

Nova fronteira no uso de traçadores isotópicos para materiais e seres vivos: o uso de isótopos radiogênicos e não tradicionais

Roberto Ventura Santos¹, Camilla Vasconcelos Kafino², Veridiana Teixeira de Souza Martins³, Isabela Moreno Cordeiro de Sousa⁴

¹ Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, Laboratório de Geocronologia e Geoquímica Isotópica;

² Polícia Federal, Instituto Nacional de Criminalística;

³ Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, Centros de Pesquisas Geocronológicas;

⁴ Polícia Civil do Distrito Federal;

RESUMO

Dados isotópicos tem sido cada vez mais utilizados em estudos forenses e, particularmente, da perícia criminal. Isótopos são núclídeos de um mesmo elemento, mas que possuem diferentes números de nêutrons. Nesta contribuição daremos destaque a dois grupos principais de isótopos naturais: radiogênicos e não convencionais. O grupo dos isótopos radiogênicos é assim chamado pois alguns núclídeos são formados pelo decaimento de elementos radioativos. Por sua vez, o grupo dos não convencionais se refere a um conjunto de elementos com isótopos estáveis e caracterizados por alta massa atômica. Apresentamos também os principais fatores que provocam variações nas abundâncias dos isótopos desses elementos e as implicações para estudos forenses. Por fim, apresentamos estudos de caso em que dados isotópicos são utilizados para a solução de questões de interesse da perícia criminal. (Meier-Augenstein and Fraser, 2008; Philp, 2006; Roelofse and Horstmann, 2008; Widory et al., 2009, Bowen, 2010 #303202).

ABSTRACT

Isotopic data has been increasingly used in forensic studies and, particularly, in criminal expertise. Isotopes are nuclides of the same element, but with different numbers of neutrons. In this contribution we will highlight two main groups of natural isotopes: radiogenic and unconventional. The group of radiogenic isotopes is so called because some nuclides are formed by the decay of radioactive elements. In turn, the group of non-conventionals refers to a set of elements with stable isotopes and characterized by high atomic mass. We also present the main factors that cause variations in the isotopic abundance of these elements, and the implications for forensic studies. Finally, we present case studies where isotopic data are used to solve questions of interest to criminal experts.

INTRODUÇÃO

Uma das questões centrais em ciências forenses é a identificação e caracterização de materiais, objetos da perícia criminal, incluindo, se possível, informações sobre sua adulteração (autenticidade), procedência, condições de fabricação/formação e origem geográfica (Meier-Augenstein and Fraser, 2008; Philp, 2006; Roelofse and Horstmann, 2008; Widory et al., 2009, Bowen, 2010 #303202).

Graças ao avanço das tecnologias analíticas, os últimos 40 anos foram marcados pelo desenvolvimento de equipamentos e procedimentos que ajudam a responder às questões acima. No âmbito da biologia molecular, foram desenvolvidos, por exemplo, procedimentos que permitem a identificação de indivíduos por meio de seu DNA, que, além de possuir uma alta estabilidade química por longos períodos de tempo, requer pequena quantidade de material encontrado na cena do crime. A semelhança da genética forense, é desejável que outros objetos e materiais, focos de investigações criminais, também possuam um “DNA”, ou seja, um conjunto de parâmetros que possa ser considerado assinaturas únicas. Dessa forma, a composição química e isotópica de determinado objeto imprime características únicas, passíveis de serem utilizadas como assinatura da origem, do tipo ou dos processos de fabricação dos mesmos (Carter et al., 2004; Papesch and Horacek, 2009; Philp, 2006; Santamaria-Fernandez et al., 2009; Widory et al., 2009). As portas para essa possibilidade se abriram com o desenvolvimento de equipamentos capazes de determinar as variações isotópicas dos mais variados elementos químicos.

Isótopos são átomos de um mesmo elemento químico, ou seja, são átomos com um mesmo número de prótons, mas com diferentes números de nêutrons (DePaolo, 1988; Doe, 1970; Hoefs, 2004), portanto, com diferentes números de massa. A proporção entre os isótopos de um dado elemento, além de imprimir uma assinatura passível de ser mensurada e determinada, reflete uma assinatura única (origem ou história de formação), podendo ser uma ferramenta robusta para a investigação forense.

No presente texto, vamos discutir e apresentar dados sobre as composições químicas e isotópicas de elementos maiores e traços e como esses dados podem ser utilizados em perícias criminais. Inicialmente abordaremos os princípios que balizam essa técnica e, em seguida, apresentaremos estudos de caso e possíveis aplicações na perícia criminal

ISÓTOPOS RADIOGÊNICOS E NÃO TRADICIONAIS

Os elementos químicos se dividem em dois grupos, os de núcleos estáveis e os de núcleos instáveis ((Hoefs, 2004, Faure & Mensing 2005, Allègre, 2008). Este último engloba os isótopos

