



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

Faculdade UnB Planaltina - FUP

Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais - PPGCA

**GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DE ESTRÔNCIO APLICADA NA
DETERMINAÇÃO DE ORIGEM DE MADEIRAS BRASILEIRAS**

Camilla Vasconcelos Kafino

Orientador: Roberto Ventura Santos

Brasília, DF

2025



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

Faculdade UnB Planaltina - FUP

Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais - PPGCA

GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DE ESTRÔNCIO APLICADA NA DETERMINAÇÃO DE ORIGEM DE MADEIRAS BRASILEIRAS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da
Universidade de Brasília, para a obtenção do
Título de Doutora em Ciências Ambientais.

Brasília

Abril de 2025

CAMILLA VASCONCELOS KAFINO

GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DE ESTRÔNCIO APLICADA NA
DETERMINAÇÃO DE ORIGEM DE MADEIRAS BRASILEIRAS

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Roberto Ventura Santos (Orientador) – UnB

Prof. Dr. Claudio de Morisson Valeriano – UERJ

Dra. Isabela Moreno Cordeiro de Sousa – UQAM - *Université du Québec à Montréal*

Prof. Dr. Rodrigo Studart Corrêa– UnB

Prof. Dr. Elton Luiz Dantas (Suplente) – UnB

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

K11g Kafino, Camilla
 GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DE ESTRÔNCIO APLICADA NA
 DETERMINAÇÃO DE ORIGEM DE MADEIRAS BRASILEIRAS / Camilla
 Kafino; orientador Roberto Ventura Santos. Brasília, 2025.
 143 p.

 Tese(Doutorado em Ciências Ambientais) Universidade de
 Brasília, 2025.

 1. geoquímica forense. 2. assinatura isotópica. 3. razão
 isotópica de estrôncio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. 4. rastreabilidade da
 madeira. 5. determinação de origem de madeira. I. Ventura
 Santos, Roberto, orient. II. Título.

Ao meu pequeno e grande Mestre, Theo.

Agradecimentos

Agradeço ao meu filho Theo por ter descortinado em mim o impossível! Sua chegada revolucionou minhas ideias e opiniões e sua curiosidade sobre o mundo me faz repensar minhas verdades absolutas a todo momento. Obrigada por me ensinar tanto de formas tão delicadas e sutis e com tanto amor. Te amo!

Agradeço a minha mãe por ter sido quem ficou ao meu lado e quem me mostrou como caminhar nos caminhos da vida. Agradeço aos meus irmãos pelo amor e risadas ao longo dessa jornada. E ao meu pai pela torcida constante.

Agradeço ao meu orientador, Roberto Ventura Santos, por ser o norte dessa pesquisa, por sempre trazer a importância da proposição de perguntas científicas e por me acompanhar durante esse processo com tanta paciência, bom humor e generosidade! Agradeço ao professor Christophe Pecheyran por seu acolhimento e partilha durante o período em que estive no IPREM na *Université de Pau et Pays de l'Adour*.

Agradeço imensamente aos meus amigos queridos Isabela, Moizinho, Cris, Dani, Luiz, Rodrigo, Elton, Alexandre, Jac, Fabio, por dividirem comigo seus saberes, pela generosidade em ler meus escritos e discutir ideias. E por cada abraço e palavra de afeto que me mantiveram firme na jornada.

Agradeço ao LEGGA e a todos os amigos e colegas. Artur, Tarcísio, Carlos, Guilherme, Paulinha, Carol, Letícia, Jeane, Poliana e Luciete, vocês fizeram toda a diferença nesse trabalho.

Agradeço aos meus colegas do Setor de Perícias de Meio Ambiente da Polícia Federal pelo entusiasmo quanto ao tema e pela torcida pelo projeto.

Por fim, agradeço a *tous les nouveaux amis* do IPREM que dividiram comigo tarefas e festas na melhor temporada da minha vida! Merci!

Esta tese teve apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), por meio do edital PDSE/CAPES 10/2022, processo 88881.690067/2022-01.

RESUMO

O comércio ilegal de madeira configura uma grave ameaça à conservação florestal e à integridade dos ecossistemas, sendo reconhecido como uma atividade criminosa transnacional que movimentava bilhões de dólares anualmente. No Brasil, vulnerabilidades nos sistemas de controle da cadeia produtiva madeireira — como a manipulação de inventários florestais e a emissão fraudulenta de documentos de transporte — comprometem a eficácia da fiscalização ambiental e favorecem a legalização de madeira proveniente de áreas protegidas. Nesse contexto, esta tese investigou o uso de razões isotópicas de estrôncio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) como ferramenta forense para determinação da origem geográfica da madeira. A abordagem parte do princípio de que a assinatura isotópica do estrôncio nas madeiras reflete o substrato geológico subjacente, constituindo um marcador geoquímico intrínseco, não adulterável e independente da espécie arbórea. Foram coletadas amostras de madeira, solo e rocha em regiões geográficas distintas do Brasil: formações sedimentares do Grupo Barreiras, no sul da Bahia, e embasamento cristalino no Espírito Santo (Expedição Pau-Brasil), além de diversas formações geológicas na Amazônia paraense (Expedição Ipês do Pará). As análises por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (MC-ICP-MS) revelaram variações significativas nas razões isotópicas entre diferentes formações geológicas ($p < 0,001$), com 69% da variabilidade explicada pela geologia local, sem diferenças relevantes entre espécies vegetais sobre o mesmo substrato. Observou-se uma diferenciação clara entre os biomas da Mata Atlântica (0,70965–0,71471) e da Amazônia (0,71582–0,78076), além de variações intra-bioma relacionadas a diferentes formações geológicas. A transferência de estrôncio do solo para a madeira ocorre a partir da fração lábil, de forma direta e sem fracionamento isotópico (fator de transferência: $1,0023 \pm 0,0031$). A análise multi-elementar identificou assinaturas químicas específicas, ampliando o poder discriminatório do método, inclusive entre localidades dentro da mesma formação. Com base nesses achados, foi desenvolvido o Protocolo de Atribuição de Origem de Madeira (AOM), que define intervalos de referência isotópicos para verificação da compatibilidade entre amostras suspeitas e a origem declarada. O protocolo representa um avanço relevante na rastreabilidade da madeira, oferecendo um método forense científico, robusto e não falsificável, complementar aos mecanismos documentais, e essencial no enfrentamento à exploração ilegal de recursos florestais.

Palavras-chave: geoquímica forense, assinatura isotópica, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, rastreabilidade da madeira, determinação de origem de madeira, conservação florestal

ABSTRACT

Illegal timber trade poses a serious threat to forest conservation and ecosystem integrity, being recognized as a transnational criminal activity that generates billions of dollars annually. In Brazil, weaknesses in the timber production chain control systems — such as the manipulation of forest inventories and the fraudulent issuance of transport documents — undermine the effectiveness of environmental monitoring and facilitate the legalization of timber extracted from protected areas. In this context, this thesis investigated the use of strontium isotopic ratios ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) as a forensic tool for determining the geographic origin of timber. The approach is based on the premise that the strontium isotopic signature in wood reflects the underlying geological substrate, acting as an intrinsic, tamper-proof geochemical marker that is independent of tree species. Wood, soil, and rock samples were collected from distinct geological regions in Brazil: sedimentary formations of the Barreiras Group in southern Bahia, and the crystalline basement of Espírito Santo (Pau-Brasil Expedition), as well as various geological formations in the Pará region of the Amazon (Ipês do Pará Expedition). Analyses conducted using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) revealed significant variations in strontium isotopic ratios among different geological formations ($p < 0.001$), with 69% of the variability explained by local geology and no significant differences observed between plant species growing on the same substrate. A clear isotopic distinction was observed between the Atlantic Forest biome (0.70965–0.71471) and the Amazon biome (0.71582–0.78076), along with intra-biome variation linked to different geological formations. The transfer of strontium from soil to wood was shown to occur primarily through the labile soil fraction, with direct uptake and no isotopic fractionation (transfer factor: 1.0023 ± 0.0031). Complementary multi-elemental analysis identified specific chemical signatures that further enhanced the method's discriminatory power, enabling differentiation even among sites within the same geological formation. Based on these findings, the Timber Provenance Attribution Protocol (AOM) was developed, establishing isotopic reference intervals to assess the compatibility of questioned samples with their declared origin. This protocol represents a significant advancement in timber traceability, providing a scientific, objective, and tamper-resistant forensic method that complements existing documentation systems and strengthens efforts to combat illegal forest resource exploitation.

Keywords: forensic geochemistry, isotopic fingerprinting, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, timber traceability, provenance determination, forest conservation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxo do comércio de madeira no Brasil: documentação, vulnerabilidades e verificação de origem.

Figura 2 - Visão esquemática de um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado do tipo multi-coletor (Nu Plasma MC-ICP-MS, Nu Instruments, 2007).

Figura 3 - Representação esquemática de uma ablação a laser, adaptado de Russo et al. (2002).

Figura 4 – Mapa das províncias geológicas do Estado da Bahia.

Figura 5 – Mapa das províncias geológicas do Estado do Pará.

Figura 6 - Mapa geológico da SGB, na escala 1:1.000.000, mostrando a localização dos pontos da Expedição Pau Brasil.

Figura 7 - Mapa geológico da SGB, na escala 1:1.000.000, mostrando a localização dos pontos da Expedição Pará.

Figura 8 – Amostras de Pau-Brasil.

Figura 9 – Amostras de maçaranduba (PA17 - topo esquerda), jatobá (PA21 - topo e base direita), e ipê (PA15 - base esquerda).

Figura 10 - Coleta de madeira em campo.

Figura 11 – Set de moagem – panela de tungstênio.

Figura 12 – Exemplo de afloramento de charnokito no Espírito Santo (PB7 – foto da esquerda).

Figura 13 – Diagrama de fluxo correspondente a metodologia do processo de digestão, purificação e preparação para análise isotópica de Sr em ICP-MS adotado no LEGGA-UnB.

Figura 14 – Confecção dos pellets padrão in-house.

Figura 15 – Amostras PA17 e PB24 fotografadas após ablação.

Figura 16 – Imagens obtidas como resultado do imageamento elementar em microfluorescência de raio-x (Tornado 4, Bruker, Polícia Federal), da superfície da madeira de pau-brasil.

Figura 17 – imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) do Laboratório de Produtos Florestais (LPF) do Serviço Florestal Brasileiro (SFB), da superfície da madeira de pau-brasil.

Figura 18 - Comparação entre os métodos analíticos (wet plasma vs laser ablation) para os padrões in-house (PB24 e PA43) e material de referência certificado (NIST SRM 1575a).

Figura 19. Comparação dos elementos maiores e traços entre Expedições Pau-Brasil e Ipês do Pará.

Figura 20 – Representação do mapa geológico mostrando os pontos PB27 e PB29,

Figura 21– Razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das árvores das diferentes regiões da Expedição Pau-Brasil.

Figura 22 – Razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das árvores das diferentes regiões da Expedição Ipês do Pará.

Figura 23 – Comparação da razão isotópica de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre as Expedições.

Figura 24 – Diagrama de dispersão mostrando a relação entre a razão Ba/Sr e a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para diferentes formações geológicas da Expedição Ipês do Pará.

Figura 25 - Relação entre $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e os elementos traços analisados.

Figura 26 - Comparação das razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre amostras de solo bulk (♦), solo lábil (▲) e madeira (●) para 10 diferentes amostras.

Figura 27 - Distribuição das razões isotópicas $n^{87}\text{Sr}/n^{86}\text{Sr}$ em três espécies arbóreas (ipê, jatobá e maçaranduba) coletadas na mesma formação geológica (Suíte Maloquinha).

Figura 28 - Distribuição das razões isotópicas $n^{87}\text{Sr}/n^{86}\text{Sr}$ entre as diferentes formações geológicas da Expedição Ipês do Pará.

Figura 29 - Comparação das razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas amostras de árvores obtidas pelos métodos de *wet plasma* (símbolos em azul) e *laser ablation* (símbolos em verde).

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Dados das amostras coletadas em campo na Expedição Pau-Brasil.
- Tabela 2 – Dados das amostras coletadas em campo na Expedição Ipês do Pará.
- Tabela 3 - Condições de medição do micro-XRF para as amostras selecionadas.
- Tabela 4 – Comparação dos resultados dos valores obtidos para os materiais de referência
- Tabela 5 – Isótopos medidos pelo HR-ICP-MS Element XR e os modos de resolução.
- Tabela 6 – Arranjo dos coletores Faraday para o MC-ICP-MS e as possíveis interferências isobáricas nas massas medidas.
- Tabela 7 - Resultados dos valores das concentrações obtidos para os padrões PB24, PA43 e NISTSRM1575a.
- Tabela 8 - Resultados dos valores das concentrações obtidos em ppm a partir de análises em *laser ablation* de elementos maiores e traços nas amostras de madeira da Expedição Pau-Brasil (PB) e Expedição Ipês do Pará (PA).
- Tabela 9 – Elementos traço com maior variação relativa entre localidades.
- Tabela 10 – Razões elementares com maior variação relativa entre localidades.
- Tabela 11 – Razões elementares com maior variação relativa entre formações geológicas.
- Tabela 12 - Resultados dos valores isotópicos da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em madeiras da Expedição Pau-Brasil.
- Tabela 13 - Resultados dos valores isotópicos da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em madeiras da Expedição Ipês do Pará.
- Tabela 14 – Valores médios de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ por unidade geológica.
- Tabela 15 – Assinaturas geoquímicas no Grupo Barreiras.
- Tabela 16 – Correlações entre razões isotópicas e razões elementares.
- Tabela 17 - Resultados dos valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em rochas e solos (*bulk* e *lável*) para as Expedições Pau-Brasil e Ipês do Pará.
- Tabela 18 – Estatísticas das razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ no solo (*bulk* e *lável*) por expedição.
- Tabela 19 – Comparação dos valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidos por *wet plasma* e *laser ablation* para as amostras selecionadas.

Sumário

Agradecimentos.....	v
Resumo.....	vi
Abstract.....	vii
Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tabelas.....	x
Apresentação	1
Capítulo 1 – Introdução e Referencial Teórico	2
Capítulo 2 – Materiais e Métodos	44
Capítulo 3 – Resultados e Discussão.....	67
Capítulo 4 - Conclusões.....	119
Referências Bibliográficas	125

Apresentação

A presente tese de doutorado foi pensada para investigar em detalhe a composição isotópica de estrôncio de madeiras brasileiras e a partir daí desenvolver uma metodologia capaz de ser aplicada para atribuição de origem. O objetivo central é avaliar o potencial da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ como marcador de origem para madeiras, visando sua aplicação forense no combate aos crimes ambientais pela Criminalística brasileira. Este trabalho foi desenvolvido de março de 2020 a junho de 2024, na Universidade de Brasília, com intercâmbio de doze meses no IPREM - *Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux* – Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, França (set/2022-set/2023).

O Capítulo 1 apresenta a justificativa do tema e faz um apanhado da cadeia produtiva da madeira no Brasil e suas vulnerabilidades quanto à rastreabilidade, juntamente com um referencial teórico sobre a química do estrôncio e suas aplicações. O Capítulo 2 descreve a coleta de amostras e a lista de métodos analíticos empregados neste projeto. O Capítulo 3 apresenta os resultados analíticos obtidos, suas interpretações e discussões. O Capítulo 4 apresenta as conclusões e perspectivas de trabalhos futuros.

O projeto foi desenvolvido em colaboração com a Polícia Federal, o Laboratório de Estudos Geodinâmicos, Geocronológicos e Ambientais da Universidade de Brasília (LEGGA-UnB) e o IPREM - *Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux* – Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, França.

Capítulo 1

Introdução e Referencial Teórico

A utilização da análise isotópica de estrôncio desponta como uma ferramenta promissora e essencial para detectar e combater a extração ilegal de madeira. Este é um trabalho de vital importância, pois preenche uma lacuna significativa na pesquisa, e conta com disponibilidade de tecnologias capazes de abordar essa questão. No mundo, cerca de 10 a 30% da produção de madeira é estimada como proveniente de fontes ilegais (WWF, 2023). Essa atividade é classificada como o terceiro maior crime transnacional do mundo, ficando atrás apenas da falsificação e do tráfico de drogas, e movimentando entre US\$ 50 bilhões e US\$ 150 bilhões por ano (comércio internacional de produtos primários de madeira ilegal, como madeira serrada e folheado. Fonte WWF, 2023).

Este capítulo introdutório cobrirá os muitos aspectos da produção de madeira no Brasil e como isso impacta o meio ambiente. Serão discutidas as falhas no processo de controle da cadeia de custódia dentro da cadeia produtiva da madeira e a necessidade de marcadores intrínsecos como os isótopos de estrôncio para garantia da legalidade da madeira. Serão apresentadas a atuação de regulação do Estado e o papel da Perícia Criminal Federal no que tange a proteção de espécies madeireiras no Brasil. Em seguida estão listados os objetivos da pesquisa.

Serão apresentados os princípios da espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado – ICP-MS. Será discutido o referencial teórico como Estado da Arte que justifica a escolha do uso da razão isotópica de estrôncio para a determinação da origem da madeira demonstrando seu potencial e apontando suas limitações. E por fim, será apresentada a geologia da área de estudo.

1. Extração de madeira no Brasil

O comércio ilegal de madeira é uma questão complexa, muitas vezes envolvendo múltiplos atores e países ao redor do mundo. As atividades ilegais podem ocorrer em todas as fases da cadeia de fornecimento de madeira e variam em complexidade, desde a extração ilegal local até organizações criminosas internacionais. O crime madeireiro tem todas as características de um crime organizado e sofisticado, muito semelhante a outras atividades criminosas transnacionais, frequentemente envolvendo fraude, lavagem de dinheiro, corrupção e falsificação. Vale ressaltar que extração ilegal de madeira faz parte do rol de crimes florestais definidos na seção de *Forestry Crime* da Interpol, como listado a seguir (Fonte Interpol, 2021):

- Exploração ilegal de espécies de madeira de alto valor e ameaçadas,
- Desmatamento ilegal em áreas protegidas, terras indígenas ou fora dos limites de concessão,
- Lavagem de madeira retirada ilegalmente por meio de empresas de fachada relacionadas a plantações e agricultura,
- Fraude documental e declarações falsas para ocultar atividades ilegais e evasão fiscal.

No contexto brasileiro, a atividade de extração de madeira se desdobra em um cenário regulatório burocrático que abarca tanto florestas privadas quanto públicas, cada qual sujeita a diferentes sistemas de regulação.

Nas propriedades privadas, a exploração madeireira é autorizada tanto nas áreas de Reserva Legal quanto nas Áreas Agricultáveis da propriedade rural, mediante solicitação formal ao órgão estadual de meio ambiente responsável. Para qualquer exploração madeireira comercial, é necessária a apresentação de um Plano de Manejo Florestal Sustentável (PMFS) ou Plano de Manejo Sustentável Simplificado (para pequenas propriedades), que deve ser analisado, vistoriado e aprovado pelo órgão ambiental competente. Já em florestas públicas, sob controle governamental, seja federal, estadual ou municipal, a exploração madeireira é viabilizada mediante a modalidade de concessão. Editais são publicados especificando as terras disponíveis para o manejo florestal, seguidos de um processo de licitação em que a empresa que oferece o maior

valor de madeira em pé por metro cúbico é selecionada. Os interessados firmam contratos com o governo, obtendo permissão para explorar a área (Fonte Imaflora, 2023).

