposição de matéria orgânica. A calagem consiste na adição principalmente de carbonato de cálcio (calcário, e algumas vezes manganês) ao solo, elevando o pH de solos ácidos, sendo observado alguns efeitos importantes como a diminuição da disponibilidade de boro, manganês e zinco para alguns solos e o aumento da disponibilidade de molibdênio¹²⁸. Uma outra prática de manejo bastante utilizada nestas regiões e que pode alterar a assinatura química do solo, é a adubação fosfatada. O intuito neste caso é aumentar a disponibilidade de fósforo através da adição de fertilizantes fosfatados ou fosfatos naturais. Neste caso, rochas fosfatadas são moídas e utilizadas diretamente, e dependendo da sua origem podem conter níveis consideráveis de

lantanídeos e elementos afins (U e Th). Nestes processos de manejo, introduz-se ainda grandes quantidades de elementos essenciais como Zn, Cu, Mn, B, Co e Mo, o que pode alterar de forma significativa as características geoquímicas do solo.

No caso ainda do MS existe uma outra dificuldade relacionada à origem das amostras, que segundo informações da polícia e da UNODC, podem ter sido cultivadas no Paraguai. O ponto favorável é que tanto as condições climáticas quanto geoquímicas são similares para grande parte das duas regiões. Desta forma, espera-se um perfil químico semelhante para amostras cultivadas nos dois locais, sendo que a metodologia adotada neste trabalho provavelmente não fornecerá informações suficientes para separá-las.

Região 2 – Nordeste brasileiro

As amostras apreendidas no Nordeste brasileiro apresentaram as maiores concentrações de Mn (que foram maiores para as amostras do Ceará e Bahia), Pb, ETR leves, urânio e elementos afins (ver Fig. 26). Com relação a cada grupo de elemento pode-se dizer:

ETR, urânio e afins: os solos desta região são em boa parte compostas por rochas graníticas e granulitos¹²⁹. Em geral estas rochas apresentam-se naturalmente enriquecidas em lantanídeos (sendo em alguns casos extremamente enriquecidos), tendo sido reportados na literatura as altas concentrações destes elementos no Nordeste brasileiro^{115,130}. As altas concentrações de urânio obtidas para algumas amostras também encontram-se de acordo com a geologia da região^{117,118}.

Sr: Para alguns granitóides do Nordeste brasileiro (como no caso do Cabo de Santo Agostinho) têm sido reportados baixos níveis de Sr, comportamento observado para algumas amostras desta região, principalmente aquelas apreendidas na Bahia – Apêndice 1.

Elementos nutrientes: segundo Horowitz e Dantas as concentrações de Mn são altas no sertão nordestino, provavelmente devido à baixa pluviosidade, baixo conteúdo de matéria orgânica e pH relativamente ácido¹³¹. Estas características associadas aos indícios de que a *cannabis* apresenta caráter cumulativo para este elemento poderiam explicar os altos níveis obtidos para estas amostras⁸⁰. Os níveis dos nutrientes Zn e Mo apresentaram valores próximos aos observados para as Regiões 1 e 3, sendo a do Zn menor do que os valores observados na literatura. Já o Cu apresentou valores bem menores do que aqueles observados para a Região 1. A deficiência deste elemento na região é conhecida, sendo inclusive sua absorção pelas plantas prejudicada pelas altas concentrações de Fe, comuns nesta região^{72,132}. Segundo León os solos do sertão parecem não apresentar deficiência de Mn e os solos do agreste parecem não apresentar deficiências de Zn e Mo⁷¹. A variabilidade destes elementos nas amostras nordestinas foi grande, sendo indícios de que elas podem ter sido cultivadas tanto no sertão pernambucano quanto nas regiões com menor deficiência de nutrientes como o agreste e a zona da mata.

Região 3 – Região Amazônica

As concentrações dos nutrientes Cu, Mo e Zn foram próximos aos níveis reportados para a Região 2, e Ba, Rb e Sr maiores do que os níveis observados para a Região 2.

Os baixos níveis de concentração obtidos para quase todos os elementos das amostras provenientes da Região Amazônica podem ser explicados pela intensa lixiviação destes solos. Além da alta pluviosidade, as temperaturas elevadas contribuem para a perda de elementos de uma forma geral, caracterizando a baixa fertilidade observada em quase toda sua extensão¹³³. Pode-se dizer que cerca de 90% dos solos da Amazônia apresentam baixa fertilidade^{71,121}.

Como mencionado anteriormente, a diversidade geológica para os solos desta região é grande, o que dificulta a interpretação dos resultados. A principal conclusão é que estas

amostras são caracterizadas pelos baixos níveis de nutrientes (principalmente Co e Fe), ETR e elementos afins.

Os resultados obtidos nesta etapa do trabalho indicam que há uma provável correlação entre a geologia dos locais de apreensão e o perfil elementar das amostras analisadas, além de demonstrar claramente a existência de três grupos com perfis químicos diferentes.

Os níveis de elementos como os ETR, Ba, Sr, Co, Mn e Fe nos solos encontram-se normalmente relacionados à origem geológica das rochas de origem^{72,134}, sendo que nos dois últimos casos as propriedades físico-químicas dos solos interferem de forma significativa nas suas biodisponibilidades. Desta forma, os resultados obtidos são fortes indicativos da existência de três regiões produtoras de *cannabis* no Brasil, que apresentam solos de origens geológicas distintas.

Levantadas estas diferenças, a análise de componentes principais foi utilizada de modo a se avaliar as principais correlações entre os elementos e de se verificar a existência de agrupamentos em função dos elementos medidos.

Os resultados obtidos são apresentados na Tab. 16. Esta matriz de dados indica a importância de cada variável na componente principal considerada, ou seja, o peso de cada elemento naquela combinação linear. Estes pesos representam o cosseno do ângulo entre o eixo da variável original e o eixo componente principal. Desta forma, quanto mais próximo de ± 1 , maior a sua importância na composição da componente principal e quanto mais próximo de zero, menor esta influência.

Tabela 16: Matriz dos componentes para as amostras de *cannabis* considerando-se os níveis de concentração elementar. Os valores assinalados em azul indicam a maior correlação entre os elementos e a componente principal considerada.

Rotated Component Matrix^a

	Componente			
	1	2	3	4
Rb	6,109E-02	,576	,172	,107
Sr	-,163	,752	-,127	1,194E-02
Mn	,527	-,346	,127	,200
Fe	,115	,156	,105	,891
Al	,434	,150	-8,48E-03	,490
Ba	4,056E-02	,869	,144	8,107E-02
Ce	,948	-3,56E-03	-2,61E-02	,111
Co	,290	-4,73E-02	7,166E-02	,802
Cu	-,122	2,710E-03	,831	,282
Ga	,127	,386	,642	-,152
La	,965	-2,93E-02	-1,97E-02	3,826E-02
Mo	8,491E-03	,199	9,404E-02	5,082E-03
Nd	,963	-1,96E-03	-2,02E-02	,198
Pb	2,366E-03	-6,70E-02	4,586E-02	-1,63E-02
Pr	,972	1,919E-02	-1,64E-02	,153
Th	,538	,160	-9,80E-02	-,105
U	,575	,116	-5,15E-02	5,107E-02
Y	1,138E-02	-2,44E-02	-9,03E-03	5,168E-02
Zn	-3,605E-02	-3,37E-02	,908	4,225E-02

Extraction Method: Principal Component Analysis.

a.

As quatro primeiras componentes explicaram cerca de 58% da variabilidade das amostras, sendo este resultado não satisfatório.

Conforme mencionado anteriormente, a inclusão de variáveis que representam pouca variabilidade pode introduzir ruídos no modelo, prejudicando a avaliação dos resultados. De forma a se minimizar estes efeitos, as variáveis que apresentaram peso menor que 0,600 para as 4 primeiras componentes e aquelas altamente correlacionadas (especificamente alguns dos elementos terras raras) foram excluídas do banco de dados e os resultados reavaliados. Com isso, o mesmo número de componentes passou a explicar cerca de 80% da variabilidade total,

como pode ser visto na Tab. 17. Os primeiros 6 componentes foram capazes de explicar cerca de 90% da variabilidade total, sendo o total da variabilidade explicada pelas duas primeiras componentes bastante próximas.

Tabela 17: Total de variância (individual e cumulativa) explicada por cada uma das componentes principais, considerando-se os seguintes elementos: Mn, Fe, Ba, Sr, Ce, Co, Cu, Ga, La e Zn.

Total de Variância Explicada

Component	% of variance	Cumulative %
1	28,989	28,989
2	24,736	53,725
3	14,000	67,725
4	13,092	80,817
5	6,237	87,054
6	5,428	92,482
7	4,268	96,751
8	2,252	99,002
9	,998	100,000

Extraction Method: Principal Component Analysis.

Apesar de ser difícil de se delimitar os grupos formados em função das novas variáveis, (gráficos de dispersão em função das 4 primeiras PCs – Fig. 27) observa-se claramente a existência destes grupos, principalmente nos planos PC1XPC2 e PC1XPC4.

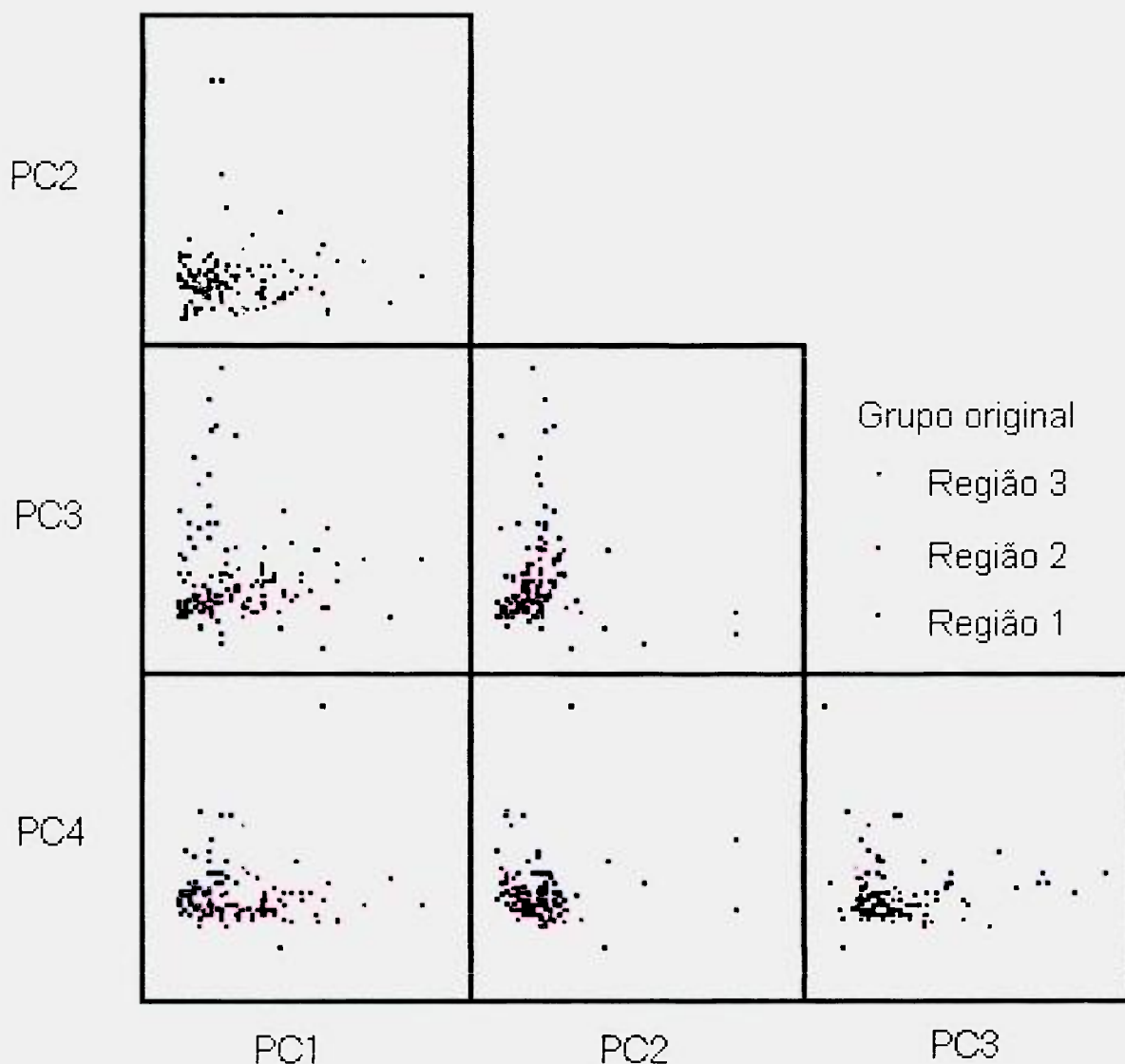


Figura 27: Dispersão dos resultados para amostras apreendidas nas diferentes regiões estudadas em função das 4 primeiras componentes principais obtidas considerando-se as seguintes variáveis: Mn, Fe, Ba, Sr, Ce, Co, Cu, Ga, La e Zn.

Uma conclusão importante desta etapa do trabalho é de que a maior variabilidade entre as amostras analisadas encontrou-se relacionada às diferenças dos níveis dos elementos terras raras leves, Mn e Co, seguida dos nutrientes Zn e Cu (PC2), Fe, Co e Ga (PC3) e finalmente o Ba (PC4).

Importante relatar que estudos adicionais foram realizados com o intuito de se identificar as correlações existentes entre os elementos para cada uma das regiões estudadas, na tentativa de se associar as amostras aos locais de apreensão. Entretanto, por não se constituir em um dos objetivos deste trabalho e por representar apenas indícios preliminares, estes dados foram apresentados em anexo (APÊNDICE 2).

6.2.3 Construção do modelo de classificação utilizando-se constituintes inorgânicos – Classificação das amostras de São Paulo

Assim como no caso dos isótopos estáveis, um modelo de classificação para amostras de diferentes origens foi construído utilizando-se apenas os constituintes inorgânicos com o intuito de se avaliar a capacidade discriminatória destas variáveis. As amostras utilizadas na construção do modelo encontram-se listadas na Tab. 18.

Tabela 18: Número de amostras consideradas na construção do modelo de classificação utilizando-se a análise de discriminantes e resultados de constituintes inorgânicos.

Grupo	Estado	Amostras desconsideradas*	Total de amostras consideradas
Região 1	MS	4	30
	BA	-	20
Região 2	PE	4	42
	CE	9	16
Região 3	MA**	-	12
	PA	-	20

* Outliers isotópicos.

**As amostras apreendidas no Maranhão foram todas mantidas no grupo 3, não sendo utilizada a pré-classificação obtida por isótopos.

Na Tab. 19 encontram-se listados os pesos de cada variável na composição das funções discriminantes (variáveis canônicas) 1 e 2, sendo que o asterisco assinala os elementos associados a cada uma das funções obtidas. Pode-se verificar que os elementos mais importantes na discriminação dos grupos foram Cu, Fe, Ba e Zn na função discriminante 1 e ETR e Co na função 2. Apesar de algumas pequenas diferenças na contribuição de cada

elemento na discriminação dos grupos, estes dados encontram-se de acordo com o observado anteriormente na análise de componentes principais. O total de variabilidade explicada pelas duas primeiras variáveis canônicas foi de 100%.

Tabela 19: Peso de cada elemento nas variáveis canônicas 1 e 2 na discriminação das amostras apreendidas nas diferentes regiões brasileiras utilizando-se resultados de constituintes inorgânicos. O asterisco indica os elementos que compõem cada uma das funções discriminantes.

Structure Matrix

	Function	
	1	2
Cu	,398*	,261
Ba	,307*	,117
Zn	,233*	,167
Rb	,155*	-,088
Ga	,151*	,053
Mo	,020*	,010
La	-,136	,615*
Pr	-,080	,612*
Nd	-,076	,612*
Ce	-,106	,540*
Co	,126	,507*
U	-,096	,367*
Sr	,174	-,286*
Th	-,108	,227*
Y	,029	,089*
Al	-,028	,076*
Fe	-,007	,072*
Mn	-,035	,071*
Pb	-,045	,066*

* indica a maior correlação entre a função discriminante e cada variável

A classificação obtida para o grupo de treinamento pode ser observada na Tab. 20; cerca de 90% das amostras do grupo de treinamento foram classificadas corretamente, sendo

observada uma sobreposição de 13% entre os grupos do Nordeste e da região Amazônica. Esta sobreposição pode estar associada à proximidade geográfica entre o Maranhão e os outros estados do Nordeste, lembrando que estas amostras podem ter sido cultivadas em solos com características similares*, ou mesmo em regiões de fronteira entre os estados; a existência de tráfico entre elas também não pode ser descartada. A distribuição das amostras do grupo de treinamento pode ser vista na Fig. 28.

Tabela 20: Resultados obtidos através da análise de discriminantes (LDA) para o grupo de treinamento (*calibration set*) e para as amostras apreendidas em São Paulo utilizando-se constituintes inorgânicos.

Classificação das amostras utilizando-se a análise de discriminantes e ICP-MS

PREDICT		Predicted Group Membership			Total	
		1 MS	2 Pol	3 Am		
Original	Count	1 (MS)	29	0	1	30
		2 (Poligono)	0	67	11	78
		3 (Amazônica)	0	2	30	32
		São Paulo	68	4	8	80
%		1 (MS)	96,7	,0	3,3	100,0
		2 (Poligono)	,0	85,9	14,1	100,0
		3 (Amazônica)	,0	6,3	93,7	100,0
		São Paulo	85,0	5,0	10,0	100,0

a. 90,0% of original grouped cases correctly classified.

* Cita-se como exemplo os altos níveis de Mn observados para algumas amostras do Maranhão, similarmente à daquelas apreendidas em Pernambuco – Apêndice 1.

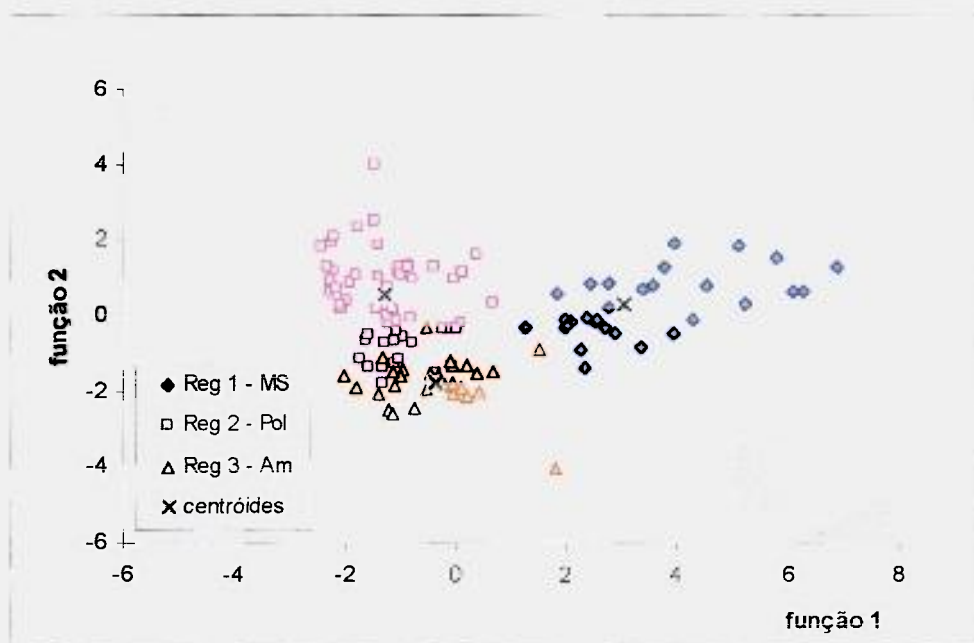


Figura 28: Distribuição das amostras do grupo de treinamento utilizando-se o perfil de constituintes inorgânicos. Observou-se uma sobreposição de cerca de 13% entre o grupos 2 e 3.

Os resultados obtidos para as amostras apreendidas em São Paulo com base neste modelo também são apresentadas na Tab. 20, podendo sua distribuição ser observada no mapa territorial - Fig. 29. Cerca de 85% destas amostras apresentaram perfis químicos similares à daquelas apreendidas no Mato Grosso do Sul. De uma forma geral estes resultados encontram-se coerentes com aqueles obtidos previamente pela análise isotópica; no entanto oito destas amostras foram classificadas como sendo originárias da Região 3 (Amazônica). A discussão para estas amostras será retomada no próximo item, quando será construído um modelo de classificação considerando-se todas as variáveis disponíveis.

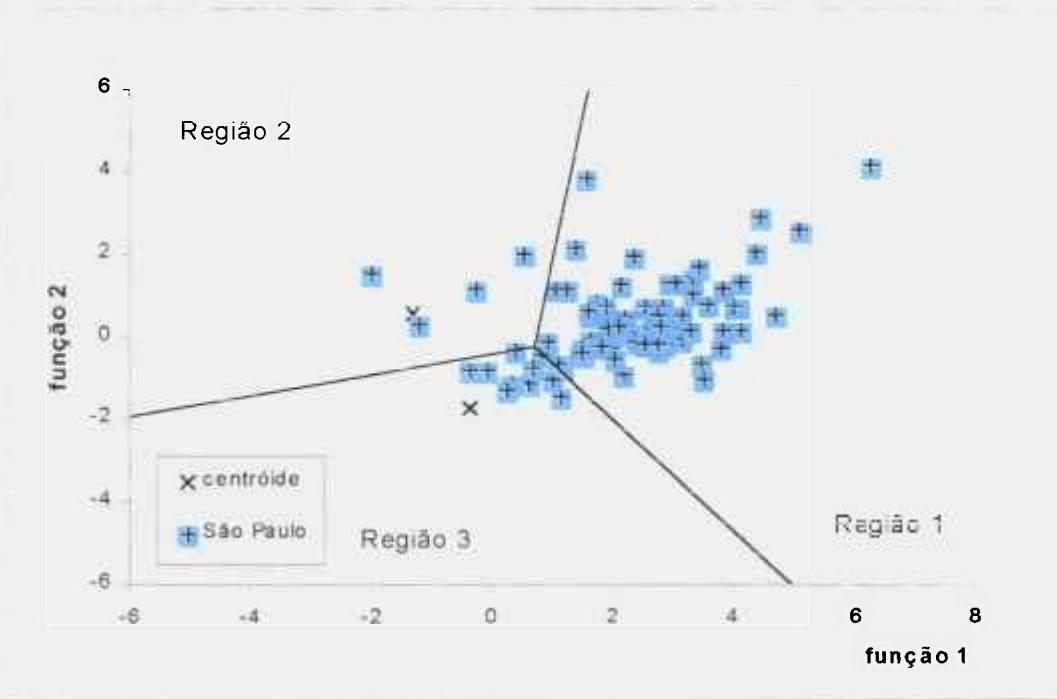


Figura 29: Distribuição das amostras apreendidas em São Paulo no mapa territorial estabelecido com base na análise de constituintes inorgânicos. Quatro amostras apresentaram como provável local de cultivo o Nordeste brasileiro (Região 2), oito a região Amazônica (Região 3) e as demais (68) como tendo a mesma origem das amostras apreendidas no Mato Grosso do Sul (Região 1).

CAPÍTULO 7. MODELO FINAL DE CLASSIFICAÇÃO - ASSINATURA QUÍMICA

A pré-avaliação dos grupos em função dos perfis isotópicos e elementares realizada anteriormente forneceu as principais informações sobre o clima e a geoquímica das regiões estudadas. No primeiro caso foi observada uma sobreposição entre as Regiões 1 e 3 (regiões úmidas), enquanto que pelos constituintes inorgânicos obteve-se uma sobreposição entre os grupos 2 e 3. Com base nestes resultados, construiu-se um modelo de classificação de amostras de origem desconhecida, utilizando-se todas as variáveis disponíveis.