radioativos (“pais”) que sofrem decaimento radioativo e geram os isótopos radiogênicos (“filhos”). Incluem-se no grupo dos estáveis os chamados isótopos ambientais (H, C, N, O e S) que fazem parte dos ciclos hidrológico, geológico e biológico, e os isótopos não tradicionais, que se referem a elementos que ocorrem como traços nos materiais terrestres (e.g., ferro, cobre, zinco, cromo, vanádio) (Aggarwal et al., 2008; Albaredo et al., 2016; Teng et al., 2017). Enfatizamos que as análises dos isótopos não tradicionais se tornaram possível graças a avanços tecnológicos recentes. Os isótopos radioativos são aqueles que possuem um núcleo instável e que, com o passar do tempo, se transformam em outros elementos. Incluem-se nessa categoria, por exemplo, os isótopos dos elementos U e Th. Por fim, os radiogênicos são isótopos estáveis resultantes do decaimento de isótopos radioativos. Isótopos desse grupo podem ser exemplificados pelo estrôncio com massa atômica 87 (^{87}Sr), ou o neodímio com massa atômica 143 (^{143}Nd), que são derivados do decaimento radioativo do rubídio (^{87}Rb) e samário (^{147}Sm), respectivamente (DePaolo, 1988). Basicamente, o que se usa em estudos isotópicos é a proporção entre os isótopos de um mesmo elemento e como essa proporção varia entre os materiais que são objetos de investigação. Entende-se por variações isotópicas as mudanças na proporção entre isótopos de um dado elemento químico. Essa variação é o resultado da história química desse material e/ou de sua origem e fabricação.

No texto a seguir, abordaremos as principais características dos isótopos radiogênicos e não tradicionais.

Isótopos radiogênicos:

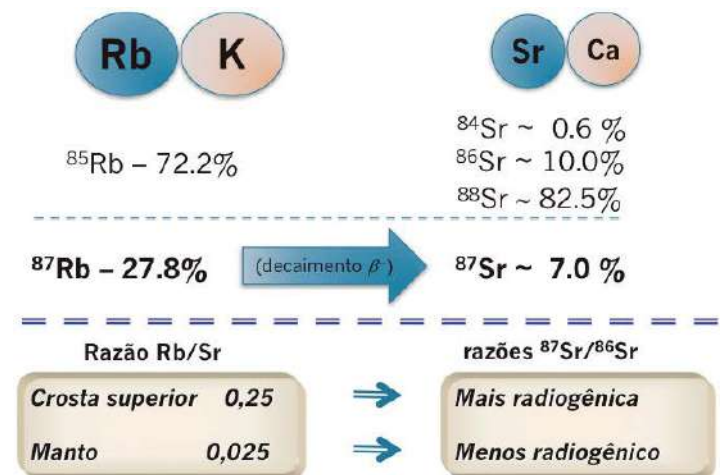


Figura 1: Características dos isótopos de Sr e suas relações com o decaimento do Rb. Note-se que os materiais terrestres possuem diferentes razões Rb/Sr e que, quanto maior essa razão, maior será a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

O elemento estrôncio (Sr) possui 4 isótopos, a saber: ^{84}Sr (0.56%), ^{86}Sr (9.86%), ^{87}Sr (7.0%) e ^{88}Sr (82.58%) em que os números entre parênteses se referem à abundância na natureza de cada isótopo. Ao se analisar a composição isotópica de Sr em materiais diversos como plantas, dentes, ossos, água e solos, por exemplo, observam-se variações na proporção entre os isótopos ^{86}Sr e ^{87}Sr . Em outras palavras, a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ é variável, podendo assim, ser utilizada como assinatura inerente ao material analisado. É importante salientar que as variações na proporção entre os isótopos ^{86}Sr e ^{87}Sr são decorrentes do decaimento radioativo do rubídio com massa 87 (^{87}Rb), que, com o tempo, decai para ^{87}Sr (Figura 1).

Como essa transformação depende do fator tempo (meia-vida do elemento rubídio) e ocorre na escala de milhares a milhões de anos, é importante perceber que se o material de interesse possui o elemento rubídio, o isótopo ^{87}Sr estará sendo lentamente produzido. Além do fator tempo, há também de se considerar que diferentes minerais formadores de rochas podem ou não incorporar o Rb e o Sr em sua constituição. Portanto, a mineralogia de uma rocha e os materiais derivados dela também irão influenciar na razão isotópica de estrôncio. É por meio desses processos que os diferentes materiais acabam possuindo diferentes proporções entre os isótopos ^{86}Sr e ^{87}Sr e, consequentemente, razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

À semelhança do estrôncio, há vários outros isótopos radiogênicos que podem ser de interesse da perícia criminal, conforme é mostrado na tabela 1.

Tabela 1: Principais sistemas isotópicos radiogênicos

Sistema	Características	Razões medidas
Rb-Sr	$^{87}\text{Rb} \rightarrow ^{87}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Sm-Nd	$^{147}\text{Sm} \rightarrow ^{143}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$
U-Th-Pb	$^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$ $^{238}\text{U} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$ $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$

Dentre esses, cabe destacar os isótopos de neodímio, em que o ^{143}Nd é produzido a partir do decaimento do isótopo de samário 147 (^{147}Sm). Nesse caso, os estudos isotópicos buscam determinar a razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ dos materiais de interesse (DePaolo, 1988). Há ainda os quatro isótopos estáveis do elemento químico chumbo: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb . Dentre esses, o ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb são radiogênicos e produzidos a partir do decaimento radioativo dos isótopos ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th , respectivamente (Doe, 1970). O chumbo presente em materiais fabricados pelo homem, ou seja, com

origem antrópica, é proveniente de seu principal minério, a galena (PbS). Como esse sulfeto não possui urânio na sua estrutura, não há a formação de isótopos de Pb pelo decaimento de U ou Th. Dessa forma, a proporção dos isótopos de chumbo em materiais fabricadas a partir da galena terá a assinatura isotópica do minério, diferenciando-se dos outros materiais naturais em que parte do Pb é proveniente do decaimento de U e Th (Erel et al., 1990). Dessa forma, muitos são os estudos que se utilizam das razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ como indicadores de origem e autenticidade.