Seja propriedade pública ou privada, o corte e o manejo florestal são conduzidos conforme critérios e ações delineados no Plano de Manejo Florestal Sustentável (PMFS), documento que deve ser elaborado por um engenheiro florestal habilitado. Após análise preliminar, o PMFS é submetido à aprovação pelo órgão estadual de meio ambiente competente e, em áreas de concessão federal, também pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (Ibama). O PMFS delimita a Área de Manejo Florestal (AMF) e inclui um inventário de todas as espécies arbóreas na área, especificando quais serão cortadas e quais permanecerão para garantir a sustentabilidade da floresta.

Cada árvore é catalogada quanto à espécie, localização, altura estimada e diâmetro do tronco à altura do peito (DAP), permitindo uma estimativa do volume de madeira que será produzido. As Autorizações de Exploração Madeireira (AUTEFs) derivadas do PMFS detalham o número e volume de toras de cada espécie a serem retiradas, formando a base para o sistema de controle que monitora o trajeto da madeira até o consumidor final, com o objetivo de garantir sua origem e legalidade.

Entretanto, o inventário florestal emerge como um elo vulnerável nesse sistema de controle, especialmente na região amazônica do Brasil.

O atual método de implementação do inventário florestal apresenta diversas deficiências. As listas de espécies incluídas no inventário são meramente declaradas e não passam por uma verificação botânica adequada. Além disso, os órgãos estaduais de Meio Ambiente (OEMAs), responsáveis pelo licenciamento dos PMFS, aplicam critérios técnicos que, ao longo dos anos, se mostraram insuficientes dado que não conseguem coibir as fraudes documentais. As vistorias preliminares, embora obrigatórias, raramente são realizadas.

Essas vulnerabilidades facilitam a falsificação de inventários florestais. Algumas das formas que são usadas para fraudar o sistema de monitoramento são a adulteração do sistema para emitir créditos fraudulentos; a identificação errônea de árvores sem valor comercial como espécies valiosas; a superestimativa do volume de árvores valiosas ou

simplesmente a invenção de árvores inexistentes no local. Isso resulta em uma série de irregularidades na apresentação dos dados do PMFS que são usados para "lavar" madeira extraída ilegalmente de áreas onde o corte é proibido, como terras indígenas, áreas protegidas e terras públicas sem concessão.

E mesmo com toda essa problemática, os dados do inventário florestal são incorporados aos sistemas de controle florestal e considerados corretos em todas as etapas subsequentes da cadeia de custódia. Isso demonstra a fragilidade do sistema e sua propensão em acabar legalizando ações fraudulentas. Um parâmetro intrínseco da madeira que demonstre de forma inequívoca sua origem é uma boa solução para enfrentar essa questão.

A maioria dos estados participa do sistema federal de controle florestal e utiliza o Documento de Origem Florestal (DOF) como sistema de cadeia de custódia. No entanto, nos estados do Mato Grosso e Pará, principais produtores de madeira na Amazônia, os créditos são processados e a documentação de transporte é emitida por um sistema diferente, o Sistema de Comercialização e Transporte de Produtos Florestais (Sisflora), que ainda hoje não está totalmente integrado ao DOF nacional.

Independente do sistema utilizado, a madeira extraída requer um documento de transporte que identifique sua origem. Esse documento irá acompanhar a madeira desde a floresta até o mercado de destino, seja no Brasil ou no exterior, com o objetivo de garantir sua legalidade e permitir sua rastreabilidade até a origem. No entanto, na prática, esses documentos de transporte e seus números de identificação não garantem a legalidade da madeira brasileira, pois muitos são gerados com base em inventários florestais fraudulentos, como mencionado anteriormente. Assim, apenas utilizando da documentação emitida pelos sistemas nacionais hoje em voga não é possível ter certeza de que a madeira brasileira provenha de operações legais. Além disso, é ainda mais complicado assegurar-se de que essas operações não violam direitos humanos ou leis ambientais.

Emerge, frente a tantas fragilidades, a necessidade de haver uma ferramenta que informe de forma inequívoca a origem da madeira comercializada em qualquer etapa da cadeia produtiva. Nesse sentido, parâmetros intrínsecos, como a assinatura dos isótopos

de estrôncio, trazem a garantia da certeza de uma origem legal para todos aqueles que trabalham em conformidade com a legislação.

1.1 Controle da fraude

Existem poucos mecanismos de nível internacional para combater o crime florestal.

Localmente, governos, empresas e consumidores esperam ver evidências de que a madeira utilizada no mercado seja obtida de maneira ética e que procedimentos robustos podem ser acionados para verificar as alegações de autenticidade e ampliar a efetividade da rastreabilidade da madeira. É crucial saber se a madeira vem de fontes sustentáveis, como o manejo florestal, ou se é proveniente do desmatamento ou extração ilegal. O comércio ilegal de madeira alimenta a degradação florestal e o desmatamento causa danos às comunidades e priva os países produtores de bilhões de dólares em receitas.

Não obstante, é indispensável também que o Estado possua instrumentos eficazes para a repressão e dissuasão do comércio ilegal de larga escala da madeira ilegal, inclusive para garantir a aplicação dos princípios e normas de proteção ambiental previstos na Constituição Federal de 1.988, na Lei de Crimes Ambientais (Lei 9.605/98), em acordos internacionais de que o país é signatário e em demais dispositivos legais atinentes ao tema. Deve-se destacar que as ações de investigação policial e persecução penal devem ser executadas com base nas mais modernas técnicas de ciência forense, para que a perícia criminal tenha plena capacidade de indicar autoria e materialidade, bem como em evitar condenações equivocadas (Lima, 2016; Nucci, 2016).

Rastrear a madeira até seu ponto de origem é crucial para prevenir a criminalidade e preservar as florestas naturais do país.

A extração ilegal de madeira é uma grande barreira no discurso sobre uso sustentável e conservação de florestas. Na tentativa de minimizar sua extração ilegal, o governo brasileiro adota uma série de medidas, como por exemplo o estabelecimento do sistema de concessão florestal pública em 2006 que criou oportunidades para empreendedores privados e comunidades extraírem madeira em terras de florestas públicas de forma legalizada e sustentável (SFB 2017). Sobre propriedades privadas, a

extração de madeira é regulamentada por legislação específica e pelo Ibama, o órgão ambiental federal.

Buscando recursos e medidas que possam limitar especificamente a exploração ilegal de madeira nativa, outras medidas que são utilizadas vão desde instrumentos de comando e controle até mecanismos de fiscalização como o Documento de Origem Florestal – DOF. Em termos normativos, a madeira nativa no Brasil necessita do Documento de Origem Florestal (DOF) para ser transportada, conforme a Lei nº 12.651/2012.

O sistema DOF foi lançado em setembro de 2006 em substituição à ATPF (Autorização de Transporte de Produto Florestal). É um documento obrigatório de controle e monitoramento do transporte dos produtos madeireiros de origem nativa comercializados (IBAMA, 2010). Trata-se de um modelo de sistema para a gestão da informação tanto no monitoramento de atividades relacionadas ao transporte, comercialização, transformação e uso dos recursos florestais nativos quanto na coerção dos ilícitos ambientais. O DOF baseia-se em créditos de produtos florestais que, em primeira instância, originam-se nas autorizações de exploração florestal concedidas pelos órgãos ambientais competentes, tornando-o um sistema de caráter contábil (IBAMA, 2010).

Os volumes autorizados são creditados em nome do detentor da área a ser explorada e, a partir daí, é de responsabilidade do usuário os lançamentos referentes a cada operação realizada, garantindo assim, que o volume comercializado/transportado e variações de estoque esteja compatível com os dados expressos no sistema (IBAMA, 2014).

A madeira transportada é rastreada por meio da emissão do DOF e da dedução dos créditos gerados. Todas as operações que alimentam o DOF são realizadas eletronicamente. A guia emitida pelo sistema, que deve estar a todo momento acompanhando a carga, possui como mecanismo de monitoramento e identificação os sistemas de código de barras, aliada com QRCode que contém informações acerca da legitimidade da carga transportada. Porém, fica evidente que o vínculo desses documentos com a carga é meramente formal e não de fato consegue atestar de forma inequívoca as informações referentes à madeira em questão (Ibama, 2014). Para isso, é

necessário que haja um vínculo de identidade intrínseca do material, como a assinatura isotópica de estrôncio.

Outra ferramenta existente que busca enfrentar o comércio ilegal é a Convenção sobre o Comércio Internacional de Espécies Ameaçadas de Fauna Selvagem e Flora (CITES). A CITES é um tratado internacional que visa assegurar que o comércio internacional de espécimes de animais e plantas selvagens não ameace a sua sobrevivência. A CITES regula o comércio de mais de 35.000 espécies de plantas e animais para salvaguardar certas espécies de sobre-exploração, listando-as em um dos seus três apêndices (I, II e III). No início, em 1975, eram apenas 18 espécies de árvores listadas nos apêndices do CITES, atualmente são mais de 600 espécies de árvores listadas, sendo mais de 400 delas usadas para madeira. Uma das questões mais desafiadoras na implementação do CITES é a identificação de espécimes encontradas no comércio, o que é necessário para demonstrar se a atividade é legal ou ilegal (Wijnstekers, 2011)

Uma outra metodologia bastante utilizada para combater a extração ilegal de madeira é o sensoriamento remoto (Imazon, 2021). No entanto, a extração de madeira não limpa a área florestal tão extensivamente quanto o desmatamento, ou seja, ainda resta alguma cobertura vegetal remanescente após a atividade e o crescimento da vegetação sobre os locais de extração pode dificultar a visualização por satélite. Ainda assim, a exploração madeireira, pode ser identificada a partir das cicatrizes na floresta feitas pelas estradas de movimentação das toras, bem como áreas desobstruídas para armazenamento. Há toda uma infraestrutura em torno da exploração madeireira que ajuda a encontrar essas áreas de exploração a partir da observação das imagens orbitais. Apesar disso, é quase impossível verificar quando a atividade madeireira é ilegal, devido à falta de transparência documental da atividade ou barreiras tecnológicas. Muitas vezes, os certificados das atividades florestais legais são arquivados em papel, dificultando o cruzamento da base de dados de certificados com as imagens (Imazon, 2021).

Os únicos casos em que é possível evidenciar que a exploração madeireira é ilegal utilizando as imagens de sensoriamento remoto é quando ocorre em áreas protegidas (Brancalion *et al.*, 2018) como, por exemplo, em terras indígenas e unidades de conservação. Para essas áreas não existe nenhum tipo de autorização para extração legal de qualquer natureza.

Porém, cabe ressaltar a ausência de um vínculo de identidade intrínseca entre a madeira e qualquer documento que seja criado dentro do sistema.

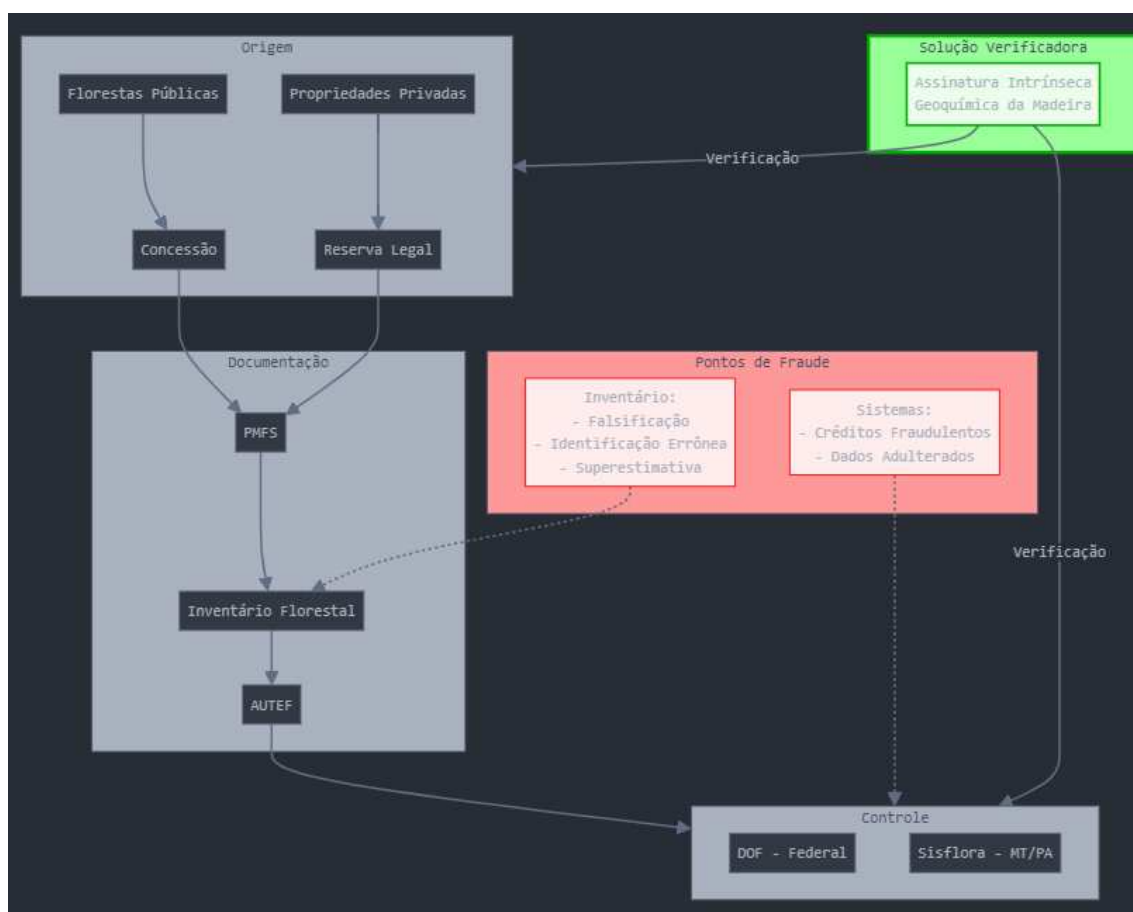


Figura 1. Fluxo do comércio de madeira no Brasil: documentação, vulnerabilidades e verificação de origem. O diagrama apresenta o fluxo do comércio de madeira no Brasil, desde sua origem até os sistemas de controle. As setas contínuas (→) indicam o fluxo legal da documentação, enquanto as setas pontilhadas (-->) representam os pontos de entrada de fraudes no sistema. Os elementos em vermelho destacam os principais pontos de vulnerabilidade, onde podem ocorrer adulterações e fraudes. Em verde, destaca-se a solução verificadora baseada na assinatura intrínseca (Geoquímica Isotópica da Madeira), que permite a verificação da origem do material em diferentes pontos da cadeia.

1.2 Geoquímica isotópica aplicada na rastreabilidade da origem da madeira

O DOF não permite rastreabilidade da cadeia produtiva capaz de associar origem à madeira processada. Brancalion *et al.* (2018) encontraram evidências de que o volume de madeira reportado nos documentos analisados (DOF, madeira do gênero *ipê Handroanthus spp.*) não era compatível com a capacidade de produção da área de sua origem, seguindo as normas para exploração florestal da Resolução CONAMA nº

406/2009, demonstrando que o Sistema DOF pode acabar facilitando ações fraudulentas e, por fim, legalizando essas ações.

A principal vulnerabilidade dos sistemas de controle baseados apenas em documentação está na ausência de marcadores intrínsecos que vinculem fisicamente o material à sua origem declarada. Como toda informação documental depende exclusivamente de registros inseridos por pessoas, existe ampla possibilidade de adulteração ou falsificação. Em contraste, a assinatura isotópica de estrôncio constitui uma característica inerente ao material, determinada pelos processos naturais de sua formação, e, portanto, impossível de ser manipulada, oferecendo uma verificação independente e objetiva da origem geográfica da madeira. Para que o sistema de rastreabilidade tenha uma real robustez em termos de controle, há a necessidade de se estabelecer esse parâmetro de identificação intrínseco da madeira que possa ser verificado a qualquer tempo e que prove o vínculo de identidade de forma inequívoca.

Nesse contexto, a Geoquímica Isotópica da Madeira se torna imprescindível como identidade intrínseca potencialmente capaz de ser usada em qualquer etapa da cadeia produtiva para verificação e confirmação de legalidade da madeira a partir da obtenção da razão isotópica do material.

Dentre as várias ferramentas de atribuição de origem/fonte de vestígios criminais utilizadas nas ciências forenses, o uso da geoquímica isotópica têm ganhado crescente destaque, tanto em âmbito internacional quanto, mais recentemente, no cenário brasileiro. A ciência forense utilizou relações isotópicas como uma ferramenta de verificação e autenticidade para produtos como vinho (Capron *et al.*, 2007), suco de laranja (Rummel *et al.*, 2010), mel (González Martín *et al.*, 1998), grãos de café (Rodrigues *et al.*, 2011) e já foi usado como evidência em casos humanos (Meier-Augenstein e Fraser, 2008). Os valores das razões isotópicas dos elementos leves (hidrogênio, carbono, nitrogênio, oxigênio e enxofre), estão relacionados a processos geográficos, como clima, distância do mar, altitude, latitude, proximidade com as emissões vulcânicas, associações de fungos e práticas agrícolas (Asif e Cannon, 2005, Fry, 2006, West *et al.*, 2006, Chesson *et al.*, 2018), enquanto elementos pesados (por exemplo, estrôncio) em materiais biológicos (plantas e animais) carregam a informação do seu local de crescimento, ou seja, de seu contexto geológico, logo, do seu local de origem (Craig, 1961, English *et al.* 2001, Durante *et al.*, 2013, Pouilly *et al.*, 2014; Santos *et al.*, 2015; Pereira *et al.*, 2019).

Segundo o GTTN – *Global Timber Tracking Network* – e a UNODC – *United Nations Office on Drugs and Crime* - o uso da metodologia isotópica é hoje uma das cinco ferramentas de rastreamento de madeira disponíveis e aceitas no mundo como metodologia válida a fim de garantir que os dados forenses tenham credibilidade e sejam admissíveis em tribunal. Dentre as ferramentas disponíveis, é a única com potencial para a determinação de origem. Cada uma das ferramentas tem seu próprio ponto forte e suas limitações, mas juntas oferecem uma gama de métodos que podem ajudar a identificar a espécie da madeira e sua origem geográfica (proveniência) (GTTN, 2020).

Isótopos são átomos de um mesmo elemento químico que possuem diferentes valores de massa. A palavra “isótopo” vem do grego, *isos* (igual) e *topos* (lugar), a qual se refere a um lugar comum de um elemento específico na tabela periódica. O termo isótopo foi introduzido em 1913 por Soddy, sendo aceito desde então por toda comunidade científica. Isótopo descreve a propriedade dos elementos que, apesar de terem massas diferentes, ocupam o mesmo lugar na tabela periódica, pois têm a mesma estrutura eletrônica e o mesmo número de prótons. Apenas o número de nêutrons no núcleo é diferente (Bièvre *et al.*, 1984). A proporção entre os isótopos de um dado elemento, além de imprimir um valor passível de ser mensurado e determinado, reflete uma assinatura (origem ou história de formação), podendo ser uma ferramenta robusta para a investigação forense.

A metodologia isotópica de determinados elementos químicos, como o estrôncio, é bastante adequada para abordar questões de proveniência geográfica de madeira em nível regional uma vez que os dados da razão isotópica de estrôncio não são dependentes de espécie e não sofrem fracionamento e isótopos são parâmetros intrínsecos da madeira.

2. Objetivos do trabalho

2.1 Objetivo Geral

Esta tese teve sua proposição com base no objetivo central de desenvolver uma ferramenta de análise isotópica para atribuição de origem de madeira utilizando razões isotópicas de estrôncio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) como traçador de origem para sua aplicação na casuística da Polícia Federal relacionada a madeiras apreendidas em operações de combate à exploração ilegal de madeira.