Nesta etapa do trabalho, a análise de discriminantes visou identificar os parâmetros mais importantes, reduzindo o número de elementos àqueles estritamente necessários, otimizando desta forma a metodologia experimental. Inicialmente, verificou-se o poder discriminatório de todo o conjunto de dados, utilizando-se o método *enter independent together*, que considera todas as variáveis sem eliminar as menos relevantes. Conseguiu-se com isso uma classificação de 100% das amostras do grupo de treinamento. Em seguida, utilizou-se o método *stepwise*, que elimina as variáveis com menor poder discriminatório, obtendo-se novamente uma classificação de 100% com o uso de apenas 10 das 21 variáveis disponíveis. A classificação das amostras e as variáveis utilizadas no modelo podem ser vistas nas Tab. 21 e 22.

Tabela 21: Classificação das amostras do grupo de treinamento e validação cruzada, segundo análise de discriminantes utilizando-se os elementos listados na Tabela 22.

Classification Results^{b,c}

		PREDICT	Predicted Group Membership			Total
			1 MS	2 Poli	3 AM	
Original	Count	1 MS	30	0	0	30
		2 Poli	0	85	0	85
		3 AM	0	0	25	25
	%	1 MS	100,0	,0	,0	100,0
		2 Poli	,0	100,0	,0	100,0
		3 AM	,0	,0	100,0	100,0
Cross-validated ^a	Count	1 MS	30	0	0	30
		2 Poli	2	83	0	85
		3 AM	0	1	24	25
	%	1 MS	100,0	,0	,0	100,0
		2 Poli	2,3	97,7	,0	100,0
		3 AM	,0	4,0	96,0	100,0

a. Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.

b. 100,0% of original grouped cases correctly classified.

c. 97,8% of cross-validated grouped cases correctly classified.

Uma vez que este sucesso de classificação é computado com base no mesmo grupo de amostras utilizadas no desenvolvimento do modelo, há uma estimativa um tanto quanto otimista nesta avaliação. Para a obtenção de resultados mais realistas, o ideal seria a utilização de um grupo de amostras para a construção do modelo e outro para se estimar sua confiabilidade. No entanto, nem sempre se dispõe de um número suficiente de amostras para a realização destes procedimentos, como ocorre neste trabalho. De forma a se minimizar a obtenção de resultados tendenciosos, utilizou-se a validação cruzada. Neste procedimento, cada caso é classificado em grupos utilizando-se o modelo desenvolvido com base em todo conjunto de dados, exceto aquele caso a ser classificado. Com isso, obteve-se um sucesso de classificação de cerca de 98%, com duas amostras apreendidas no Polígono da Maconha sendo classificadas como originárias da Região 1 e uma amostras da Região 3 (AM) sendo

classificada como sendo originária da Região 2. Estes resultados indicam uma boa discriminação entre os grupos, como pode ser observado na Fig. 30.

Tabela 22: Funções discriminantes 1 e 2. Os valores representam o peso de cada variável na composição da função discriminante correspondente.

Structure Matrix

	Function	
	1	2
dC	-,633*	,499
dN	,551*	,007
Ba	,228*	,213
Mn	-,037*	,017
Cu	,249	,377*
Co	-,009	,329*
La	-,208	,250*
Zn	,149	,238*
Y	,009	,067*
Fe	-,016	,035*

* indica a maior correlação entre a função discriminante e cada variável

As variáveis mais importantes na discriminação dos grupos foram: $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, Ba e Mn na função 1 (F1), e Cu, Co, La, Zn, Y, e Fe na função 2 (F2), o que indica que as condições climáticas são os parâmetros mais importantes nesta discriminação, seguida pelos níveis de macro e micronutrientes e também de ETR biodisponíveis no solo. O peso de cada variável nas funções discriminantes 1 e 2 encontram-se listados na Tab. 22. O total de variabilidade explicada pelas duas primeiras variáveis canônicas foi de 100%.

Os agrupamentos obtidos no espaço das variáveis canônicas podem ser visualizados na Fig. 30. Pode-se observar que a discriminação entre a Regiões 1 e 2 encontra-se relacionada basicamente à F1; por outro lado, as amostras da Região 3 distinguem-se das

demais por apresentarem F2 mais baixos (interessante notar que estes resultados encontram-se de acordo com as observações obtidas anteriormente na análise exploratória de dados).

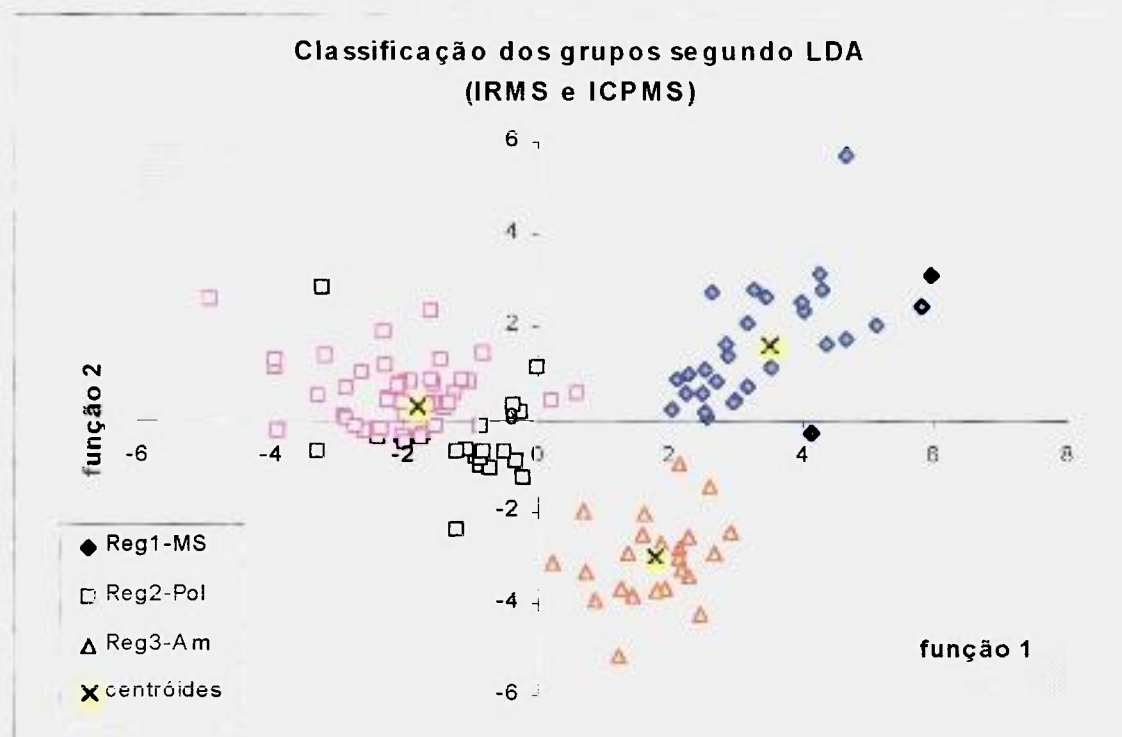


Figura 30: Distribuição das amostras do modelo no espaço das funções canônicas, utilizando-se os isótopos estáveis de C e N e os seguintes elementos: Cu, Co, Ba, La, Zn, Fe, Y e Mn. Os centróides representam os valores médios de cada grupo.

Com base neste modelo, estimou-se a origem das amostras apreendidas em São Paulo. Estes resultados são apresentados a seguir.

7.1 ESTUDOS DE CASO

7.1.1 Origem das Amostras Apreendidas na Cidade de São Paulo

A partir do modelo desenvolvido no item anterior com base em todas as variáveis disponíveis, estimou-se a origem das 80 amostras apreendidas na cidade São Paulo entre 1999 e 2004. Estes resultados encontram-se listados na Tab. 23.

Tabela 23: Classificação das amostras apreendidas na cidade de São Paulo através da análise de discriminantes utilizando-se os dados isotópicos e elementares previamente definidos no modelo ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, Cu, Co, Ba, La, Zn, Fe, Y e Mn).

Classificação das amostras de SP^a

		PREDICT	Predicted Group Membership			Total
			1,00	2,00	3,00	
Original	Count	1 (MS)	30	0	0	30
		2 (POL)	0	85	0	85
		3 (AM)	0	0	25	25
		São Paulo	66	4	10	80
%		1 (MS)	100,0	,0	,0	100,0
		2 (POL)	,0	100,0	,0	100,0
		3 (AM)	,0	,0	100,0	100,0
		São Paulo	82,5	5,0	12,5	100,0

a. 100,0% of original grouped cases correctly classified.

Cerca de 83% das amostras apreendidas na cidade apresentaram perfil químico similar à daquelas apreendidas no Mato Grosso do Sul, enquanto que 5% trazem indícios de serem originárias do Nordeste brasileiro e 12,5% da região Amazônica. A distribuição das amostras no espaço das funções discriminantes pode ser vista na Fig. 31. Apesar de não haver sobreposições para o grupo de treinamento entre as regiões 1,2 e 3, algumas amostras de São Paulo não puderam ser classificadas com clareza, encontrando-se em regiões intermediárias no mapa territorial (Fig. 31 – Grupo C).

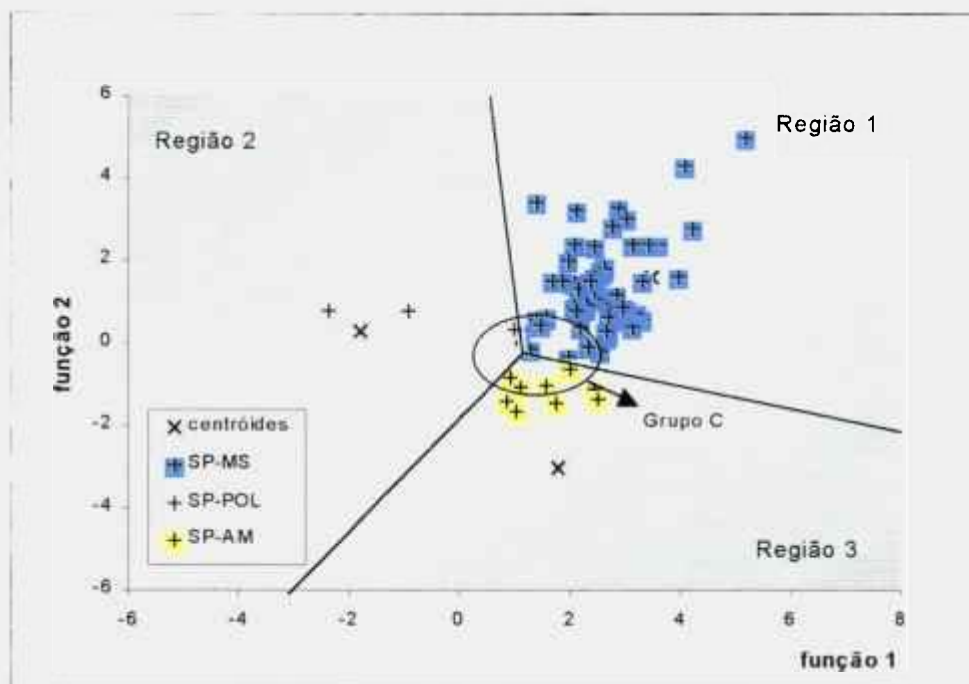


Figura 31: Distribuição das amostras apreendidas na cidade de São Paulo no espaço das funções discriminantes, considerando-se os perfis isotópicos e elementares previamente definidos no modelo ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, Cu, Co, Ba, La, Zn, Fe, Y e Mn).

Para exemplificar, podemos citar as duas amostras do Grupo C que apresentaram perfil químico similar à da Região 2 com $P < 0,5$ (Fig. 31) apresentando uma probabilidade quase igual de pertencerem à Região 1; este mesmo comportamento foi observado para outras amostras do Grupo C.

De modo a verificarmos o perfil isotópico das amostras classificadas como sendo das regiões 1 e 3, estas amostras foram novamente plotadas no gráfico isotópico - Fig. 32. De uma forma geral, elas apresentaram composições isotópicas similares, não sendo possível distingui-las com base nos resultados obtidos por IRMS. Os níveis elementares por sua vez foram mais

baixos, semelhantes àqueles obtidos para amostras apreendidas na região Amazônica*. Importante relatar que não foi observada nenhuma tendência em função do ano de apreensão.

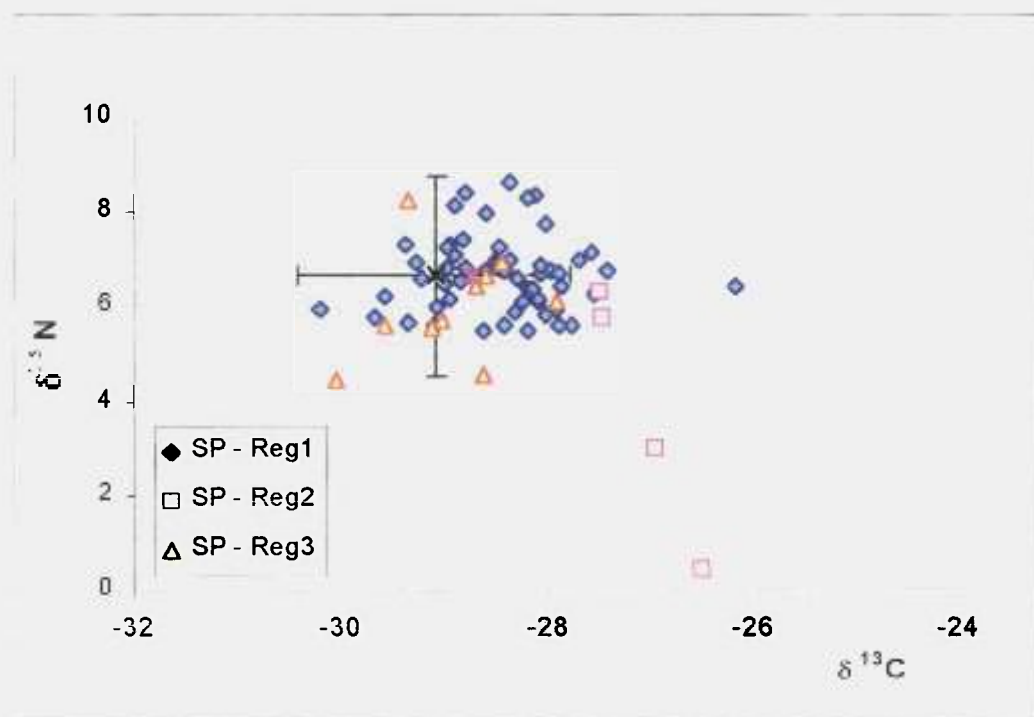


Figura 32: Representação dos resultados obtidos para as amostras apreendidas na cidade de São Paulo utilizando-se a função discriminante, no gráfico dos isótopos de C e N (em ‰). A barras representam 2σ para o grupo do Mato Grosso do Sul.

De acordo com o modelo desenvolvido, a maior parte das amostras apreendidas em São Paulo apresenta a mesma origem geográfica daquelas apreendidas no Mato Grosso do Sul, o que encontra-se de acordo com as informações fornecidas pela Polícia. Inesperada é a parcela apreendida que parece ser originária da região Amazônica.

* A maior parte destas amostras foram previamente classificadas como sendo originárias da Região 3 através da análise dos constituintes inorgânicos (ver item 7.2.3 *Construção do modelo de classificação utilizando-se constituintes inorgânicos - Classificação das amostras de São Paulo*, pg 116).

Segundo estudos realizados por Mingardi¹⁸ entre os anos de 1996 e 1999, parte da maconha consumida na cidade seria originária do Polígono da Maconha, mais especificamente de Pernambuco. No entanto não foram observados neste trabalho, indícios de que a maconha produzida no Nordeste chegue em grandes proporções à cidade de São Paulo. As duas amostras que apresentaram indícios de ser originárias da região Nordeste encontram-se provavelmente ligadas ao consumo direto ou ao tráfico em pequena escala, uma vez que as quantidades apreendidas foram baixas (4,8 e 126,1 g). Isto pode ser decorrência das intensas operações de campo que vêm sendo realizadas pelo Governo Federal desde 1999, e que segundo especialistas vêm erradicando cerca de 90% da maconha plantada nas cidades do Polígono. Importante observar que o cultivo em Pernambuco vem sendo retomado nos últimos anos, como consequência da diminuição das operações de campo e também pelo aumento nos índices pluviométricos, que favorecem o crescimento destas plantas¹³⁵.

Outro aspecto que deve ser considerado na interpretação dos resultados é que a análise de discriminantes delimita a distribuição dos grupos no novo espaço, traçando um mapa territorial que divide o plano em N regiões (onde N o número de grupos considerados) sendo que todas as amostras são necessariamente classificadas como pertencentes a um destes grupos. Em outras palavras, a LDA não é capaz de identificar quando uma dada amostra não é originária de nenhuma das regiões estudadas. Desta forma, a probabilidade de que as amostras do Grupo C sejam provenientes de outras regiões não consideradas no modelo, também não deve ser descartada. Apesar destas dificuldades, este modelo classificou com sucesso as amostras apreendidas nas ruas de São Paulo, indicando que a maior parte delas provêm da rota Paraguai/Mato Grosso do Sul.

7.1.2 Reclassificação dos Outliers – Verificação da Procedência

Nesta etapa do trabalho, as amostras previamente desconsideradas na construção do modelo de classificação (*outliers* isotópicos) foram avaliadas quanto a sua origem, utilizando-se o modelo desenvolvido. Os resultados obtidos encontram-se listados na Tab. 24.

Tabela 24: Classificação dos *outliers* isotópicos utilizando-se a análise de discriminantes e as seguintes variáveis - $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, Cu, Co, Ba, La, Zn, Fe, Y e Mn.

Classificação dos "outliers" segundo isótopos e inorgânicos^a

PREDICT		Predicted Group Membership			Total	
		1,00	2,00	3,00		
Original	Count	1 (MS)	30	0	0	30
		2 (Polígono)	0	85	0	85
		3 (Amazônica)	0	0	25	25
		"outliers"	3MS 2PE 7CE	1MS 2PE 1CE	1CE	17
%		1 (MS)	100,0	,0	,0	100,0
		2 (Polígono)	,0	100,0	,0	100,0
		3 (Amazônica)	,0	,0	100,0	100,0
		"outliers"	70,6	23,5	5,9	100,0

a. 100,0% of original grouped cases correctly classified.

Das quatro amostras apreendidas no Mato Grosso do Sul que apresentaram composição isotópica de carbono acima do esperado, sobrepondo-se a algumas amostras apreendidas no Nordeste, três foram classificadas como sendo originárias da própria Região 1 enquanto que uma apresenta indícios de ser originária do Polígono da Maconha. Das nove amostras apreendidas no Ceará, sete apresentaram o mesmo perfil das amostras do MS (Região 1), enquanto que as outras duas aparentemente foram cultivadas uma no Nordeste brasileiro (Região 2) e a outra na região Amazônica (Região 3). Para finalizar, das quatro amostras apreendidas em Pernambuco que apresentaram perfil de $\delta^{15}\text{N}$ distinto do grupo, duas

apresentam indícios de terem sido cultivadas no próprio Polígono enquanto que as outras duas parecem ser originárias também da região do Mato Grosso do Sul. A distribuição destas amostras no gráfico isotópico segundo esta classificação pode ser observada na Fig. 33. Observou-se uma sobreposição entre amostras com diferentes origens quando os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ são maiores que $-27,5\text{‰}$ e 5‰ respectivamente.

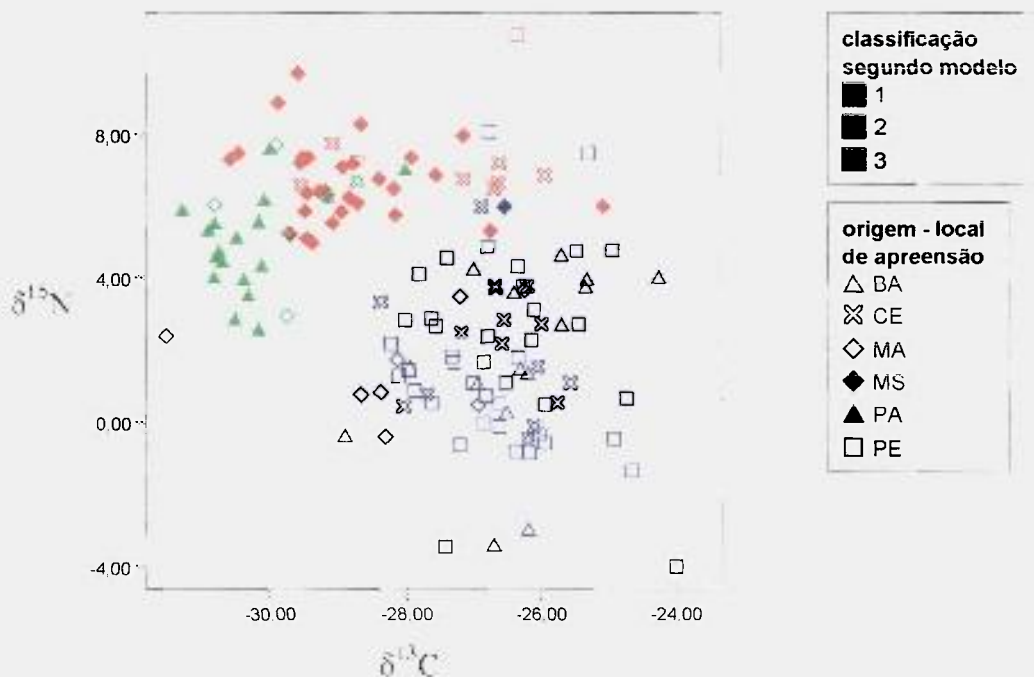


Figura 33: Reclassificação das amostras descartadas do modelo segundo análise de discriminantes considerando-se os isótopos de carbono e nitrogênio e os seguintes elementos: Cu, Co, Ba, La, Zn, Fe, Y e Mn..

Nas Fig. 34 a 36 estas amostras são representadas no espaço das variáveis canônicas. As amostras apreendidas no MS encontram-se em uma região intermediária entre os grupos 1 e 2. Isto pode ser explicado pelos altos valores de $\delta^{13}\text{C}$ obtidos para estas amostras em comparação com o restante do grupo, uma vez que esta variável é a mais relevante na

composição da F1; o mesmo raciocínio é válido para os *outliers* do CE e de PE. Uma das hipóteses para explicar a variabilidade dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ nestas amostras é a adição de adulterantes como por exemplo folhas de milho¹³⁶. O milho é uma gramínea do ciclo fotossintético C4, e diferente da *cannabis* apresenta valores de $\delta^{13}\text{C}$ em torno de -13‰ (ver item 3.2.1.1 Carbono, pg 28). Conseqüentemente, a adição destas plantas alteraria significativamente os teores de $\delta^{13}\text{C}$ nestas amostras. Esta prática é de conhecimento da polícia¹³⁶ no entanto o modelo desenvolvido não é capaz de identificar estas adulterações. Para resultados conclusivos torna-se necessária a realização estudos complementares como por exemplo a análise de DNA destas amostras. Com isto seria possível estabelecer de forma mais conclusiva os limites isotópicos esperados para cada uma das regiões estudadas.

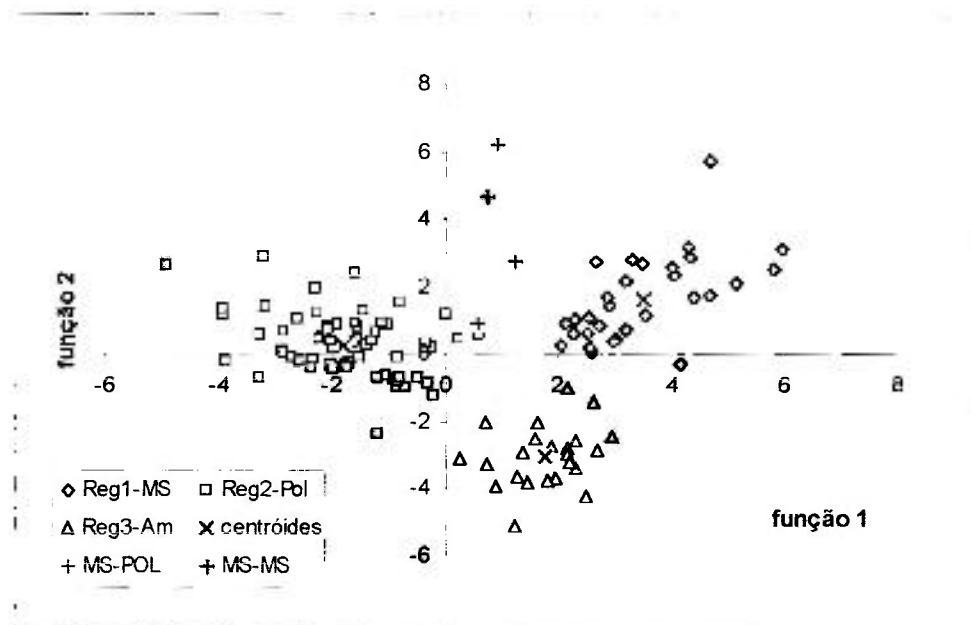


Figura 34: Classificação das amostras apreendidas no Mato Grosso do Sul que apresentaram perfis de $\delta^{13}\text{C}$ acima do esperado. Observa-se uma dispersão significativa destas amostras com relação ao restante do grupo.