Uma característica importante dos isótopos radiogênicos é que, via de regra, eles não são afetados por fracionamento isotópico, fenômeno que afeta os isótopos estáveis ambientais e os não tradicionais. Em outras palavras, a variação, na proporção relativa entre os isótopos dos elementos radiogênicos, não é afetada por processos físicos, como evaporação, ou químicos, como velocidade de uma reação química. As variações isotópicas são decorrentes tão somente do decaimento radioativo.

Isso implica que as razões isotópicas de elementos radiogênicos guardam relação direta com as características mineralógicas e idade das rochas de uma determinada região, relação esta que pode ser utilizada para se estimar a origem geográfica de materiais. Esse tipo de abordagem tem motivado alguns autores a mapear as variações isotópicas do estrôncio em vastas áreas territoriais (Bowen, 2010; Bowen et al., 2009, Bataille and Bowen 2012, Bataille, Laffoon et al. 2012, Bataille, Brennan et al. 2014). Os trabalhos de Bataille e colaboradores buscam, portanto, mapear as variações isotópicas de Sr no território, possibilitando, assim, relacionar a composição isotópica desse elemento com a origem geográfica de um dado material. A partir dessa estratégia, pode-se inferir o local de origem de minerais, fauna e flora em um determinado território, à semelhança dos estudos que abordam a variação isotópica de fauna silvestre em rios da Amazônia (Weiss, Rehkämper et al. 2008, Miller 2013, Dauphas, John et al. 2017, Kendall, Dahl et al. 2017, Teng, Dauphas et al. 2017).

Isótopos não tradicionais

Os isótopos não tradicionais adquiriram esse nome, pois passaram a ser, rotineiramente, analisados somente na última década. O que viabilizou essa nova realidade foi o desenvolvimento de multicoletores acoplados aos espectrômetros de massa tipo ICP-MS melhorando a sensibilidade das análises e, ainda, melhoras analíticas nos tradicionais espectrômetros de massa por termo-

ionização (TIMS), que possibilitou a medição mais precisa desses elementos (Johnson, Beard, Albarede, 2004). Esses equipamentos possuem alta sensibilidade e permitem a determinação de razões isotópicas com alto grau de precisão. De certa forma, a determinação das razões isotópicas desses elementos foi uma verdadeira revolução no entendimento dos processos naturais, pois se assumia que seus isótopos não eram afetados por processos de fracionamento, à semelhança do que ocorre com os elementos leves. A possibilidade de se determinar essas variações isotópicas abriu novas perspectivas para o desenvolvimento de traçadores isotópicos em uma vasta gama de materiais (Weiss, Rehkämper et al. 2008, Miller 2013, Dauphas, John et al. 2017, Kendall, Dahl et al. 2017, Teng, Dauphas et al. 2017).

Dentre os vários elementos que compõem esse grupo, encontram-se o zinco, ferro, cromo, cobre, níquel, vanádio e molibdênio. O ferro, por exemplo, possui 4 isótopos estáveis: o ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe e o ^{58}Fe . Esse elemento está presente na maior parte dos materiais terrestres, tanto em baixas (elementos-traço) quanto altas concentrações. Com isso, é possível determinar sua razão isotópica numa gama imensa de materiais, razão pela qual ela pode ser utilizada como um importante parâmetro de origem ou adulteração. Vale destacar que, entre esses elementos, há os que ocorrem tanto em altas concentrações (nível percentual) quanto em baixas concentrações (de parte por milhão – ppm a parte por trilhão – ppt). Há ainda elementos que são voláteis ou refratários, participam ou não de processos biológicos, e podem ser dependentes de reações de oxidação-redução (Weiss et al. 2008, Teng et al. 2017, Dauphas et al. 2017). Mesmo em baixas concentrações, é possível determinar assinaturas isotópicas com erros aceitáveis que distinguem diferentes materiais. Portanto, a obtenção de assinatura isotópica de vários desses elementos pode se transformar numa ferramenta extremamente robusta, comparável ao que foi desenvolvido com os estudos do DNA.

A determinação das razões isotópicas dos isótopos não tradicionais pode ser uma operação relativamente complexa, a depender de suas características químicas. Nesse sentido, é importante enfatizar os avanços nas técnicas analíticas. Atualmente, com a combinação entre o sistema laser e o espectrômetro de massa, é possível medir as variações isotópicas com alta resolução espacial (pontos com 10 micrometros de diâmetro), rapidez e precisão.

ESTUDOS DE CASO

1. Ouro e metais preciosos

A disponibilidade de equipamentos analíticos e a simplificação dos procedimentos analíticos aumentaram significativamente a utilização de parâmetros químicos para se identificar a origem de minerais (Dixon and Merkle, 2019; Gäbler et al., 2013; Melcher et al., 2008), metais nobres (Dixon and Schouwstra, 2017; Dixon and Merkle, 2019; Roberts et al., 2016; Watling et al.) e mesmo drogas ilícitas (Watling, 1998).