2.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver e validar um protocolo laboratorial de análise isotópica de madeira para determinar suas assinaturas originais e formular hipóteses sobre suas origens geográficas.
- Estudar a variação da assinatura isotópica de estrôncio entre os compartimentos rocha-solo-árvore para identificar o comportamento desses isótopos em nossas formações florestais, a fim de validar e complementar o que evidenciamos na revisão bibliográfica. A meta foi compreender os processos que controlam a razão isotópica do estrôncio biodisponível.
- Caracterizar uma assinatura isotópica de estrôncio dos locais estratégicos estudados nesta tese, quais sejam o Parque Nacional do Pau-Brasil (BA) e concessões florestais no estado do Pará.
- Estabelecer o que denominamos “Geoquímica da Madeira” somando às análises isotópicas, as análises elementares (maiores, traços, terras raras) para caracterização e interpretação transversal com os dados isotópicos, no intuito de determinar um *fingerprint* para as madeiras e suas áreas de origem.
- Desenvolver um “Protocolo de Atribuição de Origem de Madeira - AOM” baseado nas informações obtidas ao longo deste trabalho
- Realizar uma síntese integrada dos conhecimentos e metodologias desenvolvidos para emprego em exames periciais realizados em ações de repressão à exploração ilegal de madeira no país.

3. Princípios da espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado – ICP-MS

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma técnica analítica que permite a determinação quantitativa de elementos traço e razões isotópicas (Horsky, 2010). Como todo método espectrométrico de massa, baseia-se na separação de íons de acordo com sua relação massa/carga (m/z). A fonte de íons é um plasma de argônio acoplado indutivamente, que gera íons atômicos preferencialmente carregados positivamente. Assim, a diferenciação não apenas entre elementos, mas também entre isótopos, é possível, permitindo a medição de razões isotópicas. Um instrumento de ICP-MS basicamente consiste nas seguintes partes: sistema de introdução de amostra, fonte de íons, interface, ótica de íons, analisador de massa e detector (Thomas, 2001a; Swoboda 2008).

3.1 Introdução de amostras

O objetivo do sistema de introdução de amostras é a geração de um aerossol de gotículas ou partículas sólidas de tamanho apropriado para garantir a eficiência de ionização no ICP.

Quando amostras líquidas são investigadas a formação do aerossol é realizada por um nebulizador. Diferentes estratégias podem ser aplicadas nesse caso. Os *designs* mais comuns são o nebulizador concêntrico e o de fluxo cruzado. Ambos usam um fluxo de gás concêntrico ao fluxo de líquido ou retangular a ele, respectivamente, para quebrar o líquido em pequenas gotículas. Uma alternativa a esses nebulizadores pneumáticos é a nebulização ultrassônica, que usa um quartzo cintilante para gerar gotículas de aerossol (Thomas, 2003).

Uma outra estratégia de introdução de amostra diferente que permite a medição direta de amostras sólidas é a ablação usando um feixe de laser. Isso gera um aerossol composto por partículas sólidas de tamanho micrométrico. Outra abordagem aplicável a amostras sólidas é a vaporização eletrotérmica (ETV). Envolve a secagem, cinzação e vaporização de uma amostra por aquecimento.

3.2 Geração de íons

O aerossol precisa ser seco (no caso de gotículas líquidas), atomizado e ionizado para criar íons (atômicos) carregados positivamente (*singly*) que podem ser separados em um analisador de massa. Esses processos ocorrem em um plasma de argônio (Ar): um gás parcialmente ionizado altamente excitado. A descarga de plasma é construída a partir de um fluxo de gás Ar através do tubo central de uma tocha de quartzo. Componentes adicionais necessários são uma bobina de radiofrequência aterrada e um gerador de radiofrequência (fonte de energia). Aplica uma corrente alternada de 27 ou 40 MHz com uma potência entre 750 e 1500 W, criando assim um campo eletromagnético dentro da bobina. Uma faísca de alta voltagem é criada e ioniza os átomos de Ar liberando elétrons. Estes são acelerados no campo, produzindo mais ionização induzida por colisão. Esses processos resultam em uma descarga de plasma, visível pela emissão de luz e sustentada por acoplamento indutivo contínuo. Inclui diferentes zonas de aquecimento com temperaturas entre 6000 e 10000 K (Thomas, 2001b).

3.3 Interface

A região do plasma está sob pressão atmosférica, enquanto todos os dispositivos de separação de massa requerem alto vácuo (entre 10^{-6} e 10^{-8} mbar). O papel da região de interface é a realização dessa transição, incluindo a amostragem eficiente, reproduzível e representativa (estequiométrica) dos íons gerados do plasma para a ótica de íons. Consiste em um invólucro de interface refrigerado contendo dois cones metálicos chamados de cone de amostra e cone de escoamento (geralmente feitos de Ni, Al ou Pt) com orifícios pequenos abaixo de 1 mm. Entre os cones, a pressão é reduzida para cerca de 1 mbar por uma bomba rotativa (Prohaska, 2005).

3.4 Foco de íons

O feixe de íons deve ser focalizado antes do analisador de massa. Isso é alcançado por uma ótica de íons consistindo em um conjunto de lentes. O sistema pode ser bastante simples ou mais avançado e depende dos requisitos do analisador de massa e do detector. Uma lente de extração é aplicada para acelerar os íons para o analisador de massa, aumentando a transmissão de íons. As voltagens de extração negativas variam de alguns ~100 V para instrumentos de quadrupolo que requerem íons com baixas energias cinéticas

em eV (tornando uma lente de extração opcional) e tipicamente cerca de 2000 V para instrumentos de campo de setor e TOF, onde as energias cinéticas dos íons na faixa de keV são necessárias. A aceleração de íons e a formação de geometria do feixe são geralmente realizadas por lentes adicionais. Além disso, espécies neutras e fótons são impedidos de alcançar o detector por uma barreira de fótons ou por um design fora do eixo.

3.5 Analisador de massa

O coração de um instrumento ICP-MS é, claro, o analisador de massa. Os três tipos seguintes são principalmente aplicados em instrumentos comerciais: (i) quadrupolo, (ii) campo de setor de duplo foco e (iii) tempo de voo.

O tipo mais comum usa um quadrupolo para a separação de íons. Consiste em quatro hastes paralelas, às quais um potencial constante simétrico é aplicado, bem como um potencial alternado adicional com alta frequência.

O analisador de massa de campo de setor de duplo foco requer alto vácuo de cerca de 10^{-8} mbar. Íons precisam ser acelerados a cerca de 10 kV antes de entrar. Ele consiste em um setor eletrostático e um magnético, seja nesta ordem (geometria Nier-Johnson) ou na ordem reversa (Nier-Johnson reverso). A força magnética e a força centrípeta se contrapõem, resultando em uma separação de acordo com m/z no espaço. O campo eletrostático realiza o foco de energia (Rehkämper et al., 2001; Horstwood, 2005; Vanhaecke et al., 2009)

O detector pode ser diferente em diferentes espectrômetros de massa. O design mais simples é uma taça de Faraday, um eletrodo simples, onde a voltagem resultante é medida. É adequado apenas para taxas de contagem de íons altas. Os multiplicadores de elétrons secundários têm melhor sensibilidade e são conseqüentemente capazes de medir taxas de contagem mais baixas. Eles estão disponíveis em dois designs diferentes, o '*channeltron*' e o multiplicador de elétrons de dínodo discreto. Este último pode ser operado em modo dual alternando entre modo de contagem analógica e de pulso. Assim, pode ser alcançado um intervalo dinâmico de nove ordens de magnitude.

Um instrumento de coletor múltiplo (MC) inclui mais de um detector permitindo a detecção simultânea de íons com diferentes m/z após a separação por um setor

magnético. Portanto, a precisão das medidas de razão isotópica é melhorada em uma ordem de magnitude porque as instabilidades de intensidades devido a flutuações de plasma são compensadas. Os instrumentos MC-ICP-MS usam geometria Nier-Johnson (Prohaska, 2005), como pode ser visto na Figura 5.

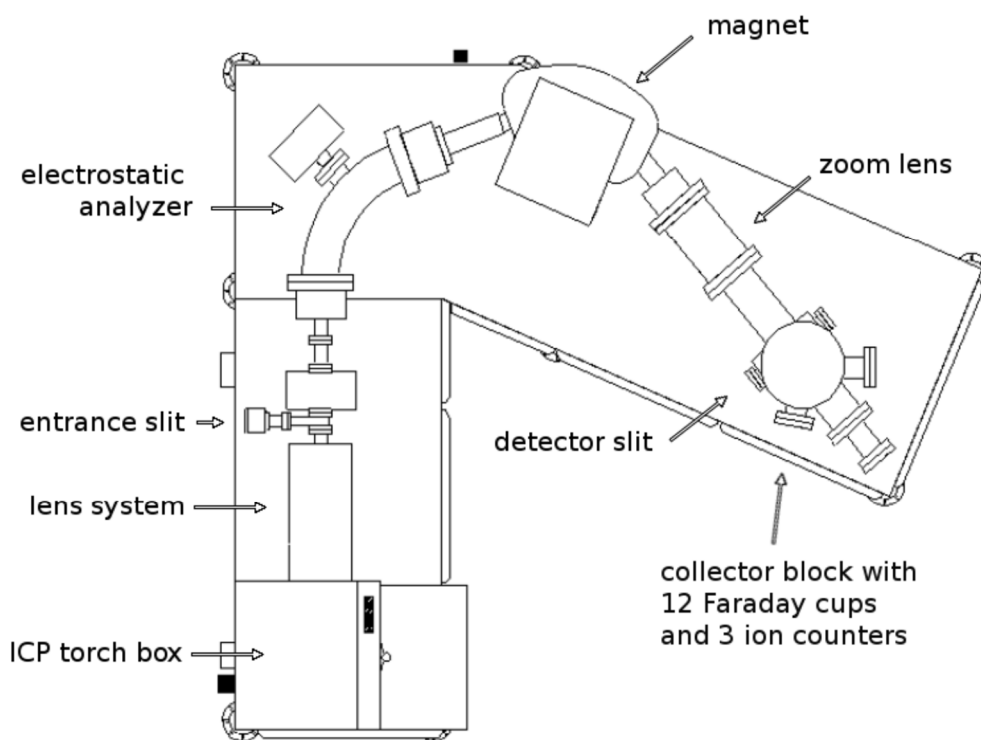


Figura 2 - Visão esquemática de um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado do tipo multi-coletor (Nu Plasma MC-ICP-MS, Nu Instruments, 2007)

3.6 Problemas e Estratégias de Solução

3.6.1 Interferências

O problema provavelmente mais crucial a ser considerado para resultados de medição precisos em ICP são as interferências espectrais. O termo descreve espécies que resultam em um sinal sobrepondo o sinal do analito. As interferências espectrais podem ser subdivididas em quatro categorias. O primeiro grupo abrange as interferências isobáricas. Isóbaros são átomos com massa nominal idêntica, por exemplo, ^{87}Sr e ^{87}Rb . O segundo grupo abrange átomos com múltiplas cargas. Íons atômicos duplamente carregados se sobrepõem a íons com carga única com metade de sua massa. A terceira categoria compreende as interferências poliatômicas ou moleculares. Ou o analito, ou a

matriz, ou os íons solutos podem não ser totalmente atomizados ou ocorrem reações entre eles e/ou os íons de gás de plasma devido a descargas no ICP ou ocorrem recombinações no jato supersônico após o cone. Além disso, um rabo de pico de picos muito altos adjacentes pode ser visto como outra fonte de interferência (Thomas, 2001c; Prohaska, 2005).

Várias estratégias podem ser aplicadas para superar problemas de interferência. Em análises elementares quantitativas, a abordagem mais simples para superar interferências isobáricas é escolher outro isótopo menos interferido. Além disso, correções matemáticas podem ser calculadas determinando a contribuição de um isótopo por meio de outro isótopo do elemento respectivo e abundâncias conhecidas. Outra possibilidade é aplicar uma separação de matriz durante os procedimentos de preparação da amostra, por exemplo, usando técnicas de cromatografia. As seguintes estratégias instrumentais são aplicadas adicionalmente:

- A desolvatação por membrana reduz as moléculas solutas e, conseqüentemente, diminui significativamente as interferências poliatômicas derivadas de solutos, como espécies de óxido.

- A tecnologia de célula de colisão/reação inclui uma câmara no instrumento antes do analisador de massa, que é preenchida com um gás. A estratégia é baseada em colisões, que diminuem a energia cinética de maiores interferências poliatômicas, por um lado. Se um gás reativo como O₂ ou NH₃ for usado, reações induzidas por colisão ocorrerão adicionalmente, o que pode deslocar íons interferentes ou íons de analito para outra massa (Thomas, 2001).

- Alta resolução é uma característica dos instrumentos de campo setorial, que, portanto, também são referidos como ICP-MS de alta resolução (HR). A resolução de massa R é definida como $m / \Delta m$, onde m é a massa nominal de um isótopo e Δm é a diferença de massa entre dois picos que podem ser resolvidos. A resolução de um instrumento de campo setorial é definida ajustando a largura de duas fendas pelas quais o feixe de íons passa antes do analisador e antes de atingir o detector, respectivamente. A alta resolução alcançável com um instrumento de campo setorial é de cerca de 10.000. Este valor é suficiente para separar espécies moleculares e duplamente carregadas. No

entanto, interferências isobáricas muitas vezes apresentam diferenças de massa mais baixas e não podem ser separadas (Prohaska, 2005).

3.6.2 Viés de massa

O viés de massa descreve os efeitos de fracionamento de massa que ocorrem no instrumento. Íons com massa mais alta são preferencialmente transmitidos, resultando em razões isotópicas medidas imprecisas. O passo crucial é a amostragem de íons do plasma e sua extração através da interface. O efeito de carga espacial nesta região parece ter uma influência importante. No entanto, os processos subjacentes não são totalmente compreendidos. Dessa forma, correções são necessárias para obter estimativas melhores da verdadeira razão isotópica. Várias leis são aplicadas, como a lei linear, a lei de potência e a lei exponencial. Esta última é usada neste trabalho e se baseia na suposição de que o fator de fracionamento é independente da massa (Niu and Houk, 1996; Heumann et al., 1998; Albarede et al., 2004; Meija et al., 2009;)

3.7 Ablação a Laser (*laser ablation*)

Ablação a laser em espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS) é uma poderosa técnica analítica que vem sendo amplamente utilizada para a análise direta de amostras sólidas desde 1985 (Férrandez *et al.* 2007).

A introdução de amostra sólida utilizando *laser ablation* é muito simples e direta. Um feixe de laser de alta potência de pulso curto é focado na superfície da amostra em uma atmosfera de gás inerte (por exemplo, argônio - Ar) sob pressão normal. O feixe de *laser* converte instantaneamente um volume da amostra sólida em um aerossol em fase de vapor dos constituintes, que é transferido por uma corrente de gás para a fonte de íons do ICP-MS (Pisonero et al., 2009). O aerossol gerado pelo *laser* é então vaporizado, atomizado e ionizado e, finalmente, os íons carregados positivamente podem ser analisados usando diferentes tipos de espectrômetros de massa (por exemplo, quadrupolo, tempo de voo (TOF), campo do setor magnético ou multicoletor) (Guillong et al., 2003).

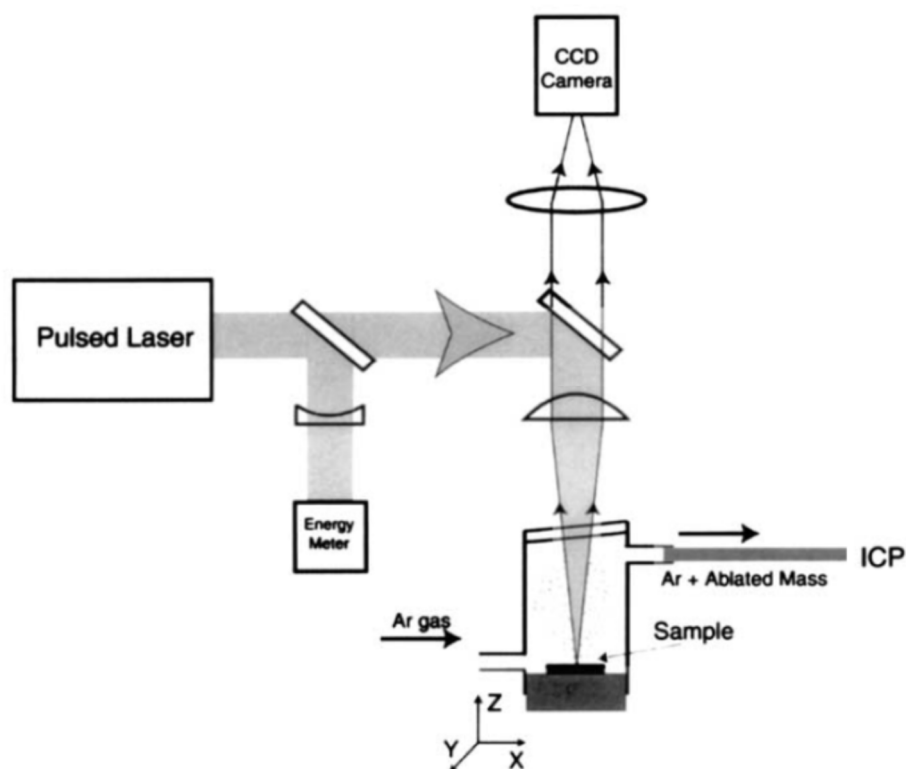


Figura 3 - Representação esquemática de uma ablação a laser, adaptado de Russo *et al.* (2002).

Uma outra grande vantagem do método, conforme nos relembra Laugier e colaboradores (2015), é que o LA não requer procedimentos de preparação complicada da amostra, de modo que o risco de contaminação ou perda de amostra pode ser evitado.

A ablação a laser permite a amostragem direta de sólidos e análises espacialmente resolvidas de superfícies até 3 μm . A figura 6 mostra o princípio: um feixe de laser pulsado é focalizado na superfície da amostra, resultando em uma transferência de energia para suas ligações químicas, o que leva à sua quebra e evaporação do volume analítico. Assim, é produzido um aerossol gasoso em uma célula hermética, que é diretamente transportado por um gás transportador para o ICP (Pisonero *et al.*, 2009).

3.8 Ablação a laser de femtossegundo (fs-LA)

Nos anos 2000, Margetic e colaboradores anunciavam a ablação a *laser* de femtossegundo como sendo a abordagem mais promissora para melhorar as características do LA e aproximar-se do ideal de amostragem estequiométrica.

Há uma diferença fundamental entre os processos de ablação a laser de pulsos ultracurtos (fs-LA) (<1 ps - picossegundo) e curtos (LA) (>1 ps), resultando em um mecanismo diferente de dissipação de energia na amostra atingida pelo *laser* (Samek *et al.*, 2005). O trabalho de Samek e colaboradores (2005) mostra que, apesar da intensidade de pulso (irradiância ou densidade de potência) atingir valores muito maiores para pulsos ultracurtos (10^{14} – 10^{15} W/cm²) em comparação com pulsos curtos (10^9 – 10^{10} W/cm²), apenas um gás de elétrons muito quente e uma rede praticamente imperturbável são encontrados no final do pulso. Para pulsos mais longos, é típico que durante o pulso o material sofra mudanças transitórias no estado termodinâmico do sólido para o líquido e por fim para o estado de plasma. Além disso, esse mesmo trabalho mostra que existem numerosos fenômenos físicos que podem gerar microfissuras e material reformulado, bem como danificar as estruturas adjacentes e remover material em dimensões muito maiores do que o local atingido pelo *laser*.

