



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA



COORDENAÇÃO DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Antônio Leite Oliveira

**CONTRIBUIÇÃO ARQUEOMÉTRICA PARA LOCALIZAÇÃO DO CENÁRIO DA BATALHA DO
JENIPAPO (PIAUÍ-BRASIL)**

Dissertação de Mestrado

Teresina – PI

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
COORDENAÇÃO DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**CONTRIBUIÇÃO ARQUEOMÉTRICA PARA LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DO CENÁRIO DA
BATALHA DO JENIPAPO (PIAUÍ-BRASIL)**

Antônio Leite Oliveira
Dissertação de Mestrado

Profa. Dra. Maria Conceição Soares Meneses Lage
Orientadora

Profa. Dra. Maria do Amparo Alves de Carvalho
Coorientadora

Teresina – PI

2017

ANTONIO LEITE OLIVEIRA

**CONTRIBUIÇÃO ARQUEOMÉTRICA PARA LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DO CENÁRIO DA
BATALHA DO JENIPAPO (PIAUÍ-BRASIL)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências da Natureza da Universidade Federal do Piauí, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Orientadora: Profa. Dra. Maria Conceição Soares Meneses Lage

Coorientadora: Profa. Dra. Maria do Amparo Alves de Carvalho

Teresina – PI

2017

FICHA CATALOGRÁFICA
Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial do CCN

O49c Oliveira, Antônio Leite.

Contribuição arqueométrica para localização geográfica do cenário da Batalha do Jenipapo (Piauí – Brasil) / Antônio Leite Oliveira. – Teresina, 2017.

63 f.: il. color

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Pós-Graduação em Química, 2017.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Conceição Soares Meneses Lage.

Coorientadora: Profa. Dra. Maria do Amparo Alves de Carvalho

1. Química Analítica. 2. Arqueometria – Caracterização Química. 3. Batalha do Jenipapo – Piauí - Brasil. I. Título.

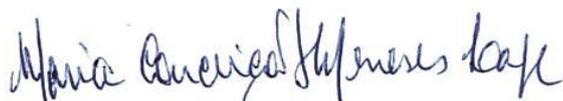
CDD 543

CONTRIBUIÇÃO ARQUEOMÉTRICA PARA LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DO CENÁRIO DA
BATALHA DO JENIPAPO (PIAUÍ-BRASIL)

ANTÔNIO LEITE OLIVEIRA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química da Universidade Federal do Piauí como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de Concentração: Química Analítica.

Aprovada por:



Profa. Dra. Maria Conceição Soares Meneses Lage

Universidade Federal do Piauí

(Orientadora e Presidente)



Prof. Dr. Benedito Batista Farias Filho

Universidade Federal do Piauí



Profa. Dra. Beneilde Cabral Moraes

Universidade Estadual do Piauí

Teresina, agosto de 2017.

Dedico esse trabalho a Deus pelo dom da vida e da sabedoria, a minha mãe, e minha amada família, a minha esposa pelo companheirismo, amor e compreensão.

Dedico aos meus filhos Rafael Victor e Bruna Thais, pelo respeito, amor e gratidão e confiança.

AGRADECIMENTOS

Agradeço exaustivamente à:

A Deus pela vida, pelas oportunidades, pelo dom sabedoria, pela coragem de enfrentar os desafios da vida.

Minha a família, meus filhos e a minha esposa que sempre me apoiaram, me incentivaram e pela compreensão, em minhas ausências e impaciências.

A prof^a Dr^a Maria Conceição Soares Meneses Lage, pelo carinho, atenção, dedicação e incentivo durante o mestrado.

A prof^a Dr^a Maria do Amparo Alves de Carvalho pela confiança, pelo carinho e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao amigo prof. Dr Luis Carlos Duarte Cavalcante pelo apoio, colaboração e incentivo.

Ao amigo prof. Dr. Benedito Farias, pelo apoio, incentivo e dedicação.

Ao amigo prof. Dr Cícero pelo apoio e colaboração.

Aos amigos do grupo de arqueometria da UFPI: Michel Ibiapina, Marcos Jadiel, Romério, Igor, Rassius, Marcos Renan, Reginaldo, Mayara, Thais, Bruna, Heloisa, Fabiana, Isalene, pelo aprendizado em equipe.

Aos Professores do Departamento de Química da UFPI Dr Alexandre, Herbert, Milton, Janildo, Carla Rodarte e Mariana pelo conhecimento, incentivo e dedicação, durante a pós-graduação.

Aos amigos do PPQuim Thiago Linus e Marcos Henrique.

A todos que de maneira direta e indireta contribuíram com esse trabalho.

A todos, meu muito OBRIGADO!

“Que os nossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes realizações do homem foram conquistadas do que parecia ser impossível.”

Charles Chaplin

RESUMO

CONTRIBUIÇÃO ARQUEOMÉTRICA PARA LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DO CENÁRIO DA BATALHA DO JENIPAPO (PIAUI-BRASIL). A Batalha do Jenipapo foi uma importante luta pela independência do Brasil, que garantiu a integridade nacional, pois mesmo após “O Grito do Ipiranga” grande parte do Ceará, Piauí e Maranhão continuou sob o domínio português. Aconteceu no início do século XIX (Campo Maior – Piauí - Brasil) às margens do Riacho Jenipapo, conforme documentos históricos. Todavia há também a indicação de três outros locais, como possíveis áreas da batalha. Assim, o presente trabalho objetivou analisar os teores de Pb, Sb e Cu marcadores de armamentos históricos, nos sedimentos de uma das possíveis áreas onde a batalha possa ter ocorrido, sobretudo a mais provável a fim de verificar o teor dos citados elementos. Os resultados mostraram que as dinâmicas geoquímicas dos metais avaliados são distintas devido principalmente às características como pH, acidez e matéria orgânica. Os resultados por Fluorescência de Raios X mostraram que há homogeneidade nos teores de antimônio (12 a 49 ppm m/m) e cobre (15 a 71 ppm m/m) e diferenças para o chumbo (6 a 15 ppm m/m). Da mesma forma, os resultados por ICP-MS apresentaram valores de chumbo na faixa de 4,9 a 14,9 mg Kg⁻¹ e de cobre na faixa de 12,2 a 29,3 mg Kg⁻¹ que corroboram com os dados de FRX. No entanto, não se pode afirmar categoricamente que a Batalha do Jenipapo ocorreu no local pesquisado, mas quimicamente há fortes indícios de que esse evento tenha acontecido ali.

Palavras-chaves: arqueometria; arma de fogo; caracterização química; sedimentos; Batalha do Jenipapo.

ABSTRACT

ARCHEOMETRIC CONTRIBUTION TO THE GEOGRAPHICAL LOCATION OF THE BATTLE OF JENIPAPO (CAMPO MAIOR - PIAUÍ - BRAZIL). The Battle of Jenipapo occurred in the early nineteenth century (Campo Maior - Piauí- Brazil), with historical indications that occurred on the banks of Jenipapo Stream. Thus, the present work aimed to analyze the Pb, Sb and Cu levels, historical weapons markers, in the sediments of the geographic area of interest. The results showed that the geochemical dynamics of the evaluated metals are mainly due to the characteristics such as pH, acidity and organic matter. X-Ray Fluorescence showed homogeneity in antimony (12 to 49 ppm m / m) and copper (15 to 71 ppm m / m) and differences in lead (6 to 15 ppm m / m). Similarly, the results by ICP-MS presented values of lead in the range of 4.9 to 14.9 mg kg⁻¹ and copper in the range of 12.2 to 29.3 mg kg⁻¹ that corroborate with the data from FRX. However, it cannot be stated categorically that the Battle of Jenipapo occurred at the place of study, but there is strong evidence that this event occurred in that region.

Keywords: archaeometry; Fire gun; Chemical characterization; Sediments; Battle of Jenipapo

LISTA DE ABREVIATURAS

pH – Potencial hidrogeniônico

IPCS - *International Programme on Chemical Safety*

USGS – *United States Geological Survey*

Ipen/USP – Instituto de Energia Energética e Nucleares da Universidade de São Paulo

CESTEB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

US- EPA - *United States Environmental Protect Agency*

VRQ – Valor de Referência de Qualidade

MO – Matéria Orgânica

CBC - Companhia Brasileira de Cartuchos

BS - Pólvora de Base Simples

BD - Pólvora de Base Dupla

BT - Pólvora de Base Tripla

TNT - Trinitrotolueno

GSR - *Gun Shot Resíduo*

MEV/EDS – Microscopia Eletrônico de Varredura/ Espectroscopia de Energia Dispersiva

FRX – Fluorescência de Raios X

ICP OES - Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

ICP-MS - Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado

LIBS - Espectroscopia de Emissão Óptica em Plasma Induzido por Laser

TSFA – Terra Fina Seca ao Ar

PTFE - Politetrafluoretileno

PCA - Análise por Componentes Principais

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -Localização geográfica, altitude, profundidade de coleta das amostras e classificação pelo código Munsell de cores.....	37
Tabela 2- Escala de Wentworth para classificação de solos baseados na granulometria.....	39
Tabela 3 - Condições de operação do instrumento de ICP-MS para análise quantitativa de cobre e chumbo.	42
Tabela 4 - pH, acidez e matéria orgânica das amostras de sedimentos.....	43
Tabela 5 - Resultados da análise granulométrica das amostras de sedimentos.....	45
Tabela 6 - Dados de Fluorescência de Raios X (ppm m/m) das amostras de sedimentos.....	49
Tabela 7 - Figura de mérito das curvas analíticas dos elementos Cu e Pb obtidos por ICP-MS.....	52
Tabela 8 - Avaliação da exatidão (Sedimento Marinho, PACS-2).....	53
Tabela 9 - Determinação de chumbo (mg kg^{-1}) nas amostras.	53
Tabela 10 - Determinação de cobre (mg kg^{-1}) nas amostras.	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Campo da Batalha do Jenipapo.....	16
Figura 2 - Cemitério dos Heróis do Jenipapo.....	17
Figura 3- Monumento da Batalha do Jenipapo na cidade de Campo Maior-PI.....	18
Figura 4 - Armas utilizadas na Guerra Peninsular (1808-1814) (a) Espingarda Brown Bes de 19,1 mm de infantaria; (b) Carabina T. Potts de 19,1 mm de artilharia; (c) Carabina T. Potts de 19,1 mm, de cavalaria; (d) Espingarda Baker de 15,9 mm, de caçadores; (e) Pistola Arsenal do Exército de 17,3 mm, de uso geral.....	19
Figura 5 - Ação do intemperismo sobre uma bala exposta ao ar e água	22
Figura 6 - Reação química com rodizonato de sódio para identificação de íons Pb^{2+}	30
Figura 7 - Mapa de localização da cidade de Campo Maior (Piauí-Brasil).....	36
Figura 8 - Mapa de localização dos pontos de amostragem ao longo do riacho Jenipapo	37
Figura 9 - Mapa Aéreo do campo da Batalha do Jenipapo, caminho das tropas, desembocadura e encontro dos rios Jenipapo Surubim Longá e a Cidade de Campo Maior - PI.....	38
Figura 10 - Espectro elementar obtidos pela técnica LIBS	47
Figura 11 - Gráfico de scores e de pesos para as amostras de sedimentos após etapa de pré-tratamento dos dados (escalonamento) utilizando as 28 variáveis. O valor entre parêntese é a variância explicada para cada componente principal	51

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	13
1.1	A BATALHA DO JENIPAPO.....	13
1.2	ARMAS DE FOGO USADAS NA GUERRA PENINSULAR E NA BATALHA	18
1.3	PRINCIPAIS COMPONENTES USADOS NAS MUNIÇÕES DE ARMAS DE FOGO ...	20
1.3.1	PROJÉTEIS.....	20
1.3.2	A PÓLVORA	27
1.3.3	A ESPOLETA DA MUNIÇÃO	29
1.4	PRINCIPAIS MÉTODOS ANALÍTICOS USADOS NA DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE ARMAS DE FOGO.....	29
1.4.1	TESTES COLORIMÉTRICO	29
1.4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	31
1.4.3	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX).....	31
1.4.4	ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA EM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS).....	32
1.4.5	ESPECTROSCOPIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP MS).....	33
2	OBJETIVOS.....	35
3	METODOLOGIA	36
3.1	COLETA DE AMOSTRAS	36
3.2	EXAMES	36
3.3	ANÁLISES.....	38
3.3.1	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICO - MINERALÓGICA	38
3.3.2	TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS.....	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5	CONCLUSÃO.....	59
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

1. INTRODUÇÃO

1.1 A BATALHA DO JENIPAPO

No período colonial a maioria das riquezas do Brasil era enviada a Portugal e parte da Europa, o que gerava grande descontentamento da elite brasileira, que em sua maioria era mestiça. A situação tornou-se ainda mais insuportável com a vinda de D. João VI e sua corte ao Brasil, o que resultou em um aumento da carga tributária (ABREU, 1976). Após a Revolução Francesa e a independência dos Estados Unidos, vários ideais separatistas surgiram no Brasil, sendo alguns influenciados por filhos de latifundiários e comerciantes que estudaram na Europa (BRASIL, 1995). A difusão dos ideais de liberdade, igualdade e fraternidade, tornou elite produtora mais descontente ainda com a situação econômica, política e social do país. As péssimas condições de trabalho e a falta de perspectiva de melhoria de vida, bem como o aumento dos impostos criaram uma insatisfação muito grande na população brasileira e vários ideais separatistas surgiram no Brasil, dentre eles: a Inconfidência Mineira (1794), a Inconfidência Carioca (1789), a Inconfidência Baiana (1798) e a Revolução Pernambucana (1817) (ABREU, 1976). No período colonial era proibido ao Brasil manter comércio com outros países, a não ser Portugal, porém quando a Família Real portuguesa e sua corte chegaram ao Brasil o comércio exterior foi aprovado e o seu principal importador era a Inglaterra. Em abril de 1821 D. João VI retornou a Portugal após a Revolução do Porto, deixando o filho D. Pedro I como príncipe regente. Após o retorno a Portugal, a corte de Lisboa exigiu que D. João VI recolonizasse o Brasil a fim de proibi-lo de realizar comércio com o exterior, pois, tal comércio só poderia ser feito entre Brasil e Portugal (BRASIL, 1995). A presença de D. Pedro I, impedia a recolonização do Brasil, e em 9 de janeiro de 1822 a corte de Lisboa enviou uma carta exigindo seu retorno a Portugal. A nobreza brasileira e os comerciantes ingleses estavam faturando muito com o comércio exterior e ficaram insatisfeitos com tal medida, pressionando assim o príncipe regente a não cumprir as ordens e a romper a dependência econômica com Portugal (ABREU, 1976). Ao tornar-se ciente das pressões que D. Pedro I estava sofrendo, D. João VI exigiu que seu filho retornasse a Portugal, porém o povo brasileiro realizou um abaixo assinado pedindo ao príncipe regente que permanecesse no Brasil. Diante desse fato o príncipe resolveu acatar o pedido, ficando este dia conhecido como o “Dia do Fico”, logo após esse acontecimento a

corte portuguesa enviou outra mensagem, solicitando seu retorno a Portugal. O príncipe regente D. Pedro I, foi notificado da mensagem durante uma viagem a São Paulo e mais uma vez desacatou as ordens da coroa portuguesa, e as margens do rio Ipiranga declarou a independência do Brasil em 7 de setembro de 1822, sendo que tal independência foi apenas um ato simbólico e pacífico, para formalizar a quebra dos últimos laços entre Brasil e Portugal, porém tal reconhecimento, não veio de imediato (BRASIL, 1995). O rei de Portugal, D. João VI não esperou a notificação oficial da independência e, em abril de 1822 para reprimir os movimentos separatistas e manter as províncias do Piauí, Maranhão e o Pará, vinculados ao governo Português nomeou para o cargo de Governador das Armas da Província do Piauí o experiente major português João José da Cunha Fidié, que havia lutado contra as tropas de Napoleão na invasão de Portugal em 1807 (BRASIL, 1995). A corte portuguesa tinha pretensões de assegurar pelo menos a parte norte do Brasil como colônia, tais províncias apresentavam posição geográfica privilegiada e o intercâmbio administrativo (NEVES, 1975). Nessa região, o Piauí se destacava no comércio e na pecuária, e na industrialização do charque, que abastecia o mercado consumidor interno e externo. O objetivo inicial era gerar um bloqueio econômico-administrativo com as demais regiões, iniciando pelo controle do suprimento de carnes (BRASIL, 1995).

No dia 8 de agosto de 1822 o Major Fidié chegou a cidade de Oeiras, atual município do Piauí, que era a capital da província e no dia seguinte tomou posse do cargo, no entanto a população não se intimidou com a sua presença (CHAVES, 2005). A situação da capital da província parecia tranquila e segura com a presença do exército Português, porém nas demais vilas como São João da Parnaíba e Campo Maior os movimentos separatistas se fortaleciam. A vila de Campo Maior, apesar de não ser uma das mais populosas, era bem estruturada e organizada, privilegiada pela sua localização estratégica entre as demais vilas e províncias da região (BRASIL, 2006, essas e outras características contribuíram também para atrair intelectuais e revolucionários com ideais de liberdade para a província.