Em 1994, Watling e colaboradores utilizaram um ICP-MS acoplado a laser para estudar a distribuição de elementos-traço em amostras de ouro da Austrália e da África do Sul (Watling et al., 1994). O estudo teve como objetivo desenvolver um procedimento para determinar fingerprinting de amostras de ouro. Ao invés de se deter na concentração específica dos elementos químicos, os autores obtiveram espectros de variações de elementos-traço das amostras, procurando identificar assinaturas específicas de cada localidade. Esse procedimento permitiu a obtenção de espectros com baixo custo e muita rapidez, possibilitando, assim, o uso do procedimento em análises rotineiras. Os autores enfatizam ainda que a metodologia proposta não tem intenção de oferecer análises quantitativas, mas, sim, apresentar padrões de distribuição de elementos-traço nas amostras analisadas.

Consideramos que a proposta sugerida pode ser de grande valia para a identificação de amostras de ouro. Ressaltamos ainda que o procedimento poderia ser aperfeiçoado com a inclusão de análises isotópicas, introduzindo novos parâmetro além da distribuição elementar. Conforme já destacado, as variações isotópicas tendem a ser menos alteradas durante os processos de purificação do metal, tornando-se, assim, uma ferramenta de fingerprinting mais robusta.

Mais recentemente duas publicações abordam a utilização de elementos-traço e isótopos para identificar ouro ilícito (Dixon and Merkle, 2019; Roberts et al., 2016). Robert e colaboradores desenvolvem um trabalho sobre a distinção entre ouro legal e ilegal na África do Sul. Os autores relatam que a discriminação entre esses dois tipos de ouro pode ser realizada em função da presença dos elementos chumbo, arsênio, antimônio, estanho, selênio e telúrio. Nesse estudo, eles comparam a composição química de amostras suspeitas com amostras de origem conhecida, como ligas, joias e barras

de ouro. Utilizando diagramas ternários discriminantes, os autores mostram ser possível discriminar os 4 tipos de amostras. O estudo de Dixon e colaboradores apresenta dados geoquímicos sobre ouro ilícito da América do Sul (Figura 2).

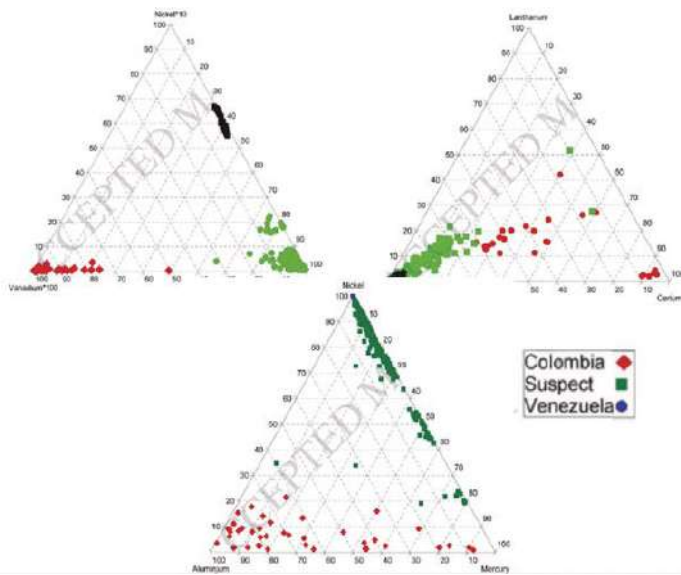


Figura 2: Distribuição de elementos-traço em amostras de ouro da América do Sul mostrando diferenças entre amostras de ouro de áreas conhecidas e de material suspeito (Dixon e Merkle, 2019).

Os autores argumentam que a composição química do ouro depende tanto de fatores geológicos, ou seja, da origem do metal, quanto dos métodos de processamento e purificação. Enquanto o processamento realizado por grandes empresas se utiliza de carvão ativado, o processamento da pequena mineração e garimpos é baseado essencialmente em amalgamação e, mais raramente, por fusão com chumbo (fire assay). Considerando que os processos de purificação têm por objetivo eliminar qualquer contaminante, é importante enfatizar que o beneficiamento progressivo do ouro reduz drasticamente a concentração de elementos-traço, passíveis de serem utilizados como identificadores de origem.

A utilização de dados isotópicos pode fortalecer significativamente a abordagem apresentada pelos autores. É importante enfatizar que, embora a purificação do ouro diminua a concentração dos elementos-traço, inclusive alterando a distribuição entre eles, esse processo não é capaz de alterar as composições isotópicas de determinados elementos. Isso implica que seria possível a obtenção de uma assinatura isotópica relacionada à origem e processamento do metal, independentemente dos processos de purificação.

II. Fauna e tráfico silvestres: peixes na Amazônia

A Amazônia brasileira é uma das áreas com maior biodiversidade do nosso planeta. A região está no centro das discussões ambientais da atualidade, particularmente com relação ao tráfico de animais silvestres e a exploração ilegal de recursos madeireiros. Estudos recentes mostram que os rios amazônicos possuem uma variação significativa na composição isotópica de estrôncio (Palmer and Edmond, 1992; Santos et al., 2015), o que torna os isótopos desse elemento um traçador geográfico para a fauna e flora aquática (Duponchelle et al., 2016; Hauser et al., 2019; Pouilly et al., 2014). Em outras palavras, é possível utilizar a composição isotópica de peixes da Amazônia para identificar seu rio de origem, uma vez que esses organismos adquirem a mesma composição isotópica de estrôncio do trecho do rio onde vivem (Figura 3).