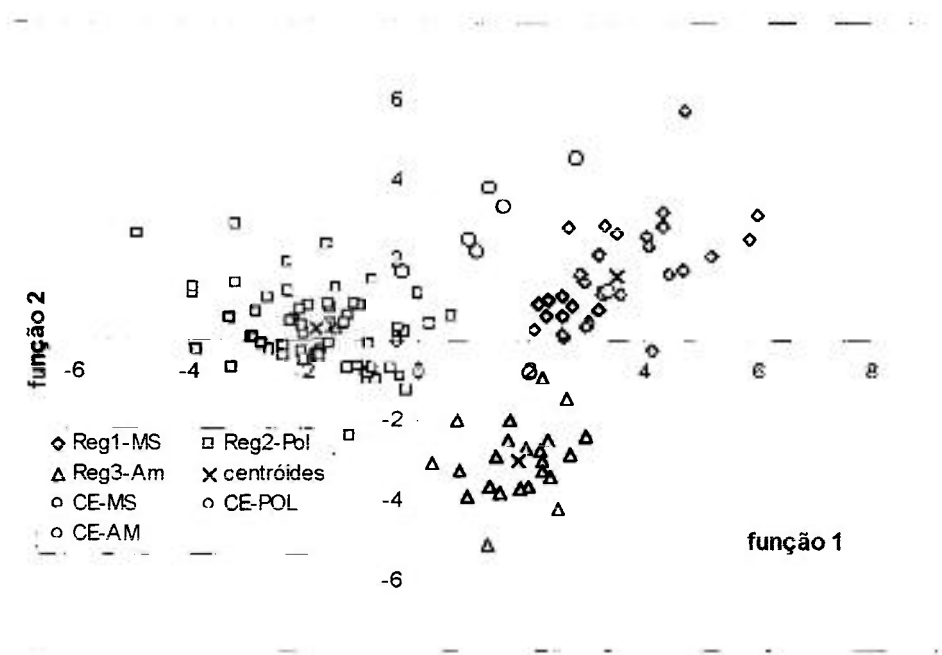


Figura 35: Classificação das 9 amostras apreendidas no Ceará que apresentaram perfis de $\delta^{15}\text{N}$ acima do esperado para a região Nordeste. Sete destas amostras apresentam como provável local de origem a região do Mato Grosso do Sul, enquanto que uma parece ter sido cultivada na região Amazônica e outra no próprio Polígono.

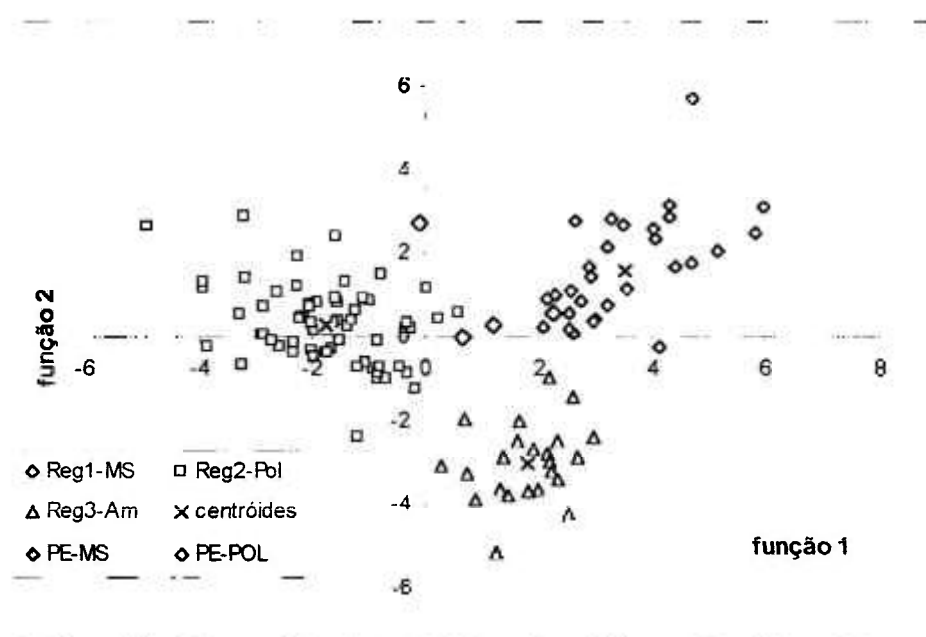


Figura 36: Classificação das quatro amostras apreendidas em Pernambuco e que apresentaram níveis de $\delta^{15}\text{N}$ acima do esperado para a região Nordeste. Duas destas amostras aparecem como sendo originárias da região do Mato Grosso do Sul enquanto que as outras duas parecem ter sido cultivadas no próprio Polígono.

7.1.3 Origem das Amostras Apreendidas no Acre

O Acre não apresenta níveis significativos de erradicações de *cannabis* e acredita-se que a maior parte das amostras comercializadas na região seja originária de outras localidades. Este Estado faz fronteira com a Bolívia e o Peru, onde se sabe existir grande cultivo de cocaína*. As apreensões de *cannabis* podem ser consideradas pequenas (9 e 3 toneladas em 2002 na Bolívia e Peru, respectivamente), não existindo também relatos de cultivo em larga escala desta droga nestes países.

Foram analisadas 15 amostras apreendidas entre 2000 e 2002. Os perfis isotópicos destas amostras podem ser observados na Fig. 37. A maior parte delas parece ser originária de regiões úmidas, enquanto que duas amostras parecem ter sido cultivadas em ambientes mais secos, como o Nordeste brasileiro (Fig. 37).

* Os maiores produtores de cocaína na América do Sul são, em ordem de relevância, Colômbia, Bolívia e Peru.

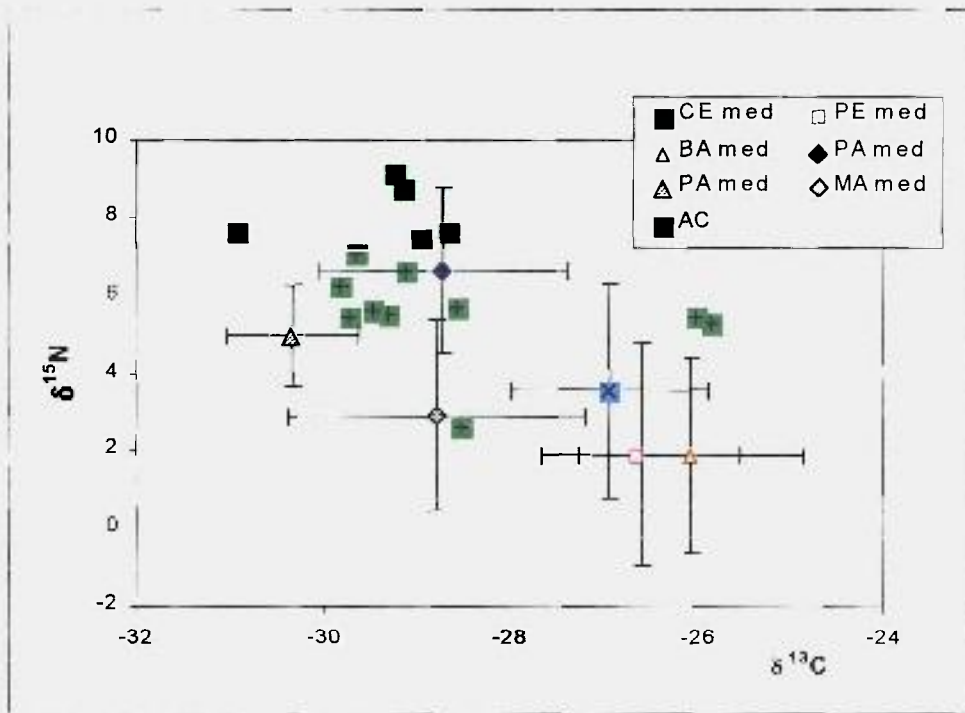


Figura 37: Resultados de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ obtidos para as amostras do Acre em comparação com a média obtida para as outras regiões (as barras correspondem a 2σ)

Os resultados obtidos utilizando-se o modelo de classificação desenvolvido podem ser observados nas Tab. 25 e Fig. 38. Por estes resultados pode-se concluir que a maior parte das amostras apresenta perfil similar à daquelas apreendidas no Mato Grosso do Sul.

Tabela 25: Classificação das amostras apreendidas no Acre segundo análise de discriminantes utilizando-se as seguintes variáveis ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, Cu, Co, Ba, La, Zn, Fe, Y e Mn).

Classificação das amostras apreendidas no Acre^a

PREDICT			Predicted Group Membership			Total
			1,00	2,00	3,00	
Original	Count	1 (MS)	28	0	0	28
		2 (Poligono)	0	79	0	79
		3 (Amazônica)	0	0	23	23
		Acre	15	2	3	20
%		1 (MS)	100,0	,0	,0	100,0
		2 (Poligono)	,0	100,0	,0	100,0
		3 (Amazônica)	,0	,0	100,0	100,0
		Acre	75,0	10,0	15,0	100,0

a. 100,0% of original grouped cases correctly classified.

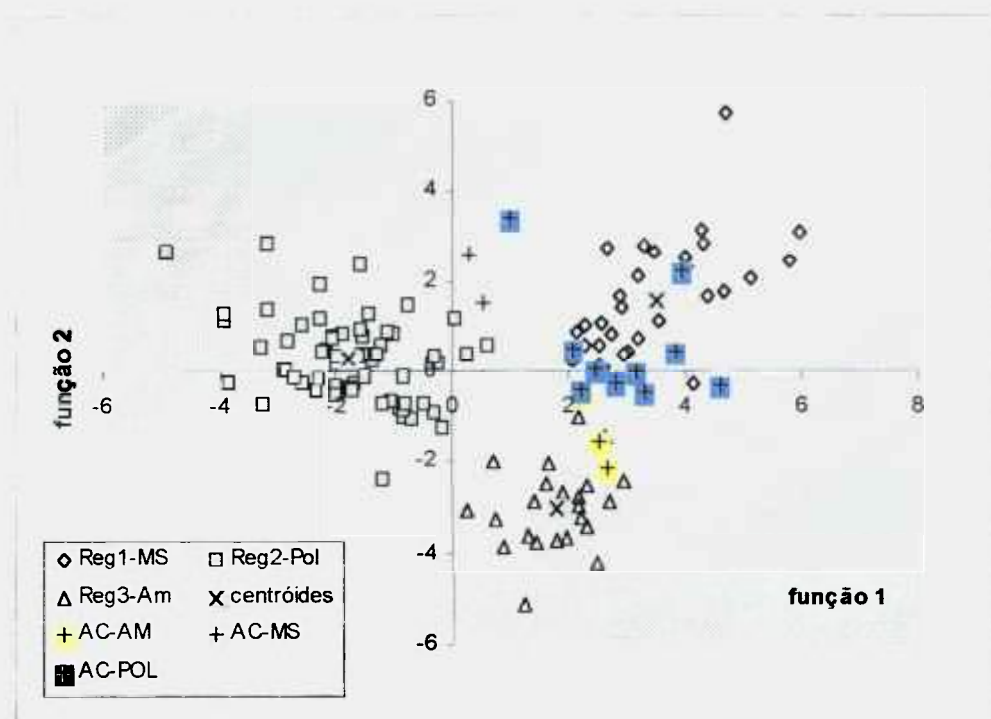


Figura 38: Classificação das amostras apreendidas no Acre segundo funções canônicas, utilizando-se os perfis isotópicos e elementares previamente definidos no modelo ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, Cu, Co, Ba, La, Zn, Fe, Y e Mn).

Apesar do Acre estar localizado na região Amazônica, este Estado apresenta um regime de chuvas mais próximo ao do Mato Grosso do Sul. Resultados obtidos para isótopos de carbono para amostras de folhas coletadas na região também indicam valores mais próximos aos do Cerrado do que da Região de Manaus e Santarém^{45,137}. Embora a maior parte das amostras apresente perfil similar ao do Mato Grosso do Sul é possível que elas sejam originárias do próprio Estado ou de regiões próximas, não estudadas neste trabalho. Desta forma, para resultados conclusivos faz-se necessária a realização de estudos adicionais como por exemplo a análise de amostras erradicadas na região.

7.1.4 Origem das Amostras Apreendidas no Paraná

O Estado do Paraná, situado na região Sul do país faz fronteira com o Paraguai, e segundo a Polícia, também serve como porta de entrada da maconha cultivada no país vizinho para o Brasil. A Secretaria de Segurança Pública deste Estado forneceu para o desenvolvimento do projeto, três amostras apreendidas na região de fronteira do Brasil com o Paraguai*. Apesar do número de amostras ser muito menor que o desejável, elas foram incluídas neste trabalho pela sua importância no contexto do projeto. Os resultados obtidos podem ser observados nas Fig. 39, indicando que elas apresentam a mesma origem geográfica daquelas apreendidas no Mato Grosso do Sul. No entanto, para resultados conclusivos faz-se necessária a análise de uma maior número de amostras.

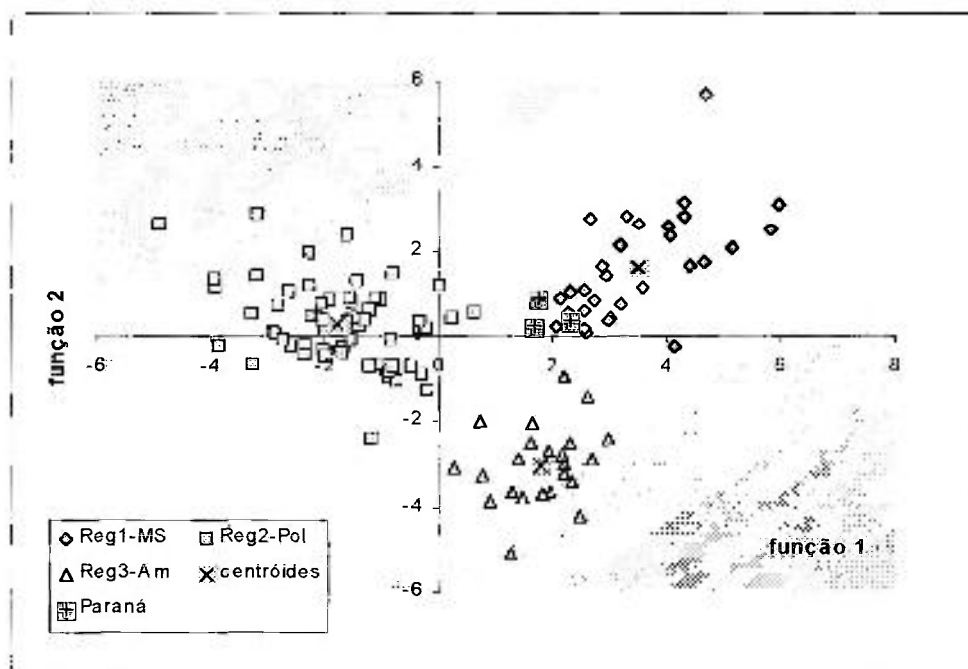


Figura 39: Classificação das amostras apreendidas no Paraná segundo funções canônicas, utilizando-se os perfis isotópicos e elementares previamente definidos no modelo ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, Cu, Co, Ba, La, Zn, Fe, Y e Mn). Observa-se que as três amostras analisadas apresentam origem similar às do Mato Grosso do Sul.

* Como estas amostras foram apreendidas na fronteira, em caminhões que entravam no país, pode-se afirmar que elas são originárias deste país vizinho, apesar de não se conhecer o local exato de cultivo.

CAPÍTULO 8. CONCLUSÕES

O problema de drogas em nosso país atinge a todos de forma indiscriminada. Desta forma, o combate ao narcotráfico deve ser uma tarefa de toda a sociedade e não apenas dos organismos governamentais. Neste contexto, uma das principais conclusões deste trabalho reside exatamente no fato de ter sido demonstrado, de maneira inequívoca, que o esforço conjunto entre os diferentes segmentos da sociedade pode trazer uma grande contribuição na busca de soluções para este tipo de problema.

Devido à natureza judiciária do material analisado, o equacionamento dos trâmites legais consistiu em uma das etapas mais críticas deste estudo. Entretanto, uma vez equacionado o problema em nosso Estado, o projeto ganhou em credibilidade e as gestões junto às autoridades de outras regiões do país tornaram-se mais fáceis. A partir daí observou-se um crescente interesse da comunidade tanto científica quanto policial e de órgãos de segurança, neste tipo de colaboração.

O projeto teve início a partir de um acordo de colaboração entre o Centro de Análises e Pesquisas do Instituto de Criminalística do Estado de São Paulo e o Grupo de Caracterização Química e Isotópica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Em seguida foram estabelecidos protocolos de colaboração com os Institutos de Criminalística dos Estados da Bahia, Pernambuco e Ceará. Posteriormente os ICs dos Estados do Acre, Pará, Maranhão, Mato Grosso do Sul e Paraná vieram a acrescentar sua inestimável colaboração. Desta forma, acreditamos que esta iniciativa tenha colaborando de forma significativa na aproximação entre institutos de Pesquisa e órgãos governamentais ligados à Segurança Pública.

No que diz respeito à parte técnica do trabalho, a metodologia para identificação da origem geográfica de amostras de *cannabis* desenvolvida com base em amostras apreendidas mostrou-se potencialmente aplicável, podendo ser prontamente utilizada pela Polícia sem interferir em seus procedimentos padrão adotados rotineiramente, e evitando os riscos normalmente envolvidos nas operações de campo.

A técnica de IRMS mostrou-se especialmente importante na avaliação preliminar das amostras, separando claramente materiais provenientes de regiões úmidas e secas, levantando de imediato as principais características climáticas da região de plantio, subsidiando a partir daí, todo o procedimento de classificação. Como esperado, observou-se uma pequena sobreposição entre amostras provenientes da Região Amazônica e do Mato Grosso do Sul. Em complemento a estes resultados, a técnica de HR-ICP-MS, apesar de mais demorada e complexa, permitiu a determinação de elementos nutrientes e traços, fundamentais para a discriminação dos grupos estudados. Embora tenha sido observada uma pequena sobreposição entre amostras da Região Amazônica e do Nordeste brasileiro, estes resultados demonstraram claramente a existência de três diferentes regiões de produção com características geoquímicas distintas. Por fim, a avaliação dos dois conjuntos de variáveis simultaneamente possibilitou a discriminação das amostras provenientes das três regiões de produção, sendo estas informações complementares e igualmente importantes no rastreamento de suas origens. Os resultados obtidos pelas duas técnicas ficaram de acordo com o esperado para cada região, reforçando a informação fornecida pela polícia de que estas amostras foram produzidas próximas aos locais de apreensão.

As metodologias quimiométricas empregadas possibilitaram reduzir a matriz de dados e determinar as variáveis mais importantes na discriminação dos grupos ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, Cu, Co, La, Ba, Zn, Fe, Y e Mn), mostrando-se uma ferramenta imprescindível no estabelecimento do modelo de classificação. Importante observar que apesar da potencialidade destas técnicas, a

obtenção de resultados confiáveis depende de um profundo conhecimento do problema abordado e de todas as variáveis envolvidas.

A semelhança na composição química das amostras provenientes do Paraná e do Mato Grosso do Sul já era esperada, e vêm a confirmar as informações de que a rota Paraguai/Mato Grosso do Sul é a maior fornecedora de maconha no país. Este fato fica mais evidente se considerarmos a existência de um número significativo de amostras apreendidas no Nordeste brasileiro, que apresentaram composição química similar à daquelas provenientes do Mato Grosso do Sul. Esta tendência é provavelmente um reflexo das intensas operações de campo realizadas nas plantações do Polígono, que levaram à erradicação de dezenas de milhões de pés de maconha nos últimos anos, diminuindo a produção local.

A maior parte das amostras de São Paulo analisadas neste trabalho, apresentou origem geográfica similar àquelas apreendidas no Mato Grosso do Sul, não sendo observados no universo estudado, indícios de que a maconha produzida nos Estados do Nordeste brasileiro chegue em grandes proporções à cidade de São Paulo. Estes resultados parecem contradizer as informações existentes na literatura e disseminadas nos meios de comunicação de que grande parte da maconha consumida na cidade seja originária da região do Polígono. Esta aparente contradição poderia em primeiro lugar ser reflexo de uma amostragem não representativa, uma vez que o número de amostras analisadas é pequeno. Outras explicações plausíveis poderiam ser as mudanças contínuas das áreas de produção em função das operações de campo anteriormente mencionadas, ou mesmo ao uso de informações imprecisas obtidas junto a usuários e traficantes, sendo que para resultados conclusivos torna-se necessário a análise de um maior número de amostras. Ainda com relação às amostras apreendidas em São Paulo, foram levantados indícios inesperados de que parte delas teria origem na Região Amazônica ou de alguma Região não considerada no modelo. Nos dois casos, acredita-se que a análise contínua de amostras apreendidas na cidade possibilitará a obtenção de resultados mais representativos e contundentes.

Os resultados obtidos para amostras apreendidas em Pernambuco trazem indícios de que a *Cannabis* pode estar sendo cultivada juntamente com leguminosas, como é de conhecimento da Polícia, mas também pode estar sendo plantado em solos com a utilização de fertilizantes industriais. Outro fato relevante e que vem a confirmar fatos conhecidos é que a maconha parece estar sendo cultivada em torno do Rio São Francisco, principalmente na Bahia.

Foram levantados também indícios de adulteração destas drogas com a adição de outros materiais vegetais, principalmente nas amostras originárias da região do Mato Grosso do Sul. Entretanto, para resultados conclusivos faz-se necessária a realização de análises complementares como por exemplo de DNA ou análises microscópicas, que permitiriam identificar a presença de adulterantes como o milho. Com isso os limites isotópicos para regiões úmidas e secas poderão ser melhor estabelecidos.

Este trabalho demonstrou que, apesar das limitações relacionadas ao procedimento de amostragem, é possível a criação de um banco de dados nacional com base em amostras apreendidas junto a usuários e traficantes. Entretanto, a qualidade do modelo de classificação desenvolvido e a confiabilidade dos resultados dependem da disponibilidade de um grande número de amostras analisadas, provenientes das diferentes regiões produtoras e consumidoras do país. Cabe acrescentar que a implantação deste tipo de programa com base em amostras erradicadas nas plantações viria a complementar de forma inequívoca os resultados obtidos até o momento. Com este monitoramento contínuo será possível identificar novas áreas de plantio no momento em que elas iniciam sua produção, evitando que o tráfico se consolide na região de produção e corrompa o tecido social.