O processo de ablação a *laser* envolve a transferência de energia do laser para o material. Esta transferência ocorre inicialmente para os elétrons do material, que posteriormente transferem esta energia para a estrutura cristalina (rede) através de colisões. Este processo de transferência leva aproximadamente 10 picossegundos (ps). Quando o pulso do laser tem duração inferior a este tempo (abaixo de 10 ps), o processo de ablação ocorre antes que haja tempo suficiente para a difusão térmica da energia para o material circundante. Isso resulta em um processo de ablação 'mais frio', com menor aquecimento das áreas adjacentes, mesmo em materiais com alta condutividade térmica como os metais.

No caso de fs-LA, o encurtamento dos pulsos de *laser* leva a um encolhimento da zona de calor no material, que impede uma modificação e remoção de material incontrolável, muitas vezes indesejável, o que contrasta com LA de pulso mais longo (por exemplo, nanossegundo - ns) (Férrandez *et al.*, 2007).

No entanto, Férrandez e colaboradores (2007) apontam que toda a energia do *laser* na escala de tempo fs deve ser depositada especificamente na região da superfície da amostra. Isso significa que o material afetado é totalmente removido com nenhum ou mínimo dano ao ambiente circundante do ponto amostrado, de modo que a amostragem fs-LA é capaz de fornecer informações com alta resolução espacial e sensibilidade. Em aplicações analíticas que exigem zonas de interação bastante localizadas (por exemplo,

microusinagem precisa ou análise de perfil de profundidade), pulsos de laser ultracurtos oferecem novas e encorajadoras possibilidades devido ao forte confinamento da energia fornecida pelo *laser*. Nesse sentido, uma das mais inovadoras capacidades de uso de pulsos ultracurtos está focada em amostragem de materiais biológicos em um nível celular (Samek *et al.*, 2004).

Como um método quase não destrutivo e com consumo de amostra na faixa de μg (Russo *et al.*, 2002), ele se mostra especialmente vantajoso na Ciência Forense, onde as amostras são altamente valiosas e quase sempre não repetíveis (Resano *et al.*, 2010).

Artigo 1

Artigo publicado na « *Revista PERÍCIA FEDERAL, Fronteiras em Ciências Forenses* »
Ano 04 - Vol. 07, agosto/2023.

Explorando os limites da ciência e tecnologia: A utilização dos isótopos de estrôncio na rastreabilidade de vestígios

Exploring the limits of science and technology: The use of strontium isotopes in tracing evidence

Explorando los límites de la ciencia y la tecnología: La utilización de los isótopos de estroncio en la rastreabilidad del origen de rastros

Autores: Camilla Vasconcelos Kafino¹, Isabela Moreno Cordeiro de Sousa², Roberto Ventura Santos³

Resumo

O uso da razão isotópica de estrôncio para determinar a origem de materiais em diferentes ambientes tem se tornado cada vez mais comum desde suas primeiras aplicações em ecologia e arqueologia há quase quatro décadas. Essa técnica pode avaliar desde a mobilidade humana e animal em estudos de arqueologia, até a mobilidade e proveniência animal em ecologia, biologia, conservação e paleontologia, origens de produtos em ciência alimentar e ainda origens de indivíduos e vestígios ambientais em casos forenses. O uso do estrôncio em trabalhos forenses é relativamente recente tendo sido registrados trabalhos a partir da década de 1990.

Nos últimos anos, houve uma expansão da quantidade de projetos no Brasil aplicando essa metodologia, seguindo uma tendência mundial no uso da razão isotópica de estrôncio em trabalhos que buscam investigar a proveniência de materiais, em especial materiais biológicos. Portanto, é importante compreender a geoquímica do estrôncio e seu potencial de uso dentro da Ciências Forenses. Este artigo faz uma breve revisão dos fundamentos básicos da química do estrôncio e do uso das razões isotópicas deste elemento em diversas áreas da Ciências Forenses, especialmente para o estudo da origem de madeiras.

Palavras-chave: Estrôncio, razão isotópica, Ciências Forenses, proveniência, Geoquímica

Abstract

The use of strontium isotopic ratio to determine the origin of materials in different environments has become increasingly common since its first applications in ecology and archaeology almost four decades ago. This technique can assess human and animal mobility in archaeological studies, as well as animal mobility and provenance in ecology, biology, conservation, and paleontology, origins of products in food science, and even origins of individuals and environmental traces in forensic cases. In recent years, there has been an expansion in the number of projects in Brazil applying this methodology, following a worldwide trend in the use of strontium isotopic ratio in studies that seek to investigate the provenance of materials, especially biological materials. Therefore, it is important to understand the geochemistry of strontium and its potential use within Forensic Science. This article provides a brief overview of the basic fundamentals of strontium chemistry and of the use of the isotopic ratios of this element in various areas of Forensic Science, especially for the study of wood origin.

Keywords: Strontium; Isotopic ratio; Forensic science; Provenance; Geochemistry

Resumen

El uso de la razón isotópica de estroncio para determinar el origen de materiales en diferentes ambientes se ha vuelto cada vez más común desde sus primeras aplicaciones en ecología y arqueología hace casi cuatro décadas. Esta técnica puede evaluar desde la movilidad humana y animal en estudios de arqueología, hasta la movilidad y procedencia animal en ecología, biología, conservación y paleontología, orígenes de productos en ciencia alimentaria e incluso orígenes de individuos y rastros ambientales en casos forenses. En los últimos años, ha habido una expansión notable de proyectos en Brasil que aplican esta metodología, siguiendo una tendencia mundial en el uso de la razón isotópica de estroncio en trabajos que buscan investigar la procedencia de materiales, especialmente materiales biológicos. Por lo tanto, es importante comprender la geoquímica del estroncio y su potencial uso dentro de la Ciencia Forense. Este artículo realiza una breve revisión de los fundamentos básicos de la química del estroncio y cómo sus características pueden aplicarse en diversas áreas de la Ciencia Forense, especialmente para el estudio del origen de la madera.

Palabras clave: Estroncio; Razón isotópica; Ciencias forenses; Procedencia; Geoquímica

Introdução

Desde suas primeiras aplicações em ecologia e arqueologia há quase quatro décadas (Ericson, 1985; Graustein e Armstrong, 1983), o uso da razão isotópica de estrôncio para indicar a proveniência de materiais biológicos vem se tornando cada vez mais comum. Nos últimos anos, houve uma expansão da quantidade de projetos no Brasil que aplicam essa metodologia, seguindo uma tendência mundial no uso da razão isotópica de estrôncio em trabalhos que buscam mostrar a proveniência de materiais, em especial nos materiais biológicos.

Essa técnica é capaz de avaliar a mobilidade humana e animal em arqueologia (Hedman *et al.*, 2018; Knipper, 2009; Madgwick *et al.*, 2019a; Schwartz *et al.*, 2021), a mobilidade e proveniência animal em ecologia, biologia, conservação e paleontologia (Brennan *et al.*, 2015; Copeland *et al.*, 2010; Koch *et al.*, 1995; Hamilton *et al.*, 2021; Lugli *et al.*, 2017; Vogel *et al.*, 1990), as origens de produtos em ciência alimentar (Di Paola-Naranjo *et al.*, 2011; Durante *et al.*, 2013; Vinciguerra *et al.*, 2015; Voerkelius *et al.*, 2013; *al.*, 2010) e as origens de indivíduos em casos forenses (Bartelink e Chesson, 2019; Degryse *et al.*, 2012).

O uso consolidado da técnica em casos forenses tem levado à ampliação do escopo de seu uso para além das áreas mais tradicionais das ciências forenses estendendo-se a áreas emergentes como a ambiental. Na última destaca-se a determinação de origem de vestígios ambientais como fauna e madeira, o que pode ter implicações importantes na elucidação de crimes ambientais e, consequentemente, na proteção da biodiversidade.

Com base nisso, torna-se fundamental compreender a geoquímica do estrôncio e seu potencial para as Ciências Forenses. Este artigo tem como objetivo apresentar uma breve revisão sobre os fundamentos básicos da química do estrôncio e como suas características podem ser aplicadas em diversas frentes da Ciências Forenses, com destaque para a aplicação dessa metodologia no estudo da origem de madeiras.

Estrôncio (Sr) - uma breve revisão

O estrôncio (Sr) é um elemento químico que pertence ao grupo dos metais alcalino-terrosos, grupo IIA da tabela periódica. Com número atômico 38, possui dois elétrons de valência no orbital “s” e forma íons com carga $^{2+}$: Sr^{2+} .

O raio iônico do íon Sr^{2+} é de 1,13 Å, o que é muito próximo ao raio do íon Ca^{2+} , que é de 0,99 Å. Isso torna possível a substituição do íon Ca^{2+} pelo íon Sr^{2+} nos retículos cristalinos de minerais como plagioclásio, apatita, sulfatos e carbonatos (calcita, dolomita e aragonita). No entanto, a habilidade do Sr^{2+} em substituir o Ca^{2+} é restrita, já que o Sr^{2+} tem preferência por sítios de coordenação octaédrica, enquanto os íons de Ca^{2+} preenchem sítios de coordenação hexa e octaédrica (Faure, 1986).

Em alguns minerais, os íons de Sr^{2+} podem também substituir os íons de K^+ (por exemplo, no feldspato potássico). No entanto, essa substituição só ocorrerá quando houver substituição conjunta dos íons Si^{4+} pelo Al^{3+} , a fim de preservar a neutralidade elétrica. O estrôncio forma poucos minerais próprios, dos quais os mais importantes são a estroncianita (SrCO_3) e a celestita (SrSO_4) (Bullen *et al.*, 1997).

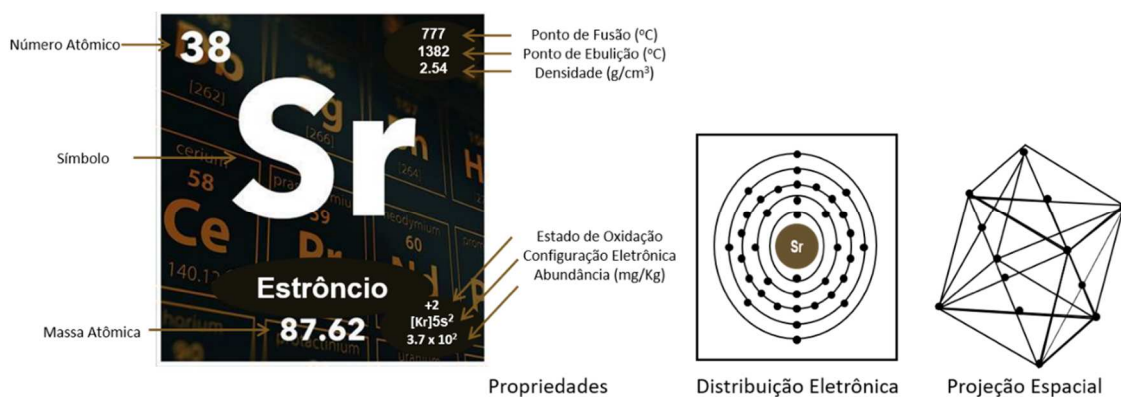
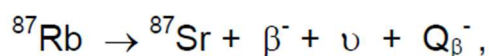


Figura 1 – Resumo esquemático das propriedades químicas e físicas do estrôncio. Modificado de Watts & Howe (2007) e Faure (1986).

O estrôncio tem quatro isótopos que ocorrem naturalmente – ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr e ^{88}Sr . Os isótopos ^{84}Sr , ^{86}Sr e ^{88}Sr são estáveis e não radiogênicos, ou seja, não sofrem alterações e permanecem constantes na natureza. O isótopo estável mais abundante é o ^{88}Sr , com 82,62% do total de átomos de Sr. O único isótopo de estrôncio natural de abundância variável é o de massa 87, proveniente do decaimento do rubídio (^{87}Rb).

O rubídio (Rb) é um elemento químico raro na natureza que não forma nenhum mineral. Geralmente aparece substituindo o potássio (K) devido a similaridades entre os raios iônicos e as cargas de ambos. O Rb é um metal alcalino, do grupo IA da tabela periódica, e possui dois isótopos naturais: o ^{85}Rb com 72,16% de abundância e o ^{87}Rb

com cerca de 27,83%. Este último é radioativo e decai através da emissão de uma partícula β^- formando ^{87}Sr , conforme a seguinte equação:



Onde ν é o antineutrino e o Q_{β^-} é a energia total do processo. Segundo Faure (1986), a constante de decaimento para esta reação é $\lambda = 1,42 \times 10^{-11} \text{ anos}^{-1}$. O tempo de meia-vida para esta reação é de 48,8 Ga ($T_{1/2} = 48,8 \times 10^9 \text{ anos}$).

A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ é um dado utilizado na Geocronologia e é necessário para o cálculo das idades Rb-Sr. Nas rochas e minerais portadores de Rb, a idade é calculada em função da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$. É essa mesma razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ que é utilizada também como traçador em processos petrogenéticos, ambientais, arqueológicos e forenses.

Segundo Odum (1988) dentre os 90 elementos químicos encontrados na natureza, algo em torno de 30-40 são essenciais aos organismos vivos. Elementos não essenciais também fluem na natureza, ligados a elementos essenciais. O estrôncio é um destes elementos não essenciais que entra na vida dos organismos de diversas formas associado a outros elementos essenciais, no caso o cálcio.

Como a Terra é um sistema dinâmico e em evolução, o movimento e as estocagens de seus materiais afetam todos os processos físicos, químicos e biológicos. Limburg (2004) descreveu os ciclos biogeoquímicos como os movimentos ou ciclos de um determinado elemento através dos compartimentos terrestres (atmosfera, hidrosfera, litosfera e biosfera).

Os elementos que circulam pelos ciclos biogeoquímicos podem ser divididos em três grupos principais (Frei, 2012):

1. Os seis principais macronutrientes que formam a maioria dos compostos orgânicos – carbono (C), oxigênio (O), nitrogênio (N), hidrogênio (H), enxofre (S) e fósforo (P)
2. Outros macronutrientes, necessários em grandes quantidades pela maioria das formas de vida – potássio (K), cálcio (Ca), ferro (Fe) e magnésio (Mg)

3. Micronutrientes utilizados em quantidades muito pequenas pelos organismos – dentre os quais boro (B), cobre (Cu) e o molibdênio (Mo).

Os ciclos biogeoquímicos do estrôncio foram estudados inicialmente por Odum, em 1951. Neste trabalho, os ciclos globais do estrôncio foram resumidos sucintamente como um balanço de massa: o material que entra no oceano sedimenta-se no fundo, passa por diagênese, dando origem a rochas sedimentares e, eventualmente, ígneas e retorna à superfície continental por meio de vulcanismo e/ou tectonismo.

O estrôncio possui razões isotópicas muito bem conhecidas e não há evidências de fracionamento isotópico por processos físico-químicos e biológicos como é observado em certos elementos leves como o C, H, O, N e S.

Em rocha total, o teor de Sr pode chegar a valores tão altos quanto 2000 ppm em rochas calcáreas, mas em rochas graníticas situam-se em geral entre 100-400 ppm. Estes valores de concentrações são encontrados na literatura e não têm relação direta com os valores de suas razões isotópicas, conforme pode ser observado no esquema apresentado por Frei (2012).

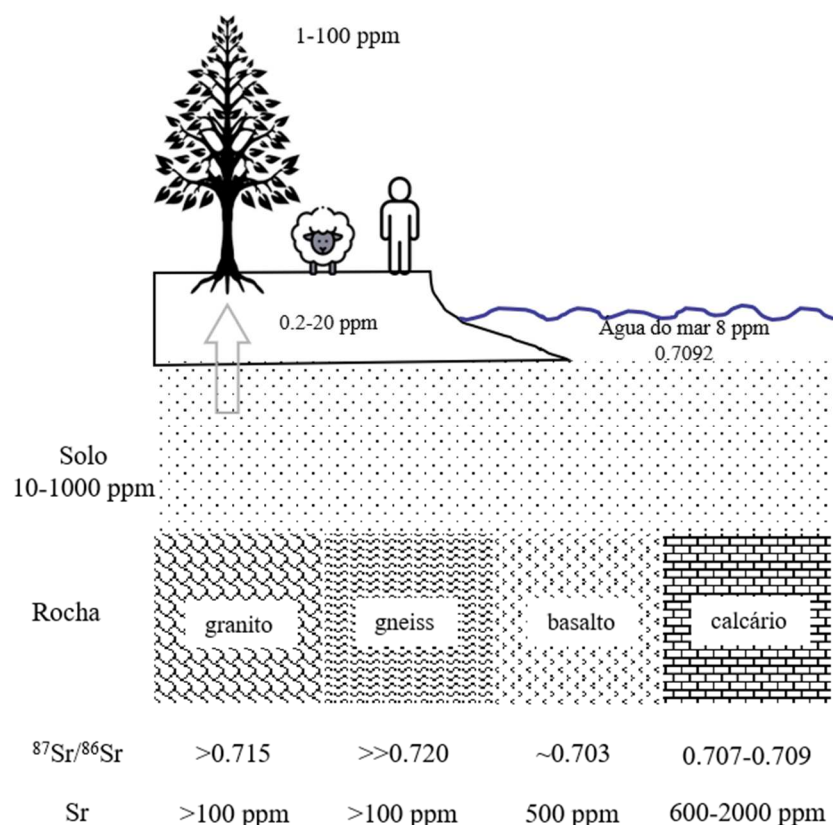


Figura 2 – Diagrama ilustrando as relações de estrôncio entre os compartimentos ambientais (adaptado de Frei, 2012).

O trabalho de Capo e colaboradores (1998) é uma referência no que diz respeito aos mecanismos que definem e explicam a disponibilidade do estrôncio no ambiente. Eles explicam como o estrôncio contido nas rochas é liberado por intemperismo. As rochas quando expostas à superfície (intemperismo) ou submetidas a processos de diagênese, sofrem decomposição de baixa temperatura, na qual ocorre facilmente a lixiviação do Sr. O estrôncio lixiviado é levado aos oceanos pelas águas de rios e de chuva e pela dissolução de rochas de encostas proximais. Uma pequena quantidade de Sr é também transferida diretamente dos oceanos para a atmosfera. Uma das principais vias de transferência ocorre por meio da evaporação da água do mar. Quando a água do mar evapora, ela forma gotículas de água salgada que contêm pequenas quantidades de sais, incluindo o estrôncio. Essas gotículas podem ser transportadas pelo vento para o interior do continente, onde podem se depositar na superfície terrestre ou serem incorporadas em nuvens. Quando essas gotículas se depositam, o estrôncio é incorporado nos solos. Além disso, o estrôncio também pode ser transferido para a atmosfera por meio da ação de ondas e correntes oceânicas. À medida que as ondas quebram na praia, elas podem gerar

aerossóis marinhos que contêm pequenas quantidades de sais, que podem conter estrôncio. Esses aerossóis podem ser transportados pelo vento para o interior do continente e incorporados na atmosfera. A crosta continental (enriquecida em ^{87}Sr) é fonte de parte do estrôncio dissolvido nos oceanos, enquanto o manto superior libera o estrôncio principalmente por meio da atividade hidrotermal nas cadeias meso-oceânicas e pelo intemperismo submarino dos basaltos. A maneira como ocorrem estas reações químicas na interface solução-mineral é que vai ser responsável pela maneira como o estrôncio será adicionado ao ciclo hidrológico.