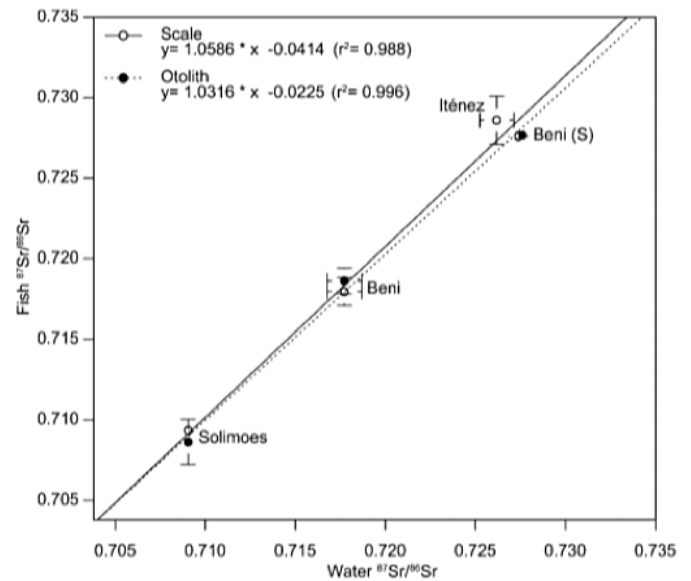


Figura 3: Diagrama de Pouilly et al. (2014) mostrando que a composição isotópica de peixes da Amazônia (*Hoplias malabaricus* e *Schizodon fasciatus*) é idêntica à composição isotópica do trecho do rio onde foram capturados.

Conforme demonstrado em estudos de Santos e colaboradores (2015) e de Palmer e Edmond (1992), os rios que drenam terrenos geológicos cristalinos, como os rios Negro e Tapajós, possuem razões isotópicas de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr mais altas. Isso ocorre, pois as cabeceiras desses rios drenam rochas antigas, constituídas por granitos e gnaisses que, geologicamente, também possuem altas razões isotópicas de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr. Por outro lado, o Rio Solimões apresenta baixas razões isotópicas desse elemento, pois drena rochas muito

jóvens associadas à evolução da cadeia dos Andes. Entre esses dois extremos, posiciona-se o Rio Madeira, que possui valores isotópicos de estrôncio intermediários.

A combinação das composições isotópicas de estrôncio e carbono é uma ferramenta robusta para caracterizar a origem de peixe na Amazônia, particularmente aquelas espécies sujeitas à pesca ilegal. É o caso, por exemplo, do pirarucu, conforme mostra estudo de Pereira e colaboradores (Pereira et al., 2019). Os autores mostram que a composição isotópica de estrôncio está relacionada ao rio onde o peixe viveu, enquanto a composição isotópica de carbono está relacionada a sua alimentação (Figura 4).

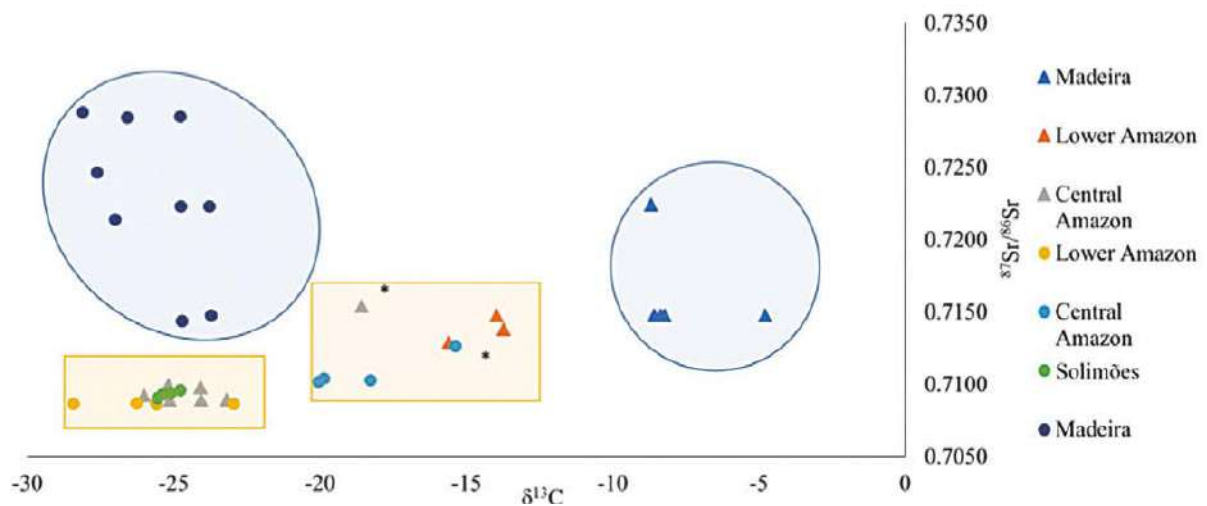


Figura 4: Relação entre a composição isotópica de C e Sr para Arapaima spp. (pirarucu) de rios da Amazônia. Nesse estudo, Pereira e colaboradores (2019) utilizaram a combinação desses isótopos para identificar espécimes de cativeiro e de ambiente natural.

Por exemplo, peixes de cativeiro são alimentados com ração produzida a partir de plantas C4, como o milho, que possui razões isotópicas $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ mais alta do que a alimentação de ambiente natural. Dessa forma, combinando-se esses isótopos, é possível distinguir entre espécimes de pirarucus criados em ambiente de cativeiro e de ambiente de vida livre.