No dia 19 de outubro de 1822, em uma sessão solene na Câmara Provincial, presidida pelo Juiz de Paz João Cândido de Deus e Silva, apoiado pelo Coronel Simplício Dias da Silva (Fazendeiro) e por Alferes Leonardo de Carvalho Castelo Branco e outras personalidades importantes declararam adesão a causa da independência do Brasil, reconhecendo apenas D. Pedro I como Imperador do Brasil (CHAVES, 2005). O major Fidié foi notificado dos fatos no dia 13 de novembro de 1822 e no dia seguinte seguiu para a vila de Parnaíba, nesse

percurso chegou à vila de Campo Maior no dia 24 de novembro 1822, no dia seguinte perante o seu exército e os membros do conselho prestou solenidade ao rei de Portugal D. João VI, a casa de Bragança e a corte portuguesa no largo da matriz de Santo Antonio do Surubim (CHAVES, 2005). Após 13 dias em Campo Maior, o Major Fidié e suas tropas retomaram a marcha rumo à vila de Parnaíba. Ao chegar a esta vila no dia 18 de dezembro de 1822, Fidié não encontrou nenhuma resistência, pois a mesma encontrava-se sob a guarda do navio de guerra “Infante D. Miguel” vindo do Maranhão para auxiliá-lo com tropas e armamentos (NEVES, 1975). Os líderes da revolta se refugiaram, e o conselho da Câmara foi obrigado a renovar o juramento de fidelidade ao rei de Portugal (BRASIL, 2006). Durante o período que permaneceu na vila de Parnaíba, Fidié saqueou jóias e moedas de ouro do povo em nome da coroa portuguesa, além de obrigar comerciantes e fazendeiros a abastecerem suas tropas (CHAVES, 2005).

Em 24 de janeiro de 1823 um grupo de nacionalistas sob o comando do fazendeiro Manoel de Sousa Martins, aproveitando-se que a província de Oeiras estava desguarnecida proclamou a independência da capital da província do Piauí, assumindo a presidência da junta do novo governo do Piauí. O Major Fidié ficou surpreso e decepcionado com os acontecimentos por não conseguir cumprir a missão especial a que lhe fora designado, pelo rei de Portugal. Após comunicar os fatos ao seu imediato, no dia 28 de fevereiro de 1823 Fidié providenciou o seu retorno para a capital da província (BRASIL, 1995).

As tropas portuguesas que vinham da Vila São João da Parnaíba em direção à cidade de Oeiras entraram em confronto com tropas brasileiras da Vila de Campo Maior que apoiavam a separação entre Brasil e Portugal (CHAVES, 2005). Na citada vila, não havia um regimento militar permanente, e por isso contou com uma expressiva participação de populares, contando com cerca de 2000 mil homens, sendo em sua maioria pessoas humildes da sociedade: agricultores, vaqueiros, roceiros, escravos, além de militares e compatriotas maranhenses e cearenses, destes apenas um terço possuía armas de fogo, os demais apenas espadas, facões, facas, machados e outras ferramentas, liderados pelos capitães Luiz Rodrigues Chaves e João Cândido da Costa Alecrim (CHAVES, 2005). No entanto, o exército português comandado pelo major Fidié era composto por mais de 1600 homens de Cavalaria, Fuzilaria, Infantaria, disciplinados e treinados, bem equipados e armados, com 11 peças de artilharia, um canhão e lançadoras de granadas (NEVES, 1975) (Figura 1).

Figura 1 - Campo da Batalha do Jenipapo



Fonte: Galvão, 2013.

As tropas piauienses reuniram-se no pátio da igreja de Santo Antônio do Suribim em Campo Maior, de onde partiram para o combate. Ao saber que os revoltosos estavam concentrados no município de Campo Maior, o major Fidié utilizou uma estratégia fatal contra eles, enviou um grupo de vanguarda, e as tropas brasileiras acreditavam ser o exército inimigo inteiro, e por isso atacaram com todas as forças (NEVES, 1975). Esse primeiro combate, conhecido como “batalha do Jacaré”, foi seguido por outro confronto às margens do riacho Jenipapo, o embate foi terrível e brutal, corpo a corpo, das nove da manhã às duas da tarde sem nenhuma interrupção, e foi marcado por cenas de extrema violência de ambos os lados (BRASIL, 1995). O cenário da batalha ficou repleto de armas, munições, peças de artilharia, mortos e feridos de ambos os lados, o número de baixas ao final da batalha não é preciso, mas pereceram cerca de 400 pessoas, sendo apenas 19 do lado português (NEVES, 1975). Fidié enterrou alguns dos seus mortos logo depois, em cinco sepulturas, mas muitos foram deixados a céu aberto (CHAVES, 2005). Hoje no local onde supostamente ocorreu a batalha, é possível encontrar um cemitério (Figura 2) no qual os nativos acreditam que estejam sepultados os mortos do confronto.

Figura 2 - Cemitério dos Heróis do Jenipapo



Fonte: Linhares, 2016.

Devido ao seu poderoso exército, o major ganhou a batalha, mas perdeu a guerra, graças às táticas de guerrilha dos sertanejos: após o combate do Jenipapo, num assalto de surpresa ao acampamento militar, eles se apoderaram dos armamentos e da munição, de dinheiro e bagagem do comandante português, e cercaram o caminho para Oeiras, a capital da província, que já tinha aderido à Independência no mês de janeiro (BRASIL, 1995). Após o confronto das tropas houve várias deserções por parte das tropas portuguesas que acabaram reduzindo consideravelmente, em consequência, o major Fidié se viu forçado a se retirar do Piauí, para o Maranhão, refugiando-se no Morro das Tabocas (Caxias-Maranhão) por aproximadamente 5 meses. Forças independentes de aproximadamente 6.000 homens do Piauí, do Maranhão e do Ceará, invadiram o Maranhão após 15 dias de um cerco audacioso à cidade de Caxias. O combate ocorreu no Morro das Tabocas, onde o major Fidié, faminto e desarmado anunciou sua rendição, e em seguida foi preso e enviado ao Rio de Janeiro e depois a Portugal. No dia 6 de agosto de 1823 ocorreu a oficialização da independência do Piauí, do Ceará e do Maranhão, por uma Junta Militar das três capitâneas (CHAVES 2005).

1.2 ARMAS DE FOGO USADAS NA GUERRA PENINSULAR E NA BATALHA

As armas utilizadas pelo exército português na Batalha do Jenipapo são remanescentes da Guerra Peninsular, guerra que ocorreu pelo domínio da península Ibérica (1807–1814), iniciada quando a França aliada à Espanha sobre o comando de Napoleão Bonaparte invadiu o Reino de Portugal e Algarves, em consequência a família real e sua corte foi escoltada para o Brasil sobre proteção da Inglaterra. Logo após esse período, Portugal reequipou seu armamento bélico com armas usadas nessa guerra. Tais armas como mosquetes, bacamartes, arcabuzes, além de canhões tem uso compatível com o período da Batalha do Jenipapo (Figura 3) as armas de infantaria são originárias do século XIX em um período bem próximo, porém anterior a Batalha do Jenipapo (CARVALHO, 2014. Nesse período as armas utilizadas apresentavam canos de “almas lisas”, ou seja, possuem esferas que saem sem nenhuma rotação, estabilidade ou precisão, e com alcance muito baixo (ARMAS ON LINE, 2015).

Figura 3- Monumento da Batalha do Jenipapo na cidade de Campo Maior-PI



Quanto ao material de armamento da Guerra Peninsular ocorrida entre 1808 e 1814, foram recebidas 160.000 espingardas *Brown Bess* de 19,1 mm, 2.300 espingardas estriadas *Baker* de 15,9 mm, 3.000 carabinas para cavalaria, 7.000 pistolas e 15.000 sabres

(CHARTRAND e YOUNGHUSBAND, 2000). As espingardas *Brown Bess* eram do modelo designado *India Pattern*, mais simples e mais baratas que as *Land Pattern* que tinham recebido em 1796. Eram armas pesadas e fortes, mas de alcance curto (acima dos 70-80 metros) e imprecisas. As *Baker* eram muito mais modernas (1801) e de calibre menor; sendo estriadas, permitiam atirar três vezes mais longe que as *Brown Bess*, mas eram mais caras e lentas a carregar; foram atribuídas a alguns homens das unidades de caçadores. Nesta época usavam-se cartuchos de papel, que dispensavam o emprego do polvorinho. Os cartuchos de papel apareceram na Guerra dos Trinta Anos (1618-1648). Primeiro continham apenas a carga individual de pólvora, depois também a bala (revistamilitar.pt/artigo/528). Já no século XIX apareceram os cartuchos combustíveis feitos com papel nitrado, tecido ou pele (REVISTAMILITAR.PT/ARTIGO/528).

A Figura 4 mostra o perfil das principais armas utilizadas durante o período da Guerra Peninsular e que podem ter sido utilizadas como armamento nas batalhas separatistas do Brasil, em especial durante o confronto da Batalha do Jenipapo.

Figura 4 - Armas utilizadas na Guerra Peninsular (1808-1814) (a) Espingarda Brown Bes de 19,1 mm de infantaria; (b) Carabina T. Potts de 19,1 mm de artilharia; (c) Carabina T. Potts de 19,1 mm, de cavalaria; (d) Espingarda Baker de 15,9 mn, de caçadores; (e) Pistola Arsenal do Exército de 17,3 mn, de uso geral.



Fonte: Pinto, 2009

1.3 PRINCIPAIS COMPONENTES USADOS NAS MUNIÇÕES DE ARMAS DE FOGO

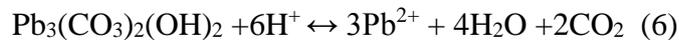
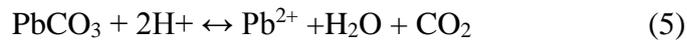
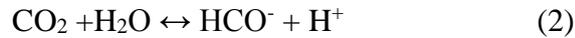
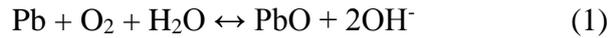
1.3.1 PROJÉTEIS

Os primeiros projéteis de arma de fogo foram produzidos praticamente com chumbo puro, metal de cor cinza-azulado, de peso atômico 207,17 g/mol, ponto de fusão 327.502 °C, ponto de ebulição 1740° C (IPCS, 1995), metal bastante mole, podendo ser cortado com uma faca, no entanto impurezas como o antimônio, arsênio, cobre ou zinco tornam-no muito duro. No início do século XIX os projéteis de arma de fogo passaram a ser endurecidos com uma liga de antimônio e cobre (<http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e05130.html>). A escolha desse elemento como principal constituinte dos projéteis se deve ao baixo preço, facilidade de obtenção, baixo ponto de fusão, alto peso específico e maleabilidade, sendo facilmente derretido e depois moldado. A principal fonte de obtenção desse metal é o mineral galena, que apresenta alta concentração desse elemento. Atualmente os projéteis são encamisados em cartuchos fabricados principalmente com o latão, uma liga metálica composta de cobre e zinco (ARMASONLINE). As balas de pequeno calibre (5,56 e 7,62 mm) usadas por militares em campos de treinamento de tiro são compostas principalmente por um núcleo de chumbo (94%), com pequenas quantidades de antimônio (agente endurecedor) (1,9%) e impurezas contendo arsênio, além de uma jaqueta constituída por uma liga de cobre (4,5%) e zinco (0,5%) (LAPORTE-SAUMURE, 2011)

Na literatura científica não existe nenhum estudo sobre a identificação arqueométrica de cenários de batalhas históricas, onde se fez uso de armas de fogo. Estudos comprovam que os projéteis de arma de fogo usados no início do século XIX eram compostos principalmente de chumbo e de elementos endurecedores como antimônio e cobre, tais elementos químicos foram utilizados como marcadores na busca de identificar vestígios que pudessem comprovar a localização do cenário da Batalha do Jenipapo, também contribuíram como referência para esse estudo, artigos que apontam os efeitos do chumbo sobre ambiente principalmente em campos de treinamento de tiros, e suas formas de remediação e imobilização, haja vista, que os campos de treinamento de tiro são o segundo maior contribuinte de chumbo (Pb) para o meio ambiente, perdendo apenas para as indústria de baterias (USGS, 2002).

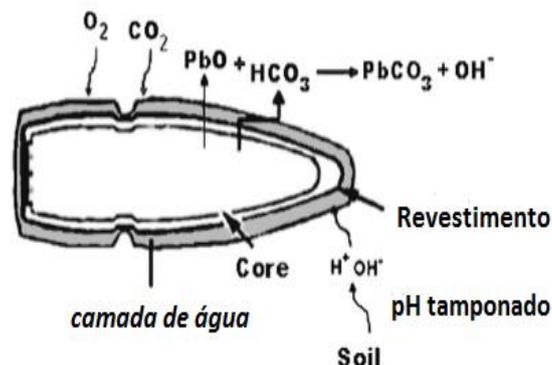
Quantidades significativas de chumbo desses contaminantes se acumulam no solo devido à deposição das balas, e com o tempo sofrem a ação do intemperismo, sendo oxidados a minerais secundários, podendo se dissolver liberando chumbo, antimônio, arsênio, cobre, níquel e zinco. No entanto, embora presentes em pequenas quantidades em balas, o antimônio, o arsênio, o cobre, o zinco e o níquel podem se acumular em níveis elevados no solo (DERMATAS et al, 2006, JOHNSON, 2005., KNECHTENHOFER, 2003., ROBINSON, 2008., SPULLER, 2007). Os metalóides antimônio e arsênio são tóxicos e podem ser mais móveis no ambiente do que o chumbo (SPULLER e et.al, 2007) e (JOHNSON e et al, 2005) e um maior potencial de migração para as águas subterrâneas, o que significa que podem representar um risco maior para a saúde humana. Os metais restantes como: cobre, zinco e níquel, são de menor preocupação, porque eles são partes integrantes das plantas e animais, embora possam ocorrer efeitos adversos à saúde com a exposição a quantidades excessivas (ADRIANO, 2001) ⁰. A natureza da contaminação e sua distribuição depende grandemente do processo de intemperização das balas que está relacionada à idade, às propriedades físico-químicas do solo e os seus constituintes (pH, matéria orgânica, argila e outras superfícies minerais e água). A transformação do chumbo metálico também é afetada por aspectos como o clima, em locais com altas temperaturas e precipitação durante todo o ano, são ambientes propícios a transformação de chumbo (CHEN et al., 2000), pois a umidade acelera o processo de intemperização, enquanto que a baixa umidade limita a produção substâncias de corrosão potencialmente solúveis (CAO et al. 2003; HARDISON et al., 2004; JOHNSON et al., 2005; ROONEY et al., 2007), o pH e a matéria orgânica tem influência direta na mobilização desse metal.

Nos últimos anos nos campos de treinamento de tiro norte americano são realizados monitoramentos mais intensos em intervalos mais regulares devido a preocupação da contaminação do solo pelo chumbo e seus efeitos potenciais dentro e além dos limites do local (ROONEY,2010). A presença de níveis elevados de minerais secundários de chumbo, como os carbonatos, é evidência de intemperismo de balas (CHEN et al., 2002). As reações químicas propostas para a deterioração das balas de projeteis para formação de íons estão representadas a seguir:



Uma camada de água se forma na superfície da bala e atua como um meio para a difusão de oxigênio (O_2) e dióxido de carbono (CO_2) [Eqs. (1) e (2)]. A oxidação de chumbo metálico leva formação de óxidos de chumbo (PbOs), que são convertidos em carbonatos na presença de CO_2 e água (H_2O) [Eqs. (3) e (4)]. Os minerais secundários estão sujeitos à dissolução na matriz do solo, conforme representado pela Figura 5 (CAO et al., 2003; Ma et al. 2007; ROONEY et al. 2007).

Figura 5 - Ação do intemperismo sobre uma bala exposta ao ar e água



Fonte: Adaptado de Sanderson et al., 2012.

A dissolução de minerais secundários depende das condições do solo, incluindo o pH e a força iônica [Eq. (5)]. LIN et al, (1995) relataram que apenas 15,6% de chumbo metálico são transformados em minerais secundários em 25 anos. A transformação completa do

chumbo metálico em minerais secundários pode levar até 300 anos (JORGENSEN e WILLEMS 1987). A formação de uma crosta de oxidação em volta da bala contribui para esta lenta transformação, inibindo a desagregação da bala (HARDISON et al., 2004). Os óxidos são facilmente degradados em minerais secundários de carbonato como: cerrusita (PbCO_3) ou hidrocerussita [$\text{Pb}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$] (JORGENSEN e WILLEMS, 1987; LIN et al., 1995), quando os ligantes dos carbonatos encontram-se esgotados o íon sulfato passa a competir com o agente complexante resultando na formação de anglesite (PbSO_4) ou galena (PbS).