BIBLIOGRAFIA

- ¹ <http://www.imesc.sp.gov.br/infodrogas/classifi.htm>, disponível em maio de 2005
- ² KAZANCIGIL, A.; MILANI, C. *Economic and social transformations connected with the international drug problem*, in Globalisation, Drugs and Criminalisation, UNESCO/MOST, 2002
- ³ GEFFRAY, C. *Social, Economic and Political Impacts of Drug Trafficking in the State of Rondônia, the Brazilian Amazon*, in Globalisation, Drugs and Criminalisation, UNESCO/MOST, 2002
- ⁴ SCHIRAY, M. *Drug trafficking, criminal organizations, money laundering and public policy on drug control*, in Globalisation, Drugs and Criminalisation, UNESCO/MOST, 2002
- ⁵ UNESCO, Globalisation, Drugs and Criminalisation, UNESCO/MOST, 2002
- ⁶ United Nation Office on Drugs and Crime – UNODC World Drug Report 2004, v. 1, United Nations Publications, New York, 2004.
- ⁷ Jornal Folha de São Paulo, São Paulo, Caderno Mundo, página 3, 23 de fevereiro de 2000
- ⁸ www.dpf.gov.br, disponível em maio 2005
- ⁹ Jornal Diário do Nordeste, Fortaleza, *Maconha paraguaia invade o Nordeste*, Caderno Polícia, 6 de junho de 2004.
- ¹⁰ Jornal Folha de São Paulo, São Paulo, Caderno Cotidiano, 30 de agosto de 2000
- ¹¹ FAGUNDES, R. *Antes restrita ao Nordeste, a erva cresce nas regiões Norte, Sul, Sudeste desde 97*, Jornal do Brasil, 3 de fevereiro de 1988, pg 5.
- ¹² FRANCISCO, L. *Produção de maconha "migra" para o MA*, Jornal Folha de São Paulo, São Paulo, Caderno Brasil, 05 de dezembro de 1999
- ¹³ Jornal Estado de São Paulo, São Paulo, 23 de janeiro de 2001.
- ¹⁴ United Nations Office on Drugs and Crime (UNODC). *Global illicit drugs trends 2002*, United Nations Publications, New York, 2002.
- ¹⁵ United Nations Office on Drugs and Crime (UNODC). *Global illicit drugs trends 2000*, United Nations Publications, New York, 2000.

- ¹⁶ Jornal Diário, Mato Grosso do Sul, *Senad destrói plantações de maconha no Paraguai*, Caderno Polícia, 24 de março de 2005.
- ¹⁷ Jornal Tribuna, Natal, 31 de março de 2001.
- ¹⁸ MINGARDI, G.; GOULART, S. *Drug trafficking in an urban area: the case of São Paulo*, in Globalisation, drugs and criminalisation – Final research report on Brazil, China, India and Mexico, United Nations Publications (UNESCO), Marseille, 2002.
- ¹⁹ <http://www.ssp.sp.gov.br/estatisticas/>, disponível em abril 2005
- ²⁰ Jornal Folha de São Paulo, São Paulo, Caderno Cotidiano, 02 de fevereiro de 2004.
- ²¹ GUIBU, F. *Ação policial busca erradicar plantio de maconha no sertão de PE*, Jornal Folha de São Paulo, São Paulo, Caderno Cotidiano, 10 de maio de 2004.
- ²² KABELIK J.; KREJCI, Z.; SANTAVY, F. *Cannabis as a medicament*, UNODC - Bulletin on Narcotics (United Nations publication), 3 (002), 1960.
- ²³ TOFFOLI, F.; AVICO, U.; CIRANNI, E.S. *Methods of distinguishing biologically active cannabis and fibre cannabis*, Bulletin on Narcotics (United Nations publication), 20 (1), 55-59, 1968.
- ²⁴ JENKINS, R.W.; PATTERSON, D.A. *The relationship between chemical composition and geographical origin of cannabis*, Forensic Science International, 2, 59-66, 1973.
- ²⁵ MEIJER, E.P.M.; Van Der KAMP, F.A.; Van EEUWIJK, F.A. *A characterization of Cannabis accession with regard to misused content in relation to other plant characteristics*, Euphytica, 62, 187-200, 1992.
- ²⁶ SMALL, E.; CRONQUIST, A. *A practical and natural taxonomy for cannabis*, Taxonomy, 25 (4), 405, 1976.
- ²⁷ SMALL, E.; BECKSTEAD, H.O. *Cannabinoid phenotype in cannabis sativa*, Nature, 245, 147 - 148, 1973.
- ²⁸ GIGLIANO, G.S.; FINIZIO, A. *The Cannabis sativa L. fingerprint as a tool in forensic investigations*, Bulletin on Narcotics (United Nations Publication), 1 (007), 1997.
- ²⁹ MOREAU, R.L.M. Cannabis in S Oga, *Fundamentos de toxicologia*, Ed. Atheneu, São Paulo, p. 307-317, 2003.

-
- ³⁰ CLARKE, R.C.; WATSON, D.P. *Botany of Natural Cannabis Medicine in Cannabis and Cannabinoids – Pharmacology, Toxicology, and Therapeutic Potential*, Ed. F Grotenhermen e E Russo, Haworth Press, Nova Iorque, p. 3-13, 2002.
- ³¹ NAHAS, G. *Symposium on marijuana*, Reims, France, 22-23 July 1978, Bulletin on Narcotics (United Nations publication), 30 (3), 23-32, 1978.
- ³² SILVA, J.O. *Determinação dos teores de Δ^9 – tetraidrocannabinol em amostras de Cannabis sativa L. por microextração em fase sólida e cromatografia em fase gasosa/espectrometria de massa*, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, 2003.
- ³³ GROTENHERMEN, F.; Russo, E. *Cannabis and Cannabinoids – Pharmacology, Toxicology and Therapeutic Potential*, Haworth Press, Nova Iorque, 2002.
- ³⁴ ROSS, S.A.; ELSOHLY, M.A. *CBN and D9-THC concentration ratio as an indicator of the age of stored marijuana samples*, - Bulletin on Narcotics (United Nations Publication), 1 (008), 1997.
- ³⁵ FETTERMAN, P.S.; KEITH, E.S.; WALLER, C.W.; GUERRERO, O.; DOORENBOS, N.J.; QUIMBY, M.W. *Mississippi-grown Cannabis sativa L.: preliminary observation on chemical definition of phenotype and variations in tetrahydrocannabinol content versus age, sex, and plant part*, Journal of Pharmaceutical Sciences, 60, 1246-1249, 1971.
- ³⁶ BAKER, P.B.; GOUGH, T.A.; TAYLOR, B.J. *The physical and chemical features of Cannabis plants grown in the United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland from seeds of known origin*, Bulletin on Narcotics (United Nations publication), 34 (1), 27-36, 1982.
- ³⁷ MECHOULAM, R. *Marijuana*, Academic Press, Nova Iorque, 1973.
- ³⁸ World Health Organization, *Neuroscience of psychoactive substance use and dependence*, World Health Organization (United Nations Publication), Genebra, 2004.
- ³⁹ BESACIER, F.; CHAUDRON-THOZET, H.; ROUSSEAU-TSANGARIS, M.; GIRARD, J.; LAMOTTE, A. *Comparative chemical analyses of drug samples: general approach and application to heroin*, Forensic Science International, 85, 113-125, 1997.
- ⁴⁰ DAWSON, T.E.; BROOKS, P.D. *Fundamental of stable isotope chemistry and measurement, in Stable Isotope Techniques in the Study of Biological Processes and Functioning of Ecosystems*, Ed.M. Unkovich, J. Pate, A. McNeill, D.J. Gibbs, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p. 1-18, 2001.

- ⁴¹ BOWYER, J.R.; LEEGOOD, R.C. *Photosynthesis*, in Plant Biochemistry, Ed. P.M. Dey e J.B. Harborne, Academic Press, San Diego, p. 49-110, 1997.
- ⁴² FARQUHAR, G.D.; LEARY, M.H.O.; BERRY, J.A. *On the relationship between carbon isotope discrimination and the intercellular carbon dioxide concentration in leaves*, Australian Journal of Plant Physiology, 9, 121-154, 1982.
- ⁴³ LEARY, M.H.O. *Carbon isotopes in photosynthesis*, Bioscience, 38, 328-336, 1988.
- ⁴⁴ PATE, J.S. *Carbon isotope discrimination and plant water-use efficiency* In Stable Isotope Techniques in the Study of Biological Processes and Functioning of Ecosystems, Ed. M Unkovich, J Pate, A McNeill, DJ Gibbs, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p. 19-36, 2001.
- ⁴⁵ OMETTO, J.P.H.B.; FLANAGAN, L.B.; MARTINELLI, L.A.; MOREIRA, M.Z.; HIGUCHI, N.; EHLERINGER, J.R. *Carbon isotope discrimination in forest and pasture ecosystems of the Amazon River Basin, Brazil*, Global Biogeochemical Cycles, 16 (4), 56-1 – 56-9, 2002.
- ⁴⁶ BOWLING, D.R.; McDOWELL, N.G.; BOND, B.J.; LAW, B.E.; EHLERINGER, J.R. *¹³C content of ecosystem respiration is linked to precipitation and vapor pressure deficit*, Oecologia, 131, 113-124, 2002.
- ⁴⁷ MARTINELLI, L.A.; PICCOLO, M.C.; TOWNSEND, A.R.; VITOUSEK, P.M.; CUEVAS, E.; McDOWELL, W.; ROBERTSON, G.P.; SANTOS, O.C.; TRESEDER, K. *Nitrogen stable isotopic composition of leaves and soil: Tropical versus temperate forests*, Biogeochemistry, 46, 45-65, 1999.
- ⁴⁸ HANDLEY, L.L.; AUSTIN, A.T.; ROBINSON, D.; SCRIMGEOUR, C.M.; RAVEN, J.A.; HEATON, T.H.E.; SCHMIDT, S.; STEWART, G.R. *The ¹⁵N natural abundance ($\delta^{15}N$) of ecosystem samples reflects measures of water availability*, Australian Journal of Plant Physiology, 26 (2), 185-199, 1999.
- ⁴⁹ AMUNDSON, R.; AUSTIN, A.T.; SCHUUR, E.A.G.; YOO, K.; MATZEK, V.; KENDALL, C.; UEBERSAX, A.; BRENNER, D.; BAISDEN, T. *Global patterns of the isotopic composition of soil and plant nitrogen*, Global Biogeochemical Cycles, 17 (1), 31-1 – 31-10, 2003.
- ⁵⁰ CLARK, I.D.; FRITZ, P. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*, CRC Press, Florida, 148-151, 1997.
- ⁵¹ YONEYAMA, T.; FUJITA, K.; YOSHIDA, T.; MATSUMOTO, T.; KAMBAYASHI, I.; YAZAKI, J. *Variation in natural abundance of ¹⁵N among plants parts and in ¹⁵N/¹⁴N fractionation*

during N_2 fixation in legume-rhizobia symbiotic system, *Plant and Cell Physiology*, 27, 791-799, 1986.

- ⁵² HÖERG P. ^{15}N natural abundance in soil-plant systems, *New Phytologist*, 137, 179-203, 1997.
- ⁵³ STEWART, G.R. *What do $\delta^{15}N$ signatures tell us about nitrogen relations in natural ecosystems?* In *Stable Isotope Techniques in the Study of Biological Processes and Functioning of Ecosystems*, Ed. M Unkovich, J Pate, A McNeill, DJ Gibbs, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p. 91-101, 2001.
- ⁵⁴ HANDLEY, L.L.; SCRIMGEOUR, C.M. *Terrestrial plant ecology and ^{15}N natural abundance: the present limits to interpretation for uncultivated systems with original data from a Scottish old field*, *Advances in Ecological Research*, 27, 133-212, 1997.
- ⁵⁵ ERSKINE, P.D.; BERGSTROM, D.M.; SCHMIDT, S.; STEAWRT, G.R.; TWEEDIE, C.E.; SHAW, J.D. *Subantartic Macquarie Island - a model ecosystem for studying animal-derived nitrogen sources using ^{15}N natural abundance*, *Oecologia*, 117, 187-193, 1998.
- ⁵⁶ CHOI, W.J.; LEE, S.M.; RO H.M.; KIM, K.C.; YOO, S.H. *Natural ^{15}N abundances of maize and soil amended with urea and composted pig manure*, *Plant and Soil*, 245, 223-232, 2002.
- ⁵⁷ DENTON, T.M.; SCHMIDT, S.; CRITCHLEY, C.; STEWART, G.R. *Natural abundance of stable carbon and nitrogen isotopes in Cannabis sativa reflects growth conditions*, *Australian Journal of Plant Physiology*, 28 (10), 1005-1012, 200.
- ⁵⁸ BESACIER, F.; GUILLUY, R.; BRAZIER, J.L.; CHAUDRON-THOZET, H.; GIRARD, J.; LAMOTTE, A. *Isotopic analysis of ^{13}C as a tool for comparison and origin assignment of seized heroin samples*, *Journal of Forensic Science*, 42 (3), 429-433, 1997.
- ⁵⁹ EHLERINGER, J.R.; COOPER, D.A, LOTT, M.J.; COOK, C.S. *Geo-location of heroin and cocaine by stable isotope ratios*, *Forensic Science International*, 106, 27-35, 1999.
- ⁶⁰ EHLERINGER, J.R.; CASALE, J.F.; LOTT, M.J.; FORD, V.L. *Tracing the geographical origin of cocaine*, *Nature*, 408, 311-312, 2000.
- ⁶¹ GALIMOV, E.M.; SEVASTYANOV, V.S.; KULBACHEVSKAYA, E.V.; GOLYAVIN, A.A. *Isotope ratio mass spectrometry: $\delta^{13}C$ and $\delta^{15}N$ analysis for tracing the origin of illicit drugs*, *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 19, 1213-1216, 2005.

-
- ⁶² STEFANIDOU, M.; DONA, A.; ATHANASELIS, S.; PAPOUTSIS, I.; KOUTSELINIS, A. *The cannabinoid content of marijuana samples seized in Greece and its forensic application*, Forensic Science International, 95, 153-162, 1998.
- ⁶³ LIU, J.H.; WEN-FA LIN, L.L.; FITZGERALD, M.P.; SAZENA, S.C.; SHIEH, Y.N. *Possible characterization of samples of Cannabis sativa L. by their carbon isotopic distributions*, Journal of Forensic Science 24, 814-816, 1979.
- ⁶⁴ MARKERT, B. *Instrumental Element and Multi-element Analysis of Plant Samples*, John Wiley and Sons, Nova Iorque, 1996.
- ⁶⁵ MINER, G.S.; GUTIERREZ, R.; KING, L.D. *Soil factors affecting plant concentrations of cadmium, copper and zinc on sludge-amended soils*, Environmental Quality, 26, 989-994, 1997.
- ⁶⁶ BARGARDI, R. *The elemental composition of vegetation and the possible incidence of soil contamination of samples*, The Science and Total Environment, 176, 121-128, 1995.
- ⁶⁷ SOLDEVILLA, M.; MARAÑÓN, T.; CABRERA, F. *Heavy metal content in soil and plants from a pyrite mining area in southwest Spain*, Communication in Soil Science and Plant Analysis, 23, 1301-1319, 1992.
- ⁶⁸ BECK, F.L.; BOHNEN, H.; CABEDA, M.S.V.; CAMARGO, F.A.O.; KAMPF, N.; MEURER, E.J. *Projeto Pedagógico - ensino de graduação*, Porto Alegre, Departamento de Solos da UFRGS, 26p. (Boletim Técnico, n. 6), 2000.
- ⁶⁹ MEURER, E.J. *Fundamentos de Química do Solo*, 2 ed. Porto Alegre, Genesis, 2004.
- ⁷⁰ www.unb.br/ig/glossario/index.html
- ⁷¹ LEÓN, L.A.; LOPEZ, A.S.; VLEK, P.L.G. *Micronutrient problems in tropical Latin America*, Fertilizer Research, 7, 95-129, 1985.
- ⁷² KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. *Trace Elements in Soils and Plants*, 2 ed.; CRC Press, Florida, 1985.
- ⁷³ WATLING, R.J. *Sourcing the provenance of cannabis crops using inter-element association patterns 'fingerprinting' and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 13, 917-926, 1998.

-
- ⁷⁴ TAYLOR, V.F.; LOBGERICH, H.P.; GREENOUGH, J.D. *Multielement analysis of Canadian wines by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and multivariate statistics*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51 (4), 856-860, 2003.
- ⁷⁵ ARVANITOYANNIS, I.S.; KATSOTA, M.N.; PSARRA, E.P.; SOUFLEROS, E.H.; KALLITHRAKA, S. *Application of quality control methods for assessing wine authenticity: use of multivariate analysis (chemometrics)*, Trends in Food Science and Technology, 10, 321-336, 1999.
- ⁷⁶ BRANCH, S.; BURKE, S.; EVANS, P.; FAIRMAN, B.; BRICHE, C.S.J.W. *A preliminary study in determining the geographical origin of wheat using isotope ratio inductively coupled plasma mass spectrometry with C-13, N-15 mass spectrometry*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 18 (1), 17-22 2003.
- ⁷⁷ HUSTED, S.; MIKKELSEN, B.F.; JENSEN, J.; NIELSEN, N.E. *Elemental fingerprint analysis of barley (Hordeum vulgare) using inductively coupled plasma mass spectrometry, isotope-ratio mass spectrometry, and multivariate statistics*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 378, 171-182, 2004.
- ⁷⁸ MOREDA-PIÑERO, A.; FISHER, A.; HILL, S.J. *The classification of tea according to region of origin using pattern recognition techniques and trace metal data*, Journal of Food Composition and Analysis, 16, 195-211, 2003.
- ⁷⁹ COFFMAN, C.B; GENTNER, W.A. *Cannabinoid profile and elemental uptake of Cannabis sativa L. as influenced by soil characteristics*, Agronomy Journal, 67, 491-497, 1975.
- ⁸⁰ COFFMAN, C.B; GENTNER, W.A. *Responses of greenhouse-grown Cannabis sativa L. to nitrogen, phosphorus and potassium*, Agronomy Journal, 69, 832-836, 1977.
- ⁸¹ LANDI, S. *Mineral nutrition of cannabis sativa L.*; Journal of Plant Nutrition, 20, 311-326, 1997.
- ⁸² HILL, S.J.; AROWOLO, T.A.; BUTLER, O.T.; COOK, J.M.; CRESSER, M.S.; HARRINGTON, C.; MILES, D.L. *Atomic Spectrometry Update. Environmental Analysis*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 18, 170-202, 2003.
- ⁸³ BECKER, J.S. *Trace and ultratrace analysis in liquids by atomic spectrometry*, Trends in Analytical Chemistry, 24 (3), 243-254, 2005.

- ⁸⁴ CAMPOS, M.S. *Estudo da correlação mercúrio-selênio em amostras de cabelo de índios Wari*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- ⁸⁵ HORTELLANI, M.A. *Avaliação da contaminação por mercúrio dos sedimentos do estuário Santos- São Vicente, no período de 1996-2000*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- ⁸⁶ FASSEL, V.A.; KNISELEY, R.N. *Inductively coupled plasmas-optical emissions spectroscopy*, Analytical Chemistry, 46 (13), 1110A-1120A, 1974.
- ⁸⁷ ROUSSEAU, RM. *Detection limit and estimate of uncertainty of analytical XRF results*, The Higaku Journal, 18 (2), 33-47, 2001.
- ⁸⁸ OMOTE, J.; KOHNO, H.; TODA, K. *X-Ray fluorescence analysis utilizing the fundamental parameter method for the determination of elemental composition in plant samples*, Analytica Chimica Acta, 307, 117-126, 1995.
- ⁸⁹ MOENS, L.; VANHAECKE, F.; RIONDATO, J.; DAMS, R. *Some figures of merit of new double focusing inductively coupled plasma mass spectrometer*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 9, 1015-1020, 1995.
- ⁹⁰ DATE, A.R. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Spectrochimica Acta, 14, 3-32, 1991.
- ⁹¹ GRAY, A.L. *The ICP as an ion source – origins, achievements and prospects*, Spectrochimica Acta, 41B, 1525-1537, 1985.
- ⁹² SHIBUYA, E.K. *Acoplamento laser-espectrômetro de massa de dupla focalização com fonte de plasma induzido (LA-HR-ICPMS): estudos fundamentais e análises quantitativas em amostras sólidas*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
- ⁹³ LEONHARD, P.; PEPELNIK, R.; PRANGE, A.; YAMADA, N.; YAMADA, T. *Analysis of diluted sea-water at the ng L⁻¹ level using an ICP-MS with an octopole reaction cell*. Journal of Analytical Atomic Mass Spectrometry, 17, 189-196, 2002.
- ⁹⁴ TANNER, S.D.; BARANOV, V.I.; VOLLKOPF, U. *A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-DRC-MS)*, Journal of Analytical Atomic Mass Spectrometry, 15, 1261-1269, 2000.

-
- ⁹⁵ MADER, P.; SÁKOVÁ, J.; CURDOVÁ, E. *Combination of classical dry ashing with stripping voltammetry in trace element analysis of biological materials: review of literature published after 1978*, *Talanta* 43, 521-534, 1996.
- ⁹⁶ MADEDDU, B.; RIVOLDINI, A. *Analysis of plant tissues by ICP-OES and ICP-MS using an improved microwave oven acid digestion*, *Atomic Spectroscopy*, 17 (4), 148-154, 1996.
- ⁹⁷ KRACHLER, M.; MOHL, C.; EMONS, H.; SHOTYK, W. *Analytical procedures for the determination of selected trace elements in peat and plant samples by inductively coupled plasma mass spectrometry*, *Spectrochimica Acta B-Atomic Spectroscopy*, 57 (8), 1277-1289, 2002.
- ⁹⁸ RODUSHKIN, I.; RUTH, T.; HUHTASAARI, A. *Comparison of two digestion methods for elemental determinations in plant material by ICP techniques*, *Analytica Chimica Acta*, 378 (1-3), 191-200, 1999.
- ⁹⁹ LAMBLE, K.J.; HILL, S.J. *Microwave digestion procedures for environmental matrices*, *Analyst*, 123, 103-133, 1998.
- ¹⁰⁰ BAFFI, C.; BETTINELLI, M.; BEONE G.M.; SPEZIA, S. *Comparison of Different Analytical Procedures in the Determination of Trace Elements in Lichens*, *Chemosphere*, 48 (3), 299-306, 2002.
- ¹⁰¹ RIBEIRO, F.A.L. *Aplicação de métodos de análise multivariada no estudo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- ¹⁰² BEEBE, K.R.; PELL, R.J.; SEASHOLTZ, M.B. *Chemometrics: A Practical Guide*, John Wiley & Sons, New York, 1998.
- ¹⁰³ TABACHNICK, B.G.; FIDELL, L.S. *Using Multivariate Statistics*, 4^a edição, Allyn & Bacon, Massachusetts, 2001.
- ¹⁰⁴ SPSS Base 10.0 Applications Guide, p. 308-312, 1999.
- ¹⁰⁵ SCARMINIO, I.S. *Desenvolvimento de um sistema quimiométrico para microcomputadores e algumas aplicações*, Tese de doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1989.
- ¹⁰⁶ SPSS Base 10.0 Applications Guide, pp 243-292, 1999.
- ¹⁰⁷ Anuário Estatístico do Brasil do IBGE, www.ibge.gov.br