É importante ressaltar que, à semelhança do pirarucu, o procedimento acima poderia ser amplamente aplicado para a identificação da origem de outros seres vivos da Amazônia. Além dos isótopos de estrôncio e de carbono, poderiam ser incluídos também os isótopos de outros elementos como nitrogênio, hidrogênio, enxofre, cobre, zinco, chumbo, dentre outros. Essa estratégia, associada ao mapeamento das variações geográficas dos isótopos desses elementos, tem o potencial de se tornar uma ferramenta robusta e poderosa de auxílio à perícia criminal.

III. Águas Minerais e subterrâneas

Montgomery et al. (2006) utilizaram isótopos Sr em águas minerais para identificar sua origem. Os autores mostram que, na Grã-Bretanha, as assinaturas isotópicas de Sr em águas minerais podem ser utilizadas para identificar fraudes e servir como base para distribuição espacial de assinaturas isotópicas de Sr biodisponível. Eles demonstraram que as águas minerais da Grã-Bretanha possuem razões de Sr entre 0,7059 e 0,7200 e que refletem a idade e a geologia dos aquíferos que armazenam essas águas.

Um estudo piloto, publicado por Bullen e Walczyk (2009), com isótopos de cromo, foi realizado em amostras de águas contaminadas com cromo hexavalente na região de Hinkley, Califórnia. Esse caso se tornou famoso no filme “Erin Brockovich” e forneceu um exemplo da aplicação de isótopos de cromo no artigo publicado pelos referidos autores. De 1952 a 1966, a água com cromo hexavalente, da torre de

resfriamento dos compressores utilizados na extração de gás, vazou e infiltrou no aquífero da região. A pluma contaminada migrou por mais de 3km, a partir da fonte de contaminação, deixando vários moradores da região doentes (câncer). Para o estudo piloto, foram analisados os isótopos de cromo de 20 amostras de água subterrânea da região. Os resultados mostraram que as assinaturas de cromo na água subterrânea local eram bem diferentes das águas naturais e que as amostras da pluma mostravam diferentes graus de contaminação. Além disso, com base em dados existentes, foi possível determinar que as assinaturas isotópicas da pluma não eram condizentes com uma possível reação de redução biótica ou abiótica, possibilitando a distinção entre a fonte antrópica e a fonte natural.

Isótopos de cloro, associados a isótopos de carbono, têm sido utilizados em análises isotópicas de compostos específicos (CSIA - sigla em inglês), aplicadas à identificação de fontes de contaminação por compostos orgânicos (Warmerdam et al., 1995; Hunkeler et al., 2011). Além da origem da contaminação, isótopos de C e Cl têm sido utilizados para monitorar e avaliar a degradação natural de contaminantes organoclorados. Durante os processos de degradação, podem ocorrer a redução ou oxidação dos contaminantes, o que irá se refletir em fracionamento isotópico dos elementos C e Cl, que ficará registrado na assinatura isotópica deles. Assim, a história do fracionamento, desde a origem da contaminação, até seu destino, fica registrada nas assinaturas isotópicas e ajuda tanto a rastrear a fonte de contaminação, quanto monitorar sua remediação.

IV. Quadros, Munições e Cabelo

Isótopos de chumbo (Pb) vêm sendo utilizados para autenticação de quadros a partir de um método microinvasivo e microdestrutivo (D'Imporzano et al., 2020). Esses autores analisam materiais das pinturas com o objetivo de diferenciar pigmentos brancos, utilizados em camadas distintas de um quadro, utilizando as diferentes assinaturas isotópicas de Pb de cada tinta branca utilizada.

Stupian et al. (2001), mostraram, utilizando isótopos de Pb e análise de elementos-traço, a origem de munições encontradas com suspeitos de dois casos de homicídio. Os resultados mostraram que os projéteis que mataram as vítimas não possuíam a mesma origem daqueles apreendidos com

os suspeitos. Porém, o fato de as munições apresentarem diferentes selos de fabricantes, contudo, assinaturas isotópicas semelhantes, indicaram que elas foram recarregadas com material da mesma origem. Isso foi confirmado pela observação feita pelo perito em armas de fogo, constatando que as munições estavam deformadas por disparos anteriores.

Tipple et al. (2013) utilizaram extração por lixiviação para separar a razão isotópica de Sr de partes interna e externa de fios de cabelos. Essa técnica mostrou grande potencial de separação do Sr exógeno, como poeira presente no local onde o indivíduo habita, do endógeno, relacionado ao que o indivíduo ingere (Sr da dieta).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O uso de isótopos radiogênicos e não tradicionais em ciência forense tem ganhado espaço nos últimos anos e aparece como uma ferramenta eficaz, robusta e de contínua evolução. A grande maioria dos trabalhos sobre o assunto indica que essa ferramenta tem seu potencial maximizado quando utilizada juntamente com outras ferramentas de investigação. Como se trata de avanços recentes na ciência, é uma nova fronteira a ser explorada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aggarwal, J., Habicht-Mauche, J. and Juarez, C. (2008) Application of heavy stable isotopes in forensic isotope geochemistry: A review. *Applied Geochemistry* 23, 2658-2666.
- Albarede, F., Telouk, P., Balter, V., Bondanese, V.P., Albalat, E., Oger, P., Bonaventura, P., Miossec, P. and Fujii, T. (2016) Medical applications of Cu, Zn, and S isotope effects. *Metallomics* 8, 1056-1070.
- Bowen, G.J. (2010) Isoscapes: Spatial Pattern in Isotopic Biogeochemistry. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 38, 161-187.