O pH e a matéria orgânica influenciam a transformação do chumbo metálico. Estudos sobre lixiviação desse metal na presença de matéria orgânica demonstraram aumento da solubilidade do chumbo em condições ácidas e com baixo teor de matéria orgânica (pH entre 4 e 6) (JORGENSEN e WILLEMS 1987, MA et al., 2007). Os ácidos húmicos podem ligar-se ao chumbo metálico presente na superfície das balas, acelerando a intempérie e com isso expõem novas superfícies do metal, em seguida ocorre decomposição do material orgânico por agentes microbianos promovendo a liberação de CO_2 e a transformação do chumbo metálico e minerais secundários. Os ligantes orgânicos dissolvidos que atuam de forma semelhante aos quelatos podem potencialmente formar complexos metálicos dissolvidos com oligoelementos, aumentando a sua mobilidade no solo (SAUVE et al., 1997, SCHWAB et al., 2005). Em pH ácido, a transformação em hidrocerussite é rápida; em pH alcalino, os óxidos de chumbo e os carbonatos dominam (MA et al., 2007). Observou-se que em solo com pH mais alto (8,5), a quantidade de chumbo metálico remanescente no solo após a incubação de balas de chumbo gastas é maior do que para tratamentos com pH (4,5) (MA et al., 2007). Os tratamentos com pH (6,5 e 8,0) tiveram maior quantidade de material de crosta comparado a tratamentos com pH 4,5 e 5,5 (ROONEY et al., 2007). O aumento da taxa de transformação de chumbo metálico ocorre em pH mais baixo, solubilizando minerais secundários formados na superfície, expondo novas superfícies metálicas para intemperismo (MA et al., 2007). A imobilização desse metal no solo pode ocorrer pela complexação com ácidos húmicos ou fúvicos dos solos ou pela troca iônica com óxidos ou argilas. A análise desses estudos apontam que a intemperização do chumbo tem um efeito de calagem natural porque a oxidação-dissolução do chumbo induz a elevação do pH (CAO et al., 2003b).

O solo é considerado um dos principais depósitos de chumbo, pois ao alcançá-lo, este contaminante pode ali permanecer indefinidamente (cerca de 300 anos) (SANDERSON, 2012), sua presença no solo pode se dar de forma natural ou ocupacional, podendo ser encontrado na

natureza em seu estado livre sob quatro formas isotópicas (pesos atômicos de 208, 206, 207 e 204 g mol⁻¹ em ordem de abundância) na forma metálica, ou ainda na forma de íons que se associam a outros elementos originando mais de 60 tipos distintos de minerais, tais como: carbonato de chumbo - PbCO₃ (cerusita), sulfato de chumbo - PbSO₄ (anglesita); o cromato de chumbo - PbCrO₄ (crocoisita); o molibdato de chumbo - PbMoO₄ (wulfenita); o fosfato de chumbo - Pb₃(PO₄)₂ (piromorfita), o óxido de chumbo - PbO (litargírio), o zarcão (Pb₃O₄), ou ainda sob a forma de sulfeto, PbS (galena) que é um dos mais abundantes minérios de chumbo (KABATA-PENDIAS, 2001). O chumbo não apresenta nenhuma função essencial conhecida no corpo humano e seus efeitos adversos sobre os organismos estão bem documentados (KENDALL et al., 1996, LEWIS et al., 2001; SORVARI, 2007; SPURGEON et al., 1994). Os seres humanos podem ser expostos ao chumbo através do ar, da água, do solo e dos alimentos. O chumbo provoca alterações no sistema nervoso central, perturbação da biossíntese da hemoglobina e anemia; aumento da pressão sanguínea; danos aos rins; abortos; danos ao cérebro; diminuição da fertilidade do homem, diminuição da aprendizagem em crianças; modificações no comportamento das crianças, como agressão, impulsividade e hipersensibilidade, acidentes vasculares cerebrais e até morte (HOA et al., 2007, ATSDR, 1999).

Através de atividades antrópicas como: mineração, indústrias, transporte, fertilizantes, áreas de treinamento de tiro, são as principais fontes de liberação do chumbo para o meio ambiente. Na década de 70 a maior parte do chumbo emitido na atmosfera era proveniente da combustão da gasolina tetraetilada e se espalhou rapidamente por todo o planeta depositando-se sobre solos, oceanos e rios. Após a sua proibição em muitos países, as atividades industriais passaram a ser os principais responsáveis. A restrição do chumbo tetraetila na gasolina auxiliou na redução da emissão de chumbo na atmosfera. O programa Pró-Álcool criado na década de 70 também contribuiu para essa mudança. Estudos apontam que na cidade de São Paulo entre 1978 a 1993, a concentração de chumbo caiu de 1,6 a 0,4 µg/m³. Em 2003 os valores máximos chegaram 0,08 µg/m³ (CESTEB, 2009).

O chumbo encontrado na atmosfera na forma de partículas pode ser transferido para a superfície através da deposição seca ou úmida. Quando depositado na água, sua permanência na fase sólida, ou como precipitado é influenciada por fatores como: pH, sais dissolvidos e agentes complexantes orgânicos. A presença de sulfatos e carbonatos na água limita a presença de íons Pb²⁺, uma vez que estes formam compostos poucos solúveis. Em águas

superficiais, o chumbo pode ser encontrado complexado com compostos orgânicos naturais (ácido húmicos) ou antropogênicos. Esses agentes presentes na água podem aumentar os níveis de compostos de chumbo em solução até em 60 vezes (PAOLIELLO, 2001). No solo, a presença do chumbo varia de acordo com a fonte de emissão, como por exemplo, atividades metalúrgicas que o liberam de minérios (PbS, PbO, PbSO₄); já a queima de combustíveis o emitem nas formas PbBr₂, PbBrCl, Pb(OH)Br e (PbO)₂PbBr₂ (KABATA-PENDIAS, 2001). O transporte e a disponibilidade podem ser influenciados por vários fatores como pH, composição mineralógica, matéria orgânica, substâncias coloidais e oxi-hidróxidos (PAOLIELLO, 2001). O chumbo é encontrado nas partes mais superficiais do solo por ser fortemente adsorvido à matéria orgânica, sendo que as maiores concentrações de chumbo nos solos ocorrem da superfície a profundidades de até 5 cm, dependendo das características, como acidez e concentração de matéria orgânica (WHO, 2008). O órgão de proteção ambiental americano US- EPA (United States Environmental Protect Agency), preconiza o valor máximo de chumbo em solos de 400 µg g⁻¹.

Segundo a orientação da CETESB, o valor de referência de qualidade (VRQ) para o solo limpo é de 17 mg de Pb/kg. Em concentrações acima de 72 mg/Kg podem ocorrer alterações prejudiciais ao solo e por isso são considerados valores de intervenção, enquanto que concentrações acima de 300 mg/Kg em áreas residenciais são concentração de riscos potenciais direto e indireto à saúde humana.

A imobilização desse metal pode ocorrer pela complexação com ácidos húmicos ou fúlvicos dos solos ou pela troca iônica com óxidos hidratados ou argila. O pH do solo pode promover a liberação do chumbo de complexos orgânicos para formas mais solúveis, como por exemplo, em solos com pH 5 e pelo menos 5% de matéria orgânica retêm o chumbo atmosférico na camada superior (entre 2 e 5 cm); em solos com pH entre 6 e 8 e alto teor de matéria orgânica, o chumbo pode formar compostos insolúveis, no entanto, para os mesmos valores de pH, mas menor teor de matéria orgânica pode haver formação de óxidos - hidróxidos de chumbo hidratados e precipitação na forma de carbonatos ou fosfatos; nos solos com pH entre 4 e 6 os complexos orgânicos do chumbo tornam-se solúveis e sofrem lixiviação ou são absorvidos pelas plantas (KABATA - PENDIAS, 2001). Em locais onde se concentram campos de treinamento de tiros e áreas próximas às vias de tráfego intenso e de indústrias, os teores de chumbo são bem mais elevados que aqueles encontrados em áreas isoladas.

Como citado anteriormente para uma avaliação precisa sobre a quantidade de chumbo em solos é necessário conhecer alguns parâmetros sedimentológicos que justifiquem a ocorrência deste elemento de forma natural ou antrópica na natureza. Tais parâmetros são pH, acidez e matéria orgânica. As rochas que originaram os solos, quando moídas e dissolvidas em água mantêm o pH próximo da neutralidade ($\text{pH} = 7$). Tal processo leva milhares de anos, apesar dessas rochas conterem substâncias pouco solúveis, elas sofreram reações ácidas aumentando a concentração de elementos de alta valência como ferro (Fe^{3+}) e alumínio (Al^{3+}). Quando a chuva ataca as rochas o próton H^+ reage desintegrando os minerais e liberando cátions e ânions para a solução. Além da composição das rochas outros fatores como relevo, clima, tempo, a ação do homem, também influenciam na liberação de elementos para a formação do solo. Alguns desses elementos são perdidos do sistema, enquanto que outros estão mais presentes na solução como carbonatos, sílica e os metais alcalinos e alcalinos terrosos (Na, K, Ca, Mg) e aumentos nas atividades de elementos como o alumínio e o ferro. A presença de tais elementos provoca a neoformação de argilominerais, que juntamente com a matéria orgânica, criam um campo elétrico negativo que atraem os cátions, evitando a sua percolação, sendo necessária também a presença de ânions para que ocorra a lixiviação. A decomposição de resíduos orgânicos por microorganismos também libera prótons e ânions como (NO_3^-), que aceleram o processo de acidificação do solo. Em geral a maior parte do alumínio presente no solo não é tóxica aos organismos vivos, pois, encontra-se contida nos minerais primários em sua forma estrutural, retido pelos átomos de oxigênio nas estruturas dos argilominerais e óxidos, porém em $\text{pH} < 5,5$ a alta concentração de H^+ promove o ataque aos minerais secundários provocando a ruptura desses minerais e liberando íons de alumínio, ou seja, primeiro o solo se torna ácido para depois aparecer o alumínio. O excesso de alumínio no solo com elevada acidez, pode tornar-se tóxico, causando graves anomalias ao sistema radicular, modificando os padrões de absorção e o metabolismo das plantas. Existem vários tipos de acidez, por exemplo; a *acidez ativa*, que é considerada a quantidade de H^+ presente na solução do solo, sua concentração é tão pequena que seus valores são expressos em pH ($\text{pH} = -\log \text{H}^+$), a *acidez trocável* refere-se a quantidade de íon de Al^{3+} adsorvido pelas cargas negativas do solo (CTC), os íons de Al^{3+} bloqueiam as cargas negativas dos coloides e mantêm um equilíbrio com a solução do solo, sua concentração pode ser superior a $0,2 \text{ mol kg}^{-1}$. Há uma quantidade muito grande de Al no solo, sendo que a grande maioria faz parte da estrutura dos coloides inorgânicos. O Al complexado pela matéria orgânica do solo pode ser

superior a mais de 100 vezes àquele que se encontra no complexo de troca, tal alumínio só é liberado para a solução se a matéria orgânica for destruída pelo ataque microbiano, a *acidez não trocável* refere-se à quantidade de hidrogênio ligado por ligações de coordenação aos grupos funcionais dos coloides orgânicos (MO) e inorgânicos (argilas e óxidos), para que esse hidrogênio se dissocie é necessário que se adicione OH^- na solução no solo. Sendo assim, quanto mais se adiciona OH^- ao solo, mais H se extrai; o que torna obrigatório citar o pH da solução extratora (por exemplo, acetato de cálcio pH 7,0), a *acidez potencial* do solo é somatório do $\text{Al}^{+3} + \text{H}^+$, e representa exatamente a quantidade de calcário a ser adicionada para elevar o pH do solo a um valor específico, de acordo com o que foi determinada (GIRACA e NUNES, 2016).

Os micronutrientes como zinco (Zn), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), boro (B), cloro (Cl), sódio (Na), cobalto (Co), silício (Si) e níquel (Ni) encontram-se em teores muito baixos no solo e a quantidade total varia de acordo com o material de origem, grau de intemperismo; e a disponibilidade nos solo depende do pH. Os elementos molibdênio, fósforo e cloro, encontram-se presentes no solo principalmente na forma de ânions: molibidato (MoO_4^{2-}), fosfato (H_2PO_4^-) e cloretos (Cl^-), enquanto que o zinco, cobre, ferro, manganês e alumínio encontram-se na forma de cátions (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+}), estes íons e os coloides presentes no solo formam uma solução coloidal. O óxido de ferro é muito comum em solos intemperizados e forma um coloide dependente do pH. Esse coloide em pH baixo possui carga predominantemente positiva e terá maior atração pelos íons de carga negativa como molibdatos, cloretos, fosfatos, porém em pH entre 7,5 a 8,0 o coloide formado por óxidos terá carga predominantemente negativa e atrairá mais íons com carga positiva, como: Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , essas variação nas cargas dos óxidos (coloide) são fundamentais para a disponibilidade de todos os nutrientes na solução do solo, por exemplo em pH baixo (ácido) os íons negativos são atraídos pelos coloides, deixando assim os íons micronutrientes catiônicos disponíveis. Em solos destacam-se a menor disponibilidade de alguns nutrientes (especialmente fósforo e molibdênio) e a toxidez de alumínio e manganês. (BERTON, 1989).

1.3.2 A PÓLVORA

Manuscritos antigos apontam que a pólvora foi descoberta na China no século IX, porém apenas no século XIII este explosivo ficou conhecido na Europa (CARDOSO, 2011). A pólvora negra é a mais antiga, acredita-se que ela tenha sido utilizada em armas de fogo a

partir do século XV na Europa e Ásia, e cuja constituição básica é de 75% de nitrato de potássio “salitre” (KNO_3), 13% de carvão vegetal (Cgrafite) e 12% de enxofre (S_8) (MAHONEY et al, 2006). Nessa mistura o salitre atua como comburente, enquanto que o carbono e o enxofre atuam como combustíveis. A pólvora negra usada em armas antigas apresentava muitos inconvenientes como: instabilidade, daí a dificuldade de armazenamento, higroscopicidade, isto é, absorve água do ambiente com muita facilidade, produz muito resíduo no interior da arma, em virtude disso era necessário limpar a arma antes de ser carregada, apresenta baixa potência, ocasionando velocidade baixa dos projéteis, produz muita fumaça, diminuindo a visão do alvo e facilitando a localização do atirador (NETO, 2009). A pólvora química (pólvora sem fumaça) criada pelo francês Paul Vieille em 1884, surgiu após a Batalha do Jenipapo, e foi adotada pelo governo francês em 1886. Este tipo de pólvora queima somente na superfície dos grãos, enquanto que os grãos maiores queimam mais vagarosamente, as taxas de queima mantêm-se controlada por uma camada superficial de detenção de chama, dessa forma, a pressão interna se torna relativamente constante ao propelir o projétil durante o percurso dentro do cano da arma, ocasionando uma maior velocidade. No caso dos canhões a pólvora os grãos utilizados são maiores, cilíndricos, com até o tamanho de um polegar e com sete perfurações, uma central e as outras seis formando um círculo na metade do caminho entre o centro e a face externa. Essas perfurações estabilizam a taxa de queima porque, enquanto o exterior se queima em sentido do interior, ocorre o inverso nos furos, para fora.

Apesar de ser denominada de pólvora sem fumaça, a pólvora química produz uma pequena quantidade de fumaça na sua combustão, este tipo de pólvora produz muito menos resíduo que a pólvora negra, e é formada pela reação de seus componentes e não apenas pela mistura, como ocorre com a pólvora negra, além de ser capaz de gerar muito mais pressão mesmo em pequenas quantidades

Atualmente a pólvora química é o propelente mais usado nos cartuchos de armas de fogo, sua produção industrial no Brasil iniciou em 1987 pela companhia brasileira de cartuchos (CBC). A pólvora CBC 216, fabricada no Brasil é constituída de 97% de nitrocelulose, 1,5 de difenilamina, 1% de sulfato de potássio e 0,2% de carbono grafite, sendo utilizada em cartuchos de calibre 38 SPL (CHENELLO, 2007). Pólvora sem fumaça pode ser classificada ainda em: pólvora de base simples (BS), constituída de pura nitrocelulose, pólvoras de base dupla (BD), nitrocelulose com até 50% de nitroglicerina e, por último,

pólvora de base tripla (BT), constituída por nitrocelulose, nitroglicerina, nitroguanidina, embebida em pequenas pelotas esféricas, lâminas ou cilindros extrudados, usando éter como solvente.

1.3.3 A ESPOLETA DA MUNIÇÃO

A espoleta de uma munição é uma mistura iniciadora, contendo em sua composição principalmente estifinato de chumbo ($C_6HN_3O_8Pb$), nitrato de bário $Ba(NO_3)_2$, trissulfeto de amônio (Sb_2S_3) e 2,4,6 trinitrotolueno (TNT) (VELHO., 2012; TOCCHETTO, 2014). Essa encontra-se depositada em um minúsculo dispositivo localizado na parte traseira dos cartuchos de armas de fogo, e quando se aciona o gatilho ocorre um impacto mecânico da bigorna contra a espoleta, ocasionando o amassamento, gerando calor e produzindo uma faísca que passa para o propelente (pólvora) através de pequenos furos, chamado de eventos, em seguida ocorre a combustão da pólvora produzindo grande concentração de material gasoso e incandescente, o qual ao se expandir dentro da cápsula da munição expulsa o projétil para fora do cano (ROMOLO, 2001). Presentes na nuvem gasosa formada no momento do disparo além dos gases produzidos pela combustão estão ainda componentes metálicos volatilizados através de condições específicas de pressão e temperatura, oriundos da detonação da mistura iniciadora da espoleta. Os metais volatilizados, são rapidamente condensados originando partículas esféricas ou esferóides muito pequenas (0,1 μm a 5 μm). Estas pequenas partículas são conhecidas como resíduo de tiro ou GSR (*Gun Shot Resíduo*). Os resíduos são compostos principalmente por elementos provenientes da deflagração da espoleta, da pólvora parcialmente fundida, de elementos presentes no cano da arma e do próprio projétil, são eles principalmente: o chumbo (Pb), o bário (Ba) e o antimônio (Sb). Após o disparo estes resíduos se depositam facilmente nas mãos, no rosto e nas roupas do atirador, na vítima e em pessoas próximas (BRASIL, 2012).