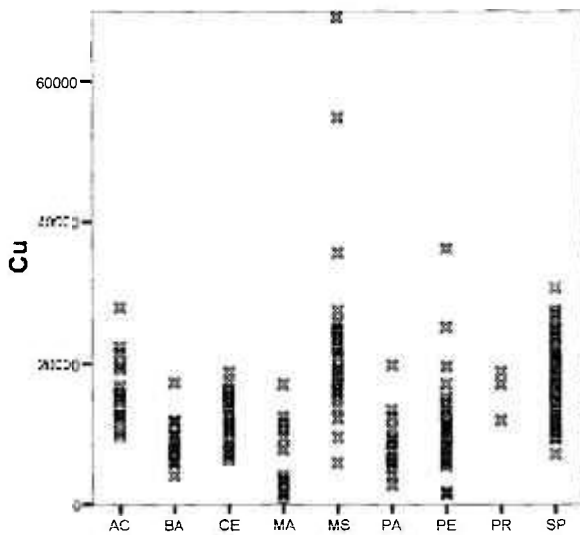
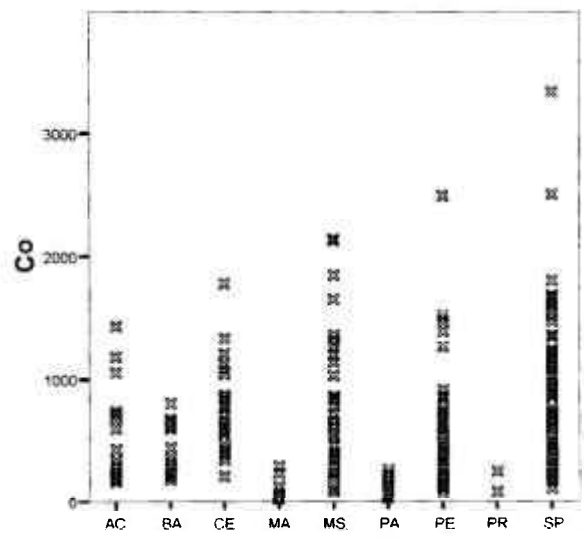
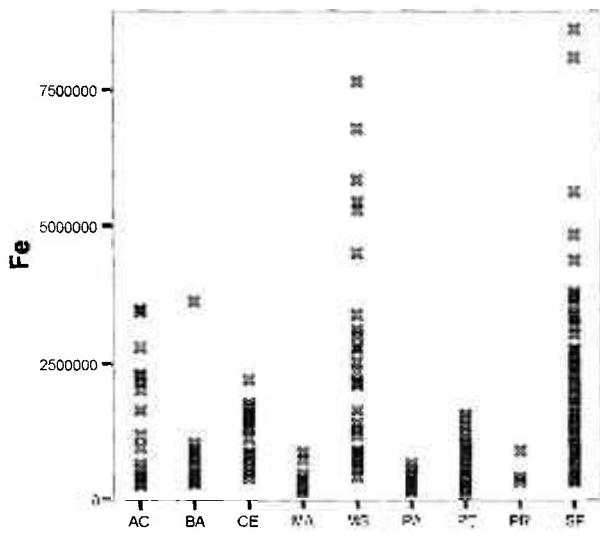
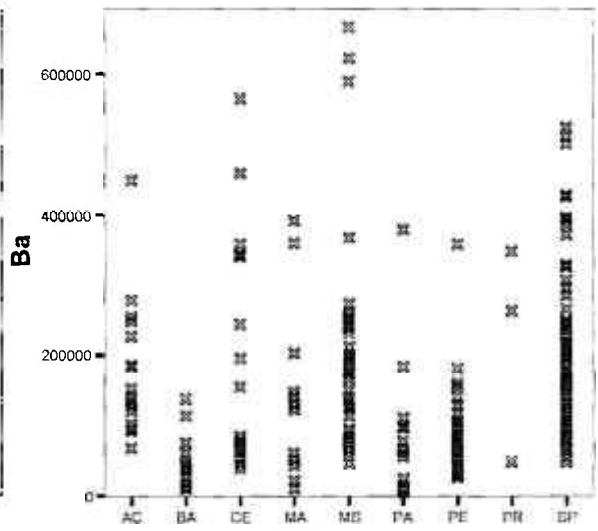
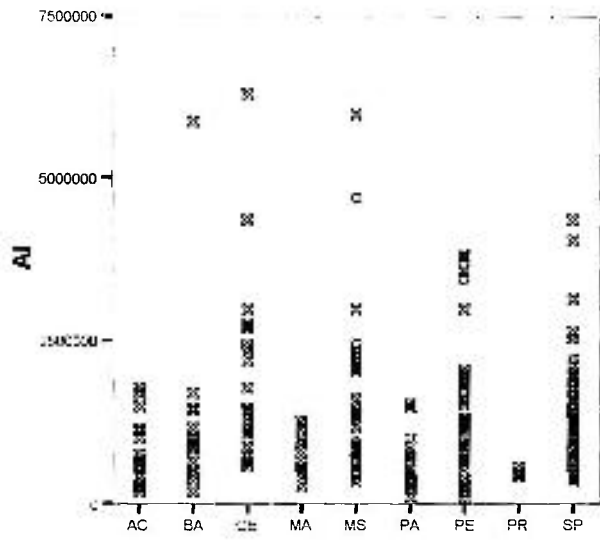
- ¹⁰⁸ ROLINSON, H.G. *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*, Longman Scientific and Technical, 1993.
- ¹⁰⁹ NARDI, L.V.S. *Geoquímica dos Elementos Terras Raras nas Rochas Graníticas da Região Centro-Sul do Brasil*, in *Geoquímica dos Elementos Terras Raras no Brasil*, CPRM/DNPM, pp. 71-81, 1989.
- ¹¹⁰ SAD, J.H.G.; DUTRA, C.V. *Fracionamento dos Elementos Terras Raras e suas Aplicações em Metalogênese: Comportamento Geoquímico em Sistemas Diversos*, in *Geoquímica dos Elementos Terras Raras no Brasil*, CPRM/DNPM, pp. 123-152, 1989.
- ¹¹¹ COMIN-CHIARAMONTI, P.; GOMES, C.B.; CENSI, P.; DE MIN, A.; ROTOLO, S.G.; VELÁZQUEZ, V.F. *Geoquímica do Magmatismo Pós-Paleozóico no Paraguai Centro-Oriental*, *Geochimica Brasileira*, 7 (1), 19-34, 1993.
- ¹¹² www2.uniderp.br/atlas/geologia.htm, disponível em abril 2005
- ¹¹³ HAWKESWORTH, C.J.; KELLEY, S.; TURNER, S.; LE ROEX, A.; STOREY, B. *Mantle process during the Gondwana break-up and dispersal*, *Journal of African Earth Sciences*, 28 (1), 239-261, 1999.
- ¹¹⁴ MELFI, R.J.; MARQUES, L.S.; PICCIRILLO, E.M.; COMIN-CHIARAMONTI, *Geoquímica dos Elementos Terras Raras em Rochas Vulcânicas* in *Geoquímica dos Elementos Terras Raras no Brasil*, CPRM/DNPM, pp. 23-33, 1989.
- ¹¹⁵ BARBOSA, J.S.F.; SABATÉ, P. *Colagem Paleoproterozóica de Placas Arqueanas do Cráton do São Francisco na Bahia*, *Revista Brasileira de Geologia* 33, 7-14, 2003.
- ¹¹⁶ JARDIM DE SÁ, E.F. *A Faixa Seridó (Província Borborema, NE do Brasil) e o seu significado geodinâmico na Cadeia Brasileira/Pan-Africana*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, 1994.
- ¹¹⁷ ALMEIDA, M.G. *Estudo para o aproveitamento do urânio como subproduto da fosforita do Nordeste brasileiro*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1974.
- ¹¹⁸ SAAD, S. *Aspectos econômicos do aproveitamento do urânio associado aos fosfatos do Nordeste*, *Boletim Técnico, CNEN*, Rio de Janeiro, 7, 9-34, 1974.
- ¹¹⁹ MALAVOLTA, E. *Fertilidade dos solos da Amazônia in Amazônia, seus solos e outros recursos naturais*, Ed. LS Vieira e PCTC Santos, São Paulo, Agronômica Ceres, 1987.

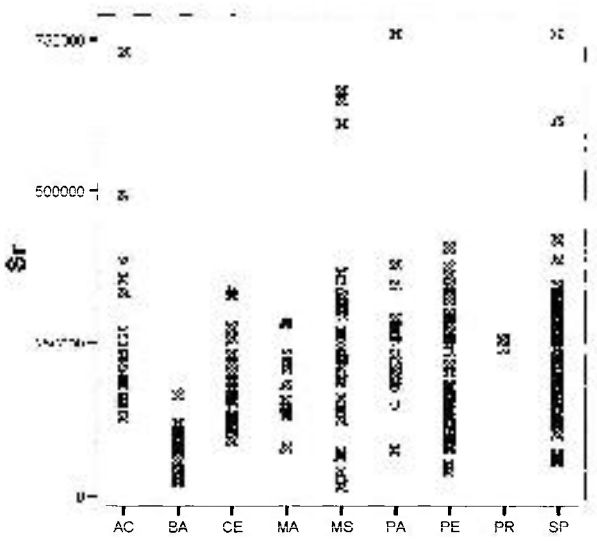
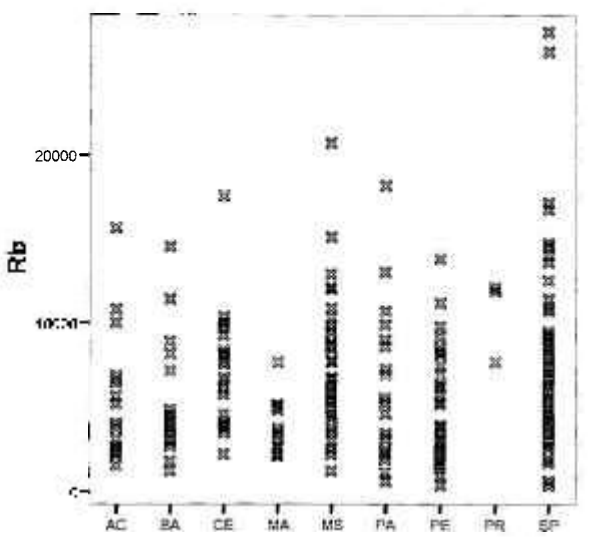
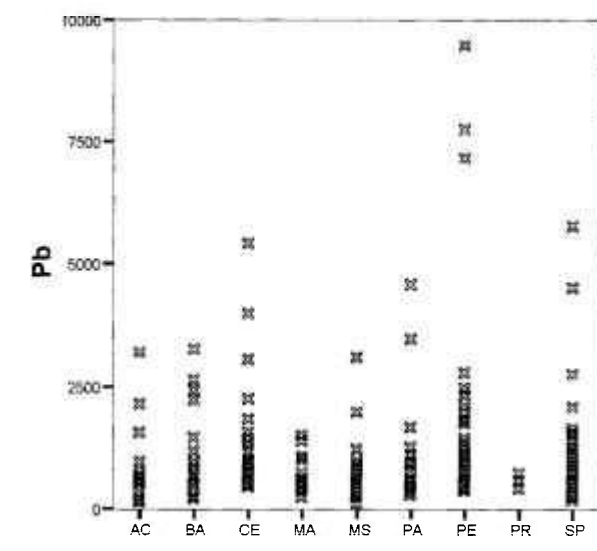
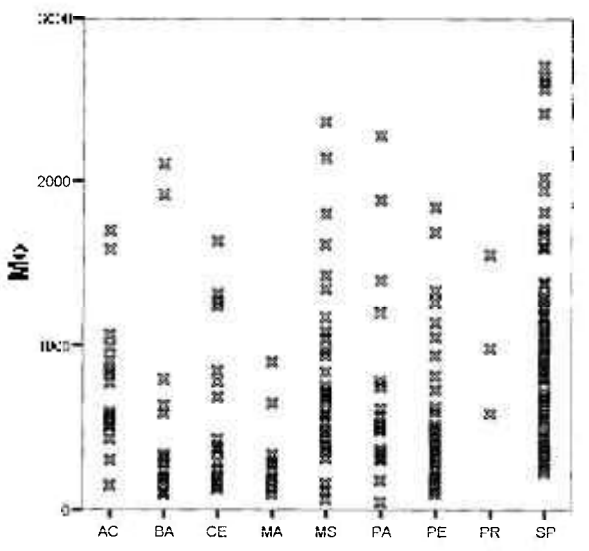
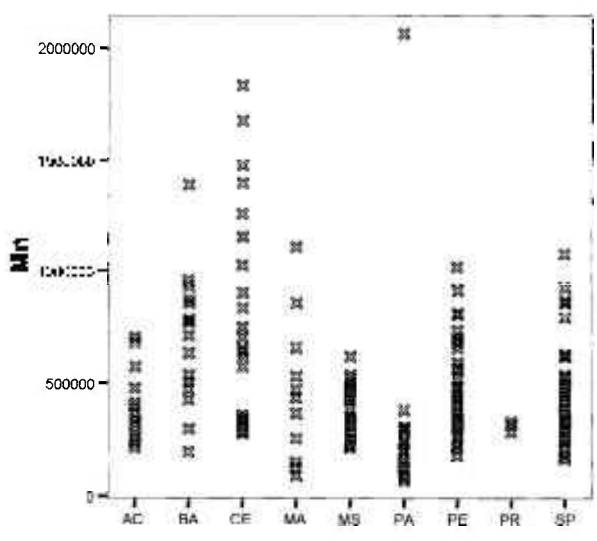
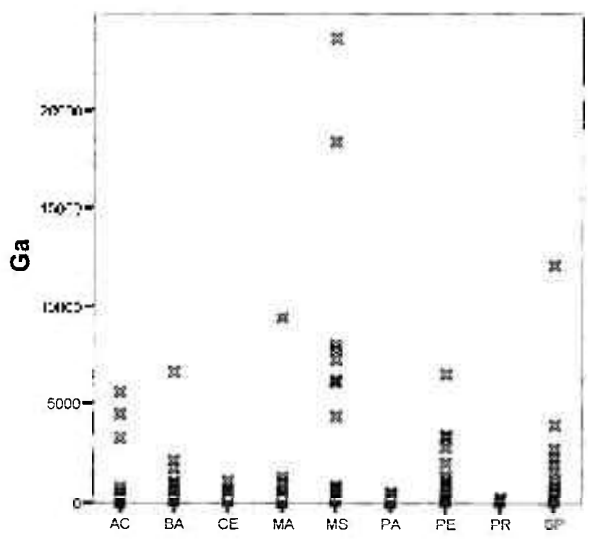
-
- ¹²⁰ TASSINARI, C.C.G.; MACAMBIRA, M.J.B. *Geochronological provinces of the Amazonian Craton*, Episodes 22 (3), 33-41, 1999.
- ¹²¹ <http://www.amazonialegal.com.br/textos/Solos.htm>, disponível em janeiro de 2005
- ¹²² OMETTO, J.P.H.B.; EHLERINGER, J.R.; DOMINGUES, T.F.; BERRY, J.A.; ISHIDA, F.Y.; MAZZI, E.; HIGUCHI, N.; FLANAGAN, L.B.; NARDOTO, G.B.; MARTINELLI, L.A. *The stable carbon and nitrogen isotopic composition of vegetation in tropical forests of the Amazon Basin, Brazil*, Biogeochemistry (no prelo)
- ¹²³ BUSTAMANTE, M.M.C.; MARTINELLI, L.A.; SILVA, D.A.; CAMARGO, P.B.; KLINK, C.A.; DOMINGUES, T.F.; SANTOS, R.V. *N-15 natural abundance in woody plants and soils of central Brazilian savannas (cerrado)*, Ecological Applications, 14 (4), 200-213, 2004.
- ¹²⁴ LEMOS, J.R.; RODAL, M.J.N. *Fitossociologia do componente lenhoso de um trecho da vegetação de caatinga no parque nacional Serra da Capivara, Piauí*, Acta Botânica Brasileira, 16 (1), 23-42, 2002.
- ¹²⁵ www.inmet.gov.br, disponível em outubro de 2004
- ¹²⁶ NARDOTO, G.B. dados não publicados.
- ¹²⁷ INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, *Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos*, março de 2003.
- ¹²⁸ LOPES, A.S. *Características e propriedades químicas da camada superficial dos solos sob cerrado* in Solos sob cerrado, AS Lopes, ed. T Yamada, Piracicaba, 1983.
- ¹²⁹ SIAL, A.N.; MARIANO, G.; FERREIRA, V.P. *Síntese da Geoquímica dos Elementos Terras Raras em Granitóides do Nordeste e Norte do Brasil*, in Geoquímica dos Elementos Terras Raras no Brasil, CPRM/DNPM, pp. 83-95, 1989.
- ¹³⁰ FIGUEIREDO, M.C.H.; HARTMANN, L.A. *Geoquímica dos Elementos Terras Raras em Granulitos e Charnockitos do Brasil*, in Geoquímica dos Elementos Terras Raras no Brasil, CPRM/DNPM, pp. 99-105, 1989.
- ¹³¹ HOROWITZ, A.; DANTAS, H.S. *Geoquímica dos elementos menores dos solos de Pernambuco I - Manganês na zona da mata e no sertão*, Pesquisa Agropecuária Brasileira, 1, 383-390, 1966.
- ¹³² <http://www.cprm.gov.br/geo/belem.html>, disponível em maio 2004

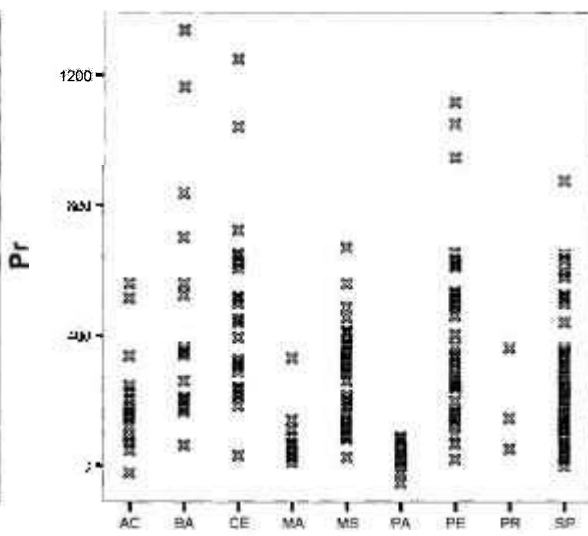
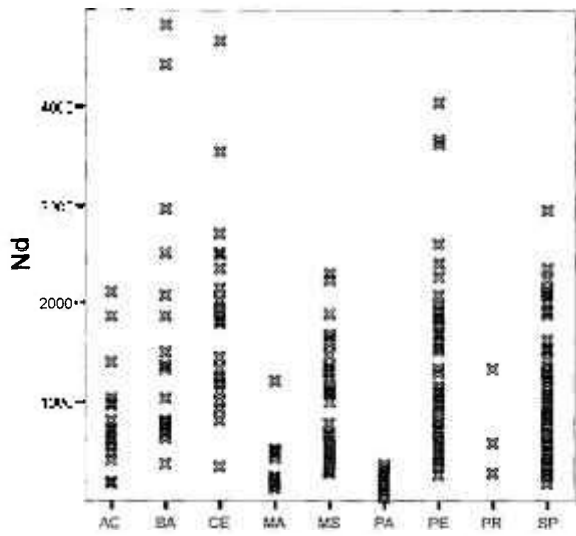
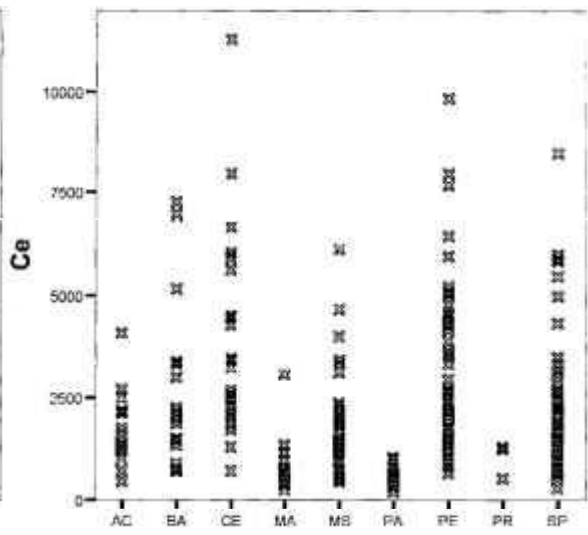
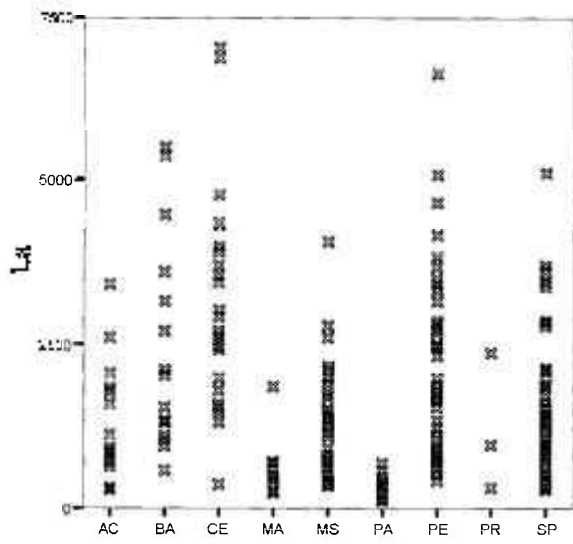
-
- ¹³³ RODRIGUES, M.R.L. *Disponibilidade de micronutrientes em solos da Amazônia*, Tese de Doutorado, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1998.
- ¹³⁴ PROHIC, E.; HAUSBERGER, G.; DAVIS, J.C. *Geochemical patterns in soil of the karst region, Croatia*, Journal of Geochemical Exploration, 60, 139-155, 1977.
- ¹³⁵ Jornal do Comércio, Recife, 12 de maio de 2005.
- ¹³⁶ Jornal Diário do Grande ABC, 19 de dezembro de 2004 – Entrevista com o delegado Luiz Carlos Magno do Denarc (Departamento de Investigações sobre Narcóticos).
- ¹³⁷ SALIMON, C.I. *Respiração do Solo sob Florestas e Pastagens na Amazônia Sul-Occidental, Acre*, Tese de Doutorado, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

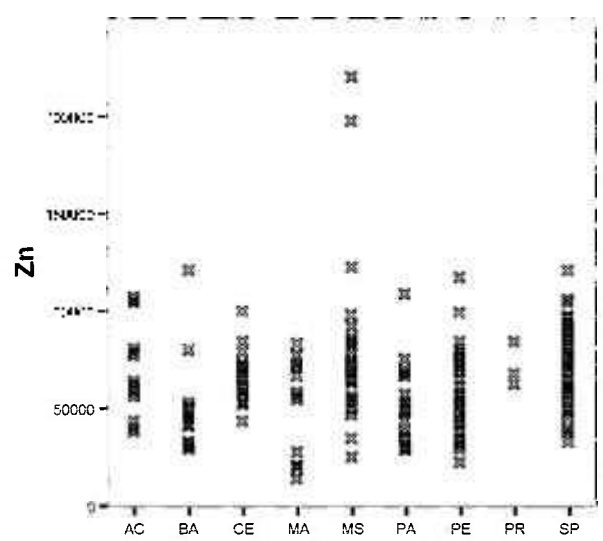
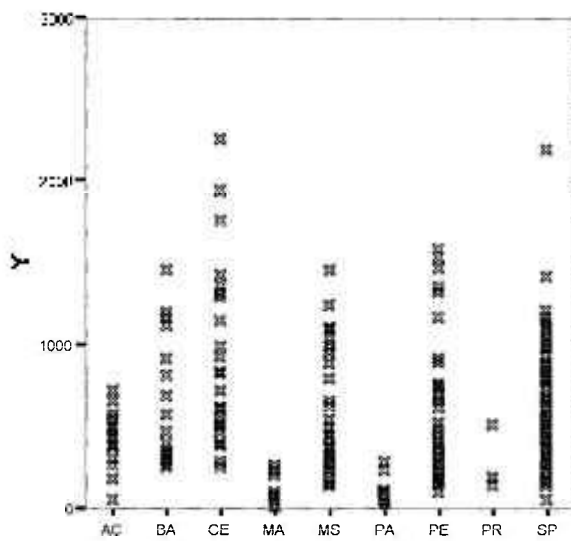
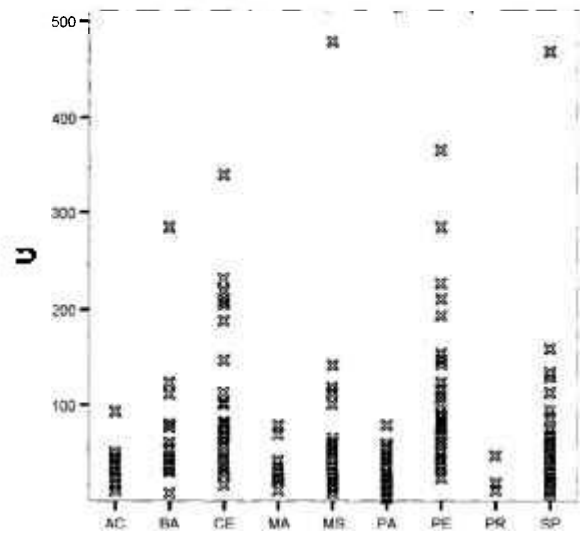
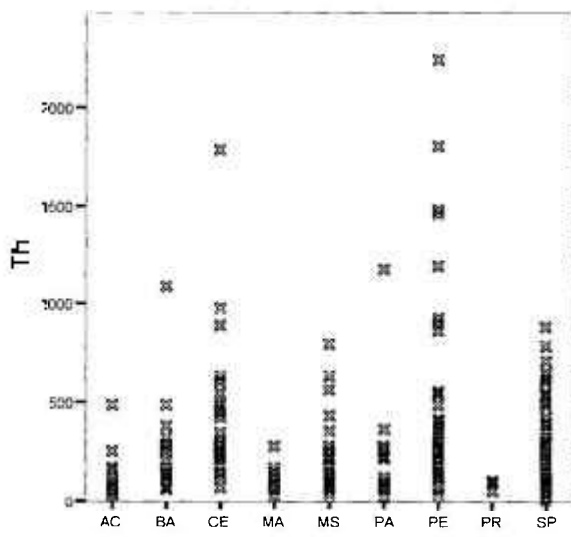
APÊNDICE 1: Gráficos de dispersão para os elementos analisados

(concentração do elemento em $\mu\text{g g}^{-1}$ para cada um dos Estados estudados)









**APÊNDICE 2: Correlação entre os elementos
analisados para cada uma das regiões**

Neste apêndice são apresentadas as principais correlações entre os elementos para cada uma das regiões estudadas obtidas por meio da análise de componentes principais, bem como um levantamento preliminar das características da geologia local que poderiam explicar estas correlações. Lembrando mais uma vez que para resultados conclusivos há a necessidade de se conhecer o local exato de cultivo das amostras, realizado-se análises de solos e também um estudo mais aprofundado dos mecanismos de absorção dos elementos pela *Cannabis sativa* L..