- Bowen, G.J., West, J.B. and Hoogewerff, J. (2009) Isoscapes: Isotope mapping and its applications. *Journal of Geochemical Exploration* 102, v-vii.
- Bataille, C. P. and G. J. Bowen (2012). "Mapping $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ variations in bedrock and water for large scale provenance studies." *Chemical Geology* 304-305: 39-52.
- Bataille, C. P., et al. (2012). "Mapping multiple source effects on the strontium isotopic signatures of ecosystems from the circum-Caribbean region." *Ecosphere* 3(12).
- Bataille, C. P., et al. (2014). "A geostatistical framework for predicting variations in strontium concentrations and isotope ratios in Alaskan rivers." *Chemical Geology* 389: 1-15.
- Bataille, C.P. and Bowen, G.J. (2012) Mapping $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ variations in bedrock and water for large scale provenance studies. *Chemical Geology* 304-305, 39-52.
- Bataille, C.P., Brennan, S.R., Hartmann, J., Moosdorf, N., Wooller, M.J. and Bowen, G.J. (2014) A geostatistical framework for predicting variations in strontium concentrations and isotope ratios in Alaskan rivers. *Chemical Geology* 389, 1-15.
- Bataille, C.P., Laffoon, J. and Bowen, G.J. (2012) Mapping multiple source effects on the strontium isotopic signatures of ecosystems from the circum-Caribbean region. *Ecosphere* 3, 1-24.
- Bullen, T. D., Walczyk, T. (2009). Environmental and Biomedical Applications of Natural Metal Stable Isotope Variations. *Elements*, volume 5, pp. 381-385. DOI: 10.2113/gselements.5.6.381.
- Carter, J.F., Grundy, P.L., Hill, J.C., Ronan, N.C., Titterton, E.L. and Sleeman, R. (2004) Forensic isotope ratio mass spectrometry of packaging tapes. *Analyst* 129, 1206-1210.
- D'Imporzano, P., Keune, K., Koornneef, J. M., Hermens, E., Noble, P., Van Zuilen, K. And Davies, G. R. (2020). Micro-Invasive Method For Studying Lead Isotopes In Paintings. *Archaeometry*, março, 2020, doi: 10.1111/arcm.12549.
- Dauphas, N., John, S.G. and Rouxel, O. (2017) Iron Isotope Systematics. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 82, 415-510.
- DePaolo, D.J. (1988) Neodymium Isotope Geochemistry: An Introduction., Chicago.
- Dixon, R. and Schouwstra, R. (2017) The role of forensic geology in the illicit precious metals trade. *Episodes* 40, 132-140.
- Dixon, R.D. and Merkle, R.K.W. (2019) Identifying the source of illicit gold from South America. *Geological Society, London, Special Publications*.
- Doe, B.R. (1970) Lead Isotopes. Springer, Chicago.
- Duponchelle, F., Pouilly, M., Pécheyran, C., Hauser, M., Renno, J.-F., Panfili, J., Darnaude, A.M., García-Vasquez, A., Carvajal-Vallejos, F., García-Dávila, C., Doria, C., Bérail, S., Donard, A., Sondag, F., Santos, R.V., Nuñez, J., Point, D., Labonne, M., Baras, E. and Heino, J. (2016) Trans-Amazonian natal homing in giant catfish. *J Appl Ecol* 53, 1511-1520.
- Dutra et al. 2005. Rapid Marine Biodiversity Assessment of the Abrolhos Bank, Brazil. *RAP Bull. Biol. Assessment* 38.
- EREL, Y., PATTERSON, C. C., SCOTT, M. J., MORGAN, J. J. 1990. Transport of industrial lead in snow through soil to stream water and groundwater. *Chemical Geology*, 85:383-392.
- Gäbler, H.-E., Rehder, S., Bahr, A., Melcher, F. and Goldmann, S. (2013) Cassiterite fingerprinting by LA-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 28, PG. 1247-1255.
- Hauser, M., Doria, C.R.C., Santos, R.V., García-Vasquez, A., Pouilly, M., Pécheyran, C., Ponzevera, E., Torrente-Vilara, G., Bérail, S., Panfili, J., Darnaude, A., Renno, J.F., García-Dávila, C., Nuñez, J., Ferraton, F., Vargas, G. and Duponchelle, F. (2019) Shedding light on the migratory patterns of the Amazonian goliath catfish, *Brachyplatystoma platynemum*, using otolith $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ analyses. *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems* 29, 397-408.