1.4 PRINCIPAIS MÉTODOS ANALÍTICOS USADOS NA DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE ARMAS DE FOGO

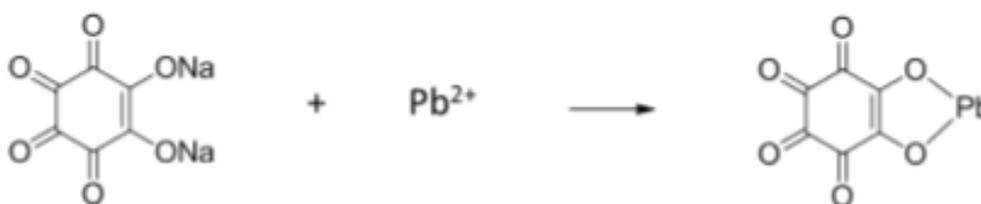
1.4.1 TESTES COLORIMÉTRICO

Trata-se de um dos métodos analíticos mais antigos usados na identificação de resíduos de disparo de armas de fogo e teve início na década de trinta. Alguns institutos criminalistas ainda utilizam rotineiramente testes colorimétricos por via úmida como método

não específico para identificação de resíduos de disparo de armas de fogo, principalmente usando o reagente rodizonato de sódio (reação *Felgl-Suter*). Uma das vantagens dessa técnica é a sua rápida aplicação e o seu baixo custo, podendo ser empregado em análise *in situ* (OLIVEIRA, 2006; ROMULO, 2001; VELHO, 2012; SILVA e SANTOS, 2014)

A técnica consiste na pulverização do reagente na amostra analisada, pois a reação de chumbo com o rodizonato de sódio (Figura 6) produz um complexo de coloração vermelho-púrpura, que é facilmente visualizado (SARKIS et al., 2007). Em alguns casos ainda é possível a identificação do bário, pois a reação é seletiva para o bário e produz como produto final um composto de cor alaranjada. Para muitos autores esse teste é ineficiente, pois o complexo formado é fotossensível, sofrendo decomposição em compostos incolores em um curto espaço de tempo, gerando falsos negativos (DALBY et al., 2010). Outro fator importante é que a reação não é específica, o que possibilita a reação do íon rodizonato com outros cátions bivalentes, produzindo assim complexos com a mesma coloração, o que gera falso positivo. (ROMOLO 2001).

Figura 6 - Reação química com rodizonato de sódio para identificação de íons Pb^{2+}



Fonte: Adaptado de Vanini, 2014

Atualmente os testes químicos com rodizonato de sódio não são considerados úteis para identificação de partículas presentes nos resíduos de disparo de armas de fogo, pois não possuem sensibilidade capaz de identificar todos os três elementos marcadores: chumbo, bário e o antimônio. A não identificação desses três elementos consiste em falta de prova técnica. A ineficiência do método se deve a alguns fatores como: a pequena quantidade de resíduos (miligramas) presentes nas mãos do atirador, a dimensão das partículas (0,1 a 100 μ m) e a sensibilidade da própria técnica. É importante entender que, a identificação de dois dos três elementos citados (chumbo e bário), implica apenas em um indicativo de disparo, e não sendo, portanto, uma prova cabal definitiva, pois não permite distinguir resíduos de tiro e

resíduos ocupacionais ou ambientais. Em alguns países os peritos só fazem a coleta para análise de resíduo de disparo de armas de fogo em até oito horas, após esse período, muito raramente pode ser encontrado algum resíduo nas mãos do atirador (ROMÃO et al, 2011).

1.4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Este método foi utilizado na identificação de resíduo de disparo de arma fogo pela primeira vez na Inglaterra pelo laboratório da polícia forense metropolitana no final da década de 60 (ROMOLO E MARGOT, 2001). O primeiro trabalho descrevendo análise de resíduo de arma de fogo por MEV/EDS utilizando elétrons retroespehados para facilitar a identificação de resíduos de disparo, foi publicado pelo “Journal of Forense Sciences”. A técnica é baseada no bombardeamento de elétrons sobre a amostra, enquanto que detectores monitoram a intensidade dos sinais secundários gerados pela interação deste, resultando em imagens de fácil interpretação, devido a grande profundidade do campo e permitindo a visualização de aspectos tridimensionais, cuja resolução é da ordem de 1 a 5 nm, neste caso tem-se análise microestrutural de materiais sólidos. Essa técnica tem sido defendida por um grande número de peritos, por permitir correlacionar a morfologia e a composição química das partículas marcadoras oriundas do disparo de arma de fogo (Pb, Ba, Sb). Em alguns casos essa técnica não exige preparação, além de obter diferentes tipos de imagens podendo se combinar a análise microestrutural com a análise química. A técnica do MEV/EDX, não tem mostrado eficácia na identificação de resíduos de munição limpa (*range ammunition*) de uso exclusivo das Forças Armadas, fabricado no Brasil a partir de julho de 1988 pela CBC (Companhia Brasileira de Cartuchos). Esses cartuchos não apresentam metais pesados em sua composição, e os projéteis são totalmente encamisados para evitar a evaporação do chumbo. A munição é composta por uma mistura iniciadora, formada por diazol, nitrato de estrôncio, pólvora e tetrazeno, e os produtos originados na combustão são na sua maioria gasosos, dentre eles monóxido de carbono, dióxido de carbono, vapor d’água, nitrogênio e óxido de estrôncio, e uma quantidade ínfima de resíduos sólidos (CHEMELLO, 2013).

1.4.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

A técnica de fluorescência de raio X (FRX) passou a ser utilizada na identificação de resíduos de disparo de arma de fogo na década de 50, quando foram produzidos os primeiros

equipamentos comerciais. Permite identificar os metais característicos dos propelentes usados na confecção dos cartuchos de armas de fogo nas munições tradicionais (Pb, Sn, Sb), porém não é específica apenas para estes elementos. Nas munições livres de metais pesados é possível identificar titânio e estrôncio, quando presentes em grandes quantidades. Suas principais vantagens são: rapidez, baixo custo por análise, não exige preparação da amostra, podendo ser sólida (50 µm), pulverizada ou líquidas e filtros, é multielementar, seletiva, realiza a determinação qualitativa, semiquantitativa e quantitativa, não destrutiva, ou seja, os vestígios podem ser submetidos a outras técnicas de análise. Apesar de ser uma técnica sensível, quando comparada a outras técnicas como ICP OES e ICP-MS, sua sensibilidade ainda é muito baixa, principalmente para o antimônio “Sb” (em geral µg g⁻¹) (ROMÃO et al, 2011).

1.4.4 ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA EM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS)

A literatura demonstra que a técnica de Espectroscopia de Emissão em Plasma Induzido por Laser (LIBS) pode ser utilizada na área forense para fins de investigação de resíduos de disparos de armas de fogo, principalmente por ser uma técnica de resposta rápida, baixo custo e que não requer pré tratamento da amostra. Em parceria com a Polícia Federal foram obtidas amostras de voluntários que se submeteram às sessões de tiros com armas de calibre 9mm, .38S&P, .380 e .357 e com diferentes tipos de munição. Utilizou-se uma fita adesiva marca 3M Scotch (45mmx50m) para coletar amostras nas mãos dos atiradores em torno dos dedos polegar e indicador. Coletam-se também amostras em indivíduos que nunca atiraram. Para tal determinação foi utilizado um laser de Nd:YAG operando a 120 mJ por pulso (5 ns) em 1064 nm foi empregado como fonte para obtenção do espectro de emissão e um único pulso foi usado para vaporizar e excitar. Os resultados apontaram a presença de resíduos de Ba, Pb e Sb nas mãos dos atiradores mesmo tendo lavado as mãos e para os indivíduos que nunca atiram foram detectados apenas Na, Ca e K, o que demonstra que a técnica se mostrou promissora para determinação de resíduos de munição de armas de fogo para investigação criminal (SILVA et al, 2009).

1.4.5 ESPECTROSCÓPIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP MS)

A utilização do ICP-MS como técnica teve início no final dos anos sessenta, sendo hoje uma das técnicas espectro-analíticas mais eficientes para a determinação de uma série de elementos em níveis de concentração que variam de altos teores até traços e ultratraços, possui uma faixa ampla, e produz espectros mais simples e fáceis de serem interpretados que os espectros de emissão óptica. A técnica de ICP-MS adequa-se muito bem às análises multielementares e às determinações de razões isotópicas (SKOOG, 2002). Apresenta alta sensibilidade, grande precisão e exatidão, além de ser extremamente rápida e relativamente livre de interferências. Essa técnica tem sido usada em diversas análises, nas indústrias de semicondutores e eletrônica, em geoquímica, nas análises ambientais, em pesquisas médicas, biológicas, arqueológicas, na área forense, dentre outras áreas (MONTASER, 1998., KOONS et al, 1988., DUFOSSE, T., PATRICK T, 1998).

O sistema é composto por um local de introdução da amostra, uma fonte de ionização, um ponto de focalização, um analisador de massas e um setor de detecção de íons (BUCHMANN, 2000). Introduz-se a solução através de uma nebulização pneumática convencional, sendo que apenas uma quantidade mínima alcançará a tocha (apenas 1% da amostra), composta por uma montagem de tubos de quartzo sustentados por uma energia acoplada a um gerador de radiofrequência (27 ou 40 MHz). O argônio é o gás mais utilizado na produção do plasma, que é gerado através de uma descarga elétrica à pressão atmosférica dentro e no final da abertura dos tubos de quartzo. Tubos laterais montados tangencialmente à tocha são supridos com gás criando um fluxo em redemoinho para assegurar que o plasma quente se mantenha claro e limpo na ponta do tubo injetor do capilar central. A maior parte da amostra em aerossol é carregada por um fluxo de gás frio que perfura um canal através do centro do plasma. O aquecimento do gás no centro do canal é feito principalmente por radiação e condução. Com a descarga elétrica os elétrons livres colidem com os átomos de argônio, transferindo suas energias, em seguida o plasma é aquecido e forma bola de fogo (descarga brilhante). Ao entrar em contato com a tocha (plasma) do ICP a amostra é aquecida a uma temperatura de 8000 K, em consequência disso ocorrem as etapas de dessolvatação, dissociação, atomização e ionização. Os elementos presentes na amostra são convertidos a íons e são transferidos de uma região de alta temperatura e pressão para outra região a

temperatura ambiente e alto vácuo através de uma interface, que é formada por dois cones metálicos (1mm) perfurados no centro e mantidos à vácuo, em seguida os íons penetram na região de focalização formada por lentes eletrostáticas que melhoram a detecção do instrumento, em seguida o feixe é acelerado, colimado e arremessado em direção as paredes do campo magnético sendo separados de acordo com a razão massa/carga. Durante esse processo é comum ocorrer colisões entre íons com as paredes do campo magnético, além de repulsão entre íons, o que gera perda de energia cinética que é compensada por nova aceleração e arremesso contra um campo elétrico normalizando assim as energias individuais. Por fim, os feixes de íons homogêneos atravessam o espectrômetro de massas e chegam a um sistema analisador que determina as concentrações de todas as espécies envolvidas. (FREITAS, 2010)

2 OBJETIVOS

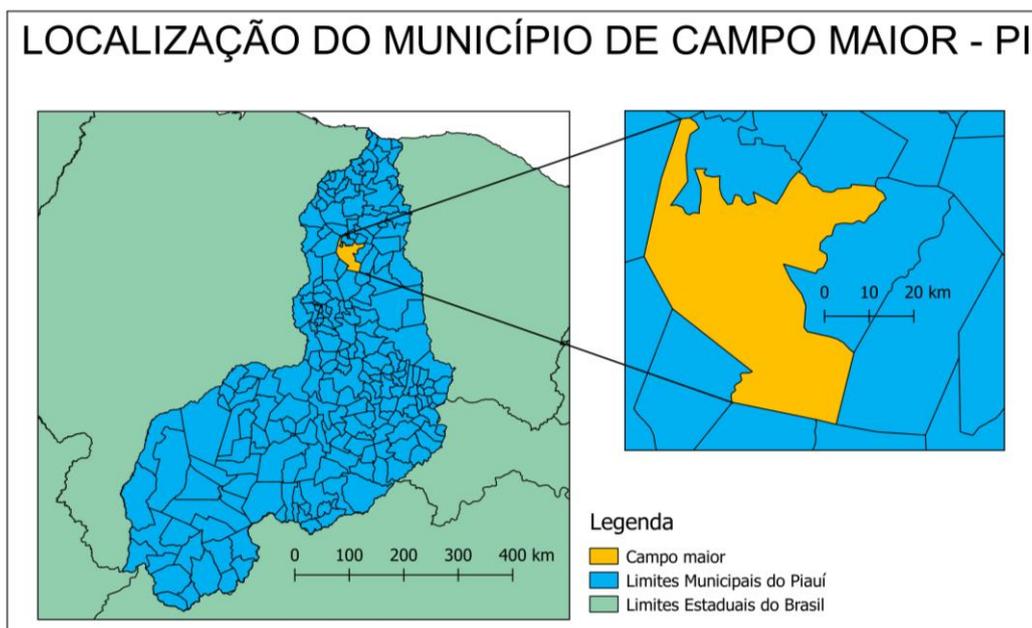
O objetivo do presente trabalho foi utilizar técnicas de prospecção geoquímica com os procedimentos analíticos que possibilitem identificar estruturas de resíduos não visíveis a olho nu, apontados como marcadores químicos de disparo de armas de fogos do início do século XIX usadas na Batalha do Jenipapo, medir seus níveis de concentração de elementos e comparar os fatores que influenciam a permanência desses elementos no solo, como: pH, acidez total, matéria orgânica, entre outros

3 METODOLOGIA

3.1 COLETA DE AMOSTRAS

A coleta de amostras de sedimentos foi realizada com o auxílio da professora Dra. Maria do Amparo Alves de Carvalho, autora da tese que envolveu a pesquisa arqueológica sobre a Batalha do Jenipapo na cidade de Campo Maior (Figura 7) (CARVALHO, 2014).

Figura 7 - Mapa de localização da cidade de Campo Maior (Piauí-Brasil)



Fonte: Lima, 2017

Os pontos de coleta de amostras foram indicados pela citada pesquisadora, como os mais prováveis, segundo dados históricos. Cerca de 500 g de sedimentos foram coletados por amostra com o auxílio de um trado, e em seguida acondicionados em sacos plásticos, etiquetados com a seguinte catalogação: B.J refere-se a Batalha do Jenipapo, 16 representa o ano de coleta da amostra, e os valores sequenciais de 01 a 10 como a sendo a ordem de amostragem dos sedimentos coletados.

3.2 EXAMES

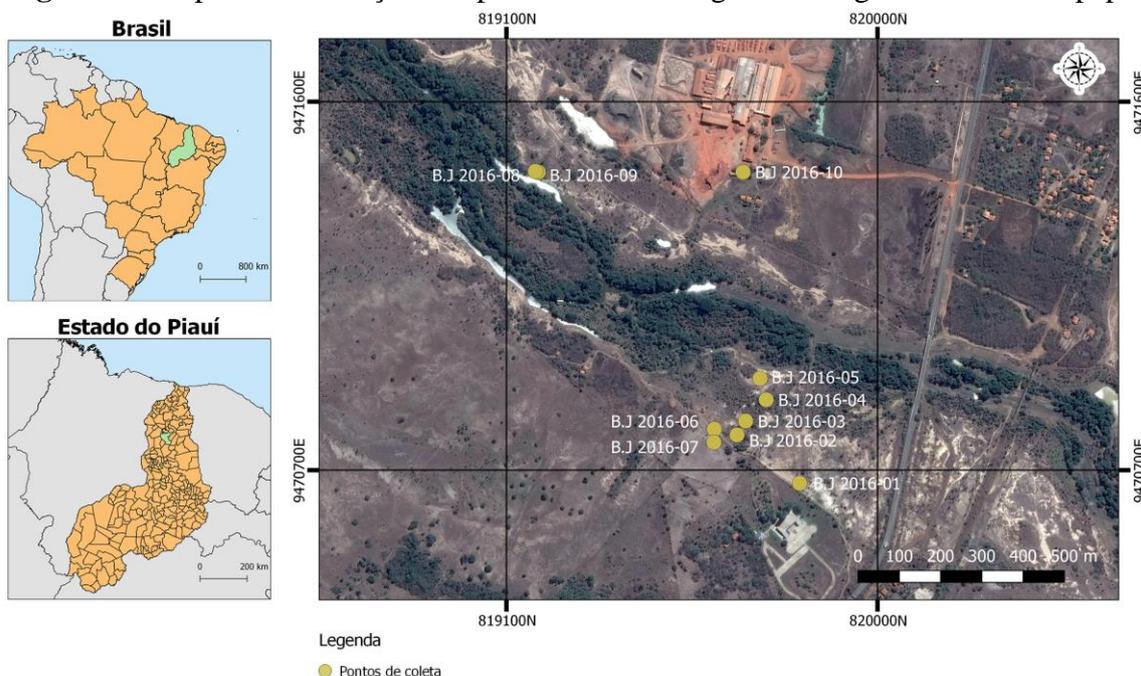
Durante a coleta foi identificada a localização geográfica, a profundidade e a altitude de cada ponto, onde foi extraído a amostra, e em cada amostra foram realizados exames descritivos óptico-visuais com o auxílio do código Munsell cores (MUNSELL, 1975), conforme pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1 -Localização geográfica, altitude, profundidade de coleta das amostras e classificação pelo código Munsell de cores

Amostra	Localização	Altitude	Profundidade	Código Munsell	Cor munsell
B.J16.01	23M 0819811 9470668	117m	37 cm	10YR7/1	Light gray
B.J16.02	23M 0819659 9470786	118m	25 cm	10YR5/6	Yellowish Brown
B.J16.03	23M 0819680 9470820	119m	10 cm	10YR4/6	Dark Yellowish Brown
B.J16.04	23M 0819730 9470872	116m	23 cm	10YR5/4	Yellowish Brown
B.J16.05	23M 0819715 9470924	116m	58 cm	10YR6/4	Light Yellowish Brown
B.J16.06	23M 0819604 947080	118m	117 cm	10YR5/4	Yellowish Brown
B.J16.07	23M 0819603 9470768	119m	20 cm	10YR4/3	Brown
B.J16.08	23M 0819674 9471428	121m	30 cm	10YR6/4	Light Yellowish Brown
B.J16.09	23M 0819177 9471428	120m	30 cm	10YR6/3	Pale Brown
B.J16.10	23M 0819170 9471430	118m	50 cm	10YR5/3	Brown

A Figura 8 apresenta a localização especial de amostragem de cada um dos pontos geográficos da região onde provável ocorreu a Batalha do Jenipapo.