Na Tabela AP2-1 são apresentadas as variáveis mais importantes para cada uma das 3 componentes principais para as regiões estudadas. A seguir, cada uma destas componentes será discutida separadamente.

Tabela AP2-1: Elementos mais relevantes na composição da PC1, PC2 e PC3 para cada uma das regiões estudadas.

	PC1	PC2	PC3
Região 1 – Mato Grosso do Sul			
Elementos	ETR leves e Ba	Fe, Al, Mn e Co	Cu, Zn e Ga
Região 2 – Polígono da Maconha			
Elementos	ETR leves, U e Th	Mn, Fe, Al e Mo	Ba, Sr e Th
Região 3 – Região Amazônica			
Elementos	ETR leves e Al	Mn, Cu e Zn	Fe, Co e Y

Região 1 – Mato Grosso do Sul

Para esta região obteve-se uma forte correlação entre os ETRL e Ba (PC1); o PC2 foi composto basicamente por Fe, Al, Mn e Co, enquanto que o PC3 encontrou-se associado aos níveis de Cu, Ga e Zn – Tabela AP2-2. Uma forte correlação também foi observada entre U e Y nestas amostras. A variabilidade explicada pelos quatro primeiros componentes foi de cerca de 61%. Estas componentes são discutidas a seguir:

PC1 (ETRL e Ba) – Como descrito no item 6.1.2 *Geologia das Regiões Estudadas*, os basaltos toleíticos da Bacia do Paraná apresentam os elementos terras raras associados a alguns elementos incompatíveis, grupo do qual faz parte o Ba. De uma forma geral, o bário apresenta propriedades químicas similares ao dos lantanídeos, devido à semelhança no raio iônico e massa atômica, o que os leva a terem comportamentos similares no solo. Desta forma, esta primeira componente parece estar associada à geologia da região.

PC2 (Fe, Al, Mn e Co) – De uma forma geral, Co, Fe e Mn apresentam comportamentos geoquímicos similares, sendo que o primeiro pode substituir o Fe e Mn na estrutura cristalina dos minerais. O destino destes elementos nos processos intempéricos e na distribuição nos sedimentos e no solo também são similares. Estes quatro elementos aparecem correlacionados em rochas vulcânicas máficas, como as da Formação Serra Geral que abrangem boa parte do Mato Grosso do Sul. Por outro lado, Mn, Fe e Al apresentam propriedades físico-químicas similares. Desta forma, a PC2 parece estar relacionada tanto à geologia quanto às propriedades físico-químicas do solo.

PC3 (Cu, Ga e Zn) - Os níveis de Ga não variam muito com o tipo de rocha; seu comportamento em processos intempéricos por sua vez é similar ao do Al, elemento com o qual aparece fortemente correlacionado em minerais de Al como a bauxita. Sua distribuição nos solos encontra-se normalmente correlacionado aos níveis de Fe e Mn (óxidos) não

apresentando a princípio nenhum tipo de associação com Cu e Zn. Desta forma, não se sabe a que atribuir a correlação entre Cu, Ga e Zn observada nestas amostras.

Tabela AP2-2: Matriz dos componentes para amostras apreendidas no Mato Grosso do Sul (peso das variáveis para cada uma das componentes). Observou-se uma forte correlação entre os elementos terras raras leves e Ba (PC1), Mn, Fe, Al e Co (PC2), Cu, Ga e Zn (PC3) e U, Th e Y (PC4).

Rotated Component Matrix - Região 1 (MS)

	Component			
	1	2	3	4
RB	,374	-6,95E-02	,249	-,218
SR	,369	-7,84E-02	-,168	9,727E-02
DN	-6,43E-03	6,458E-02	6,158E-02	-4,65E-02
DC	-5,82E-02	-,550	-,315	,265
MN	,267	,722	,365	5,489E-02
FE	5,086E-02	,940	-,138	-1,00E-02
AL	,294	,711	3,384E-02	-4,06E-02
BA	,861	-,217	-5,11E-02	1,068E-02
CE	,738	,561	3,083E-02	4,814E-02
CO	-,131	,710	-,259	,228
CU	-,384	1,665E-02	,754	-,123
GA	,259	9,675E-03	,748	,113
LA	,940	-1,88E-02	-7,29E-02	6,249E-02
MO	9,949E-02	-,312	-,124	-7,42E-02
ND	,841	,428	-,133	3,923E-02
PB	,207	9,844E-02	7,884E-02	,140
PR	,889	,331	-7,93E-02	1,406E-02
TH	,290	,131	,166	,645
U	9,221E-02	3,572E-02	-4,96E-02	,924
Y	-,149	9,284E-05	-9,09E-02	,882
ZN	-,209	-6,53E-02	,916	-8,82E-02

Extraction Method: Principal Component Analysis

Rotation Method: Varimax with Kaiser Normalization.

a. Rotation converged in 8 iterations.

Região 2 - Polígono da Maconha

O PC1 deste grupo é formado pelos ETR que apresentaram também uma correlação em menor grau, com U e Th; o PC2 é composto por Mn, Fe, Al e Mo e o PC3 por Ba, Sr e Th; Rb e Ga também aparecem correlacionados no PC4 (Tabela AP2-3). Explica-se a seguir:

PC1 – A correlação observada entre ETRL, U e Th pode ser explicada pela própria geologia da região, uma vez que estes elementos encontram-se fortemente associados nos minerais disponíveis nesta região (ver item 6.1.2 *Geologia das Regiões Estudadas*).

PC2 (Mn, Fe, Al e Mo) - O Mo aparece em altas concentrações em rochas graníticas e magmáticas ácidas (entre 1 e 2 $\mu\text{g g}^{-1}$). Solos de regiões áridas e semi-áridas apresentam normalmente maiores concentrações deste elemento, sendo sua solubilidade fortemente dependente do pH do solo, com maior biodisponibilidade em solos alcalinos ($\text{pH}>6$); ao contrário, Fe, Al e Mn tornam-se mais biodisponíveis em solos ácidos. Desta forma, a correlação observada entre Mo, Fe, Mn e Al no PC2 parece estar associada ao material de origem, uma vez que as propriedades físico-químicas (pH) tenderiam a fornecer uma correlação inversa entre estes elementos.

PC3 e PC4 - Os elementos Ba, Sr, Th, Rb e Ga encontram-se associados em feldspatos, sendo estas correlações fortes indicativos de que o solo nesta região é resultado do intemperismo de material granítico (comunicação pessoal). Desta forma a PC3 e PC4 também parecem estar fortemente associadas às características geológicas da região.

Tabela AP2-3: Matriz dos componentes para amostras apreendidas no Nordeste brasileiro. Observou-se uma forte correlação entre os elementos terras raras leves que compõem o PC1, Mn, Fe, Al e Mo (PC2), Sr, Ba e Th (PC3) e Rb e Ga (PC4).

Rotated Component Matrix - Região 2 (Nordeste)

	Component			
	1	2	3	4
RB	,283	-4,74E-02	,108	,818
SR	-,129	7,283E-02	,819	-,226
DN	-,235	-,265	,303	,329
DC	1,627E-02	6,614E-03	-,342	,225
MN	-1,19E-02	,991	2,286E-02	-1,85E-02
FE	-9,97E-03	,992	2,999E-02	-1,91E-02
AL	3,295E-03	,991	5,082E-02	2,649E-03
BA	,173	1,785E-02	,856	,213
CE	,945	-1,94E-02	,140	6,227E-02
CO	,295	,203	-3,97E-03	4,554E-02
CU	9,809E-02	4,145E-02	-4,73E-02	-,342
GA	,167	4,178E-02	-4,59E-03	,679
LA	,942	-3,21E-02	-2,82E-03	,165
MO	-3,32E-02	,962	-7,29E-03	5,063E-03
ND	,966	-8,98E-03	4,272E-02	,105
PB	-,101	-3,99E-02	3,268E-02	,214
PR	,967	-3,57E-03	5,633E-02	,128
TH	,452	2,360E-02	,669	,240
U	,434	2,628E-02	,438	,271
Y	1,755E-02	-1,02E-02	-,103	-8,40E-02
ZN	-3,32E-03	,109	,155	-,152

Extraction Method: Principal Component Analysis.

Rotation Method: Varimax with Kaiser Normalization.

a. Rotation converged in 11 iterations.

Região 3 - Região Amazônica

O primeiro componente (PC1) para esta região indicou uma correlação entre ETR e Al, enquanto que o PC2 para Mn, Cu e Zn, o PC3 para Fe, Co e Y e o PC4 para Ba, Rb e Sr (Tab. AP2-4). A região amazônica é uma das mais importantes do mundo em termos de extração de alumínio (bauxita), no entanto este elemento não apresenta a princípio nenhuma similaridade química nem geológica com os ETR. Os elementos que aparecem correlacionados no PC2 são os nutrientes, podendo estar associados à fertilidade dos solos. Ferro e Co (PC3) apresentam propriedades geoquímicas similares, no entanto estes elementos deveriam também aparecer

correlacionados com o Mn (ver PC1 para a Região do MS); em adição a isso, não se sabe como explicar a correlação de Fe e Co com o Y. Os elementos da PC4, Ba, Rb e Sr apresentam afinidade química, podendo estar associados às características geológicas da região.

A dificuldade em se explicar estas correlações pode estar associada à própria complexidade geológica da região, uma vez que seus solos são compostos por solos de idade e origens geológicas muito diferentes. Desta forma, resultados conclusivos exigem estudos mais detalhados, com o conhecimento preciso do local de plantio.

Tabela AP2-4: Matriz dos componentes para amostras apreendidas na região amazônica. Observou-se uma forte correlação entre os elementos terras raras leves e Al (PC1), Mn, Ce e Zn (PC2), Fe, Co e Y (PC3) e Rb, Sr e Ba (PC4)

Rotated Component Matrix - Região 3 (AM)

	Component			
	1	2	3	4
RB	,137	1,617E-02	-,260	,829
SR	-3,54E-02	-,135	7,966E-02	,855
DN	-,348	3,650E-02	,154	-6,35E-03
DC	,547	1,257E-02	,336	-,302
MN	,434	,769	-2,78E-02	-,202
FE	,204	-4,13E-02	,854	-,221
AL	,731	,112	-7,81E-03	-,386
BA	,190	6,241E-02	9,234E-02	,518
CE	,951	-1,84E-02	,138	-3,39E-02
CO	,100	,120	,852	9,878E-02
CU	-9,41E-02	,861	,319	,102
GA	,134	-,197	-4,63E-02	-,142
LA	,959	-2,76E-02	,138	-,102
MO	-,301	,537	-,432	-9,07E-02
ND	,905	4,647E-02	,205	9,851E-02
PB	2,630E-02	-,236	-7,77E-02	6,598E-02
PR	,870	-,260	8,816E-02	,107
TH	7,366E-02	3,177E-02	,110	9,982E-02
U	-,168	-,440	,158	9,807E-02
Y	,446	,488	,645	-,158
ZN	-,190	,879	6,752E-04	-3,26E-02

Extraction Method: Principal Component Analysis

Rotation Method: Varimax with Kaiser Normalization.

a. Rotation converged in 7 iterations.

**ANEXO 1: Documentos referentes
aos trâmites legais do projeto**

**Documentos referentes ao convênio IPEN/SSP-SP – Publicação
do Diário Oficial e Acordo IPEN/SSP-SP**



Diário Oficial

Estado de São Paulo

Poder Executivo

Seção I

GOVERNADOR GERALDO ALCKMIN

Palácio dos Bandeirantes

Av. Morumbi, 4.500 - Morumbi - CEP 05698-900 - Fone: 3745-3344

Volume 111 - Número 53 - São Paulo, quarta-feira, 21 de março de 2001.

Atos do Governador

DESPACHOS DO GOVERNADOR, DE 20-3-2001

No processo SPS-340-84, sobre concessão de pensão especial: "Diante dos elementos de instrução dos autos, destacando-se o parecer 264-2001, da AJG, indefiro o pedido formulado por Elisiária Cristina Torres Tenório, RG 13.127.747, de concessão de pensão especial prevista no art. 57 do Ato das Disposições Constitucionais Transitórias da Constituição Estadual, por falta de amparo legal."

No processo GS-6.824-99-SSP c/ ap. Cópia integral do GS-6.111-87-SSP, sobre convênio: "À vista dos elementos de instrução constantes dos autos, notadamente da exposição de motivos do Secretário da Segurança Pública e do parecer 278-2001, da AJG, autorizo a celebração de convênio entre o Estado, por intermédio da referida Pasta e da Superintendência da Polícia Técnico-Científica, e a Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN, por meio do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Ipen-SP, nos termos de seus respectivos regulamentos, objetivando, o ajuste, mútua cooperação na implantação de políticas governamentais na área da Segurança Pública e desenvolvimento de novas técnicas para as análises periciais forenses, observada, entretanto, a recomendação inserta no item 13 do aludido parecer e atendidas as normas legais e regulamentares incidentes na espécie."

No processo SF-95-9032773-2000, sobre convênio: "Diante dos elementos de instrução dos autos, notadamente da propositura do Secretário da Fazenda e do parecer 273-2001, da AJG, autorizo a celebração de convênio entre o Estado, por intermédio da Secretaria da Fazenda, e o Município de Araras, nos moldes propostos, objetivando a manutenção da unidade fazendária estadual (PF 182 - Posto Fiscal de Araras - UA 12.805), destinada ao atendimento e à prestação de serviços de natureza fiscal-administrativa tributária à população, obedecidas as normas legais e regulamentares atinentes à espécie."

No processo GS-182-2001-SAP, sobre designação de Comissão Processante Especial: "Diante dos elementos de instrução do expediente e nos termos do art. 278, § 2º, da Lei 10.261-68, designo Roberto Barbosa, RG 6.063.961, Assistente Técnico de Administração Pública, Maria Alice Salvador, RG 5.237.357, Assistente Técnico de Gabinete II, e Rubens Lopes, RG 2.895.743, Assistente Técnico de Gabinete II, como membros, e Áurea Regina Zollner de Pinheiro Cintra Dias, RG 5.116.182-5, Executivo Público I, como suplente, para, sob a presidência do primeiro, integrarem Comissão Processante Especial, destinada a apurar falta disciplinar de que dá notícia estes autos."

No processo GS-183-2001-SAP, sobre designação de Comissão Processante Especial: "Diante dos elementos de instrução do expediente e nos termos do art. 278, § 2º, da Lei 10.261-68, designo Roberto Barbosa, RG 6.063.961, Assistente Técnico de Administração Pública, Maria Alice Salvador, RG 5.237.357, Assistente Técnico de Gabinete II, e Áurea Regina Zollner de Pinheiro Cintra Dias, RG 5.116.182-5, Executivo Público I, como membros, e Rubens Lopes, RG 2.895.743, Assistente Técnico de Gabinete II, como suplente, para, sob a presidência do primeiro, integrarem Comissão Processante Especial, destinada a apurar falta disciplinar de que dá notícia estes autos."



ESTADO DE SÃO PAULO

CONVÊNIO QUE ENTRE SI CELEBRAM O ESTADO DE SÃO PAULO, POR INTERMÉDIO DA SECRETARIA DA SEGURANÇA PÚBLICA, POR MEIO DA SUPERINTENDÊNCIA DA POLÍCIA TÉCNICO-CIENTÍFICA, E A COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - CNEN, ATRAVÉS DO INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - IPEN, PARA PROMOVER A COOPERAÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA MÚTUA NAS APLICAÇÕES DAS ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS NO CAMPO DA CRIMINALÍSTICA.

O ESTADO DE SÃO PAULO, por intermédio da Secretaria da Segurança Pública, neste ato representada por seu Titular, Dr. MARCO VINICIO PETRELLUZZI, devidamente autorizado pelo Governador do Estado, por meio da Superintendência da Polícia Técnico-Científica, neste ato representada por seu Coordenador, Dr. CELSO PERIOLI, doravante denominada SSP/SPTC, e a COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - CNEN, através do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, daqui por diante denominado CNEN-SP/IPEN e representada pelo seu Gestor, Prof. Dr. CLÁUDIO RODRIGUES, devidamente autorizado pelo Presidente da Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN, celebram o presente CONVÊNIO, que tem por objetivo promover e disciplinar a cooperação técnico-científica mútua na área das aplicações das análises físicas e químicas, de molde a aperfeiçoar suas utilizações no campo da Criminalística e ampliar o alcance social das atividades exercidas pelos partícipes.

CLÁUSULA PRIMEIRA - O objeto deste Convênio consiste basicamente no mútuo desenvolvimento de estudos e pesquisas, no intercâmbio de técnicos e pesquisadores e na utilização comum de instalações e equipamentos por cada um dos partícipes, visando os seguintes tópicos:

- a) trabalhos conjuntos nas áreas de análises para estabelecimento de assinaturas químicas e outras características de substâncias de interesse em perícias e pesquisas criminalísticas;
- b) o auxílio na implantação de políticas governamentais na área da Segurança Pública;
- c) o desenvolvimento de novas técnicas para as análises periciais forenses, estas de responsabilidade da SSP/SPTC.

CLÁUSULA SEGUNDA - Ficam estabelecidas as seguintes instruções, necessárias para a execução deste Convênio:

I - À SSP/SPTC incumbe:

- a) proporcionar aos pesquisadores e pessoal técnico do IPEN, devidamente credenciados, o acesso às instalações, equipamentos e arquivos



ESTADO DE SÃO PAULO

de seu Instituto de Criminalística, bem como a documentos e materiais de eventual interesse científico:

b) auxiliar o CNEN-SP/IPEN, como instituição parceira, nas pesquisas científicas, bem como no estabelecimento de programas de treinamento e formação de peritos criminais e pesquisadores, permitindo o estágio a estudantes do IPEN;

c) disponibilizar aos seus peritos criminais e técnicos credenciados os meios necessários para a elaboração dos trabalhos que lhes forem afeitos com relação ao presente Convênio.

II - Ao CNEN-SP/IPEN incumbe:

a) permitir aos peritos criminais do Instituto de Criminalística, devidamente credenciados, o acesso a suas instalações, equipamentos e arquivos, bem como a documentos e materiais de eventual interesse científico;

b) zelar pela adequada utilização das informações postas a sua disposição pela SSP/SPTC, de modo a preservar seu caráter sigiloso;

c) resguardar a privacidade das pessoas pesquisadas, evitando a divulgação de suas identidades nos trabalhos científicos que resultarem das pesquisas.

CLÁUSULA TERCEIRA - Os resultados integrais ou parciais da cooperação mútua a que se refere o presente Convênio poderão ser publicados de comum acordo e em nome de ambos os partícipes.

CLÁUSULA QUARTA - O presente Convênio não implica em qualquer repasse de recursos financeiros por parte do Estado, sendo que eventuais despesas para consecução dos objetivos do ajuste, correrão por conta do orçamento disponível na respectiva unidade.

CLÁUSULA QUINTA - Constituem parte integrante do presente Convênio, independente de sua transcrição, os estudos e projetos de pesquisas a que se refere a Cláusula Primeira, bem como o plano de trabalho constante do processo GS-6824/99, fls. 129/134 e as correspondências que vierem a ser trocadas entre os partícipes, ou ainda qualquer outro documento pertinente ao objeto do presente acordo.

CLÁUSULA SEXTA - O Instituto de Criminalística, através de seu Centro de Exames, Análises e Pesquisas, e o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, por intermédio da Supervisão de Caracterização Química e Isotópica de sua Coordenadoria de Materiais, representando, respectivamente, a SSP/SPTC e o CNEN-SP/IPEN, são os responsáveis diretos pelo acompanhamento e execução do presente convênio e pelo credenciamento do pessoal técnico-científico.

CLÁUSULA SÉTIMA - Este Convênio vigorará a contar de sua assinatura pelo prazo de 3 (três) anos e 6 (seis) meses, conforme o Plano de Trabalho apresentado.



ESTADO DE SÃO PAULO

Parágrafo único - Havendo interesse dos partícipes, o prazo deste ajuste poderá ser prorrogado, mediante termo aditivo e prévia autorização do Senhor Secretário da Segurança Pública.

CLÁUSULA OITAVA - Este Convênio poderá ser denunciado por quaisquer dos partícipes, por mútuo acordo ou desinteresse unilateral, mediante comunicação por escrito, com antecedência mínima de 90 (noventa) dias e será rescindido pelo cometimento de infração legal ou descumprimento de qualquer de suas cláusulas.

CLÁUSULA NONA - O presente convênio será publicado, em extrato, no Diário Oficial da União e no Diário Oficial do Estado de São Paulo.

CLÁUSULA DÉCIMA - Será competente para proceder a denúncia ou rescisão do presente convênio, pelo Estado de São Paulo, o Secretário da Segurança Pública, e pelo CNEN-SP IPEN o gestor da Comissão Nacional de Energia Nuclear.

CLÁUSULA DÉCIMA PRIMEIRA - Aplicam-se à presente avença no que couber, os preceitos da Lei Federal n.º 8.666, de 02 de junho de 1993, em especial o artigo 116, com seus incisos e parágrafos.

CLÁUSULA DÉCIMA SEGUNDA - Fica eleito o Fórum Federal da Capital do Estado de São Paulo para serem dirimidos os conflitos de interesses decorrentes da execução do presente acordo.

E, por estarem assim, de pleno e comum acordo, firmam os partícipes o presente instrumento, em (03) vias datilografadas, de idêntico teor, na presença de duas testemunhas, que também o assinam para todos os fins e efeitos de direito.

São Paulo, em


MARCO VINÍCIO PETRELLUZZI

Secretário da Segurança Pública

SSP/SPTC


CLÁUDIO RODRIGUES

Gestor da Comissão Nacional de Energia Nuclear

CNEN-SP/IPEN


CELSO PERIOLI

Coordenador da SPTC



Acordos de colaboração com os Estados participantes



SECRETARIA DA SEGURANÇA PÚBLICA
SUPERINTENDÊNCIA DA POLÍCIA TÉCNICO – CIENTÍFICA
INSTITUTO DE CRIMINALÍSTICA
CEAP - Centro de Exames, Análises e Pesquisas

PROTOCOLO DE INTENÇÕES

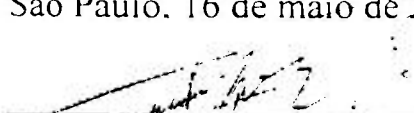
Pelo presente instrumento, de um lado o Dr. PAULO TADEU CLEMENTE VASCONCELOS, Diretor Executivo do Instituto de Criminalística do Estado de Pernambuco e, de outro, os Drs. OSVALDO NEGRINI NETO, Diretor do Centro de Exames, Análises e Pesquisas – CEAP – do Instituto de Criminalística do Estado de São Paulo e JORGE EDUARDO DE SOUZA SARKIS, Chefe do Laboratório de Caracterização Química e Isotópica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo - IPEN/CNEN, manifestam o interesse mútuo na realização de projetos de pesquisas conjuntas na área forense, embasados nos seguintes pontos:

- Desenvolvimento conjunto de procedimentos científicos de laboratórios;
- Colaboração técnico-científica para treinamento de peritos para pesquisas em criminalística;
- Intercâmbio de informações e amostras de interesse criminalístico.