Segundo Banner (2004), o estrôncio é um elemento não volátil e permanece nos oceanos durante o processo de evaporação. Assim, as águas das chuvas apresentam baixas concentrações de Sr, da ordem de ppb (parte por bilhão), sendo que as concentrações diminuem da costa em direção ao interior, assim como diminui o efeito dos sprays oceânicos e aumentam os ciclos de chuva.

Durante o processo de intemperismo e/ou diagênese, as rochas perdem preferencialmente o ^{87}Sr radiogênico de sua estrutura cristalina, devido à incompatibilidade geoquímica. Isso acontece também nos solos mais enriquecidos de argilominerais, como esmectitas, porque ficam mais suscetíveis a trocas catiônicas. A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ do Sr dissolvido nos oceanos varia lentamente na escala de tempo geológico em resposta a variações relativas nas taxas de intemperismo da superfície continental e das rochas do assoalho oceânico. Esta dependência das taxas de intemperismo varia em função do sistema climático e as implicações climáticas desta razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dependem, conseqüentemente, dos parâmetros que afetam as taxas globais do intemperismo químico (taxas de erosão e precipitação) (Clemens *et al.*, 1993).

Nos sistemas portadores de Rb, a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ aumenta continuamente com o tempo. Esta razão em um mesmo tipo de rocha ígnea e de mesma idade não varia senão ao redor de 3% em média (valores oscilam entre 0,740 e 0,702). Nas rochas máficas (basaltos em geral) em que o teor de Rb é baixo e há um alto teor de Sr, a composição isotópica é bastante uniforme, variando de 0,702 a 0,708. Nos granitos e em outros tipos de rochas félsicas, as razões isotópicas podem variar numa faixa muito mais ampla, algo em torno de 0,705 a 0,850 a depender da idade e razão Rb/Sr (Allègre, 2008). A Terra como um todo tem uma razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ atual de cerca de 0,7047 tendo partido de uma

razão inicial estabelecida como sendo da ordem de 0,699 há mais ou menos 4,5 Ga (idade inferida para o planeta Terra).

O solo é um sistema portador de Sr originário de um conjunto de processos que envolvem intemperismo e alteração de rochas pré-existentes, seguidos ou não de erosão, deposição e edafização. Assim, solos autóctones (formado *in situ*) podem ter assinatura isotópica característica e representativa da fonte original. Materiais de origem sedimentar e solos alóctones evidentemente irão apresentar uma assinatura isotópica mais complexa de ser interpretada.

Segundo Calado (2008), devido às distintas assembleias mineralógicas, a crosta e o manto apresentam variadas razões Rb/Sr. As rochas mais antigas enriquecidas em Rb, como granitos pré-cambrianos, apresentam razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ muito altas em comparação com rochas vulcânicas recentes, empobrecidas em ^{87}Sr . Desse ponto de observação nota-se que a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos materiais geológicos é função da idade e da razão Rb/Sr das rochas e de seus minerais. A equação que rege a evolução do Sr no tempo geológico, em uma amostra, é a seguinte:

$$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} (\text{amostra}) = ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} (\text{inicial}) + ^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} (e^{\lambda t} - 1)$$

A inclinação desta reta é função do tempo e depende da razão $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ da amostra. A linha de evolução do Sr no tempo retrata o aumento do isótopo ^{87}Sr radiogênico presente nas rochas, nos minerais ou em qualquer outro reservatório geoquímico.

Na biosfera, os valores de isótopos de estrôncio variam em relação à composição química do solo, que é, por sua vez, relacionada à idade e à composição da geologia subjacente e estas variações fazem o seu caminho na cadeia alimentar iniciando com as plantas (Graustein, 1989; Åberg, 1995).

Na dinâmica de superfície, a vegetação remove estrôncio disponível nos solos através de trocas complexas na interface mineral-solução. A disponibilidade de Sr nos solos pode ser reabastecida pela taxa de intemperismo dos minerais portadores de Sr ou pela fonte atmosférica. As trocas complexas representam reservatórios de íons atraídos pelas cargas negativas da matéria orgânica e argilominerais e as soluções representam água e íons atraídos pela ação de capilaridade dos poros nos solos (Calado, 2008).

De acordo Stewart e colaboradores (1998), dois reservatórios geoquímicos de trocas iônicas ocorrem em solo saturado. O primeiro inclui íons em solução e depende da composição mineralógica do solo, o segundo inclui íons adsorvidos aos solos provenientes da solução. Portanto, minerais secundários, como argilominerais e carbonatos pedogênicos, têm composição isotópica que reflete materiais parentais, porém modificadas pela diferença da ação intempérica de fontes externas como poeira e precipitação. As concentrações de Sr no solo ficam em torno de 0,2 a 20 ppm e os processos biológicos que envolvem o metabolismo animal ou vegetal não ocasionam fracionamento isotópico.

Como já foi mencionado, as composições isotópicas de Sr nos argilominerais formados no manto de alteração dependem da natureza da rocha fonte. Sendo assim, argilominerais formados da mesma rocha fonte irão apresentar razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ similares e confirmarão a uniformização isotópica de Sr em argilominerais cogenéticos. Minerais em perfis de intemperismo esforçam-se para o equilíbrio químico com o fluido intersticial, e cada equilíbrio, em particular o isotópico, pode apenas ser alcançado em pequenas escalas (Calado 2008).

A suscetibilidade mineral das rochas ao intemperismo e os diferentes tipos de rochas deverão mudar as composições isotópicas dos rios continuamente a jusante devido à mistura de águas provenientes de diferentes tributários, às águas subterrâneas e/ou ao escoamento superficial.

A vegetação terrestre será dominada pelo Sr da composição isotópica de cátions lábeis no solo. O estrôncio está presente na vegetação em níveis de alguns ppm nas raízes e folhas até 0,2% em algumas amostras de madeira (Graustein, 1989; Gosz *et al.*, 1983; Åberg *et al.*, 1990; Miller *et al.*, 1993).

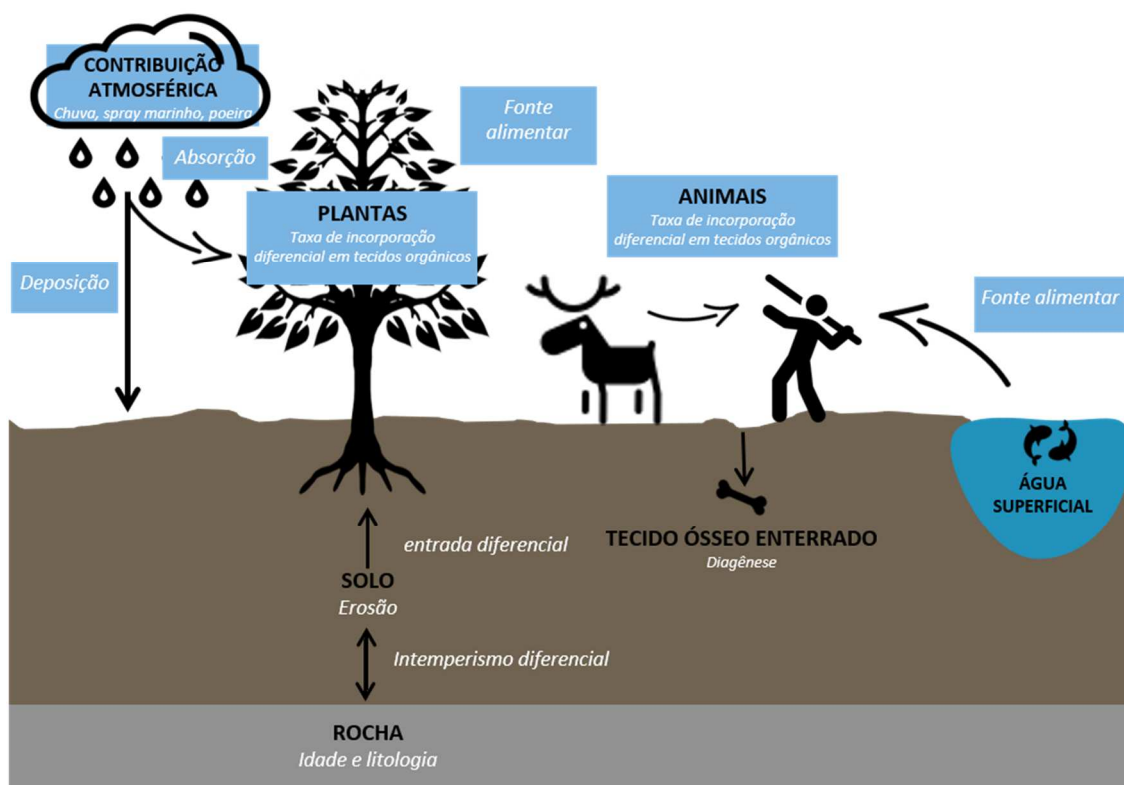


Figura 3 - Ciclo biogeoquímico do estrôncio (adaptado de Bataille *et al.*, 2020)

O uso dos isótopos de Sr como traçador de origem

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. Para usar os isótopos de estrôncio como um traçador em ecossistemas, a composição de todas as fontes de estrôncio para o sistema e a extensão da variação isotópica das fontes individuais devem ser determinadas, essa é uma condição primordial de uso do sistema. Para caracterizar o sistema solo-vegetação é necessário determinar a composição isotópica do material parental do solo (rocha + solo), da chuva local (e da poeira) e das águas subterrâneas e superficiais que fazem contato com aquele solo. Isso exige um entendimento da geoquímica do ciclo do Sr e dos processos de geração das razões isotópicas de estrôncio e dos padrões observados na natureza (vide Figura 3).

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 e Bowen, 2012, Bataille *et al.*, 2012, Bataille *et al.*, 2014; Santos *et al.*, 2015).

Os trabalhos de Bataille e colaboradores buscam 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. Esses mapas de base são geralmente chamados de *isoscapas*, uma junção das palavras *isotope* (isótopo) e *landscape* (paisagem, terreno), (Bowen *et al.*, 2009; Bowen *et al.*, 2010; Bowen, 2010) e foram desenvolvidos de várias maneiras. Alguns estudos iniciais usaram $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da rocha para estimar os valores e distribuições de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Beard & Johnson, 2000). No entanto, é necessário ainda mais uma camada de informação para uso direto de atribuição com uma isoscape de estrôncio que seria o chamado estrôncio biodisponível que é a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ incorporada aos tecidos das plantas (Vitousek *et al.*, 1999; Hamilton *et al.*, 2019).

Uma vez que as composições isotópicas das fontes de estrôncio para o sistema solo-atmosfera-biosfera são conhecidas, as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ no solo, precipitação, poeira e vegetação podem rastrear o ciclo biogeoquímico do estrôncio dentro e entre os componentes. Isso fornece informações sobre os processos terrestres que afetam o quantitativo de estrôncio e outros elementos. A faixa de variação isotópica de Sr em cada componente é quem vai determinar a resolução do método.

Como primeira aproximação, o conhecimento da geologia local pode ser usado para estimar a faixa de variação da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de materiais de origem em uma área específica (Miller *et al.*, 1993; Blum *et al.*, 1993). E uma vez que os isótopos de estrôncio não são fracionados por processos biológicos, as proporções $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ do compartimento biológico refletem as fontes de Sr (e outros nutrientes) da litosfera local.

Apesar da grande utilidade da análise de isótopos de estrôncio na proveniência materiais biológicos, bem como um número crescente de *isoscapas* regionais e globais (Kootker *et al.*, 2016; Emery *et al.*, 2018; Adams *et al.*, 2019; Bataille *et al.*, 2020; Hedman *et al.*, 2018; Ladegaard-Pedersen *et al.*, 2020; Pacheco-Forés *et al.*, 2020; Scaffidi e Knudson, 2020; Snoeck *et al.*, 2020; Lugli *et al.*, 2022), os desafios permanecem no uso de isótopos de estrôncio para estabelecer a proveniência (Ascough *et al.*, 2018; Holt *et al.*, 2021). As principais questões ainda a serem enfrentadas nos trabalhos com os isótopos de estrôncio e seu uso para atribuição de origem são as seguintes:

1. Amostragem: o uso de arquivos de estrôncio específicos para a construção de *isoscares*;

2. Mapeamento e modelagem: métodos para transformar as razões $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ em *isoscares* utilizáveis e por último,

3. Interpretação: refinar a proveniência comparando novos resultados com os *isoscares* existentes.

O uso de isótopos de estrôncio tem sido uma técnica valiosa na determinação da proveniência. Essa técnica foi utilizada com sucesso na análise da proveniência de florestas de coníferas arqueológicas no sudoeste dos Estados Unidos, onde estudos iniciais em geoquímica de proveniência de madeira foram realizados (Graustein e Armstrong, 1983; Gosz e Moore, 1989; English *et al.*, 2001; e Reynolds *et al.*, 2005).

O trabalho de English e colaboradores (2001) para determinar a proveniência de madeiras arqueológicas em Chaco Canyon, Novo México, mostrou que as razões isotópicas em árvores modernas apresentam pouca dispersão entre árvores de uma mesma espécie ou de espécies diferentes em um mesmo local, mas as razões isotópicas de $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ da madeira estudada diferem substancialmente entre as três cadeias de montanhas dadas como supostas origens para o material, ou seja, variam conforme o substrato geológico, sendo possível assim fazer uma correlação de origem para cada madeira analisada no sítio arqueológico. O valor obtido da razão isotópica de $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ para uma amostra de madeira analisada era comparado com os valores dos três possíveis locais de origem e assim se determinava a proveniência da amostra.

Recentemente, o trabalho de Rich e colaboradores (2016) utilizou a mesma metodologia para cedros (*Cedrus* sp.) em florestas do Mediterrâneo Oriental, com resultados promissores. Essa técnica pode ser útil em casos forenses, como a determinação da proveniência de madeiras oriundas de crimes ambientais, como ocorre na casuística da Polícia Federal. A análise das razões $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ é uma ferramenta útil para refutar as proveniências alegadas de uma amostra de madeira e para atribuir origem para esse material, especialmente quando combinada com outras técnicas analíticas.

Conclusões e perspectivas futuras

A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ é um indicador confiável de proveniência de materiais biológicos, pois reflete variações na quantidade de ^{87}Sr radiogênico presente na amostra, que é uma função de sua fonte. Por essa razão, essa técnica é amplamente utilizada na Ciências Forenses para determinar a origem geográfica de materiais e indivíduos desconhecidos.

Estudos anteriores demonstraram a eficácia da técnica do uso de isótopos de estrôncio na determinação da proveniência de madeira e seu potencial para combater o comércio ilegal dessa matéria-prima. A aplicação dessa técnica em outros campos pode aumentar a disponibilidade de informações sobre as características isotópicas do solo e da vegetação em diferentes regiões, facilitando a interpretação dos resultados em casos forenses.

Em suma, o uso dos isótopos de estrôncio como traçador de origem de vestígios é uma ferramenta promissora para as Ciências Forenses. Essa técnica pode fornecer informações valiosas sobre a origem geográfica de materiais relacionados a crimes ajudando a desvendar casos e a combater práticas criminosas, trazendo luz para essa pergunta que ainda é tão complexa de ser respondida pela Perícia Criminal que trata da origem de um vestígio, especialmente ao combinar essa técnica com outras técnicas forenses.

Referências Bibliográficas

Åberg, G. (1995). Biodiversity, ecosystem function, and trophic interactions. *Marine Ecology Progress Series*, 118, 275-282.

Åberg, G., Jansson, M., & Jonsson, L. (1990). Variation in size and shape of *Fucus vesiculosus* (Phaeophyta) blades along a salinity gradient. *Journal of Phycology*, 26(3), 390-396.

Adams, J., Drennan, R., and Gell-Mann, M. (2019). Provenance of prehistoric obsidian artifacts from the Middle East and eastern Mediterranean using trace element chemistry and Sr isotopes. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 23: 730-744.

Ascough, P. L., Church, M. J., Cook, G. T., Dunbar, E., Gestsdóttir, H., Maden, C., *et al.* (2018). Radiocarbon reservoir effects in human bone collagen from northern Iceland. *Journal of Archaeological Science*, 20: 231-244.

Bataille, C., Bowen, G. J., Chikaraishi, Y., France-Lanord, C., Fourel, F., Hatch, K. A., *et al.* (2012). The framework of a “continental isotopic baseline” for future studies in ecology, paleoecology, and evolution. *PLoS ONE*, 7: e41992.

Bataille, C., 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., Bowen, G. J., Balter, V., and Koch, P. L. (2014). Dietary strategies of some modern primates inferred from analyses of site-specific nitrogen isotopes in hair keratin. *Journal of Human Evolution*, 71: 83-88.

Bataille, C., von Holstein, I. C. C., Laffoon, J. E., Willmes, M., Liu, X. M., and Davies, G. R. (2020). Developing a global bioavailable strontium isoscape for archaeological human migration studies. *Scientific Reports*, 10: 1-11.

Bataille, C. P., Brennan, S. R., Hartmann, M., Moeller, H. V., Wooller, M. J., & Zazula, G. D. (2020). An isotopic investigation into the origins of Arctic ground squirrels in the Klondike region of Yukon Territory, Canada. *Quaternary Science Reviews*, 230, 106170.

Banner, A. (2004). The role of communication in ensuring success in large software projects. *IEEE Transactions on Professional Communication*, 47(2), 115-124.

Bartelink, E.J. e Chesson, L.A. (2019). Strontium isotope analysis in forensic science: a review. *Journal of Forensic Sciences*, 64(1), 3-18.

Blum, J. D., Taliaferro, A. R., and Weisse, M. T. (1993). Variation in Sr isotope ratios in freshwater mussels: Implications for studies of sediment provenance and aquatic ecology. *Geology*, 21: 543-546

Bowen, G. J. (2010). Spatial analysis of the intra-tooth variation of stable isotope ratios in herbivorous mammalian tooth enamel. *Journal of Archaeological Science*, 37: 573-578.

Bowen, G. J., Ehleringer, J. R., Chesson, L. A., and Stange, E. (2009). Stable isotope ratios of tap water in the contiguous United States. *Water Resources Research*, 45: 1-16.

Bowen, G. J., West, J. B., Cerling, T. E., and Ehleringer, J. R. (2010). Stable isotope ratios of tap water in the United States. *Water Resources Research*, 46: 1-12.

Brennan, S.R., O'Connell, T.C. e Horn, C. (2015). Mapping provenance in animal husbandry systems: an isotopic approach. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 29(5), 425-432.

Bullen, T. D., White, A. F., Schulz, M. S., & Peterson, M. L. (1997). The behavior of strontium isotopes in weathering environments. In *Isotope tracers in catchment hydrology* (pp. 419-445). Elsevier.

Calado, L. (2008). Assessing the impact of a marine protected area on small-scale fisheries in Portugal. *Marine Policy*, 32(5), 772-778.

Capo, R. C., Stewart, B. W., Chadwick, O. A., & Amundson, R. G. (1998). Source, transport, and delivery of macronutrients, carbon, and nitrogen to the coastal zone: An overview of the European Regional Seas Ecosystem Approach (ERSEA). *Estuaries*, 21(4), 634-644.

Clemens, S. C., Murray, D. W., & Prell, W. L. (1993). Nonstationary processes of the Quaternary tropical Pacific: An isoleucine epimerization time series from Site 846. *Paleoceanography*, 8(5), 645-668.

Copeland, S.R., Sponheimer, M., de Ruiter, D.J., Lee-Thorp, J.A. e Codron, D. (2010). Strontium isotope ratios ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) of tooth enamel: a comparison of solution and laser ablation multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry methods. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 24(19), 2817-2822.