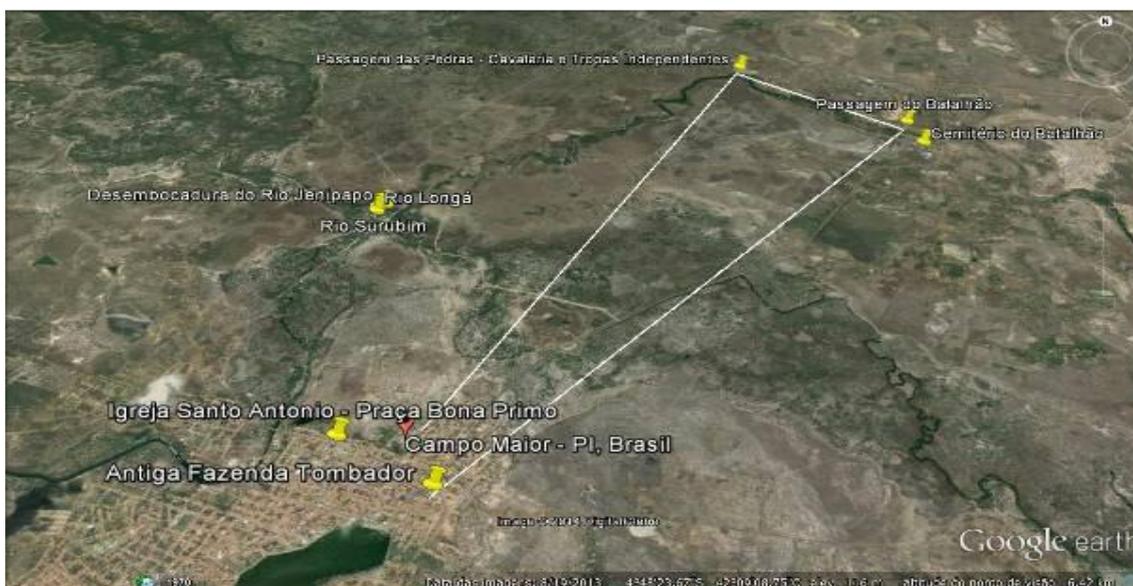
Figura 8 - Mapa de localização dos pontos de amostragem ao longo do riacho Jenipapo



Fonte: Lima, 2016

A escolha dos pontos de amostragem foi baseada no trabalho de doutoramento da Profa. Dra. Maria do Amparo, que acompanhou a coleta das amostras, sugerindo o provável caminho percorrido pelas tropas do major Fidié, conforme mostra a Figura 9

Figura 9 - Mapa Aéreo do campo da Batalha do Jenipapo, caminho das tropas, desembocadura e encontro dos rios Jenipapo Surubim Longá e a Cidade de Campo Maior - PI



Fonte: Carvalho, 2014

3.3 ANÁLISES

3.3.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICO - MINERALÓGICA

No laboratório de Química Analítica da UFPI, as amostras coletadas foram submetidas a análise granulométrica, medição de pH e acidez potencial. Em parceria com as universidades de Minas Gerais (UFMG) e de Campinas (UNICAMP) foram realizadas respectivamente as análises de matéria orgânica e Fluorescência de Raios X (FRX), Espectroscopia de Emissão Óptica em Plasma Induzido por Laser (LIBS) e Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).

3.3.1.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

As amostras secas foram devidamente pesadas, e em seguida colocadas em jogo de peneiras montadas em ordem decrescente de malhas (4,76 mm; 2,38 mm; 1,19 mm; 0,59 mm; 0,297 mm; 0,149 mm e 0,074 mm) sobre um prato de fundo, levados a uma bandeja vibratória por um tempo de peneiramento de aproximadamente 20 minutos. As frações das peneiras

foram devidamente pesadas em uma balança analítica (Denver instrument, modelo APX-200) e classificadas de acordo com a escala granulométrica proposto pelo método Wentworth (BICHO, 2006) conforme mostra a Tabela 2. A textura do solo é definida pela proporção relativa das classes de tamanho de partículas de um solo e a Sociedade Brasileira de Ciência do Solo define quatro classes de tamanho de partículas menores do que 2 mm, usadas para a definição da classe de textura dos solos: areia grossa de 2 a 0,2 mm (2000 a 200 μm); areia fina de 0,2 a 0,05 mm (200 a 50 μm); silte de 0,05 a 0,002 mm (50 a 2 μm); argila correspondente a frações menores do que 2 μm (REINER E REINER, 2006).

Tabela 2- Escala de Wentworth para classificação de solos baseados na granulometria

Tipo de granulação	Tamanho médio (mm)
Bloco	> 256
Calhau	64 – 256
Seixo	4 - 64
Grânulo	2 – 4
Areia muito grosseira	1 – 2
Areia grosseira	0,5 – 1
Areia média	0,25 – 0,5
Areia fina	0,125 – 0,25
Areia muito fina	0,625 – 0,125
Silte grosseiro	0,0312 -0,625
Silte médio	0,0156 – 0,0312
Silte fino	0,0078 – 0,0156
Silte muito fino	0,0039 – 0,0039
Argila	<0,0039

Fonte: Adaptado de BICHO, 2006.

3.3.1.2 ANÁLISE DE PH E ACIDEZ POTENCIAL

Para as medidas de pH, pesou-se aproximadamente 1,00 g de cada amostra seca em balança analítica (Denver instrument, APX-200), em seguida adicionou-se 20 mL de cloreto de cálcio 0,01 mol/L e agitou-se a 130 rpm durante uma hora. Após decantar o sedimento o

líquido sobrenadante foi filtrado e em seguida medido o pH. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

Para análise da acidez potencial, pesou-se aproximadamente 5,0000 g da amostra TSFA (0,59 mm), em seguida adicionou-se 100 mL de acetato de cálcio 1 mol L⁻¹, (tamponada pH = 7 com ácido acético). Logo após agitou-se o conteúdo deixando-se repousar por 16 horas. Decorrido esse período foi retirada uma alíquota de 25 mL do extrato e transferida para um erlenmeyer. Iniciou-se a titulação com NaOH 0,025 mol L⁻¹, previamente padronizado com biftalato de potássio, e utilizando fenolftaleína como indicador. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

3.3.1.3 ANÁLISE DE MATÉRIA ORGÂNICA

A análise de matéria orgânica foi realizada pelo método da perda ao fogo. Para isso foi realizado um pré-aquecimento do cadinho a 500 °C (aproximadamente 15 minutos), e em seguida resfriado no dessecador e realizada a pesagem para a tara. Pesou-se aproximadamente dois gramas de amostra em uma balança analítica (Denver instrument, modelo APX-200) e aquecida em mufla (JUNG, TB3012) a 900 °C. O percentual de matéria orgânica foi determinado de acordo com a equação abaixo:

$$\% \text{ matéria orgânica} = \frac{(m_c + m_{ac}) - (m_e)}{m_a}$$

Onde:

m_c = massa em g do cadinho

m_{ac} = massa em grama da amostra calcinada

m_a = massa inicial em grama da amostra

3.3.1.4 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA EM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS)

As medidas de LIBS foram realizadas em um equipamento *mad lab* constituído por um policromador echelle (Mechelle 5000, Andor Tehnology), laser pulsado Nd:YAG (20 Hz, 1064 nm, FWHM 5,2 ns, e energia máxima do pulso de 110 mJ) e detector ICCD (iStar DH734, Andor Technology). Para a realização das medidas foram preparadas pastilhas, misturando as amostras com uma pequena quantidade de PTFE (politetrafluoretileno), sendo em seguida maceradas. A pastilha foi preparada usando uma prensa automática (Air-EZ™ 20 toneladas, ICL) (6 ton/cm² durante 30 segundos) conferindo uma espessura de

aproximadamente 1 mm. As medidas foram realizadas empregando energia do laser de 20 mJ/pulso e para evitar o efeito do background causados nos primeiros instantes de formação do plasma foram utilizados um delay de 500 ns e a radiação emitida foi integrada por 1 μ s. Os sinais obtidos foram identificados utilizando o NIST *Atomic Spectra Library*. As medidas foram realizadas em triplicatas acumulando três pulsos em locais distintos ao longo da superfície da pastilha contendo a amostra.

3.3.1.5 ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

Pesou-se aproximadamente 2,00 g das amostras de sedimentos e transferiu-se para um colimador de 10 mm. As medidas foram realizadas em um espectrômetro de fluorescência de raios X (Shimadzu, EDX720) equipado com tubo de raios X de Rh, operando em uma tensão de 15 kV (Na-Sc) e 50 kV (Ti-U), a corrente foi ajustada automaticamente, de acordo com a análise, variando de 192 – 597 μ A (Na - Sc) e de 44 a 64 μ A (Ti - U). O tempo de análise foi de 100 segundos, realizadas sob vácuo.

3.3.1.6 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-MS).

Realizou-se a determinação de Pb e Cu no solo coletado no palco da Batalha do Jenipapo, Campo Maior-PI. Para tal feito, procedeu-se a amostragem simples do solo, sendo coletado em diferentes pontos e reunido em um recipiente plástico. No laboratório, o sedimento foi quarteado e seco em estufa com temperatura ajustada a 60 °C. Posteriormente, a amostra foi submetida ao protocolo de decomposição; *ca.* 200 mg de solo foi adicionado a frascos de politetrafluoretileno, seguido da adição dos reagentes oxidantes, que consistiam de 10 mL de água régia (mistura HNO₃/HCl 37%, 1:3, v:v) e 5 mL de ácido fluorídrico 48% (Merck, Darmstadt, Alemanha). Para a decomposição da amostra, empregou-se um forno micro-ondas DGT 100 Plus (Provecto, Analítica) equipado com sensor de temperatura e um magnetron de 2450 \pm 13 MHz com potência nominal de 1200 na programação descrita na Tabela 3. Ao final, adicionou-se *ca.* 300 mg de ácido bórico para eliminar o flúor, na forma de fluorato de boro. Então, por alguns minutos, os frascos foram deixados abertos para exaustão dos gases gerados, em seguida, as soluções das amostras foram filtradas e tiveram os volumes retomados para 50 mL utilizando água deionizada. O método de decomposição anteriormente descrito, já havia sido empregado em outra oportunidade pelo grupo GEPAM na decomposição de solos (Alves et al, 2001).

Para as medidas de cobre e chumbo foi utilizado um espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (Perkin Elmer) avaliando as razões massa/carga 63 para o cobre e 208 para o chumbo com voltagem no quadrupolo (RPq) de 0,7 V. O sistema de introdução de amostras consistiu de um nebulizador concêntrico com câmara de nebulização ciclônica. As medidas foram realizadas em triplicatas totalizando cinco leituras para cada réplica.

Tabela 3 - Condições de operação do instrumento de ICP-MS para análise quantitativa de cobre e chumbo.

Parâmetros	Cu	Pb
Fluxo do gás nebulizador - Ar	0,79 L min ⁻¹	0,79 L min ⁻¹
Fluxo do gás auxiliar - Ar	1,1 L min ⁻¹	1,1 L min ⁻¹
Fluxo do gás do plasma	0,7 L min ⁻¹	0,7 L min ⁻¹
Potência da radiofrequência	1200 W	1200 W
Tempo de residência	20 ms	20 ms
Tempo de integração	2000 ms	1000 ms

3.3.2 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

O tratamento dos dados analíticos foi realizado por meio da matriz de dados das amostras *versus* concentração elementar, contendo 28 variáveis. O modelo quimiométrico construído foi o não-supervisionado de reconhecimento de padrão baseado em Análise por Componentes Principais (PCA) cujo software utilizado foi o Unscrambler® X. Como as unidades das concentrações, em ppm, dos dados de FRX se encontra em uma faixa extensa e que as variáveis possuem igual importância para obter a distinção das amostras, foi selecionado o tratamento de dado por autoescalamiento que consiste em subtrair de um valor médio os resultados para uma mesma variável e dividir pelo desvio-padrão do grupo da mesma variável.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As técnicas de prospecção geoquímicas em arqueologia mostram que é possível detectar estruturas arqueológicas não visíveis a olho nu na superfície, o que possibilita o fornecimento de informações como origem, função ou atividade exercida no local, pois tais atividades modificam o ciclo natural de formação do solo e produzem alterações físicas e químicas (MANZILLA, 1994). Nesse sentido, torna-se importante avaliar alguns fatores que podem influenciar na deposição química dos metais em sedimentos, tais como, a quantidade de matéria orgânica, o pH em conjunto com a acidez e a granulometria.

A Tabela 4 mostra os valores de pH, a acidez potencial (concentração de íons H^+ e Al^{3+}) e a matéria orgânica.

Tabela 4 - pH, acidez e matéria orgânica das amostras de sedimentos

AMOSTRAS	pH (s) ¹	ACIDEZ ($mmol L^{-1}$) (s)	MO ² (% m/m)
B.J16.01	6,6 (0,2)	2,04 (0,08)	0,86
B.J16.02	6,6 (0,3)	1,27 (0,05)	2,10
B.J16.03	6,6 (0,3)	0,47 (0,05)	3,37
B.J16.04	6,6 (0,4)	1,05 (0,02)	2,19
B.J16.05	6,9 (0,4)	0,19 (0,02)	0,87
B.J16.06	6,8 (0,2)	1,39 (0,05)	1,87
B.J16.07	6,8 (0,1)	1,21 (0,03)	2,30
B.J16.08	6,1 (0,3)	2,84 (0,04)	1,11
B.J16.09	6,1 (0,1)	3,00 (0,17)	0,93
B.J16.10	6,7 (0,1)	2,06 (0,07)	3,04

¹ refere-se a estimativa do desvio padrão da triplicata

² matéria orgânica

A acidez do solo é determinada, sobretudo pela concentração da fração do ácido húmico (CUNHA et al, 2007), os valores para as amostras em estudo ficaram entre 0,19 a 3,00 $mmol L^{-1}$, enquanto que o pH ficou em torno de 6,6. Além disso, dados como a matéria orgânica variou de 0,86 a 3,37% (m/m). Apesar de a literatura não apresentar valores característicos para locais onde houve intensa atividade antrópica, como os campos de batalha, esses dados fornecem informações relevantes e podem explicar em parte os processos químicos de acumulação ou lixiviação de metais oriundos de armamentos bélicos.

A matéria orgânica e a acidez tem sido estudadas como um dos componentes que influenciam a transformação do chumbo metálico em ambientes sedimentológicos. (JORGENSEN et al, 1987; MA et al., 2007; DUGGAN e DHAWAN, 2007) encontraram maiores teores de chumbo total extraível em amostra de campo de tiro, sugerindo que o intemperismo da superfície das balas foi mais significativo devido as condições ácidas e da matéria orgânica. Isto ocorre em parte porque os ácidos húmicos podem ligar-se ao chumbo metálico presente nas superfícies das balas, acelerando a intempérie e com isso expõe nova superfície do metal em seguida ocorre decomposição do material orgânico pelos organismos microbianos promovendo a liberação de CO₂ e a transformação do chumbo metálico em minerais que se depositam nos solos. Além disso, os ligantes orgânicos presentes nos solos atuam de forma semelhante aos quelatos que podem potencialmente formar complexos metálicos dissolvidos, aumentando a sua mobilidade no solo (SAUVE et al., 1997).