- Hoefs, J. (2004) *Stable Isotope Geochemistry*, 5th Revised and Updated ed. Springer-Verlag, Berlin.
- Hunkeler, D., Abe, Y., Broholm, M. M., Jeannotat, S., Westergaard, C., Jacobsen, C. S., Aravena, R., Bjerg, P. L. (2011). Assessing chlorinated ethene degradation in a large scale contaminant plume by dual carbon–chlorine isotope analysis and quantitative PCR. *Journal of Contaminant Hydrology*, volume 119, 69–79.
- Johnson, C. M., Beard, B. L., Albarede, F. eds. (2004). *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, volume 55. The Mineralogical Society of America, Washington, EUA, 454 p.
- Kendall, B., Dahl, T.W. and Anbar, A.D. (2017) The Stable Isotope Geochemistry of Molybdenum. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 82, 683-732.
- Kendall, B., et al. (2017). “The Stable Isotope Geochemistry of Molybdenum.” *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 82(1): 683-732.
- Meier-Augenstein, W. and Fraser, I. (2008) Forensic isotope analysis leads to identification of a mutilated murder victim. *Sci Justice* 48, 153-159.
- Melcher, F., Sitniova, M.A., Graupner, T., Martin, N., Oberthür, T., Henjes-Jurnst, F., Gäbler, E., Gerdes, A., Brätz, H., Davis, D.W. and Dewaele, S. (2008) Fingerprinting of conflict minerals: columbite-tantalite (“coltan”) ores. *SGA News*, 7-9.
- Miller, J. (2013). “Forensic Assessment of Metal Contaminated Rivers in the 21st Century Using Geochemical and Isotopic Tracers.” *Minerals* 3(2): 192-246.
- Montgomery, J., Evans, J. A., G. Wildman, G. (2006) ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr isotope composition of bottled British mineral waters for environmental and forensic purposes. *Applied Geochemistry* 21, p. 1626–1634.
- Palmer, M.R. and Edmond, J.M. (1992) Controls over the strontium isotope composition of river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 2099-2111.
- Papesch, W. and Horacek, M. (2009) Forensic applications of stable isotope analysis: case studies of the origins of water in mislabeled beer and contaminated diesel fuel. *Sci Justice* 49, 138-141.
- Pereira, L.A., Santos, R.V., Hauser, M., Duponchelle, F., Carvajal-Vallejos, F., Pecheyran, C. and Pouilly, M. (2019) Commercial traceability of Arapaima spp. fisheries in the Amazon basin: can biogeochemical tags be useful? *Biogeosciences* 16, 1781-1797.
- Philp, R.P. (2006) The emergence of stable isotopes in environmental and forensic geochemistry studies: a review. *Environmental Chemistry Letters* 5, 57-66.
- Pouilly, M., Point, D., Sondag, F., Henry, M. and Santos, R.V. (2014) Geographical origin of Amazonian freshwater fishes fingerprinted by ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios on fish otoliths and scales. *Environ Sci Technol* 48, 8980-8987.
- Roberts, R.J., Dixon, R.D. and Merkle, R.K. (2016) Distinguishing Between Legally and Illegally Produced Gold in South Africa. *J Forensic Sci* 61 Suppl 1, S230-236.
- Roelofse, F. and Horstmann, U.E. (2008) A case study on the application of isotope ratio mass spectrometry (IRMS) in determining the provenance of a rock used in an alleged nickel switching incident. *Forensic Sci Int* 174, 64-67.
- Santamaria-Fernandez, R., Giner Martinez-Sierra, J., Marchante-Gayon, J.M., Garcia-Alonso, J.I. and Hearn, R. (2009) Measurement of longitudinal sulfur isotopic variations by laser ablation MC-ICP-MS in single human hair strands. *Anal Bioanal Chem* 394, 225-233.
- Santos, R.V., Sondag, F., Cochonneau, G., Lagane, C., Brunet, P., Hattingh, K. and Chaves, J.G.S. (2015) Source area and seasonal ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr variations in rivers of the Amazon basin. *Hydrological Processes* 29, 187-197.
- Silva, H.E., Valeriano, C.M. (2017) Sumário das análises de isótopos radiogênicos de Sr e Nd em sedimentos da foz do Rio Doce - ES e do Parque Nacional Dos Abrolhos-Ba (antes e depois do rompimento da barragem de rejeitos da Samarco em Mariana-MG). Relatório do Laboratório de Radioecologia e Mudanças Globais.
- Stupian GW, Ives NA, Marquez N, Morgan BA. The application of lead isotope analysis to bullet individualization in two homicides. *J Forensic Sci* 2001;46(6):1342–1351
- Teng, F.-Z., et al. (2017). “Non-Traditional Stable Isotopes: Retrospective and Prospective.” *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 82(1): 1-26.

Tipple, B. J., Chau, T., Chesson, L. A., Fernandez, D. P., Ehleringer, J. R. (2013) Isolation of strontium pools and isotope ratios in modern human hair. *Analytica Chimica Acta*, Volume 798, 10 October 2013, Pages 64-73

Warmerdam, E. M. Van, Frapce, S. K., Aravena, R., Drimmie, R. J., Flatt, H., Cherry, J. A. (1995) Stable Chlorine and Carbon Isotope Measurements of selected chlorinated Organic Solvents. *Applied Geochemistry*, volume 10, pp. 547 - 552.

Watling, R. J. (1998). Sourcing the provenance of cannabis crops using inter-element association patterns. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13: 917-926.

Watling, R.J., Herbert, H.K., Delev, D. and Abell, I.D. (1994) Gold fingerprinting by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta* 49B, 14.

Weiss, D., et al. (2008). "Application of Nontraditional Stable-Isotope Systems to the Study of Sources and FATE of METALS in the ENVIRONMENT." *Environmental Science & Technology*: 9.

Widory, D., Minet, J.J. and Barbe-Leborgne, M. (2009) Sourcing explosives: a multi-isotope approach. *Sci Justice* 49, 62-72.

COMO CITAR ESTE ARTIGO:

SANTOS, R. V. et al. Nova fronteira no uso de traçadores isotópicos para materiais e seres vivos: o uso de isótopos radiogênicos e não tradicionais. *Perícia Federal*, v. 1, n. 45, p. 59-68, 2020. <https://doi.org/10.29327/266815.145-2>



**Rede Nacional
de Isótopos Forenses**

*Integrando esforços e expandindo
fronteiras da isotopia forense brasileira*