Degryse, P., Janssens, K., Haneca, K., Smets, E., Jacobs, P. e Vanhaecke, F. (2012). Strontium isotope analysis on cremated human remains from the Merovingian cemetery of Broechem (Belgium) suggests a considerable mobility of the population during the 7th century AD. *Journal of Archaeological Science*, 39(6), 1848-1855.

Di Paola-Naranjo, R.D., León-Rojas, J.M., Trujillo-Aguilera, J.G., García-Pérez, M.A. e Smith, R.I. (2011). Determination of the geographical origin of honey by strontium isotope ratio analysis. *Food Chemistry*, 127(2), 540-544.

Durante, C., Bontempo, L., Camin, F., Larcher, R. e Perini, M. (2013). Determination of geographical origin of European beef by stable isotope ratios (C, N, S) and trace elements. *Food Chemistry*, 141(1), 774-780.

Emery, K. F., Bowen, G. J., and Frantz, B. R. (2018). Strontium isotopes and human mobility in prehistoric Georgia (Caucasus). *Journal of Archaeological Science: Reports*, 21: 227-239.

Ericson, J.E. (1985). Radiogenic isotopes: tracers of sedimentary processes. *Reviews of Geophysics*, 23(4), 391-414.

Faure, G. (1986). *Principles of isotope geology* (2nd ed.). Wiley.

Faure, G., & Powell, J. L. (1972). *Strontium isotope geology*. Springer-Verlag.

Gosz, J. R., Likens, G. E., Borman, F. H., & Ryan, D. F. (1983). The ecosystem concept: Some current issues. In D. Duvigneaud, R. Scalan, & G. Van der Steen (Eds.), *Perspectives in ecological theory* (pp. 199-214). Springer.

Graustein, W. C. (1989). The natural abundance of ^{15}N in the terrestrial biosphere. In R. W. Rundel, J. R. Ehleringer, & K. A. Nagy (Eds.), *Stable isotopes in ecological research* (pp. 68-90). Springer.

Graustein, W.C. e Armstrong, R.L. (1983). Sr isotope tracing of sources of soil water utilized by plants. *Chemical Geology*, 39(1-2), 141-159.

Hamilton, J.G., Franco, M.O., Partlow, J.P. *et al.* (2019). Variation of bioavailable strontium isotopes ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) in a tropical landscape: Effects of bedrock geology, topography, and vegetation. *Chemical Geology*, 526, 12-24.

Hamilton, P. B., Mallegowda, D., and Bhat, S. K. (2019). Use of strontium isotopes for the sourcing of agricultural products: A study in the Kaveri River Basin, India. *Science of the Total Environment*, 666: 178-185.

Hamilton, S.L., Brazier, J.D., O'Connor, T.P., Romanek, C.S., Kahler, R.A. e Vander Zanden, M.J. (2021). Migration in Great Lakes siscowet lake trout (*Salvelinus namaycush* siscowet): integrating strontium isotopes, telemetry, and bioenergetics. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 78(1), 86-96.

Hedman, K.M., Laffoon, J.E., Eerkens, J.W., *et al.* (2018). Isotopic evidence for residential mobility of Classic Period (A.D. 250-950) inhabitants of the Tierra Caliente, Michoacán, Mexico. *PLoS ONE*, 13(9), e0202636.

Hedman, K.M., DePaolo, D.J., Guo, Y., Sperling, E.A., Hartman, G., Cleland, T.P., Aitchison, J.C., Hodgins, G.W.L. e Orland, I.J. (2018). Isotopic evidence for the mobility of Late Bronze Age craftworkers between the Near East and Crete. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 17, 583-593.

Holt, E., Ascough, P., Cook, G. *et al.* (2021). A multi-isotope approach to identifying mobility and migration in the Viking Age using hair and bone. *Journal of Archaeological Science*, 128, 105295.

Knipper, C. (2009). Mobility and social differentiation in Bronze Age Bavaria: strontium isotope analysis of archaeological human remains from the Inn valley. *Journal of archaeological science*, 36(3), 846-857.

Koch, P. L., Tuross, N., & Fogel, M. L. (1995). The effects of sample treatment and diagenesis on the isotopic integrity of carbonate in biogenic hydroxyapatite. *Journal of Archaeological Science*, 22(6), 685-695.

Kootker, L. M., Grupe, G., & Schoop, U. D. (2016). Cattle mobility in prehistoric Europe during the Bronze and Iron Ages. *Journal of Archaeological Science*, 66, 10-22.

Ladegaard-Pedersen, P., Frei, K. M., Frei, R., Mannering, U., Allentoft, M. E., & Kristiansen, K. (2020). Investigating dietary patterns and inhabitation at a Viking Age settlement: the Isotope Project at West Heslerton. *Journal of Archaeological Science*, 124, 105254.

Lugli, F., Boschetti, C., Paganelli, F., & Freguglia, P. (2022). Investigating the provenance of marble architectural elements of the Aniene Valley (Central Italy) through multi-isotope (Sr, C, O) analysis. *Journal of Archaeological Science*, 137, 105303.

Madgwick, R., Rira, M., & Mulville, J. (2019a). Investigating mobility and diet in the eastern African Rift Valley using isotope analysis of pastoralist skeletal material from the Dendi region, Ethiopia. *PloS one*, 14(10), e0222926.

Miller, K. R., Kettler, R. M., & Ostrom, P. H. (1993). A continuous-flow isotope-ratio mass spectrometric method for carbon and nitrogen stable isotopes in dissolved organic carbon. *Limnology and Oceanography*, 38(1), 174-178.

Pacheco-Forés, J. L., López-Costas, O., Gómez-Tubío, B., & Ayán-Vila, X. (2020). Sr and Nd isotopic characterization of ancient ceramic building materials from NW Spain. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 34, 102624.

Rich, S., Manning, S. W., Degryse, P., Vanhaecke, F., & van Lerberghe, K. (2016). Provenancing East Mediterranean cedar wood with the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ strontium isotope ratio. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 8(3), 467–476. <https://doi.org/10.1007/s12520-015-0242-7>

Santos, R. V., Albuquerque, M. C. M., Valencia, E. P., Fagundes, V., & Oliveira, S. M. B. (2015). Provenance of ceramic sherds from a shell mound (sambaqui) site in southeastern Brazil: an interdisciplinary approach using XRF and Sr isotopes. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 2, 255-263.

Scaffidi, B. K., & Knudson, K. J. (2020). Spatiotemporal variability in strontium isotope ratios ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) across Ecuadorian soils: Implications for bioarchaeological research. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 33, 102556.

Schwartz, A. H., Knudson, K. J., & Price, T. D. (2021). Mobility in Classic Maya politics: Strontium isotope analysis of human and faunal remains from Copan, Honduras. *Journal of Anthropological Archaeology*, 64, 101272.

Vogel, J. C., Eglington, B., & Auret, J. M. (1990). Isotope fingerprints in elephant bone and ivory. *Nature*, 346(6286). <https://doi.org/10.1038/346747a0>.

Watts, P., & Howe, A. (2007). *The periodic table book: A visual encyclopedia of the elements*. DK Publishing.

4. Geologia das áreas

O uso da razão isotópica de estrôncio para atribuição de origem de materiais só funciona quando está atrelado ao conhecimento geológico das áreas potencialmente de origem. Por essa razão, trouxemos uma breve revisão bibliográfica sobre as principais características geológicas de duas áreas geologicamente distintas, selecionadas como estudo de caso para teste do método.

4.1 Geologia do Parque Nacional do Pau-Brasil, Bahia

O Grupo Barreiras é um depósito sedimentar terrígeno continental do Mioceno ao Pleistoceno Inferior, amplamente distribuído ao longo da costa brasileira. Esses sedimentos consistem predominantemente em areias finas a grossas, argilas cinza-avermelhadas, roxas e amareladas, além de arenitos mal selecionados, com tonalidades cinza-esbranquiçadas e amarelas, de granulação grossa a conglomerática, geralmente com matriz de caulinita. Em menor proporção, ocorrem conglomerados polimíticos com seixos de gnaiss e quartzo leitoso em uma matriz arenosa mal selecionada (Ribeiro, 1998; Suguio et al., 2005). O Grupo Barreiras, a unidade cenozoica mais amplamente distribuída no Brasil, é objeto de estudos extensivos por sua importância na compreensão da evolução geológica do continente sul-americano (Suguio et al., 2005; Carneiro et al., 2016). Além disso, esta formação é conhecida por abrigar significativas reservas de água, petróleo e gás natural (Santos et al., 2004).

A geologia do Grupo Barreiras reflete uma história tectônica e climática complexa, marcada por múltiplos ciclos de transgressão e regressão marinha, além de processos alternados de deposição e erosão (Suguio et al., 2005). Esses sedimentos fornecem informações cruciais sobre a evolução dos ambientes costeiros e os processos que moldaram a paisagem brasileira ao longo do tempo (Suguio et al., 2005; Carneiro et al., 2016). Estudos sobre a geoquímica isotópica de estrôncio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) são limitados na área, mas análises realizadas em regiões próximas, como a Bahia e o Espírito Santo, indicam variações significativas nos valores isotópicos, refletindo a influência da geologia local. Por exemplo, sedimentos do Grupo Barreiras na Bahia apresentam razões médias de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de $0,7180 \pm 0,0006$ (Gomes et al., 2010), enquanto na Paraíba variam de 0,7108 a 0,7120, associando-se à erosão de rochas pré-cambrianas (Bezerra et al., 2008). No Espírito Santo, razões entre 0,7167 e 0,7226 sugerem contribuição do intemperismo de rochas alcalinas, como as da Suíte Anorogênica de Vitória (Reatto et al.,

2014). Esses dados destacam a utilidade das assinaturas isotópicas para determinar a origem dos materiais derivados desses sedimentos.

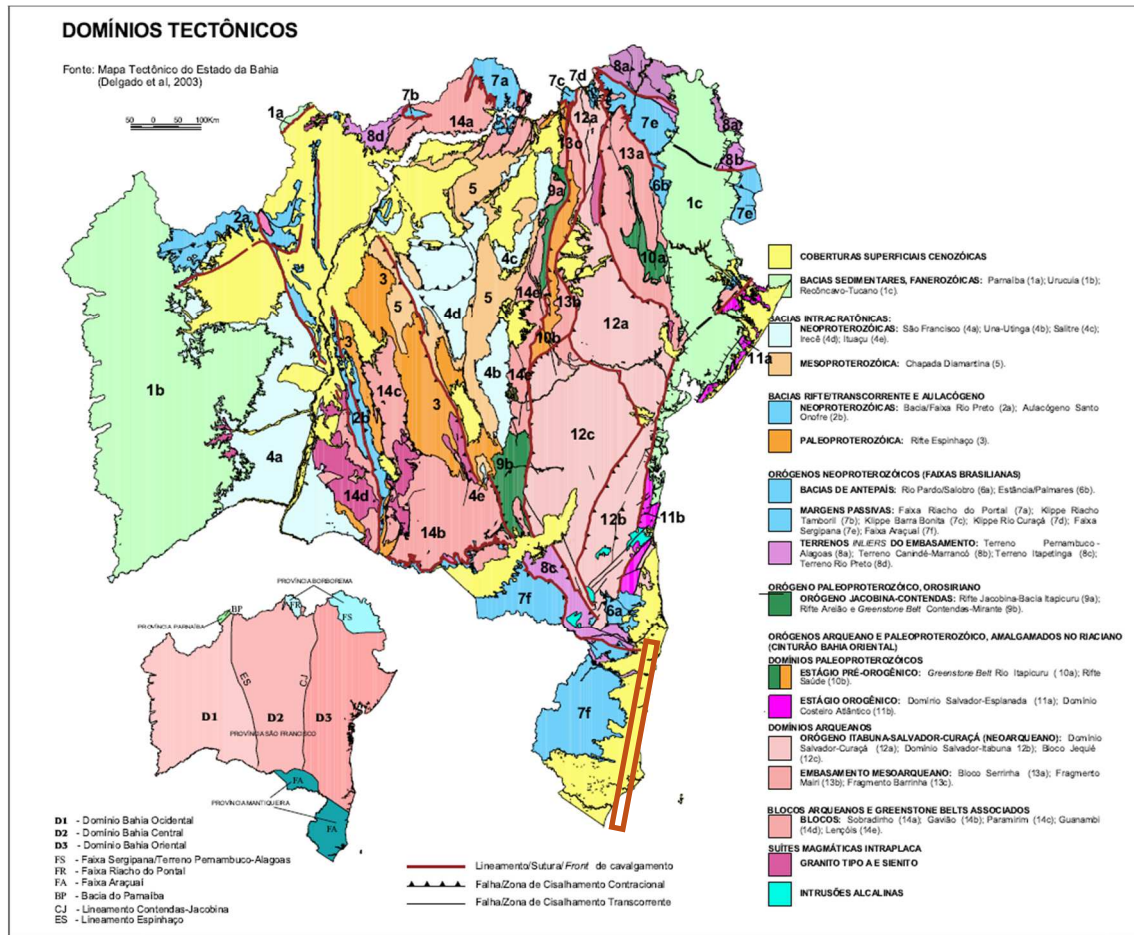


Figura 4 – Mapa das províncias geológicas do Estado da Bahia. (Fonte - Mapa tectônico do Estado da Bahia, Delgado *et al.* 2003). Área destacada corresponde a área da Expedição Pau-Brasil.

4.2 Geologia do Pará

A região situada entre Itaituba e Novo Mundo, no estado do Pará, localiza-se na porção sudoeste da Bacia do Amazonas e é marcada por uma interação complexa de unidades geológicas que refletem a história tectônica, sedimentar e geoquímica local. Entre as formações de maior destaque está a Formação Itaituba, datada do Carbonífero Superior (~320–300 Ma), composta por uma diversidade litológica que inclui carbonatos (como calcários fossilíferos e dolomitos finos), arenitos de granulometria fina a grossa, siltitos avermelhados, evaporitos e folhelhos negros. Esses depósitos indicam sedimentação em ambientes de planície de maré mista, associados a condições marinhas rasas durante o período de deposição (Moreira, 2012). Estudos isotópicos sobre a

Formação Itaituba mostram razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variando entre 0,707 e 0,710, associadas a fontes sedimentares de bacias epicontinentais e contribuições de rochas pré-cambrianas, refletindo processos de mistura entre águas marinhas e continentais (Cunha, 2007).

A Formação Itaituba integra o Grupo Tapajós, que representa o último ciclo transgressivo-regressivo do Paleozóico na Bacia do Amazonas. Datado do Neocarbonífero ao Permiano (~300–250 Ma), esse ciclo geológico reflete mudanças climáticas significativas, de condições frias a um ambiente quente e árido. A composição litológica do Grupo Tapajós inclui calcários ricos em bioclastos, dolomitos, folhelhos, siltitos, arenitos e evaporitos (Cunha, 2007). Do ponto de vista geoquímico, as razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variam entre 0,715 e 0,720, indicando a contribuição de rochas pré-cambrianas da Província Amazônica, especialmente do embasamento cristalino adjacente (Lobato et al., 2015). Cabe lembrar da influência da Província Tapajós, com suas rochas ígneas e metamórficas do embasamento cristalino datadas do Paleoproterozoico (2,1 a 1,9 Ga), que exerce um papel relevante na geologia regional e nos dados de geoquímica.

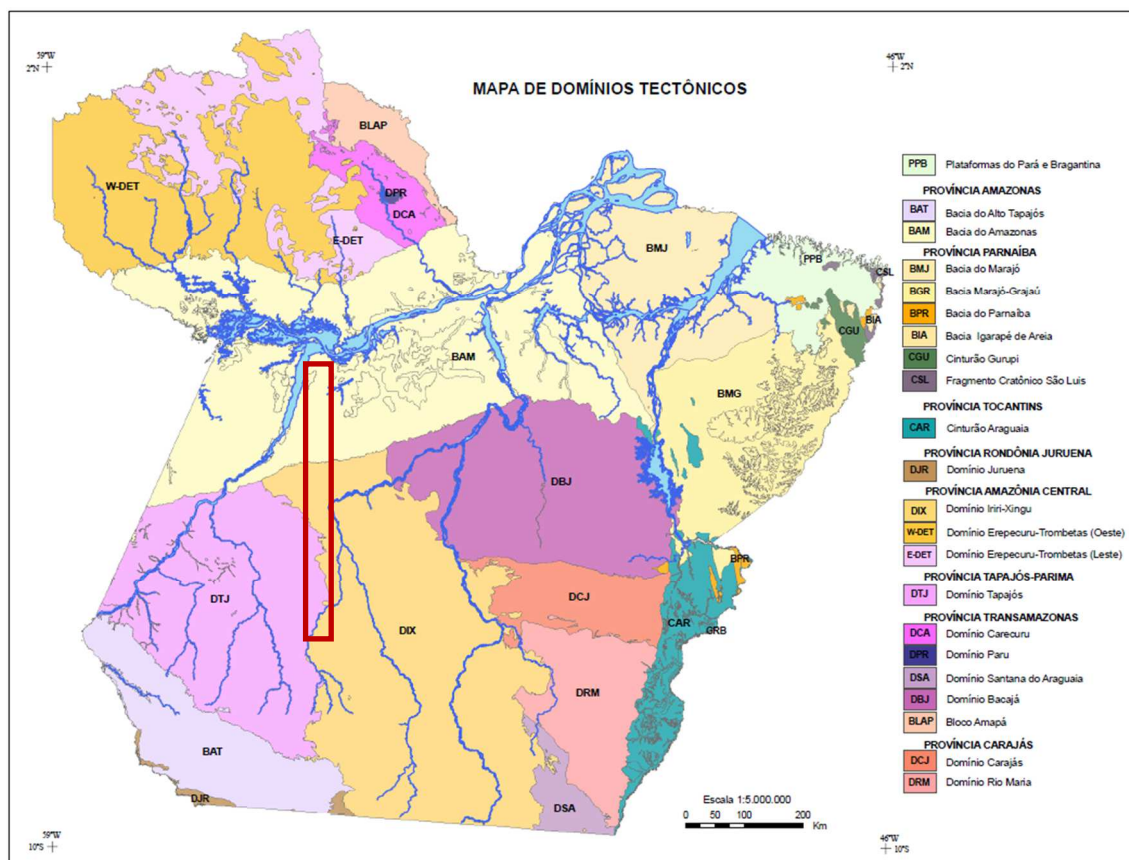


Figura 5 – Mapa das províncias geológicas do Estado do Pará. (Fonte - Mapa tectônico do Estado do Pará, 2008). Área destacada corresponde a área da expedição Ipês do Pará.

Capítulo 2

Materiais e Métodos

2. Áreas estudadas

2.1 Expedição e coleta de amostras

Duas regiões geográficas brasileiras distintas foram amostradas. O conjunto amostral corresponde a florestas atuais de onde as amostras questionadas tiveram sua origem declarada, divididas conforme segue (vide Tabelas 1 e 2):

1. Expedição Pau-Brasil – corresponde ao estudo de caso envolvendo extração ilegal de Pau-Brasil na área protegida do Parque Nacional do Pau-Brasil (PNPB), no sul da Bahia. As amostras apreendidas tinham como localidade informada de origem planos de manejo no Estado do Espírito Santo.
2. Expedição Ipês do Pará - corresponde ao estudo de caso envolvendo extração ilegal de ipês fora dos planos de manejo declarados como origem das amostras apreendidas no Estado do Pará.

As áreas selecionadas para estudo foram baseadas inicialmente na suspeita de serem as áreas de origem da madeira questionada dos casos e também de haver a presença atual das espécies de interesse para o trabalho, quais sejam *Paubrasilia echinata* (pau-brasil), *Handroanthus sp.* (ipê), *Hymenaea sp.* (jatobá) e *Manilkara sp.* (maçaranduba).