Estudos sobre a lixiviação de metais em solos também é um aspecto importante a ser avaliado, principalmente quando se trata de um evento que ocorreu em um período longo de tempo, pois a dinâmica dos sedimentos, devido aos fatores climáticos pode alterar toda a característica da época passada. Sauve et al (1997) estudou a lixiviação do chumbo na presença de matéria orgânica e demonstrou que há um aumento da solubilidade do chumbo. Em comparação com o valor do pH dos sedimentos das amostras, Rooney et al, (2007) realizaram tratamento com armamentos em campos de batalha em solo com pH entre 6,5 e 8,0 e obtiveram maior quantidade de material de crosta comparados com tratamento a pH 4,5 e 5,5. Isto porque o aumento da taxa de transformação do chumbo metálico ocorre em pH mais baixo, solubilizando minerais secundários, formados na superfície, na qual expõe novas superfícies metálicas para intemperismo (MA et al., 2007). Apesar de o pH do solo da região em estudo ter ficado em média de 6,6, o longo período histórico de ocorrência da batalha pode influenciar no intemperismo metálico, principalmente por aspectos climáticos que favorecem a oxidação do chumbo metálico em íons.

Como já discutido anteriormente, a transformação do chumbo metálico também é afetada por aspectos como o clima, com locais em altas temperaturas e precipitação durante todo o ano, pois a umidade acelera o processo de intemperismo do chumbo, enquanto que a baixa umidade limita a produção de produtos de corrosão potencialmente solúveis (CHEN et al, 2002). O local onde as amostras foram coletas está inserido em um ambiente propício para

o aumento da solubilidade do metal no solo, pois trata-se de um local as margens de um riacho e cuja temperaturas são altas durante todo ano.

A avaliação granulométrica de sedimentos também é outro fato que merece atenção, quando se pretende verificar níveis de concentração de metais em sedimentos. A Tabela 5 exibe as características granulométricas das amostras em estudo.

Tabela 5 - Resultados da análise granulométrica das amostras de sedimentos

Amostras	Granulometria (%)							
	Seixo	Grânulo	Areia					Silte grosseiro
			Muito grosseira	Grosseira	Média	Fina	Muito fina	
B.J16.01	3,5	9,5	3,3	7,9	19,3	38,3	10,8	4,0
B.J16.02	21,0	11,0	4,5	13,9	24,1	8,6	2,7	-
B.J16.03	51,7	17,0	11,2	5,2	10,5	-	-	-
B.J16.04	28,5	16,6	5,3	4,8	12,9	18,9	7,2	-
B.J16.05	22,7	24,6	4,7	12,0	25,9	6,6	0,3	-
B.J16.06	24,1	20,9	4,2	4,1	30,7	9,2	1,6	-
B.J16.07	22,1	13,6	3,6	6,1	14,0	16,3	12,1	6,2
B.J16.08	0,2	0,8	1,2	0,4	2,0	18,1	36,3	39,8
B.J16.09	0,0	0,3	0,3	0,2	1,1	31,0	40,2	24,4
B.J16.10	20,5	30,0	23,3	17,8	5,6	0,6	0,04	-

Para que se possa reconstruir o paleoambiente a partir de vestígios arqueológicos, é importante que se faça o estudo dos sedimentos do ambiente, pois esta ferramenta é a base da investigação morfológica, que permite conhecer os estágios de deposição, o grau de intemperismo dos sedimentos ao longo do tempo e fazer inferências sobre as mudanças climáticas que ocorreram durante o período. Observando a Tabela 5 percebe-se que as amostras de sedimentos podem ser facilmente classificadas como sendo de natureza arenosa. A maior parte dos sedimentos transportados por energia fluvial são areias, siltes e argila, enquanto que os seixos e calhaus dependem, geralmente, de situações especiais de grande energia como grandes rios ou momentos de cheia.

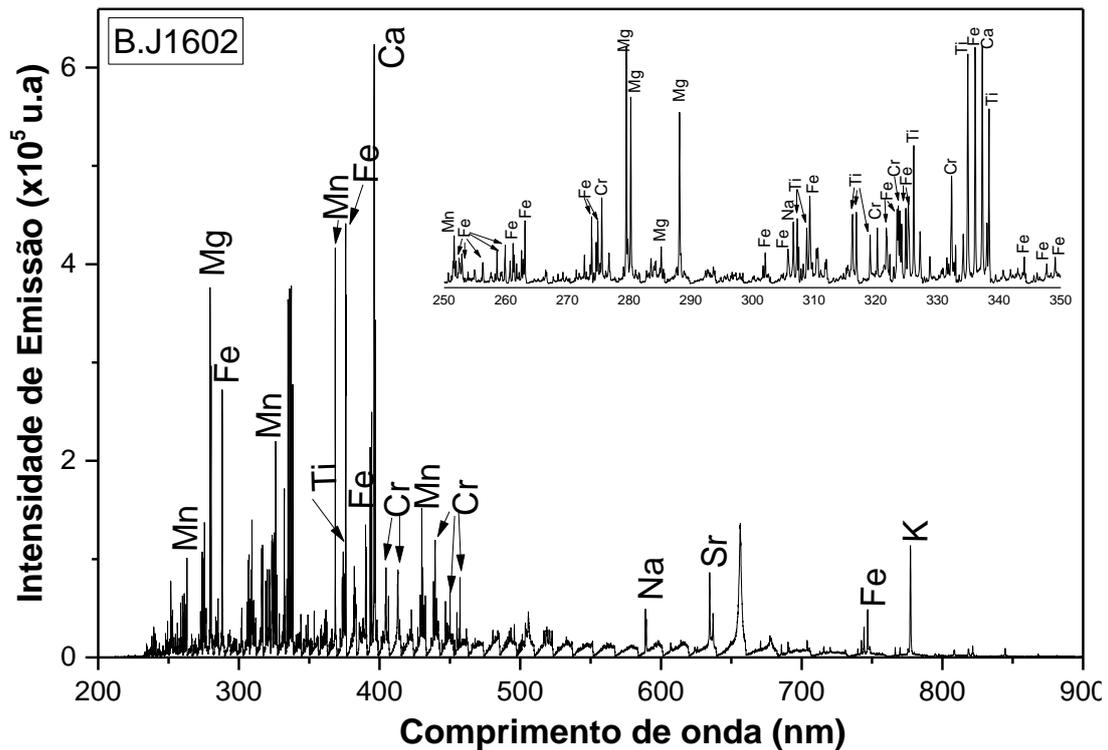
Ainda de acordo com a avaliação granulométrica algumas características são intrínsecas de ambientes com solo arenoso como, por exemplo, a menor porosidade, boa drenagem e aeração, mais lixiviável, matéria orgânica baixa e rápida decomposição. Sobre essa última característica os resultados corroboram com os dados da Tabela 4 em que o teor de matéria orgânica não ultrapassou 4%.

Ainda sobre a análise granulométrica sabe-se que há uma maior facilidade de adsorção dos metais em sedimentos com tamanhos de partículas menores, sobretudo das classes arenosas e siltsas. Assim, quaisquer marcas de indícios de um solo enriquecido por metais serão facilmente retidas no ambiente em estudo devido sua característica de partículas de grânulos finos que possuem elevadas áreas superficiais e propiciam maior interação da fração granulométrica com os íons.

Para a determinação dos teores semitotais ou “lixiviáveis” (elementos- traço e metais) em amostras de solo o mais recomendável, segundo a literatura é o método USEPA SW-3051 a (USEPA, 2007) para diferentes elementos químicos de relevância ambiental que utiliza a fração granulométrica com tamanho médio de partícula de 0,074 mm. Em virtude da B.J16.03 não apresentar essa fração correspondente, a mesma foi excluída do conjunto de amostras a serem utilizadas para análise elementar (FANG e AHMAND, 2014).

Na tentativa de se realizar o *screening* da amostra e verificar níveis de concentração elementar (principalmente chumbo, antimônio e cobre) utilizou-se a técnica LIBS por possuir características como a análise direta, dispensa do preparo de amostras (necessidade apenas do preparo de pastilhas contendo a amostra), medidas rápidas e o seu caráter multielementar. A Figura 10 apresenta o resultado da análise multielementar empregando a técnica LIBS.

Figura 10 - Espectro elemental obtidos pela técnica LIBS



Como pode ser observado na Figura 10 os elementos químicos Pb, Sb e Cu, por serem elementos minoritários, não foram detectados pela técnica LIBS, mas o *screening* das amostras mostrou que elementos como Fe, Mn, Cr, K, Na, Sr, Ti, Mg foram facilmente detectados, mostrando que se tratam de constituintes majoritários. Essa tendência da composição química se manteve em todas amostras analisadas, indicando que o solo da região em estudo possui um caráter homogêneo, apesar da dinâmica do local ser bastante diversificada, pois a coleta das amostras se deu em locais próximos e distantes das margens do rio Jenipapo.

Apesar de terem sido utilizadas diversas estratégias de análise como aumentar a incidência de pulsos nas amostras, alteração de parâmetros instrumentais como tempo de *delay* e de integração e mudanças na energia do laser. A espectroscopia LIBS não apresentou detectabilidade suficiente para estimar os elementos marcadores de campo de tiros.

A Figura 10 mostra ainda que os solos em estudo são ricos em ferro, o que em parte pode ser um interferente espectral para a detecção dos elementos oriundos de campos de tiro, em especial para o chumbo que possui a linha de emissão em 405,7 nm que é bastante próxima de uma das linhas de emissão do Ferro que se encontra em 406,36 nm. Fang e Ahmand (2014) realizaram o estudo do efeito de matriz para a detecção de metais como Hg,

Pb, As, Zn, Cd e Cr e perceberam que o principal interferente é devido às diversas linhas de emissão que o ferro apresenta ao longo de toda a faixa espectral disponibilizada por LIBS.

Em vista disso foi realizada a determinação quantitativa por FRX utilizando equações matemáticas baseadas no método de parâmetros fundamentais e instrumentais (NAGATA et al., 2001). Trata-se de uma metodologia para correção dos efeitos matriz de diversas amostras e a minimização da utilização de padrões, porém com desvantagem de ser pouco precisa. A Tabela 6 apresenta os resultados referentes à determinação quantitativa das amostras de sedimentos por Fluorescência de Raios X para óxidos (Na_2O , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , CaO , P_2O_5) e alguns elementos (Ti, Mn, Ba, Sb, Pb, Cu, Cr, Ni, Zn, Zr, S, V, Co, Ga, Sr, Y, Hf, W, U e Th).

Tabela 6 - Dados de Fluorescência de Raios X (ppm m/m) das amostras de sedimentos

Composição	B.J16.01 (ppm±s*)	B.J16.02 (ppm±s)	B.J16.04 (ppm±s)	B.J16.05 (ppm±s)	B.J16.06 (ppm±s)	B.J16.07 (ppm±s)	B.J16.08 (ppm±s)	B.J16.09 (ppm±s)	B.J16.10 (ppm±s)
Na₂O	-	-	6320 (+- 4710)	-	9470 (+-4030)	20330 (+- 4150)	2540 (+- 4260)	25900 (+- 4150)	-
MgO	-	-	2870 (+- 1110)	-	-	-	1162 (+- 990)	18 (+- 1320)	2770 (+-1770)
SiO₂	858700 (+-990)	836190 (+-1040)	811460 (+- 1090)	873970 (+-1050)	872310 (+-1010)	823020 (+- 1000)	867000 (+- 1030)	838740 (+- 1010)	796,020 (+- 1180)
Al₂O₃	102000 (+-580)	90000 (+-600)	78380 (+- 600)	61600 (+- 540)	61430 (+- 510)	90640 (+- 5800)	74560 (+- 560)	74230 (+- 550)	96140 (+- 730)
Fe₂O₃	9500 (+-40)	26130 (+-60)	41440 (+- 80)	25040 (+- 50)	16790 (+- 50)	20180 (+- 60)	22910 (+- 60)	22260 (+- 60)	55610 (+- 110)
K₂O	6380 (+-40)	6020 (+-40)	9980 (+- 50)	9000 (+- 50)	3950 (+- 30)	5510 (+- 40)	6120 (+- 40)	7400 (+- 40)	12480 (+- 60)
CaO	2510 (+-20)	2600 (+-30)	4580 (+- 30)	4830 (+- 30)	2450 (+- 20)	2530 (+- 20)	2950 (+- 30)	2600 (+- 20)	6800 (+- 40)
P₂O₅	5200 (+-83)	5027 (+-87)	5141 (+- 90)	5921 (+- 92)	4769 (+- 82)	4773 (+- 81)	5222 (+- 85)	4964 (+- 82)	6379 (+- 107)
Ti	3275 (+-29)	9178 (+-49)	14093 (+- 62)	8060(+/- 36)	7454 (+- 46)	7505,001 (+- 46)	6037 (+- 44)	10570 (+- 54)	10231 (+- 60)
Mn	34 (+-7)	133 (+-8)	238,2 (+- 10)	191 (+- 7)	58 (+- 8)	56270 (+- 8)	47 (+- 8)	76 (+- 8)	373 (+- 12)
Ba	415 (+-4)	1115 (+-6)	1791 (+- 8)	1018 (+- 5)	948 (+- 6)	950 (+- 6)	768 (+- 5)	1345 (+- 7)	1301 (+- 8)
Sb	23	21	42	49	28	27	40	13	12
Pb	-	8 (+-3)	7 (+- 3)	7 (+- 2)	15 (+- 3)	12(+/- 3)	-	8 (+- 3)	6 (+- 4)
Cu	18 (+-1)	15 (+-1)	28 (+- 1)	24 (+- 1)	18 (+- 1)	19 (+- 1)	19 (+- 1)	17 (+- 1)	71 (+- 2)
Cr	101 (+-9)	52 (+- 10)	49 (+- 10)	83 (+- 7)	31 (+- 10)	29 (+- 10)	-	50 (+- 9)	97 (+- 13)
Ni	40 (+-5)	28 (+- 6)	30 (+- 6)		23 (+- 6)	26 (+- 6)	22 (+- 6)	34 (+- 6)	5 (+- 8)
Zn	73 (+-3)	56 (+- 3)	167 (+- 4)	270 (+-3)	86 (+- 3)	98 (+- 3)	35 (+- 3)	27 (+- 3)	142 (+- 5)
Zr	357 (+-2)	1085 (+- 3273)	1112 (+- 3)	451(+/- 2)	1236 (+- 3)	949 (+- 3)	544 (+- 3)	1143 (+- 3)	1013 (+- 4)
S	194 (+-1)	171 (+- 1)	146 (+- 1)	186 (+- 1)	152 (+- 1)	149 (+- 1)	150 (+- 1)	175 (+- 1)	198 (+- 1)
V	63 (+-2)	175 (+- 3)	263 (+- 3)	161 (+- 2)	137 (+- 3)	142 (+- 3)	108 (+- 2)	202 (+- 2)	195 (+- 3)
Co	1,266 (+-0,1)	4,5 (+- 0,1)	6,9 (+- 0,1)	4,18 (+- 0,08)	2995 (+- 0,09)	3,1 (+- 0,1)	3,7 (+- 0,1)	3,6 (+- 0,1)	12 (+- 12)
Ga	21 (+-3)	15 (+- 3)	11 (+- 4)	11 (+- 3)	10 (+- 3)	12 (+- 3)	15 (+- 3)	14 (+- 3)	29 (+- 5)
Sr	7 (+-1)	9 (+- 2)	35 (+- 2)	18 (+- 1)	11 (+- 2)	9 (+- 2)	14 (+- 2)	21 (+- 2)	54 (+- 3)
Y	10 (+-1)	25 (+- 1)	26 (+- 1)	9,113 (+- 0,7)	18 (+- 1)	23 (+- 1)	12 (+- 1)	16 (+- 1)	37 (+- 2)
Hf	6,8 (+-0,536)	6,8 (+- 0,6)	9,1 (+- 0,7)	7,7 (+- 0,5)	6537 (+- 0,6)	8 (+- 0,6)	3,3 (+- 0,7)	10,1 (+- 0,6)	24 (+- 1)
W	18 (+-2)	7 (+- 2)	3 (+- 2)	3 (+- 2)	9943 (+- 2)	9 (+- 2)	14 (+- 2)	8 (+- 2)	7 (+- 3)
U	1,9 (+-0,3))	2,3 (+- 0,3)	1,9 (+- 0,4)	1,3 (+- 0,5)	1327 (+- 0,3)	1,2 (+- 0,4)	1,9 (+- 0,4)	3,7 (+- 0,4)	2,7 (+- 0,6)
Th	8 (+-2)	11 (+- 2)	7 (+- 2)	3 (+- 1)	6721 (+- 2)	6 (+- 2)	8(+/- 0,000)	7 (+- 2)	8 (+- 3)

*s refere-se à estimativa do desvio padrão das medidas

A princípio, como não havia nada que pudesse delimitar a área geográfica do acontecimento da Batalha do Jenipapo, apenas o dado histórico que indicava ter sido às margens do riacho, foi selecionada a amostra B.J16.01 que se encontrava em um local anterior à área prospectada, a qual serviria como o branco analítico (amostra controle). De posse dos resultados de FRX (Tabela 6) e considerando apenas os metais de interesse (Pb, Sb e Cu) para a reconstituição do local do confronto armado os teores variaram de 12 a 49 ppm (m/m) de antimônio, para o chumbo foi de 6 a 15 ppm (m/m) e de 15 a 71 ppm (m/m) para o cobre. Apesar de ter sido coletada a amostra B.J16.01 comobranco, a mesma não serviu de parâmetro devido os teores elementares dos mesmos serem bastante próximos. O ideal seria coletar uma amostra que estivesse mais distante da área. No entanto, para fins de comparação de sedimento antropicamente modificado, foi realizado um comparativo com os dados de medidas de solos em diversos ambientes e regiões disponíveis na literatura.