Fica estabelecido que cada um dos participantes aqui representados arcará com as despesas decorrentes do presente ajuste de acordo com suas dotações.

E, por estarem de comum acordo, firmam o presente na presença das testemunhas abaixo.

São Paulo, 16 de maio de 2001.


Dr. PAULO T.C. VASCONCELOS


Dr. OSVALDO NEGRINI NETO


Dr. JORGE E.S. SARKIS

Testemunhas:



SECRETARIA DA SEGURANÇA PÚBLICA
SUPERINTENDÊNCIA DA POLÍCIA TÉCNICO – CIENTÍFICA
INSTITUTO DE CRIMINALÍSTICA
CEAP - Centro de Exames, Análises e Pesquisas

PROTOCOLO DE INTENÇÕES

Pelo presente instrumento, de um lado o Dr. JOAQUIM BATISTA FREITAS DE ARAÚJO, Diretor do Instituto de Criminalística do Estado de PARÁ e, de outro, os Drs. OSVALDO NEGRINI NETO, Diretor do Centro de Exames, Análises e Pesquisas – CEAP – do Instituto de Criminalística do Estado de São Paulo e JORGE EDUARDO DE SOUZA SARKIS, Chefe do Laboratório de Caracterização Química e Isotópica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo - IPEN/CNEN, manifestam o interesse mútuo na realização de projetos de pesquisas conjuntas na área forense, embasados nos seguintes pontos:


- Desenvolvimento conjunto de procedimentos científicos de laboratórios;
- Colaboração técnico-científica para treinamento de peritos para pesquisas em criminalística;
- Intercâmbio de informações e amostras de interesse criminalístico.

Fica estabelecido que cada um dos partícipes aqui representados arcará com as despesas decorrentes do presente ajuste de acordo com suas dotações.

E, por estarem de comum acordo, firmam o presente na presença das testemunhas abaixo.

São Paulo, 30 de julho de 2001.


Dr. JOAQUIM B. FREITAS ARAUJO


Dr. OSVALDO NEGRINI NETO


Dr. JORGE E.S. SARKIS

Testemunhas:

GOVERNO DO ESTADO DE MATO GROSSO DO SUL
SECRETARIA DE SEGURANÇA PÚBLICA
COORDENADORIA DE PERÍCIAS
NÚCLEO DE LABORATÓRIO

PROTOCOLO DE INTENÇÕES

Pelo presente instrumento, de um lado o Dr. João Teixeira Gomes, Diretor do Instituto de Criminalística Hercílio Macellaro do Estado de Mato Grosso do Sul, e Dra. Ceres Ione de Oliveira Maksoud – Chefe do Núcleo de Laboratório da Coordenadoria de Perícias e de outro, de outro, o Dr. Osvaldo Negrini Neto, Diretor do Laboratório Forense (CEAP) do Instituto de Criminalística de São Paulo e Jorge Eduardo de Souza Sarkis, Chefe do Laboratório de Caracterização Química e Isotópica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo (IPEN), manifestam o interesse mútuo na realização de projetos de pesquisas conjuntas na área forense, embasados nos seguintes pontos:

- Desenvolvimentos conjunto de procedimentos científicos de laboratórios;
- A colaboração técnico - científica para treinamento e formação de peritos em criminalística;
- Intercâmbio de informações e amostras de interesse criminalístico.

Fica estabelecido que, cada um dos partícipes aqui representados arcará com as despesas decorrentes do presente ajuste de acordo com suas dotações.

E por estarem de comum acordo, formam o presente na presença das testemunhas abaixo.


Campo Grande - MS, 20 de julho 2001.




Dr. João Teixeira Gomes



Dra. Ceres Ione de Oliveira Maksoud



Dr. Osvaldo Negrini Neto



Dr. Jorge E. S. Sarkis



GOVERNO DO ESTADO DA BAHIA
Secretaria da Segurança Pública
Departamento de Polícia Técnica
Laboratório Central de Polícia Técnica

PROTOCOLO DE INTENÇÕES

Pelo presente instrumento, de um lado o Dr. Djalma Conceição Silva, Diretor do Laboratório Central de Polícia Técnica do Estado da Bahia, e, de outro, os Drs. Osvaldo Negrini Neto, Diretor do Laboratório Forense (CEAP) do Instituto de Criminalista de São Paulo e Jorge Eduardo de Souza Sarkis, chefe do Laboratório de Caracterização Química e Isotópica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo (IPEN), manifestam o interesse mútuo na realização de projetos de pesquisas conjuntas na área forense, embasados nos seguintes pontos:

- Desenvolvimento conjunto de procedimentos científicos de laboratórios;
- A colaboração técnico-científica para treinamento e formação de peritos em criminalística;
- Intercâmbio de informações e amostras de interesse criminalístico.

Fica estabelecido que, cada um dos partícipes aqui representados arcará com as despesas decorrentes do presente ajuste de acordo com suas dotações.

E por estarem de comum acordo, firmam o presente na presença das testemunhas abaixo.

Salvador, 04 de maio de 2001



Dr. Djalma Conceição Silva Dr. Osvaldo Negrini Neto Dr. Jorge E.S. Sarkis

Testemunhas:



**SECRETARIA DA SEGURANÇA PÚBLICA
SUPERINTENDÊNCIA DA POLÍCIA TÉCNICO – CIENTÍFICA
INSTITUTO DE CRIMINALÍSTICA
CEAP - Centro de Exames, Análises e Pesquisas**

PROTOCOLO DE INTENÇÕES

Pelo presente instrumento, de um lado o Dr. RANVIER FEITOSA ARAGÃO, Gerente Geral do Instituto de Criminalística do Estado do Ceará e, de outro, os Drs. OSVALDO NEGRINI NETO, Diretor do Centro de Exames, Análises e Pesquisas – CEAP – do Instituto de Criminalística do Estado de São Paulo e JORGE EDUARDO DE SOUZA SARKIS, Chefe do Laboratório de Caracterização Química e Isotópica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo - IPEN/CNEN, manifestam o interesse mútuo na realização de projetos de pesquisas conjuntas na área forense, embasados nos seguintes pontos:

- Desenvolvimento conjunto de procedimentos científicos de laboratórios;
- Colaboração técnico-científica para treinamento de peritos para pesquisas em criminalística;
- Intercâmbio de informações e amostras de interesse criminalístico.

Fica estabelecido que cada um dos partícipes aqui representados arcará com as despesas decorrentes do presente ajuste de acordo com suas dotações.

E, por estarem de comum acordo, firmam o presente na presença das testemunhas abaixo.

São Paulo, 16 de maio de 2001.

Dr. RANVIER F. ARAGÃO

Dr. OSVALDO NEGRINI NETO

Dr. JORGE E.S. SARKIS

Testemunhas:



**SECRETARIA DA SEGURANÇA PÚBLICA
SUPERINTENDÊNCIA DA POLÍCIA TÉCNICO – CIENTÍFICA
INSTITUTO DE CRIMINALÍSTICA
CEAP - Centro de Exames, Análises e Pesquisas**

PROTOCOLO DE INTENÇÕES

Pelo presente instrumento, de um lado o Dr. JESSELIO ADVINCOLA MEDEIROS, Diretor do Departamento de Polícia Técnica do Estado do ACRE e, de outro, os Drs. OSVALDO NEGRINI NETO, Diretor do Centro de Exames, Análises e Pesquisas – CEAP – do Instituto de Criminalística do Estado de São Paulo e JORGE EDUARDO DE SOUZA SARKIS, Chefe do Laboratório de Caracterização Química e Isotópica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo - IPEN/CNEN, manifestam o interesse mútuo na realização de projetos de pesquisas conjuntas na área forense, embasados nos seguintes pontos:

- Desenvolvimento conjunto de procedimentos científicos de laboratórios;
- Colaboração técnico-científica para treinamento de peritos para pesquisas em criminalística;
- Intercâmbio de informações e amostras de interesse criminalístico.

Fica estabelecido que cada um dos participantes aqui representados arcará com as despesas decorrentes do presente ajuste de acordo com suas dotações.

E, por estarem de comum acordo, firmam o presente na presença das testemunhas abaixo.

São Paulo, 12 de março de 2002.

  
Dr. JESSELIO ADVINCOLA MEDEIROS Dr. OSVALDO NEGRINI NETO Dr. JORGE E.S. SARKIS

Testemunhas:



**SECRETARIA DA SEGURANÇA PÚBLICA
SUPERINTENDÊNCIA DA POLÍCIA TÉCNICO - CIENTÍFICA
INSTITUTO DE CRIMINALÍSTICA
CEAP – Centro de Exames, Análises e Pesquisas**

Convênio São Paulo e Maranhão

PROTOCOLO DE INTENÇÕES

Pelo presente instrumento, de um lado o Dr. JOSÉ DE RIBAMAR CRUZ RIBEIRO, Diretor do Instituto de Criminalística do Estado do Maranhão e, de outro, os Drs. OSVALDO NEGRINI NETO, Diretor do Centro de Exames, Análises e Pesquisas-CEAP- do Instituto de Criminalística do Estado de São Paulo e JORGE EDUARDO DE SOUZA SARKIS, Chefe do Laboratório de Caracterização Química e Isotópica do Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares de São Paulo- IPEN/CNEN, manifestam o interesse mútuo na realização de projetos de pesquisas conjuntas na área forense, embasados nos seguintes pontos:

- Desenvolvimento conjunto de procedimentos científicos de laboratórios;
- Colaboração técnico-científica para treinamento de peritos para pesquisas em criminalística;
- Intercâmbio de informações e amostras de interesse criminalístico.

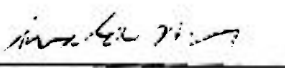
Fica estabelecido que cada um dos partícipes aqui representados arcará com as despesas decorrentes do presente ajuste de acordo com suas dotações.


E, por estarem de comum acordo, firmam o presente na presença das testemunhas abaixo.


Dr. José de Ribamar Cruz Ribeiro
Diretor IC.RIM - MA.

São Paulo, 18 de março de 2003.

Dr. José de Ribamar Cruz Ribeiro


Dr. Osvaldo Negrini Neto


Dr. Jorge E. S. Sarkis

Testemunhas

**Documentos referentes à Autorização Judicial para transporte,
recebimento e manipulação das drogas**



**SECRETARIA DA SEGURANÇA PÚBLICA
SUPERINTENDÊNCIA DA POLÍCIA TÉCNICO – CIENTÍFICA
INSTITUTO DE CRIMINALÍSTICA
CEAP – Centro de Exames, Análises e Pesquisas**

Of. **CEAP-010/01** dir

São Paulo, 15 de fevereiro de 2001.

Ref.: Projeto de Pesquisas em drogas

Meritíssimo Juiz

Na qualidade de Diretor do Centro de Exames, Análises e Pesquisas do Instituto de Criminalística – CEAP – e Coordenador Técnico do Projeto de Pesquisas sobre Rastreamento da Origem de Entorpecentes – Projeto "Rota do Tráfico" -, em conjunto com o IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – e com o apoio da FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo -, venho respeitosamente à presença de Vossa Excelência para expor e, ao final, solicitar o que segue:

1. O Projeto aludido tem por escopo principal a definição da origem das substâncias entorpecentes distribuídas aos usuários do Estado. Cientificamente, corresponde ao estabelecimento de uma correlação entre a exata composição de uma droga ilícita e a região geográfica onde foi produzida ou modificada. Tecnicamente, o Projeto se subdivide em dois: uma linha de pesquisa para a cocaína – da qual será estudada a composição química, incluindo suas misturas e sua relação com os pontos de distribuição – e outra para a maconha, de onde tiraremos informações



**SECRETARIA DA SEGURANÇA PÚBLICA
SUPERINTENDÊNCIA DA POLÍCIA TÉCNICO – CIENTÍFICA
INSTITUTO DE CRIMINALÍSTICA
CEAP – Centro de Exames, Análises e Pesquisas**

sobre o tipo de solo onde foi plantada pelos elementos metálicos que apresentar, bem como de suas perdas por armazenagem.

2. A proposta seguiu todos seus trâmites normais, com aprovação integral dos órgãos da Secretaria da Segurança Pública, Consultoria Jurídica e IPEN, dando origem a um Convênio entre a Superintendência da Polícia Técnico-Científica e este último órgão de pesquisas, ora submetido ao Exmó. Governador do Estado.
3. Obtivemos, também, em conjunto com o IPEN, através da colaboração do Prof. Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis, Coordenador Científico do Projeto, respaldo da FAPESP como "Projeto de Pesquisa em Políticas Públicas", viabilizando, assim, sua total execução.
4. Dentre as atribuições deste CEAP, no ajuste firmado, cabe a coleta de amostras e análises prévias para a execução da pesquisa. Pelos nossos cálculos, analisaremos, durante os seis primeiros meses, 100 (cem) amostras de cada uma das substâncias. Para cocaína, cada amostra deverá ter no mínimo 100 miligramas (0,1 grama), e para a maconha, 2 (dois) gramas, isto porque esta última sempre apresenta misturas espúrias e pouco material aproveitável para análise. Portanto, no total, em seis meses, deveremos consumir 200 gramas de maconha e 10 gramas de cocaína.
5. Este material, pensamos, poderá ser retirado, sem qualquer prejuízo, da parte correspondente à contraprova pericial de amostras encaminhadas aos nossos laboratórios ou do IML, à razão de 5 amostras de cada espécie por mês, devidamente controladas mediante invólucros próprios do I.C. e

semelhante



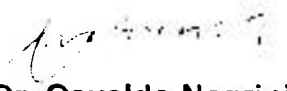
**SECRETARIA DA SEGURANÇA PÚBLICA
SUPERINTENDÊNCIA DA POLÍCIA TÉCNICO - CIENTÍFICA
INSTITUTO DE CRIMINALÍSTICA
CEAP – Centro de Exames, Análises e Pesquisas**

lacs numerados. No IPEN, após as análises em seus equipamentos de última geração, eventuais sobras serão guardadas em cofre com novo laque, conforme se compromete aquele órgão (doc. anexo), como já costuma proceder com os materiais nucleares perigosos.

6. Cumpre-nos ainda informar que esta pesquisa será efetuada sem qualquer prejuízo das rotinas periciais deste CEAP.

Isto posto, venho respeitosamente solicitar se digne Vossa Excelência autorizar a coleta de material para análise nos termos citados neste documento, em especial, nos itens 4 e 5 acima.

No aguardo das deliberações de Vossa Excelência, permaneço,
Respeitosamente.


Dr. Osvaldo Negrini Neto
Perito Criminal Diretor do CEAP

Exmo. Sr.
Dr. Mauricio Lemos Porto Aives
MM. Juiz de Direito - DIPO

**FAX**

DATA (DATE): 14-Fev-01 HORA (HOUR): 18:09

PARA (TO): DR. OSVALDO NEGRINI. FAX: 38152169
IC/SSP

DE (FROM): Dr. Jorge Eduardo Sarkis TELEFONE (PHONE): 11-8169317
IPEN/CNEN FAX: 11- 8169315

REF: Controle de Material

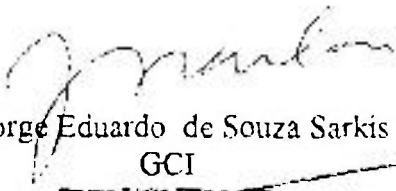
Número de páginas incluindo esta folha de rosto: [1]

Prezado Negrini,

Conforme conversamos o IPEN tem uma longa experiência no manejo e contabilidade de materiais sensíveis. Esses procedimentos, denominados de Contabilidade e Salvaguardas de Materiais Nucleares, incluem um controle de entrada, consumo e saída de todo material analisado com registros feitos em cadêrnos e planilhas computacionais. Limitamos também o acesso dos funcionários a estes materiais, o que significa que designamos um responsável que responde pela contabilidade e assina "recibo" a cada entrada e saída. Finalmente cabe acrescentar que, conforme foi mostrado hoje pela manhã, estamos providenciando laboratórios específicos para a manipulação e guarda dos materiais em estudo e, em futuro próximo, um cofre para maior segurança dos testemunhos.

Esperando Ter apresentado os esclarecimentos necessários, coloco-me a disposição para quaisquer informações adicionais que se façam necessárias.

Atenciosamente


Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis

GCI

IPEN/CNEN-SP

DEPARTAMENTO DE INQUÉRITOS POLICIAIS
E CORREGEDORIA DA POLÍCIA JUDICIAL

comissão nacional de energia nuclear
instituto de pesquisas energéticas e nucleares
Travessa "R", n° 400, CEP (Z.C.) 05508-900
São Paulo - SP - Brasil (BRAZIL)

**Exemplos de documentação necessária para transferência de
amostras – DENARC e outros Estados**



SECRETARIA DE ESTADO DOS NEGÓCIOS DA SEGURANÇA PÚBLICA
POLÍCIA CIVIL DO ESTADO DE SÃO PAULO

DEPARTAMENTO DE INVESTIGAÇÕES SOBRE NARCÓTICOS
Divisão de Inteligência e Apoio Policial - DIAP

AUTO DE DEPÓSITO

Aos cinco dias do mês de abril de dois mil e um, nesta cidade de São Paulo, no Departamento de Investigações Sobre Narcóticos - DENARC, na Divisão de Inteligência e Apoio Policial - DIAP, onde presente se achava o Doutor APARECIDO LAERTES CALANDRA, Delegado de Polícia Assistente, comigo Escrivão de seu cargo, ao final assinado, aí em presença das testemunhas infra-assinadas compareceu Dr. OSVALDO NEGRINI NETO - RG- 4.320.219, com endereço à Rua Moncorvo Filho, 410 - Butantã/SP, Fone 3818-2194, à quem a Autoridade fez o depósito autorizado MM. Juiz de Direito Corregedor - DIPO, através do ofício 1116/01 de 21.02.01, das seguintes substâncias: 0,5 grs. (meio grama) de cocaína, referente ao Lote 186/99 (Lacre 135750) - Laudo 5471/99 - Novo Lacre 0012301; 0,5 grs. (meio grama) de cocaína, referente ao Lote 667/99 (Lacre 124540) - Laudo 17864/99 - Novo Lacre 0012303; 0,5 grs. (meio grama) de cocaína, referente ao Lote 793/99 (Lacre 60635) - Laudo 18935/99 - Novo Lacre 0012302; 0,5 grs. (meio grama) de cocaína, referente ao Lote 207/99 (Lacre 132459) - Laudo 5888/99 - Novo Lacre 0012305; 0,5 grs. (meio grama) de cocaína, referente ao Lote 064/00 (Lacre 35877) - Laudo 2518/00 - Novo Lacre 0012309; 0,5 grs. (meio grama) de cocaína, referente ao Lote 060/01 (Lacre 9451) - Laudo 2074/01 - Novo Lacre 0012307; 15 grs. (quinze gramas) de maconha, referente ao Lote 168/00 (Lacre 0061704) - Laudo 5798/00 - Novo Lacre 0012308; 35 grs. (trinta e cinco gramas) de maconha, referente ao Lote 058/00 (Lacre 73668) - Laudo 1848/00 - Novo Lacre 0012306 e 35 grs. (trinta e cinco gramas) de maconha, referente ao Lote 502/00 (Lacre 52312) - Laudo 11101/00 - Novo Lacre 0012312. Nada mais.

Pelo referido Senhor foi dito que aceitava o depósito e que as substâncias se destinarão a uso exclusivo na análise e projeto do Instituto de Criminalística da Superintendência da Polícia Técnico-Científica, se obrigando a não abrir mão desse depósito a não ser para o fim que se destina, ficando como fiel depositário. Nada mais.

1



SECRETARIA DE ESTADO DOS NEGÓCIOS DA SEGURANÇA PÚBLICA
POLÍCIA CIVIL DO ESTADO DE SÃO PAULO

Depois de lido e achado conforme, vai devidamente assinado por todos.

Autoridade:

Depositário:

Testemunha:

Margareté Filomena Beira - 16.211.204-1

Testemunha:

Renata Fronterota Pereira - 11.102.670

Escrivão:



ESTADO DO MARANHÃO
GERENCIA DE ESTADO DA SEGURANÇA PUBLICA
INSTITUTO DE CRIMINALÍSTICA
LABORATORIO FORENSE

RECIBO

Recebi do Diretor do Instituto de Criminalística do Estado do Maranhão, **Dr. José de Ribamar Cruz Ribeiro**, 10 (dez) amostras de Cannabis Sativa Lineu, totalizando 2g (duas gramas) aproximadamente cada uma.

São Luis (MA). 18 de março de 2003.

Dr. José de Ribamar Cruz Ribeiro
Dr. José de Ribamar Cruz Ribeiro
Diretor ICRIM - MA.

Oswaldo Negrini Neto
Dr. Oswaldo Negrini Neto



GOVERNO DO ESTADO DE PERNAMBUCO
SECRETARIA DE DEFESA SOCIAL
DIRETORIA DE POLÍCIA CIENTÍFICA
INSTITUTO DE CRIMINALÍSTICA PROF. ARMANDO SAMICO



Recife, 04 de setembro de 2003

Ofício n.º 1359/2003 - I.C. - SDS

Ao: Instituto de Criminalística de São Paulo – IC-SP

(Centro de Exames, Análises e Pesquisas – CEAP)

Assunto: Amostra de Material Vegetal (Encaminha)

Senhor Diretor:

Com base no Protocolo de Intenções assinado pelo IPEN/CNEN-SP + IC-SP + IC-PE., estamos disponibilizando a Vossa Senhoria, dentro do programa de desenvolvimento conjunto de procedimentos científicos de laboratórios; **dez (10) amostras de material vegetal de diversas regiões deste Estado**, totalizando trinta e duas gramas e quatrocentos e quinze miligramas (32,415g), de Cannabis Sativa Lineu (maconha) em envelope devidamente lacrado em anexo, para análise e pesquisa a fim de montarmos o banco de dados de localização geográfica da droga em questão. Dito material está sendo encaminhado através do mui digno professor e pesquisador da Universidade de São Paulo/SP, Dr. **Jorge E.S. Sarkis**, que também faz parte do projeto.

Ao ensejo, apresento a Vossa Senhoria, protestos de estima e consideração.

Atenciosamente,

Dr. JOSÉ HILDO DE SOUSA
Perito Criminal - Especial
GESTOR



16.09
Requisição

130621.7

Ilm.º Sr.

Dr. OSVALDO NEGRINE NETO

MD. Diretor do Centro de Exames, Análise e Pesquisa-CEAP-IC-SP

NESTA

Dr. Santos
IPEN



3816.313

**PODER JUDICIÁRIO
SÃO PAULO**

DEPARTAMENTO DE INQUÉRITOS POLICIAIS E POLÍCIA JUDICIÁRIA - DIPO

Ofício nº 1116/2001

São Paulo, 21 de fevereiro de 2001

Senhor Diretor

Em atinência aos termos do ofício CEAP-010/01, datado do último dia 15, levo ao conhecimento de Vossa Senhoria ter autorizado a coleta de amostras de substâncias entorpecentes pelo prazo e na quantidade indicadas no item 4º, do ofício em referência, informando oportunamente a esta Corregedoria, a conclusão da pesquisa.

A oportunidade me permite reiterar a Vossa Senhoria protestos de consideração.