As amostras coletadas incluíram amostras de madeiras, solos e rochas de ambas as regiões nos pontos indicados nas Figuras 6 e 7 e nas Tabelas 1 e 2.

A estratégia de amostragem foi baseada em estudos anteriores (Hajj, F. 2010; Bataille *et al.*, 2020; Holt *et al.*, 2021, Kochergina *et al.* 2021) com a intenção de investigar a variação espacial da assinatura da razão isotópica de estrôncio em cada área. Cada árvore foi amostrada em duas alturas distintas (base e topo). Para a amostra PB27, a raiz também foi amostrada com o intuito de verificar a variação da razão isotópica intra-indivíduo.

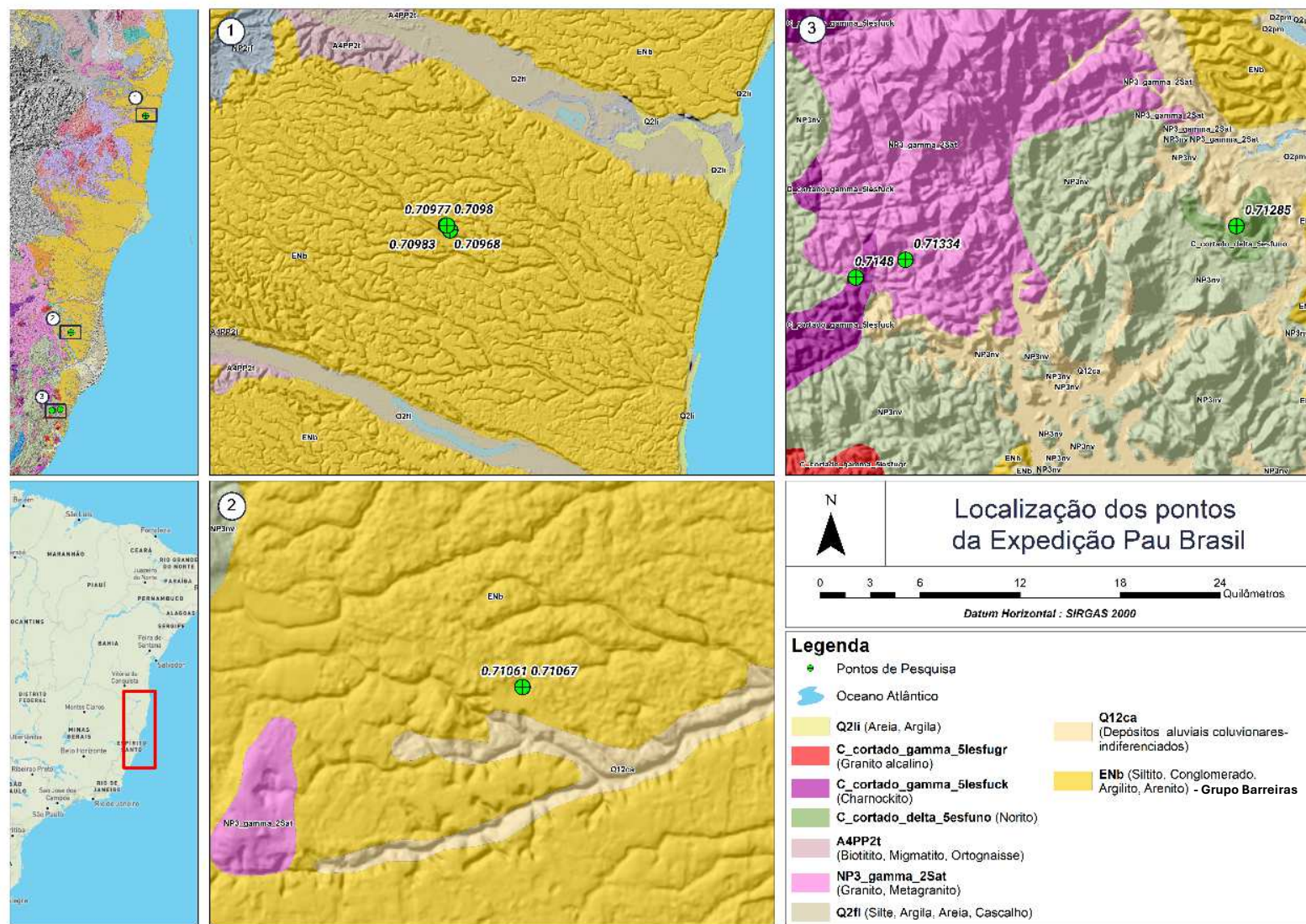


Figura 6 - Mapa geológico retirado do site da SBG (<https://geoportal.cprm.gov.br/geosgb/>), escala 1:1.000.000, mostrando a localização dos pontos da Expedição Pau Brasil.

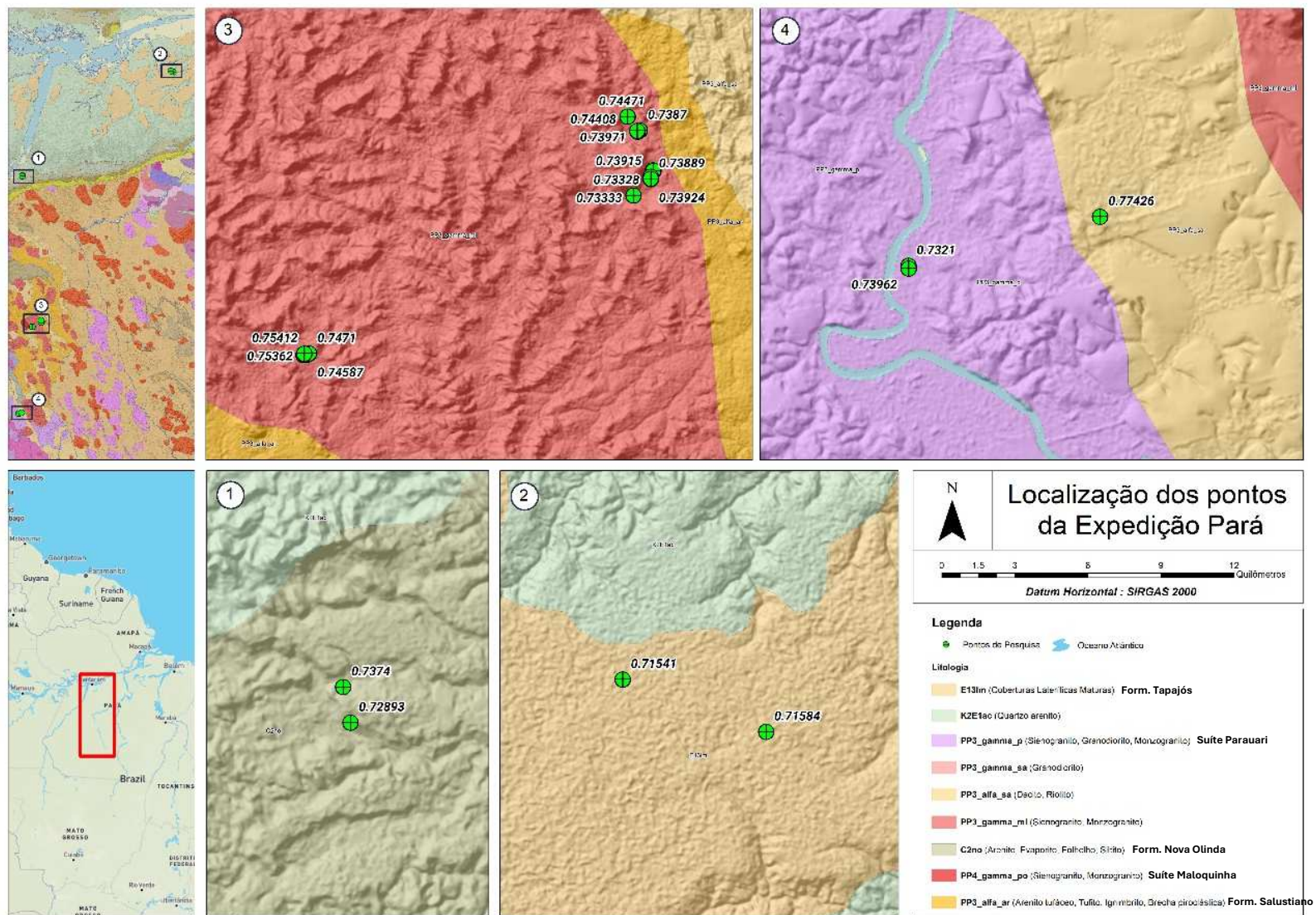


Figura 7 - Mapa geológico retirado do site da SBG (<https://geoportal.cprm.gov.br/geosgb/>), escala 1:1.000.000, mostrando a localização dos pontos da Expedição Pará.

As amostras foram coletadas de indivíduos que haviam caído ou tinham sido derrubados recentemente. Foi utilizada uma motosserra para obter discos na base/altura do tronco e no ponto mais alto possível do tronco (Figura 9).

Um total de 35 amostras de árvores, 12 amostras solo e 3 amostras de rochas foram coletadas (Tabelas 1 e 2).

Para a Expedição Pau-Brasil, os indivíduos amostrados tinham aproximadamente 250 anos, com base nos registros do PNPB e estavam espaçados de 50 a 300 m. Os solos dentro do PNPB são classificados como latossolos amarelo profundos e argissolos, com horizontes bem desenvolvidos. As amostras de solo foram coletadas dentro de um raio de 20 metros da cepa de cada árvore amostrada, coletando cerca de 500 g de material de 0-20 cm de profundidade (excluindo a cobertura vegetal). Um trado holandês foi usado para esse fim. As amostras do Espírito Santo foram obtidas de maneira semelhante, mas os indivíduos eram mais jovens, com idades variando de 25 a 50 anos, e os solos eram latossolos vermelho-amarelos mais rasos.



Figura 8 – Amostras de Pau-Brasil. PB4 (esquerda) e PB27 (direita).

Para a Expedição Ipês do Pará, os indivíduos foram amostrados com base no inventário florestal de cada plano de manejo conhecido e foram amostrados exemplares de ipê (17), jatobá (12) e maçaranduba (5) (*Handroanthus* sp., *Hymenaea* sp. e *Manilkara* sp., respectivamente), conforme tabela 2. As árvores possuíam um espaçamento de 50 a 200 m com base nos registros dos planos de manejo amostrados. Os solos da região são classificados como argissolos vermelhos e latossolos vermelho e vermelho-amarelo, bem desenvolvidos em áreas de floresta. As amostras de solo foram coletadas dentro de um

raio de 20 metros de distância de cada árvore amostrada, coletando cerca de 500 g de material entre 0-20 cm de profundidade (excluindo a cobertura vegetal). Um trado holandês foi usado para esse fim.



Figura 9 – Amostras de maçaranduba (PA17 - topo esquerda), jatobá (PA21 - topo e base direita), e ipê (PA15 - base esquerda).

Para cada indivíduo amostrado os dados descritivos do local foram coletados como espécie, partes amostradas e os parâmetros geográficos como altitude e coordenadas geográficas.

As Expedições para amostragem foram realizadas durante duas missões diferentes entre fevereiro e junho de 2021:

1. Expedição Pau-Brasil – fevereiro/2021, Estado do Espírito Santo e sul do Estado da Bahia;
2. Expedição Ipês do Pará – junho/2021, Estado do Pará.

Durante a Expedição Pau Brasil, o acesso ao Parque Nacional do Pau Brasil (PNPB) foi acompanhado de equipe de servidores do Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBio) que trabalham no PNPB. A equipe monitora os indivíduos de pau-brasil dentro do parque e conduziu o grupo aos locais onde havia queda recente para possibilitar a amostragem.

Tabela 1 – Dados das amostras coletadas em campo na Expedição Pau-Brasil

Local	tipo de amostra	replicatas	Descrição da amostra	Lat/Long
PNPB	Pau-Brasil	PB24-A	Disco de madeira retirado do tronco	-16.5008; -39.2185
		PB24-B	Disco de madeira retirado da cepa	
	Pau-Brasil	PB27-A	Disco de madeira retirado do tronco	-16.4982; -39.2208
		PB27-B	Disco de madeira retirado da cepa	
		PB27-C	Segmento de madeira, 30 cm em comprimento, raiz	
	Pau-Brasil	PB28-A	Disco de madeira retirado do tronco	-16.4983; -39.2201
		PB28-B	Disco de madeira retirado da cepa	
	solo	PB24	0-20 cm profundidade	-16.5008; -39.2185
	solo	PB27-A	0-20 cm profundidade	-16.4982; -39.2208
		PB27-B	0-20 cm profundidade	
	solo	PB28	0-20 cm profundidade	-16.4983; -39.2201
PMF-ES	Pau-Brasil	PB4-A	Disco de madeira retirado do tronco	-19.96354; -40.36756
		PB4-B	Disco de madeira retirado da cepa	
	Pau-Brasil	PB6-A	Disco de madeira retirado do tronco	-19.96826; -40.38161
		PB6-B	Disco de madeira retirado da cepa	
	Pau-Brasil	PB8-A	Disco de madeira retirado do tronco	-19.9545; -40.2736
		PB8-B	Disco de madeira retirado da cepa	
	solo	PB4	0-20 cm profundidade	-19.96354; -40.36756
	solo	PB6	0-20 cm profundidade	-19.96826; -40.38161
	rocha	PB7	gnaisse	-19.9743; -40.3409
Rebio Sooretama	Pau-Brasil	PB8	norito	-19.9545; -40.2736
		PB8	norito	
	Pau-Brasil	PBSooretama30	Disco de madeira retirado da cepa	-19.0569; -40.1447
		PBSooretama50	Disco de madeira retirado da cepa	

PNPB - Parque Nacional do Pau Brasil, Bahia

PMF-ES - Plano de Manejo Florestal no Espírito Santo

Rebio Sooretama - Reserva Biológica Sooretama no Espírito Santo

Na Expedição Ipês do Pará, o acesso aos planos de manejo identificados como “Ivone” e “Leia” foi feito de forma independente com base nas informações de inventário florestal do Plano de Manejo Florestal - PMF. Nas concessões públicas das empresas RRX e Patauí, houve acompanhamento de equipes de funcionários das respectivas empresas que conduziram nossa equipe aos pontos onde havia cortes recentes das espécies de interesse (ipê, jatobá e maçaranduba).

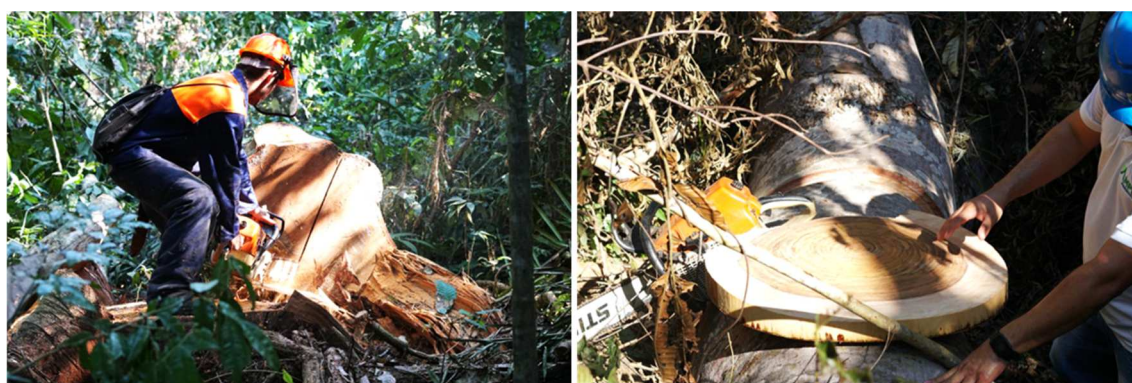


Figura 9 - Coleta de madeira em campo. Uso de motosserra para obtenção de discos do tronco e da cepa.

Tabela 2 – Dados das amostras coletadas em campo na Expedição Ipês do Pará

Local	tipo de amostra	replicatas	Descrição da amostra	Lat/Long
PMF-Ivone	castanheira	PA4	Disco de madeira retirado do tronco	-3.962764; -55.385752
	solo	PA5	0-20 cm profundidade	-3.961667; -55.385753
	solo	PA6	0-20 cm profundidade	-3.961059; -55.385863
PMF-RRX	ipê	PA7	Disco de madeira retirado do tronco	-3.969952; -55.384263
	ipê	PA15	Disco de madeira retirado do tronco	-6.038081; -55.249303
	ipê	PA16-A	Disco de madeira retirado do tronco	-6.037996; -55.248802
	ipê	PA16-B	Disco de madeira retirado da cepa	-6.037996; -55.248802
	maçaranduba	PA17-A	Disco de madeira retirado do tronco	-6.038009; -55.248311
	maçaranduba	PA17-B	Disco de madeira retirado da cepa	-6.038009; -55.248311
	ipê	PA18-A	Disco de madeira retirado do tronco	-6.037804; -55.248413
	ipê	PA18-B	Disco de madeira retirado da cepa	-6.037804; -55.248413
	jatobá	PA19-A	Disco de madeira retirado do tronco	-6.037459; -55.247253
	jatobá	PA19-B	Disco de madeira retirado da cepa	-6.037459; -55.247253
	jatobá	PA20-A	Disco de madeira retirado do tronco	-6.037499; -55.249006
	jatobá	PA20-B	Disco de madeira retirado da cepa	-6.037499; -55.249006
	solo	PA21	0-20 cm profundidade	-6.037473; -55.248814
	rocha	PA22	granito rosa	-6.035803; -55.247882
	solo	PA23	0-20 cm profundidade	-6.035604; -55.247329
PMF-Patauí	jatobá	PA28-A	Disco de madeira retirado do tronco	-5.955540; -55.125352
	jatobá	PA28-B	Disco de madeira retirado da cepa	-5.955540; -55.125352
	jatobá	PA29-A	Disco de madeira retirado do tronco	-5.955975; -55.126093
	jatobá	PA29-B	Disco de madeira retirado da cepa	-5.955975; -55.126093
	jatobá	PA30	Disco de madeira retirado do tronco	-5.955721; -55.126223
	solo	PA31	0-20 cm profundidade	-5.955488; -55.126295
	ipê	PA32-A	Disco de madeira retirado do tronco	-5.970182; -55.120422
	ipê	PA32-B	Disco de madeira retirado da cepa	-5.970182; -55.120422
	ipê	PA33-A	Disco de madeira retirado do tronco	-5.970398; -55.120277
	ipê	PA33-B	Disco de madeira retirado da cepa	-5.970398; -55.120277
	ipe	PA34-A	Disco de madeira retirado do tronco	-5.972523; -55.121225
	ipe	PA34-B	Disco de madeira retirado da cepa	-5.972523; -55.121225
	ipê	PA35-A	Disco de madeira retirado do tronco	-5.973418; -55.121230
	ipê	PA35-B	Disco de madeira retirado da cepa	-5.973418; -55.121230
	jatobá	PA36-A	Disco de madeira retirado do tronco	-5.973318; -55.121251
	jatobá	PA36-B	Disco de madeira retirado da cepa	-5.973318; -55.121251
	solo	PA37	0-20 cm profundidade	-5.976823; -55.123746
	ipê	PA38-A	Disco de madeira retirado do tronco	-5.979465; -55.127619
PMF-Leia	ipê	PA38-B	Disco de madeira retirado da cepa	-5.979465; -55.127619
	maçaranduba	PA39-A	Disco de madeira retirado do tronco	-5.950506; -55.129776
	maçaranduba	PA39-B	Disco de madeira retirado da cepa	-5.950506; -55.129776
	jatobá	PA42	Disco de madeira retirado da cepa	-7.226786; -55.438013
	ipê	PA43	Disco de madeira retirado da cepa	-7.227378; -55.437946
	solo	PA46	0-20 cm profundidade	-7.222403; -55.404173
	maçaranduba	PA48	Disco de madeira retirado da cepa	-7.216253; -55.396561

PMF - Plano de Manejo Florestal

2.2 Preparação das amostras

A preparação das amostras ocorreu no Laboratório de Madeiras do Instituto Nacional de Criminalística da Polícia Federal, em Brasília, e no Laboratório de Estudos Geodinâmicos e Ambientais da Universidade de Brasília (LEGGA-UnB).