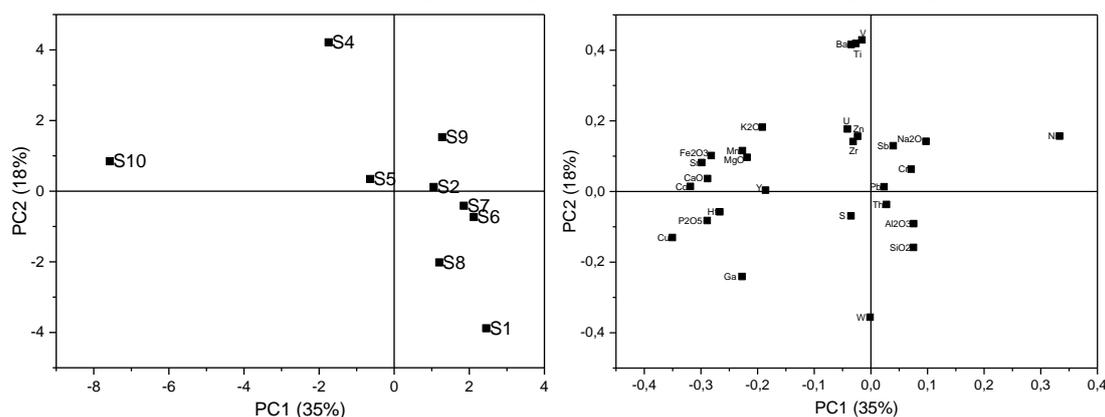
No entanto, em se tratando dos outros dois elementos os teores estão em níveis de concentração bastante comparáveis, mostrando que nenhuma das amostras serviriam como base de referência. A explicação para esses efeitos tão distintos para os três elementos em partes pode ser devido ao comportamento físico-químico diversificado que cada um sofre, quando inserido ao meio sedimentar (CHEN et al., 2000; Johnson et al., 2005). O chumbo, por exemplo, se concentra bem mais em ambiente superficial (amostragem foi realizada por meio de uma sondagem) do que em ambiente em subsuperfície quando comparado aos outros elementos (SANDERSON, 20012). Apesar do método de prospecção se basear apenas em uma sondagem, esse resultado mostra que se trata de uma área em que a distribuição de chumbo no solo é diferenciada para cada ponto de amostragem. Essa distribuição diferenciada pode ser de origem antrópica ou evento de natureza climática, uma vez que os disparos pelos armamentos podem ter ocorrido de forma pontual, o que acaba por distribuir heterogeneamente em uma mesma área estudada.

Como pode ser observado na Tabela 6, os teores de antimônio e cobre não apresentaram diferenciação entre os teores das amostras estudadas, seja em relação ao possível branco analítico ou alguma anomalia que pudesse inferir sobre possíveis atividades antrópicas no local. Além disso, o fato de as análises por FRX serem uma medida semiquantitativa, não garantem totalidade de exatidão, o que pode levar a erros.

Dessa forma, segundo a literatura a utilização da técnica por ICP MS é a mais adequada por fornecer resultados mais exatos e precisos, como será discutido no decorrer desta dissertação.

Devido a grande quantidade de dados que a Fluorescência de Raios X fornece, quando aliada a quimiometria permite extrair maior informação dos dados multivariados. Assim, foi realizado um tratamento quimiométrico a fim de verificar possíveis tendências de similaridades ou dissimilaridades entre as amostras em estudo. Os modelos quimiométricos foram construídos baseados na análise por componentes principais, conforme é apresentado na Figura 11.

Figura 11 - Gráfico de scores e de pesos para as amostras de sedimentos após etapa de pré-tratamento dos dados (escalonamento) utilizando as 28 variáveis. O valor entre parêntese é a variância explicada para cada componente principal



A partir da matriz de dados espectrais pré-tratados realizou-se uma PCA para as nove amostras de sedimento a fim de verificar sobreposições ou agrupamentos de classes, quanto a sua distribuição geográfica. Observa-se que, apesar da PCA mostrar uma pequena sobreposição de classes das amostras, há uma clara tendência de separação de pelo menos dois grupos. A formação dos grupos pode ser dividida como aquele contendo a amostra S10, e aquele grupo que contém a grande maioria das amostras correspondendo a S1, S2, S4, S5, S6, S7, S8 e S9. Essa tendência de separação é atribuída principalmente aos valores dos escores da PC1 que explica 35% da variância dos dados analisados.

A Figura 11 mostra ainda o gráfico de pesos para PC1 apresentando as variáveis que mais influenciaram para que as amostras de sedimentos mostrassem a separação dos dois agrupamentos. Analisando os pesos para a PC1, verifica-se que as variáveis mais

responsáveis pela separação correspondem aqueles com valores negativos da PC1 abaixo de -0,2.

De fato, a amostra S10 na Figura 8, quando comparada às demais apresenta um maior grau de diferenciação química, isto se deve a mesma está localizada em um ambiente muito próximo de atividades antrópicas (ambiente industrial), sendo que uma das variáveis responsáveis por essa diferenciação é o alto teor de P_2O_4 , que é marcador químico de atividade humana.

Devido a grande dificuldade da análise dos metais de interesse em quantificá-los, cuja concentração está abaixo do limite de detecção das técnicas testadas (LIBS e FRX) elegeu-se a técnica de ICP-MS que apresenta boa sensibilidade na detecção de elementos em níveis traços e subtraços. As curvas de analíticas construídas para os elementos cobre e chumbo apresentaram boa correlação linear e os dados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Figura de mérito das curvas analíticas dos elementos Cu e Pb obtidos por ICP-MS

Figuras de mérito	Cu	Pb
Faixa de calibração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,5 a 20,0	0,1 a 4,0
Inclinação	961,29	24247
Intercepto	95,198	1234,4
Coefficiente de correlação	0,9997	0,9991
Limite de Detecção (LD) (ng L^{-1})	17	3
Limite de Quantificação (LQ) (ng L^{-1})	55	11

A fim de avaliar o método para a determinação quantitativa do cobre e do chumbo foi realizado um ensaio de exatidão utilizando um padrão de referência certificado (Sedimento Marinho, PACS-2), o resultado encontra-se na Tabela 8.

Tabela 8 - Avaliação da exatidão (Sedimento Marinho, PACS-2)

Réplicas	Cu ¹	Pb ²
	Concentração da amostra* (mg kg ⁻¹)	
1	293	165
2	286	179
3	282	169
Média	287	171
Desvio Padrão	5	7

¹Concentração de cobre no material certificado de referência: 310 mg kg⁻¹

²Concentração de chumbo no material certificado de referência: 183 mg kg⁻¹

Como pode ser observado, o valor determinado na amostra de referência foi bastante condizente com o valor certificado, cujo desvio padrão relativo não ultrapassou 5%. Isso mostra que o método pode ser utilizado com um bom nível de exatidão para a determinação quantitativa do cobre e chumbo nas amostras de sedimento.

A determinação quantitativa de chumbo nas amostras de sedimentos da área em estudo é mostrada na Tabela 9.

Tabela 9 - Determinação de chumbo (mg kg⁻¹) nas amostras.

Amostras	Replicata 1	Replicata 2	Replicata 3	Concentração (mg Kg ⁻¹)
Amostra 1.7	7,6	7,2	7,1	7,3 ± 0,2
Amostra 2.7	11,9	12,6	11,6	12,0 ± 0,5
Amostra 4.7	8,9	8,7		8,8 ± 0,1
Amostra 5.7	14,5	15,3		14,9 ± 0,4
Amostra 6.7	13,1	13,3		13,2 ± 0,1
Amostra 7.7	12,9	13,1	12,7	12,9 ± 0,2
Amostra 8.7	5,1	4,8	4,9	4,9 ± 0,2
Amostra 9.7	6,1	5,7	5,9	5,9 ± 0,2
Amostra 10.7	9,6	9,5	9,7	9,6 ± 0,1

* Valores expressos como média ± desvio padrão.

A concentração média mundial do chumbo na crosta terrestre está entre 10 a 20 mg kg⁻¹ (IPCS apud WHO, 1995), porém em camadas de solo abaixo da superfície, a concentração varia de 10 a 70 mg/kg (WHO, 1995). Na Grã-Bretanha berço da

revolução industrial foram observados níveis de chumbo no solo na faixa de 10-150 mg kg⁻¹ (THORNTON apud PAOLIELLO e CHASIN 2001). A análise de amostras de solo superficiais coletadas próximas a rodovias em diversos países no mundo em 1985, revelou uma concentração média de 54 mg kg⁻¹, em áreas localizadas a pelo menos 5 m de distância, porém, amostras coletadas na superfície e a menos de um metro da rodovia obteve-se uma concentração média muito alta, em torno de 138 mg kg⁻¹, o que indica que a contaminação é proveniente das emissões veiculares (WHO, 1995). Em pontos localizados fora da faixa de impacto (entre 50 a 100 metros) a concentração média ficou abaixo de 40 mg kg⁻¹. A análise da concentração de chumbo em áreas residenciais nos Estados Unidos revelou concentrações médias de 115 mg Kg⁻¹ de solo, enquanto que em áreas próximas de rodovias e áreas industriais a concentração chega a 1275 mg kg⁻¹, em áreas residenciais de Londres a concentração média foi de 656 mg kg⁻¹, e em diversas cidades do Canadá as concentrações permaneceram inferiores a 100 mg kg⁻¹ (MARKUS E MCBRATNEY, 2007). Como pode observar realizar um comparativo com as diversas regiões de mundo em termos de teor médio de chumbo é uma tarefa nada fácil, principalmente devido a cada região mostrar variabilidade em suas características de solo. Mesmo em lugares onde há intensa atividade antrópica o teor de chumbo pode variar de lugar para lugar.

A fim de verificar mais proximidade com os dados de solos brasileiros foi realizado levantamento de dados com teores de chumbo do estado de São Paulo, uma região que contem muita influência de atividades antrópicas como, por exemplo, o uso de automóveis que liberam altos teores de chumbo em seus canos de descarga. Estudos realizados nas rodovias do estado de São Paulo revelaram concentração em torno de 2,60 a 8,20 mg Kg⁻¹, bem abaixo dos valores obtidos em outros países (DUARTE E PASQUAL 2000). Outro estudo revelou que no estado de São Paulo os valores de intervenção foram definidos em 200 mg kg⁻¹ solos em áreas agrícolas e de máxima proteção, 350 mg kg⁻¹ em solo de áreas residenciais e 1200 mg kg⁻¹ de solo em áreas industriais (CETESB 2001). Em São Paulo os valores de referência para áreas residenciais foram determinados usando a metodologia analítica 3050 e 3051b, padronizada pela US-EPA na determinação de substâncias inorgânicas por técnicas espectroanalíticas (CETESB 2001). Tais dados mostram outra dificuldade de comparar os dados apresentados na Tabela 9 com essa região do país.

Para se ter um comparativo mais exato, o ideal seria verificar os teores de chumbo em solos da região de Campo Maior, no entanto, na literatura esses dados ainda não existem. Dessa forma, verificou valores de chumbo em solos da cidade de Teresina distante de aproximadamente 80 Km da cidade de Campo Maior. Os valores obtidos em estudos de diversos pontos da cidade de Teresina variaram de 1,50 mg Kg⁻¹ (áreas longe de atividades antrópicas – parques ambientais) a 36,36 mg Kg⁻¹ (áreas mais próximas de atividades antrópicas – avenida de fluxo de veículos intenso) (MOURA et al, 2006).

Os dados da Tabela 9 variaram de 4,9 a 14,9 mg Kg⁻¹, valores estes que direcionam a uma provável anomalia desse metal presente no solo onde possivelmente ocorreu a Batalha do Jenipapo. Vale ressaltar que comparando aos dados obtidos com os dados de solos de rodovias da cidade de São Paulo onde o tráfego de veículos é intenso e houve em épocas pretéritas uma grande liberação de vapores de chumbo, pode-se considerá-los bastante condizentes. Esses resultados comparativos tanto com os solos de atividades antrópicas das cidades de São Paulo (SP) e Teresina (PI) levam a supor que no local onde hoje é uma vasta área de campo aberto pode ter servido como ambiente de confronto armado pela independência do Brasil, mais especificamente a Batalha do Jenipapo.

Durante o disparo de uma arma de fogo, além dos marcadores químicos (Pb, Sb e Cu) oriundos da espoleta da munição, outros elementos químicos fazem parte de resíduos inorgânicos produzidos no disparo. Além de gases encontram-se elementos metálicos provenientes do cano (Fe), do estojo como o cobre, o zinco e o níquel, e do projétil (Pb e Sb) (MARTINY E PINTO, 2008). Dentre os elementos citados, destacam-se o antimônio e o cobre que foram os primeiros usados como agente endurecedor do chumbo.

A partir da Tabela 9 é possível observar que alguns pontos amostrais da Batalha do Jenipapo situados bem próximos entre si (B.J16.02, B.J16.06, B.J16.07) apresentam concentrações de chumbo maiores que em certos locais da cidade de Teresina como parques ambientais.

Foi realizada a determinação quantitativa de cobre nas amostras analisadas e os resultados se encontram na Tabela 10.

Tabela 10 - Determinação de cobre (mg kg⁻¹) nas amostras.

Amostras	Replicata 1	Replicata 2	Replicata 3	Concentração (mg Kg⁻¹)
Amostra 1.7	14,1	15,1	16,0	15,1 ± 0,9 *
Amostra 2.7	18,6	22,7	22,0	21,1 ± 2,2
Amostra 4.7	29,1	28,0	30,9	29,3 ± 1,5
Amostra 5.7	21,2	20,3	20,4	20,6 ± 0,5
Amostra 6.7	14,8	14,0	13,7	14,2 ± 0,6
Amostra 7.7	16,3	17,0	16,9	16,8 ± 0,4
Amostra 8.7	12,6	12,1	12,0	12,2 ± 0,3
Amostra 9.7	22,6	21,2	21,2	21,7 ± 0,8
Amostra 10.7	22,7	24,7	24,7	24,0 ± 1,1

* Valores expressos como média ± desvio padrão.

A Tabela 10 exhibe que os teores de cobre nas amostras variaram de 12,2 a 32,0 mg Kg⁻¹. A ocorrência natural do cobre no solo depende do intemperismo do material de origem, e a concentração depende da fração de argila, do teor de matéria orgânica, do pH e de outras condições físico-químicas (OLIVEIRA, 1996). O cobre é um elemento essencial e pode ser encontrado na natureza em uma grande variedade de sais minerais principalmente na forma do mineral calcopirita (CuFeS₂), porém outros minerais a malaquite (Cu₂CO₃(OH)₂), a tetraedrite (Cu₁₂Sb₄S₁₃) são fontes naturais desse elemento (REIMANN E CARITAT, 1998), ou em sua forma metálica natural decorrentes de atividades antrópicas. Realizar um comparativo dos teores encontrados na possível área de ocorrência da Batalha do Jenipapo com o teor natural de cobre em solos é muito variável, pois depende da rocha matriz e da intensidade dos processos de formação do solo sobre a rocha. Nas rochas ígneas, as do tipo ultrabásica, básica e granito têm teores de cobre que variam de 10-40, 90-100 e 10-13 mg kg⁻¹, respectivamente. Nas sedimentares, a do tipo arenito tem, em média, 35 mg kg⁻¹ e a do tipo calcário, 5,5 a 15 mg kg⁻¹ (MALAVOLTA, 1994). Esses dados, com exceção das rochas ígneas tipo básicas, possuem valores bastante próximas com as encontradas na região de Campo Maior, o que pode ser concluído que se trata de um solo sem enriquecimento de cobre por ação antrópica.

A concentração total de cobre em solos do mundo é em torno de 20 mg kg⁻¹, respectivamente (XIE; LU, 2000). O estudo feito por (FADIGAS ET AL. 2002), para caracterizar os teores naturais de metais pesados em solo do Brasil, especificamente teores de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn, mostrou que, em geral, os valores estão abaixo dos teores médios mundiais. Porém, os pesquisadores ressaltam que ainda é preciso avaliar uma quantidade mais significativa dos solos brasileiros.