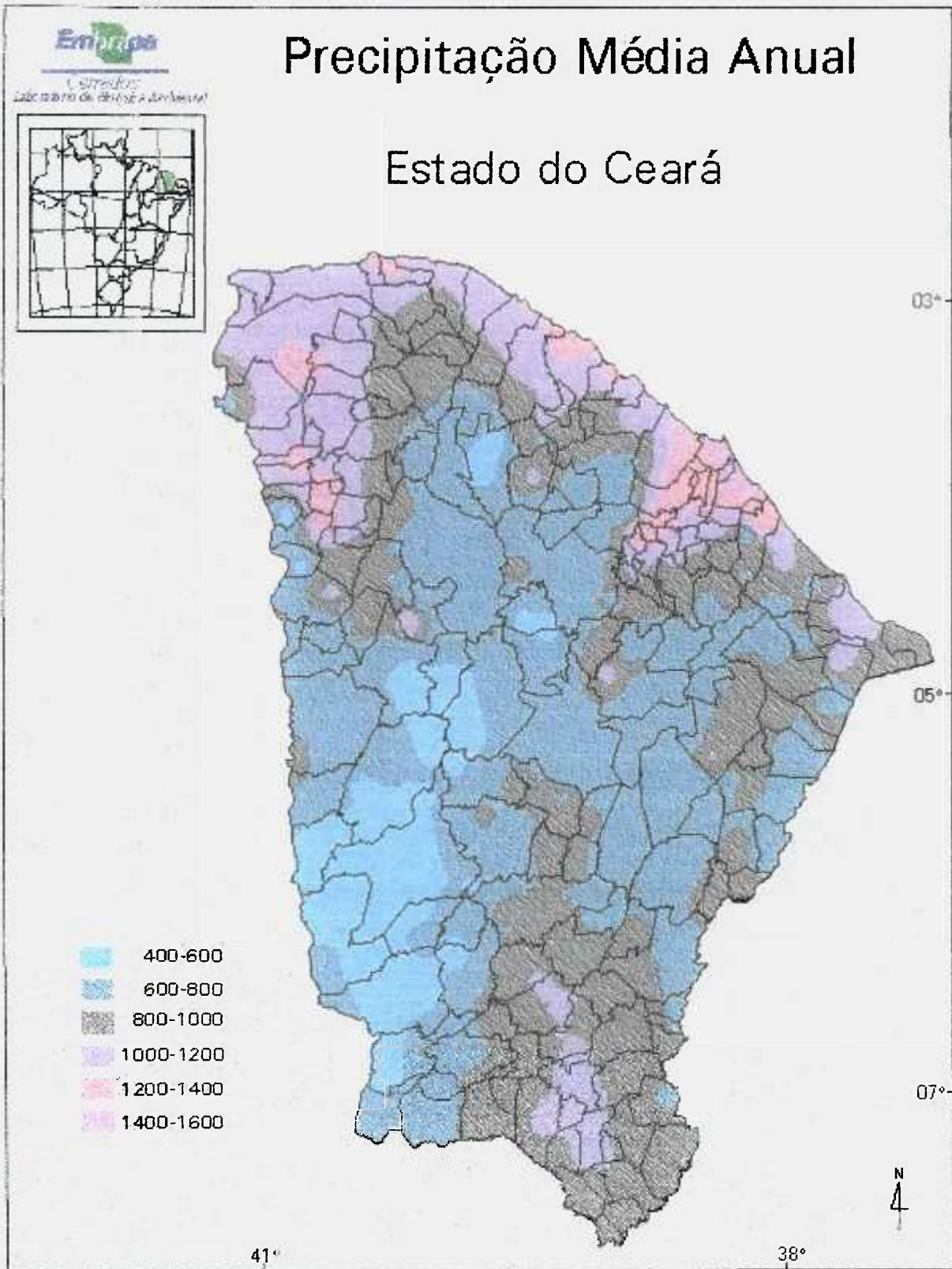
RECEBEMOS
28 FEV 2001
I. C. - C. E. A. P.

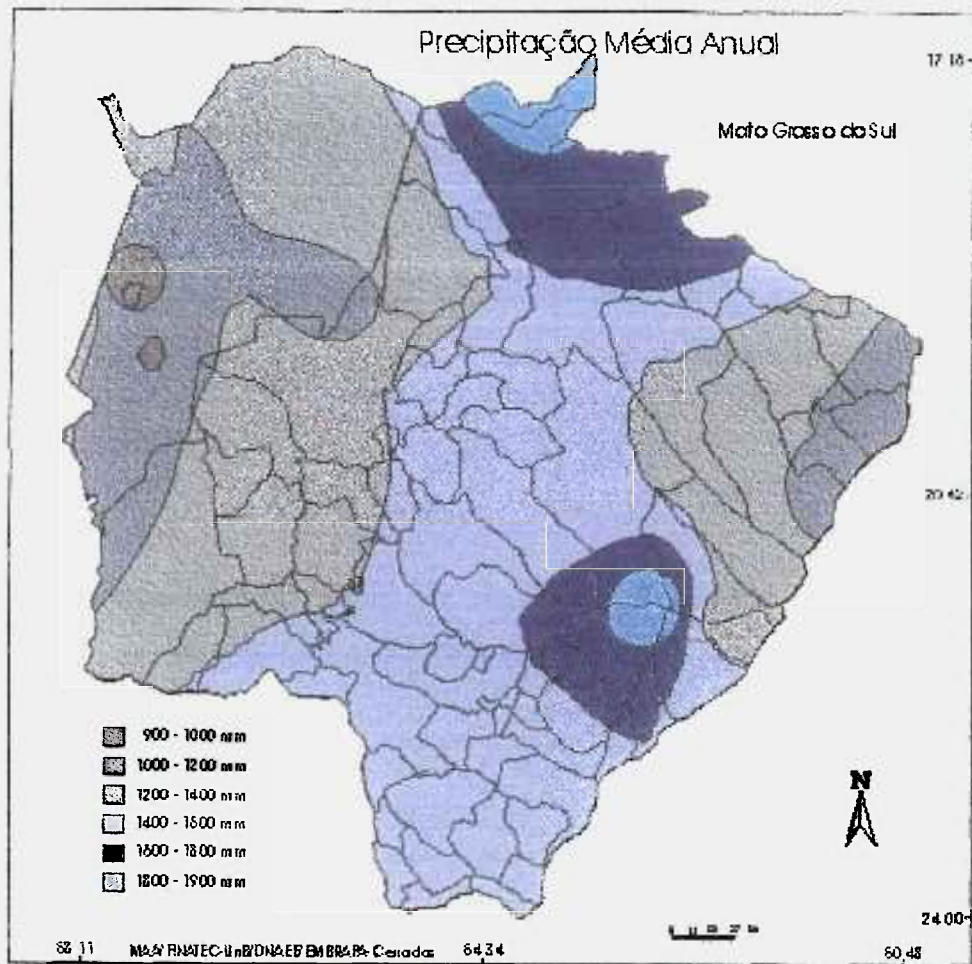
302/01

Maurício Lemos Porto Alves
MAURÍCIO LEMOS PORTO ALVES
Juiz de Direito

À Sua Senhoria, o Senhor
Dr. OSVALDO NEGRINI NETO
DD. Diretor do Centro de Exames, Análise e Pesquisas do Instituto de Criminalística
São Paulo-Capital

**ANEXO 2: mapas de precipitação anual para os
Estados do Ceará, Mato Grosso do Sul, Bahia,
Pernambuco e Maranhão (fonte: EMBRAPA)**



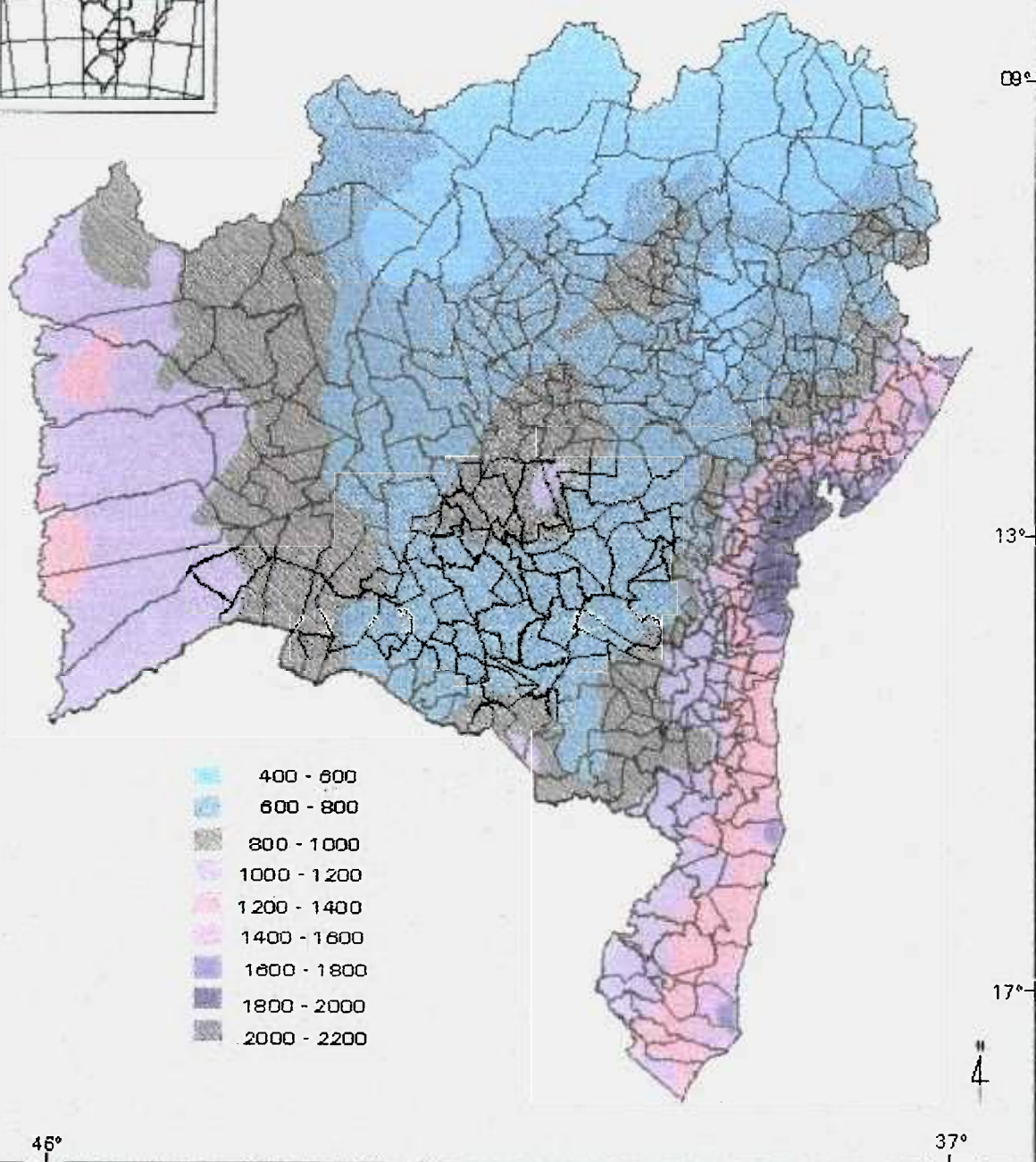


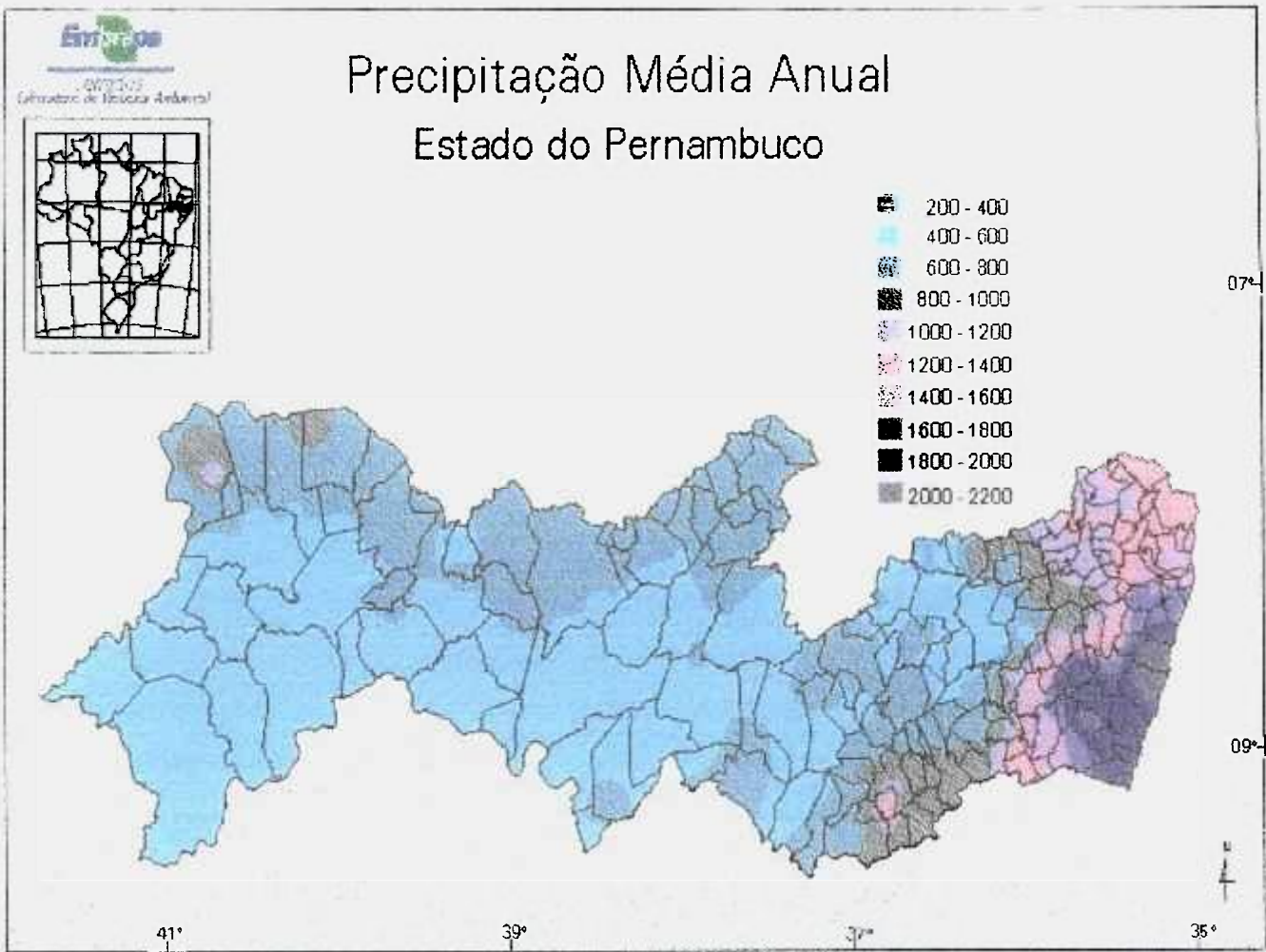
Embrapa

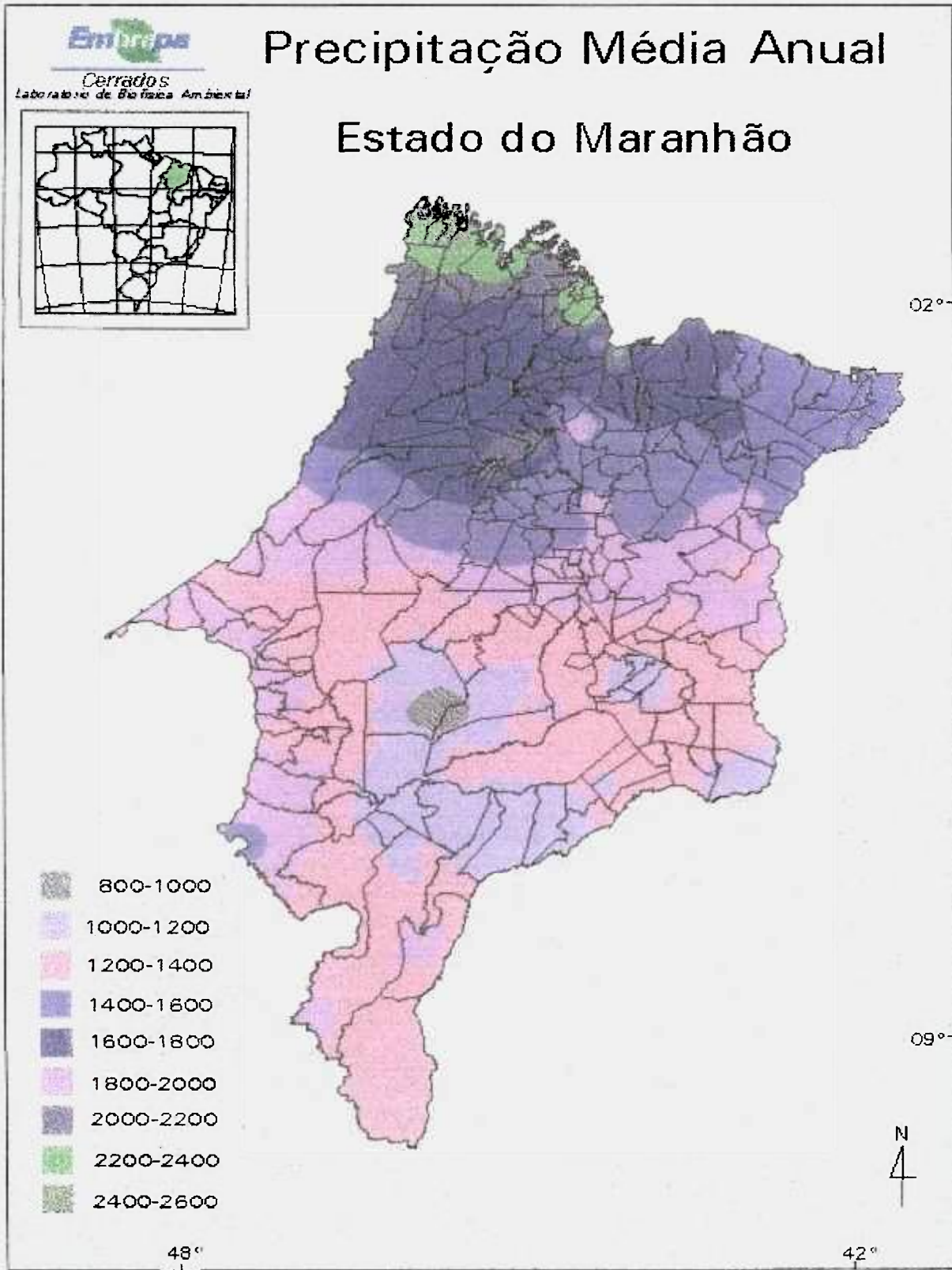
Cerrados
Laboratório de Climatologia Ambiental

Precipitação Média Anual

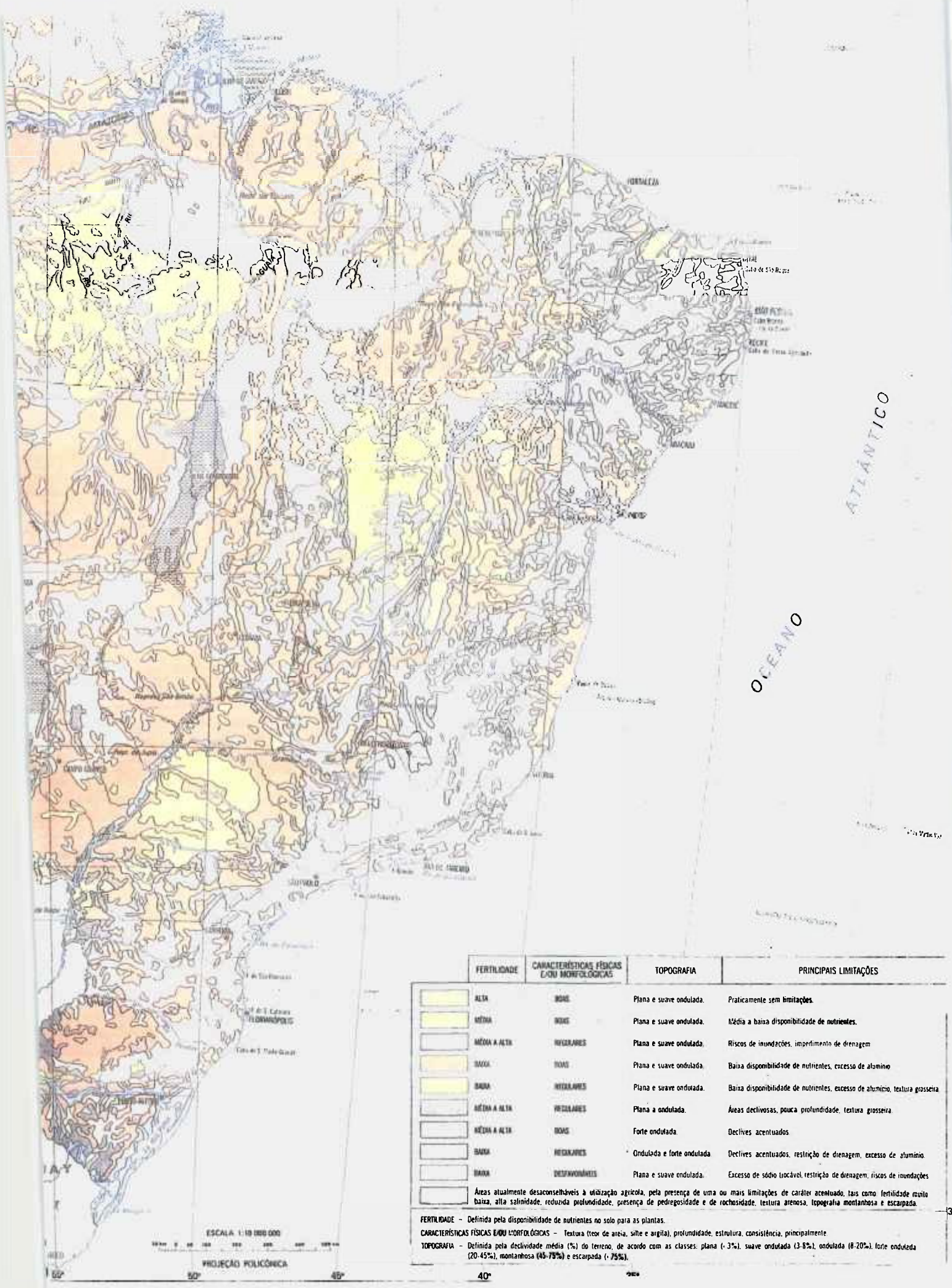
Estado da Bahia







ANEXO 3: Mapas Geológicos e de
Fertilidade do Brasil



FERTILIDADE	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E/OU MORFOLÓGICAS	TOPOGRAFIA	PRINCIPAIS LIMITAÇÕES
ALTA	BOAS	Plana e suave ondulada.	Praticamente sem limitações.
MÉDIA	BOAS	Plana e suave ondulada.	Média a baixa disponibilidade de nutrientes.
MÉDIA A ALTA	REGIARRES	Plana e suave ondulada.	Riscos de inundações, imprifimento de drenagem
BAIXA	BOAS	Plana e suave ondulada.	Baixa disponibilidade de nutrientes, excesso de alumínio
BAIXA	REGIARRES	Plana e suave ondulada.	Baixa disponibilidade de nutrientes, excesso de alumínio, textura grosseira
MÉDIA A ALTA	REGIARRES	Plana a ondulada.	Áreas declivosas, pouca profundidade, textura grosseira
MÉDIA A ALTA	BOAS	Forte ondulada.	Declives acentuados.
BAIXA	REGIARRES	Ondulada e forte ondulada	Declives acentuados, restrição de drenagem, excesso de alumínio.
BAIXA	DESFAVORÁVEIS	Plana e suave ondulada.	Excesso de sódio liçável, restrição de drenagem, riscos de inundações

Áreas atualmente desaconselháveis à utilização agrícola, pela presença de uma ou mais limitações de caráter acentuado, tais como fertilidade muito baixa, alta salinidade, reduzida profundidade, presença de pedregosidade e de rochusidade, textura arenosa, topografia montanhosa e escarpada.

FERTILIDADE - Definida pela disponibilidade de nutrientes no solo para as plantas.
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E/OU MORFOLÓGICAS - Textura (teor de areia, silte e argila), profundidade, estrutura, consistência, principalmente.
TOPOGRAFIA - Definida pela declividade média (%) do terreno, de acordo com as classes: plana (< 3%), suave ondulada (3-8%), ondulada (8-20%), forte ondulada (20-45%), montanhosa (45-75%) e escarpada (> 75%).

ESCALA 1:10 000 000
 PROJEÇÃO POLICÔNICA

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