As principais atividades antropogênicas de cobre no solo são a mineração, beneficiamento de produtos; queima de combustíveis fósseis; a aplicação de defensivos, de corretivos e de fertilizantes agrícolas, de lodos de esgotos (urbanos ou industriais), de águas residuais e de resíduos de indústrias além de resíduos de disparos de armas de fogo em campos de treinamento de tiros. O cobre no solo permanece nas camadas mais superficiais (BRUN et al., 1998), em geral esse metal apresenta baixa mobilidade em solo neutro ou alcalino, porém a sua mobilidade aumenta em solos ácido e com baixo teor de matéria orgânica (ADRIANO, 1986; REIMANN & CARITAT, 1998), o que corrobora com os dados de pH apresentados na Tabela 4, cujos valores em ambiente neutro e com enriquecimento permaneceria em camadas superficiais no local amostrado. A matéria orgânica (MO) possui grande superfície específica, carga líquida negativa dependente do pH do meio e capacidade de formar quelatos orgânicos; por este motivo, nos solos em que seus teores são altos, o cobre é complexado em formas orgânicas insolúveis, permanecendo indisponível ou não (BERTONCINI & MATTIAZZO-PREZOTTO, 1999; SIMÃO & SIQUEIRA, 2001). Portanto, o pH e a MO são os principais fatores que afetam, direta e indiretamente, a disponibilidade de cobre no solo (RODRIGUES-RUBIO et al., 2003; YIN et al., 2002). Nos últimos anos os estandes de treinamento de tiro no mundo tem sido uma das atividades que mais contribui para o aumento da concentração de metais pesados no solo, representando um risco para os sistemas ecológicos (YIN et al., 2010).

Apesar de o elemento antimônio não ter sido determinado por ICP-MS sua fonte em campos de batalha é um parâmetro para avaliar sobre locais de ocorrência de guerras por ser um marcador de armas de fogo atuando como agente endurecedor. O antimônio é encontrado geralmente na natureza na forma de sulfetos estáveis e pouco solúveis e sua abundância na crosta terrestre é em torno de 0,3 µg g⁻¹ (WEDEPOHL, 1995, *apud*, KRACHLER *et al.*, 2005). Ele está naturalmente no meio ambiente relacionado ao

intemperismo das rochas e do solo, erosão e erupções vulcânicas (3 a 5% da emissão global na atmosfera) (SHOTYK et al., 2004). A concentração de antimônio próximo de fontes industriais pode aumentar até 100 vezes maior que ao nível natural.

Estudos apontam que este elemento acumula-se em camadas superficiais do solo, não se aglomerando em sistemas ambientais, nem migrando para lençóis freáticos devido a sua baixa solubilidade no solo (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1985, *apud*, LOSKA et al., 2004) e sua concentração diminui com o aumento da profundidade do solo. Este elemento encontra-se associado a compostos de baixa mobilidade, como óxidos de ferro e alumínio ou material orgânico (HAMMEL e colaboradores (2000). Comparativamente alguns trabalhos da literatura mostra dados dos teores deste elemento em solos diversificados. Em solos japoneses e poloneses o teor está ao redor de 0,83 mg kg⁻¹ e 0,81 mg kg⁻¹ (HOU et al., 2006; LOSKA et al., 2004), em regiões de mineração se encontra na faixa de 8,5 – 90,4 mg kg⁻¹ (SERFOR-ARMAH et al., 2006).

5 CONCLUSÃO

A avaliação físico-química como pH, acidez e matéria orgânica das amostras foram importantes para caracterizar as amostras de sedimentos e direcionar as análises químicas dos metais chumbo, antimônio e cobre, pois permitiu conhecer as interações geoquímicas desses elementos no ambiente e como poderia se comportar em um período muito grande de deposição.

As técnicas arqueométricas utilizadas foram importantes para se ter uma ideia da composição química das amostras em estudo e assim direcionar as interpretações arqueológicas sobre a dinâmica da paisagem, onde há evidências históricas de ocorrência da Batalha do Jenipapo.

A avaliação quimiométrica dos dados de Fluorescência de Raios X permitiu também verificar que se trata de um valioso instrumento para amostras de interesse arqueológico, principalmente porque os vestígios possuem composição química diversificada e por isso merecem ser estudados englobando os conjuntos dos dados químicos.

Este estudo é pioneiro em trabalhos desta natureza, sobre verificação da ocorrência de batalhas históricas, envolvendo medidas arqueoquímicas. Os resultados obtidos através dos teores de chumbo e cobre por ICP-MS já é um passo decisivo para entender melhor se naquele ambiente houve um evento histórico como uma batalha. O que pode concluir que baseado em uma análise de sondagens alguns pontos de amostragens indicaram valores maiores que outros o que levanta a suspeita de uma possível intervenção do ambiente, seja em épocas passadas ou não.

Afirmar com certeza que a Batalha do Jenipapo ocorreu naquela região ainda é algo que deve ser estudado com mais profundidade, devido principalmente aos processos de alteração que ocorrem no entorno e no leito do riacho, sejam elas de origem natural ou antrópica. Deve-se considerar, sobretudo, que a paisagem sofre modificações ao longo do tempo e estas podem alterar substancialmente todo o espaço físico da época presente.

Novas investigações devem ser desenvolvidas no futuro, envolvendo amostras coletadas nas outras áreas tidas como possíveis locais de ter acontecido a Batalha do Jenipapo, segundo historiadores.

Os próximos trabalhos sobre esse tema podem constar experimentos envolvendo disparos utilizando projeteis, munições e armas da épocas, em locais selecionados, coletando sistematicamente amostras do solo para avaliar a degradação dos elementos Pb, Sb e Cu ao longo do tempo.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C. **Capítulos de História Colonial- 1500-1800**. 6th ed., Rio de Janeiro: Civilização Brasileira, 1976.
- ADRIANO, D. C. **Trace elements in the terrestrial environment**. 2th ed, New York: Springer, 2001.
- BERTON, R.S. **Especiação iônica da solução do solo - metodologia e aplicações**. In: SIMPÓSIO AVANÇADO DE SOLOS E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 2. 1989, Piracicaba. Anais ... Campinas: Fundação Cargill, 1989. p.17-41.
- BRASIL, J. O. A. **Síntese Histórica da Batalha do Jenipapo**. Academia Campomaiorense de Letras /ACALE. - Segunda Edição Revisada e melhorada - Campo Maior- PI, 1995.
- BUCHMANN, J. H. **O uso da Monitoração Ambiental como Técnica de Identificação de Atividades de Enriquecimento Isotópico**. 2000. 238 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear). Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2000.
- CAO, X. D. et al. Weathering of lead bullets and their environmental effects at outdoor shooting ranges. **J. Environ. Qual.**, v. 32, n.2, p. 526–534, 2003.
- CAO, X. et al. Lead transformation and distribution in the soils of shooting ranges in Florida, USA. **Sci. Total Environ.**, v. 307 n. 1–3, p.179–189, 2003.
- CARDOSO, J. C. L. P. **Armas de fogo de cano de alma lisa: Contribuição para análise das características de disparo**. 2011. 188 f. Dissertação (Mestrado em de Medicina legal e ciências forenses) - Universidade de Coimbra, Coimbra – Pt, 2011
- CARVALHO, M. A. **Batalha do jenipapo: reminiscências da cultura material em uma abordagem arqueológica**. 2014. 284 f. Tese (Doutorado em História) - Pontifícia Universidade Católica Do Rio Grande Do Sul-PUCRS, Porto Alegre – PI, 2014.
- CHARTRAND, R; YOUNGHUSBAND, B. **The Portuguese Army of The Napoleonic Wars**. Londres: Oxford 2000.
- CHAVES, M. J. **O Piauí nas lutas pela Independência do Brasil**. Teresina: Alínea Publicações Editora, 2005.
- CHEMELLO, E. **Ciência Forense: Balística. Química Virtual**, 2007
- CHEN, M. et al. Characterization of lead in soils of a rifle/pistol shooting range in central Florida, USA. **Soil Sediment Contam**, v. 11, n.1, p. 1–17, 2002.
- CHEN, M. ET AL. **Distribution of Pb and As in soils at a shooting facility in central Florida**. Florida: Soil Crop Science Society of Florida, 2000.
- CUNHA, T. J. F. ET AL. Fracionamento químico da matéria orgânica e características de ácidos húmicos de solos com horizonte a antrópicos da Amazônia (Terra Preta). **Acta Amazônica**. v. 37, p. 91, 2007.
- DALBY, O.; BUTLER, D.; BIRKETT, J. W. Analysis of gunshot residue and associated materials-a review. **J. ForensicSci**. v.55, p. 924-943, 2010.
- DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for lead**. Georgia, 1999.
- DERMATAS, D. et al. Fate and behavior of metal(loid) contaminants in an organic matter-rich
- DERMATAS, D. et al. Lead leachability in firing range soils. **Environ. Eng. Sci**. v. 23, n. 1, p. 88–101, 2006.

- DERMATAS, D. et al. Pb speciation versus TCLP release in army firing range soils. **J Hazard Mater.** v. 136, p. 34–46, 2006.
- DUFOSSE, T.; PATRICK T. Comparison of Bullet Alloys by Chemical Analysis: Use of ICP-MS Method. **Forensic. Science International.** v. 91, p.197-206, 1998.
- DUGGAN, J.; DHAWAN, A. Speciation and vertical distribution of lead and lead shot in soil at a recreational firing range. **Soil Sediment Contam,** v. 16, n. 4, p. 351–369, 2007.
- FANG, X.; AHMAND, R. S. Elemental analysis in environmental land samples by stand-off laser-induced breakdown spectroscopy. **Appl. Phys. B.** v. 115, n. 4, p. 497-503, 2014.
- FREITAS, J. C. D. **Identificação de assinaturas químicas em resíduos de disparos de armas de fogo em diferentes alvos.** 2010. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear). Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2010.
- GIRACCA, E. M. N.; NUNES, J. L. S. **Micronutrientes.** 2016. Disponível em: <https://www.agrolink.com.br/fertilizantes/micronutrientes_361450.html> Acesso em 01 jul. 2017.
- HARDISON, D. W. et al. Lead contamination in shooting range soils from abrasion of lead bullets and subsequent weathering. **Sci. Total Environ.** v. 328, n. 1–3, p. 175–183, 2004.
- HOA, T. T. H. LIAMLEAM W, ANNACHHATRE AP. Lead removal through biological sulfate reduction process. **Bioresour Technol.** v. 98, n.13, p.2538 – 2548, 2007.
- INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY. **Environmental Health Criteria 165 for Inorganic Lead,** Geneva, 1995.
- JOHNSON, C. A., et al. Solubility of antimony and other elements in samples taken from shooting ranges. **J. Environ. Qual.,** v. 34, n. 1, p. 248–254, 2005
- JORGENSEN, S. S.; WILLEMS, M. The fate of lead in soils: The transformation of lead pellets in shooting range soils. **Ambio,** v.16, n.1, p.11–15, 1987.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants.** Boca Raton: CRC Press, 2001.
- KNECHTENHOFER, L. A. et al. Fate of heavy metals in a strongly acidic shooting-range soil: Small-scale metal distribution and its relation to preferential water flow. **J. Plant Nutr. Soil Sci.** v.166, n. 1, p. 84–92, 2003.
- KOONS, R. D.; HAVEKOST D. G.; PETERS C. A. Determination of barium in gunshot residue collection swabs using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **J. Forensic Sci.** v. 33, p. 35-41, 1988.
- LAPORTE-SAUMURE, M. et al. Characterization and metal availability of copper, lead antimony and zinc contamination at four Canadian small arms firing ranges. **Environ. Technol.** v. 32, n. 7, p. 767–781. 2011
- LEWIS, L. A. et al. Lead Toxicosis and Trace Element Levels in Wild Birds and Mammals at a Firearms Training Facility. **Arch Environ Contam Toxicol.** v.41, p. 208 -214, 2001.
- LIN, Z. et al. The chemical and mineralogical behaviour of Pb in shooting range soils from central Sweden. **Environ. Pollut.** v.89, n. 3, p. 303–309, 1995.
- MA, L. et al. Effects of soil property and soil amendment on weathering of abraded metallic Pb in shooting ranges. **Water Air Soil Pollut.** v. 178, n. 1, p. 297–307, 2007.
- MAHONEY, C. M.; GILLEN, G.; FAHEY, A. J. Characterization of gunpowder samples using time-of-flight secondary ion mass spectrometry (tof-sims), **Forensic Sci. Int.** V. 158, n. 39, 2006.

- MARQUES, M. Tabela periódica. 2009. Disponível em: <<http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e05130.html>>. Acesso em 01 Jul. 2017.
- MONTASER, A. **Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**. New York: Wiley-VCH, 1998.
- MUNSELL SOIL COLOR CHARTS, United States: Macbeth, 1975
- NETO, C. F. P. **Conceitos básicos sobre calibre**. 2009. Disponível em: <<https://armasonline.org/armas-on-line/conceitos-basicos-sobre-calibres>>. Acesso em: 20 jul. 2015.
- NEVES, A. **A Guerra do Fidié**. 4. ed. Teresina: FUNDAPI, 2006.
- NEVES, A. **A guerra do Fidié. Uma epopéia brasileira na luta pela independência**. Rio de Janeiro: Artenova, 1975.
- OLIVEIRA, M. F. Química Forense: a atualização da química na pesquisa de vestígio de crime. *Química Nova na Escola*, v, 24, p. 17-19, 2006.
- PAOLIELLO, M. M. B.; CHASIN, A. A. M. **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos**. Salvador: Cadernos de Referência Ambiental, 2001.
- PINTO, R. F. M. As indústrias militares e as armas de fogo portáteis no exército português. **Revista Militar**, n. 2495, 2009. Disponível em: <<https://www.revistamilitar.pt/artigo/528>>. Acesso 10 Ago. 2016.
- REINERT, D. J.; REICHERT, J. M. **Propriedades física do solo**. Santa Maria: Editora da UFSM, 2006.
- ROBINSON, B. H. et al. Plant uptake of trace elements on a Swiss military shooting range: Uptake pathways and land management implications. **Environ. Pollut.** v. 153, n. 3, p. 668–676, 2008.
- ROCHA, O. G. F. et al. **Manual de procedimentos analíticos para a determinação de VRQ de elementos-traço em solo do Estado de Minas Gerais**. Belo Horizonte: Fundação Estadual do Meio Ambiente, 2013.
- ROMÃO, W. et al. Química Forense: perspectivas sobre novos métodos analíticos aplicados à documentoscopia, balística e drogas de abuso. **Química Nova**, v. 34, p. 1717-1728, 2011.
- ROMOLO, F. S.; MARGOT, P. Identification of gunshot residue: a critical review. **Forensic Sci. Int.** v.119, p. 195-211, 2001.
- ROONEY, C. P. et al. Control of lead solubility in soil contaminated with lead shot: Effect of soil pH. **Environ. Pollut.** v. 149, n. 2, p. 149–157, 2007.
- ROONEY, C. P.; MCLAREN, R. G.; AND CRESSWELL, R. J. Distribution and phytoavailability of lead in a soil contaminated with lead shot. **Water Air Soil Pollut.** v. 16, n. 3, p. 535–548, 1999.
- SARKIS, J. E. S.; NETO, O. N.; VIEBIG, S.; DURRANT, S. F. Measurements of gunshot residues by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry – Further studies with pistols. **Forensic Sci. Int.** v. 172, p. 63-66, 2007.
- SAUVE, S. Speciation of lead in contaminated soils. **Environ. Pollut.** v. 98, n. 2, p. 149–155, 1997.
- SAUVE, S.; MCBRIDE, M.; HENDERSHOT, W. Soil solution speciation of lead(II): Effects of organic matter and pH. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v. 62, n. 3, p. 618–621, 1998.

SCHWAB, A. P. et al. The influence of organic ligands on the retention of lead in soil. **Chemosphere**. v. 61, n. 6, p. 856–866, 2005.

SILVA, D. C.; SANTOS, J. B. Um estudo sobre a técnica de análise qualitativa de partículas de chumbo provenientes de resíduos de disparo com armas de fogo, em mãos de supostos atiradores. **Prova Material**. v. 2, p. 195-211, 2004.

SILVA, M. J. et al. Gunshot residues: screening analysis by laser-induced breakdown spectroscopy. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 20, n.10, p. 1887-1894.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª ed. São Paulo: Editora Bookman, 2002.

SORVARI J. Environmental risks at Finnish shooting ranges – a case study. **Hum Ecol Risk Assess**. v.13, p. 1111–1146, 2007.

SPULLER, C. et al. Trace metal stabilisation in a shooting range soil: Mobility and phytotoxicity. **J. Hazard. Mater**. v.141, n. 2, p. 378–387, 2007

SPURGEON D J, et al. Effects of cadmium, copper, lead and zinc on growth, reproduction and survival of the earthworm *Eisenia fetida* (savigny): assessing the environmental impact of point

THORNTON, I.; RAUTIU, R.; BRUSH, S. **Lead the facts**. London: IC Consultants Ltda., 2001.

TOCCHETTO, D.; **Balística Forense: Aspecto técnicos e jurídicos**. 5th ed., São Paulo: Millenium, 2010

TRIBUNAL DE JUSTIÇA DO ESTADO DO AMAZONAS. **Manual de armamento e manuseio seguro de armas de fogo**, MANAUS, 2012.

VELHO, J.; BRUNI, A. T.; ANDRADE, J. F. **Fundamentos de Química Forense: Uma análise prática de química que soluciona crimes**. 1th ed., Campinas: Millenium, 2012.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality: Recommendations**, 3 ed. Geneva, 2008.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Inorganic Lead - Environmental Health Criteria 165**. Geneva: International Programme on Chemical Safety, 1995.