2.1 Amostras das árvores

Cada indivíduo amostrado resultou na coleta de dois discos de madeira, obtidos em campo com o uso de motosserra. Esses discos foram identificados e armazenados em local arejado e não foram acondicionados em embalagens devido às suas grandes dimensões. No entanto, para evitar danos, os discos não foram empilhados diretamente uns sobre os outros, sendo separados por folhas de papel kraft e/ou jornal.

No Laboratório de Madeiras da Polícia Federal, em Brasília, foi realizada a primeira etapa de processamento das amostras, utilizando uma serra circular de bancada (Makita, modelo 0255mm 2704). De cada disco, foram retiradas amostras no formato de “fatia de pizza”, abrangendo desde o cerne até o alburno. A casca, quando presente, foi descartada, assim como as partes superficiais, para minimizar o risco de contaminação. As subamostras obtidas foram acondicionadas em sacos de papel kraft identificados e encaminhadas ao moinho do Laboratório de Estudos Geodinâmicos e Ambientais da Universidade de Brasília (LEGGA-UnB) para a etapa de moagem. Além disso, alíquotas intactas (não moídas) das amostras foram reservadas para outras análises.

O procedimento de moagem foi realizado em um moinho de panela de tungstênio. Cada amostra foi pulverizada individualmente por 2 min a 900 rpm, e, entre cada processamento, a panela foi limpa com uma rodada de moagem de quartzo para evitar contaminações cruzadas. As amostras moídas foram armazenadas e identificadas individualmente em tubos de polipropileno.



Figura 11 – *Set* de moagem – panela de tungstênio. Etapas do processo de moagem das amostras de madeira até a obtenção do pó. Amostra de pau-brasil.

2.2 Amostras dos solos e rochas

As amostras de solo foram coletadas em um raio de 20 m ao redor da cepa da árvore, obtendo-se aproximadamente 500 g de material de cada ponto, com profundidade de 0 a 20 cm. Antes da coleta, a serrapilheira, quando presente, foi removida. A amostragem foi realizada utilizando um trado holandês e os solos foram acondicionados em sacos plásticos. Por razões práticas, não foram realizadas escavações ou perfurações de perfil durante as campanhas de amostragem, o que impediu a descrição completa dos perfis de solo nos locais estudados. A classificação dos solos foi baseada no Mapa de Solos do Brasil (Embrapa, 2009), na escala 1:5.000.000.

No laboratório, as amostras de solo foram submetidas a um processo de secagem por 48 h sob luz, e posteriormente peneiradas em malha de 2 mm para separar a fração grossa (>2 mm) da fração fina (<2 mm). A fração fina foi moída manualmente em almofariz de ágata. Ambas as frações, fina e grossa, foram armazenadas em sacos plásticos.



Figura 12 – Exemplo de afloramento de charnokito no Espírito Santo (PB7 – foto da esquerda). As demais fotos ilustram a preparação das amostras de solo sob lâmpada para secagem e preparação (peneira e moagem no gral de ágata).

Além disso, três amostras de rochas foram coletadas em afloramentos diversos nas áreas de estudo. As amostras foram descritas macroscopicamente e, em seguida, encaminhadas ao moinho do Laboratório de Estudos Geodinâmicos e Ambientais da Universidade de Brasília (LEGGA-UnB) para a moagem. O procedimento de moagem foi realizado em um moinho de panela de tungstênio, com pulverização individual de cada amostra por 2 min a 900 rpm. Entre cada processamento, a panela foi limpa com uma rodada de moagem de quartzo para evitar contaminações cruzadas. As amostras foram então armazenadas e identificadas individualmente em tubos de polipropileno.

As razões isotópicas de estrôncio foram medidas em todas as amostras de solo e rocha. No caso das amostras de solo, as análises foram realizadas duas vezes: uma para o solo total e outra para a fração lábil (complexo de troca e solução do solo).

Em três locais específicos, foram obtidas amostras do conjunto rocha-solo-árvore, visando uma investigação mais aprofundada sobre a transmissão do sinal isotópico entre esses compartimentos naturais.

2.3 Seção Analítica

2.3.1 *MicroFluorescência de Raios-X*

As análises de microfluorescência foram realizadas no Laboratório de Microvestígios do Instituto Nacional de Criminalística da Polícia Federal, em Brasília. O espectrômetro utilizado foi o micro-XRF Bruker M4 TORNADO, equipado com uma fonte de raios-X com alvo de ródio, uma óptica policapilar com feixe inferior a 20 μm , e um detector de deriva de silício (SDD) para alta resolução espectral e alta capacidade de contagem (300 kcps). O equipamento também conta com uma ampla câmara de vácuo para acomodar amostras e um estágio XYZ para movimentação precisa e rápida delas.

O microanalisador XRF M4 TORNADO permite tanto análises pontuais quanto de área, sendo capaz de identificar elementos desde o sódio (Na) até o urânio (U). O feixe do equipamento varia entre 20 μm e 25 μm , possibilitando a detecção de heterogeneidades e a identificação de inclusões de partículas pequenas dentro das amostras. Os limites de detecção dependem do elemento analisado, situando-se, em geral, entre 10-100 ppm para elementos mais pesados ($Z > 20$) e 100-1000 ppm para elementos mais leves ($11 < Z < 20$). No entanto, elementos muito leves ($Z < 11$), como hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio, não podem ser detectados pelo equipamento. A detecção de elementos leves, como sódio (Na) e magnésio (Mg), frequentemente requer condições especiais, como atmosfera de hélio ou vácuo. Já elementos de número atômico médio a alto, incluindo metais de transição, elementos traço e terras raras, são detectados com eficiência sob condições padrão de operação.

As análises na amostra PB27 foram realizadas para determinar a composição elementar da madeira de Pau-Brasil, com foco na distribuição dos elementos e na identificação de concentrações específicas de cálcio em determinadas estruturas. Esse estudo também buscou compreender a presença de estrôncio, devido à semelhança entre o raio e a carga iônicos desses elementos, que frequentemente ocorrem juntos na natureza. As condições detalhadas de medição estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Condições de medição do micro-XRF para as amostras selecionadas.

Condições de medição				
tensão do tubo	corrente	pressão da câmara	tempo de aquisição	tamanho do passo
50 kV	600 μ A	20 mbar	25 ms/pixel	50 μ m.

Uma visão detalhada da amostra, apresentada na figura 15 (Capítulo 3), foi gerada por meio da aquisição de diversas imagens utilizando uma câmera com ampliação de 10x, empregando a função de mosaico. Foi definida uma área de mapeamento de 1000 x 1000 pixels.

Para obter espectros com contagens suficientes para a correspondência espectral, foi necessário um tempo de aquisição mais prolongado. Nas condições experimentais selecionadas, a taxa média de contagem registrada no quartzo foi de 1000 contagens. O processo de medição teve uma duração total de 40 min.

2.3.2 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

As análises por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) foram realizadas em colaboração com o Laboratório de Produtos Florestais do Serviço Florestal Brasileiro, localizado em Brasília. O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura de mesa da Série TM4000, da Hitachi, pertencente ao laboratório.

As análises foram conduzidas no modo EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva), em amostras de Pau-Brasil, permitindo a identificação e localização de cristais de oxalato de cálcio nas estruturas da madeira. Para as observações no modo BSE (Elétrons Retroespalhados - Backscattered Electrons), foram aplicadas uma tensão de aceleração de 15 kV e o modo de redução de carga, otimizando a qualidade das imagens.

As amostras foram examinadas em diferentes ampliações, que variaram entre 25x e 1000x, garantindo uma análise detalhada das estruturas observadas.

2.3.3 Determinações das razões isotópicas (MC-ICP-MS) e da composição elementar (ICP-QMS)

As análises de ICP-MS foram realizadas nos laboratórios do Laboratório de Estudos Geodinâmicos, Geocronológicos e Ambientais (LEGGA-UnB) e no Instituto de

Ciências Analíticas e Físico-Química para o Meio Ambiente e Materiais, Universidade de Pau e País Adour, França - *Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux, Université de Pau et Pays de l'Adour* (IPREM-UPPA).

Laboratório de Estudos Geodinâmicos, Geocronológicos e Ambientais - LEGGA - UnB

Para determinar a razão isotópica do Sr na metodologia *wet plasma*, o elemento em questão deve ser separado dos demais elementos na amostra, qualquer que seja sua natureza (solo, rocha, madeira), para evitar interferências isobáricas com outros elementos no espectrômetro de massa, principalmente rubídio (^{87}Rb). Os procedimentos de digestão e separação das amostras foram realizados em salas limpas sob capela de fluxo laminar (classe ISO 2).

Para o estabelecimento da metodologia a ser utilizada na abertura química das madeiras (digestão) para análise da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, foram realizados três testes distintos com o material a fim de verificar a melhor resposta de sinal analítico dessa matriz e validar o método.

TESTE 1 – O primeiro procedimento testado utilizou 100 mg de amostra de madeira moída, pesadas em tubos Savillex de Teflon previamente lavados com ácido e água ultrapura, que foi adicionada numa combinação de 4 mL de HNO_3 concentrado e 1 mL de H_2O_2 30 v/v em uma placa quente (140 °C) por 4 h. Após a digestão, as amostras foram evaporadas e centrifugadas com 2,9 mol.L⁻¹ HNO_3 . Essa abordagem apresentou visualmente mais partículas suspensas na centrífuga do que as demais.

TESTE 2 – O segundo procedimento repetiu o primeiro e adicionou uma etapa de 2 mL de HClO_4 concentrado e 2 mL de HNO_3 concentrado em chapa quente (170°C) por 4 h.

TESTE 3 – O terceiro procedimento testado utilizou 200 mg de amostra de madeira moída pesadas em papel de pesagem. A amostra foi transferida para o frasco de teflon do rotor 20svt50 com uma mistura de 500 µL de HF e 8 mL de HNO_3 para digestão em microondas Multiwave 5000 da Anton- Paar. A rampa de aquecimento foi de 0-180 graus em 10 minutos, mantendo em 180 graus por 15 min. O resfriamento foi realizado até 60 °C.

Da solução-mãe obtida após a digestão, foi retirada uma alíquota contendo aproximadamente 500 ng de Sr. Esta alíquota foi então evaporada até a secura e posteriormente redissolvida em 0,1 ml de HNO_3 3 molar. Este volume e concentração específicos são requisitos técnicos necessários para realizar o protocolo de purificação do estrôncio nas etapas subsequentes.

Um volume de 200 μl da resina específica Sr-SPEC 50-100 μm (Eichrom Technologies) foi utilizado para a purificação do Sr em colunas de 2 ml. O protocolo utilizado é baseado nos fatores de retenção (k') do Sr por essa resina cromatográfica e na especificidade do Sr em ser retido, ao contrário de outros elementos, em meio ácido.

O protocolo de separação química consiste em várias etapas de pré-lavagem da resina com HNO_3 5M e HCl 3M, seguidas de uma etapa de condicionamento para que a resina esteja em um meio semelhante à matriz de nossas amostras, ou seja, HNO_3 3M. Após a introdução de nossas amostras, foram necessárias duas etapas de lavagem com HNO_3 3M e depois HNO_3 6M para eliminar todos os elementos da amostra, exceto o Sr (que é retido nessas condições de pH ácido). A última etapa consiste na adição de 8 ml de solução de HNO_3 0,05 mol.L^{-1} . A neutralidade do pH após a última etapa permite a liberação do Sr da amostra previamente retida pela resina. O Sr eluído é recuperado em tubos Savillex de Teflon. Essas últimas soluções são evaporadas e a amostra é redissolvida em 1 ml de HNO_3 0,5M. Todos os ácidos usados para a separação química do Sr foram titulados para obter maior precisão em suas concentrações e, conseqüentemente, um melhor rendimento para a purificação do Sr. Brancos e padrões NIST foram analisados para verificar a eficácia da separação química e o rendimento dos resultados em cada série de análises.

O TESTE 3 se mostrou o mais eficiente comparado com as demais soluções. O tempo de digestão foi menor e a reprodução do material de referência foi melhor nesse procedimento, conforme demonstrado na tabela abaixo. Esse foi o procedimento adotado para o LEGGA-UnB para a digestão de matriz de madeira e que utilizamos na abertura das amostras desse trabalho.

Tabela 4 – Representação dos resultados dos valores obtidos para os materiais de referência utilizados durante os diferentes testes de abertura do material. É importante ressaltar que a tabela apresenta exclusivamente os dados dos materiais de referência que

foram analisados em conjunto com o grupo de amostras submetidas aos testes 1, 2 e 3. Observa-se que o Teste 3 é o que melhor reproduz o valor certificado.

	Teste 1		Teste 2		Teste3		Valor Certificado	
	87Sr/86Sr	StdErr (%)	87Sr/86Sr	StdErr (%)	87Sr/86Sr	StdErr (%)	87Sr/86Sr	StdErr (%)
Al1515	0,71389	0,00004	0,71403	0,00005	0,71399	0,00004	0,71398	0,00004
NBS1	0,71025	0,000006	0,71025	0,00005	0,71030	0,00004	0,71034	0,00026

Procedimento de abertura e preparação de amostras de madeira – LEGGA-UnB:

1. Preparação da amostra

- Pesar 200 mg de madeira moída em papel de pesagem.
- Transferir para um frasco de teflon.
- Adicionar 500 µL de HF e 8 mL de HNO₃.

2. Digestão em micro-ondas

- Aquecer de 0 a 180 °C em 10 min.
- Manter a 180 °C por 15 min.
- Resfriar a 60 °C.

3. Preparação da solução para purificação de Sr

- Retirar 500 ng de Sr da solução mãe.
- Evaporar e redissolver em 0,1 mL de HNO₃ 3M.

4. Preparação das colunas cromatográficas

- Utilizar 200 µL da resina Sr-SPEC.
- Pré-lavar com HNO₃ 5M e HCl 3M.
- Condicionar com HNO₃ 3M.

5. Separação química de Sr

- Introduzir amostras na coluna.
- Lavar com HNO₃ 3M e 6M.
- Adicionar 8 mL de HNO₃ 0,05 mol/L.
- Recuperar Sr eluído em tubos de Teflon.

6. Evaporação e redissolução

- Evaporar o Sr eluído.
- Redissolver em 1 mL de HNO₃ 0,5M.

7. Validação do processo

- Analisar brancos e padrões NIST (solução) para verificação da separação e rendimento.

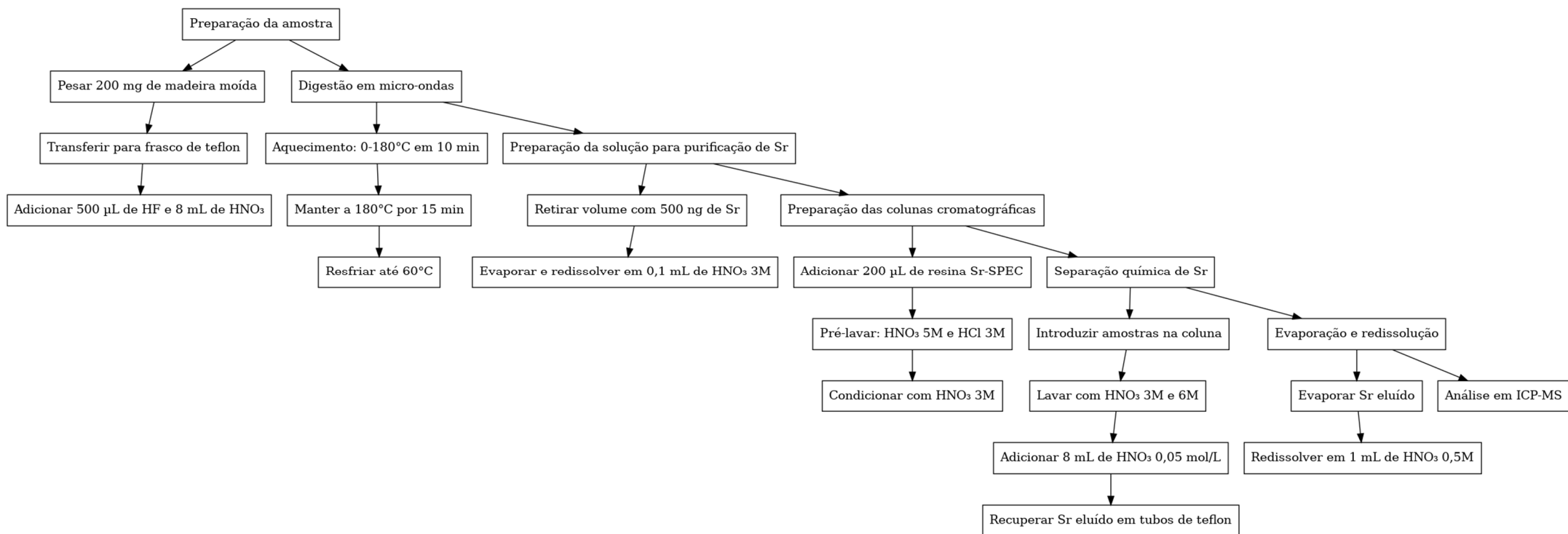


Figura 13 – Fluxograma do método de digestão, purificação e preparação para análise isotópica de Sr em ICP-MS adotado no LEGGA-UnB.

A digestão das amostras de solos e rochas seguiu o protocolo padrão do LEGGA-UnB. Após a pulverização das amostras de rochas e moagem manual das amostras de solos, uma massa de aproximadamente 100 mg foi pesada em tubos Savillex de teflon previamente lavados com ácido e água ultrapura.

Em cada tubo, foram adicionados 3 ml de HF 27M (destilado) e 250 µL de HNO₃ 16M (destilado). As amostras foram então mineralizadas em placa de aquecimento a 110°C durante uma noite e evaporadas a 95°C em um bloco de mineralização em sistema fechado usando uma *clean box*, com o auxílio de cotovelos de teflon para evitar qualquer contaminação. Uma vez secas, 3 ml de HF 27M (destilado) e 250 µL de HNO₃ 16M (destilado) foram adicionados nos tubos de Teflon, que foram fechados e deixados em placa de aquecimento a 110°C por 3-4 dias. Após essa etapa, houve a evaporação a 95°C. As amostras foram dissolvidas novamente em 1 ml de HNO₃ e em seguida colocadas novamente na placa de aquecimento para evaporação. Esta última etapa foi repetida até a total dissolução de todas as partículas presentes nas amostras.

Ao final, foram adicionados 3 ml de HCl 6M (destilado) às amostras, os tubos foram fechados e deixados 24h em placa de aquecimento a 110°C. As amostras secas foram redissolvidas em 2 ml de HNO₃ ultrapurificado 15,5M e transferidas para microtubos de centrifugação Eppendorf.

As amostras de solo foram também submetidas a uma extração extra para determinar sua fração trocável (fase lábil). Foram pesados 250 mg de amostra de solo em tubos falcon de 50 ml. Adicionou-se 40 ml de solução de acetato de amônio (NH₄Ac) 1 mol/L. A mistura foi levada para agitação por 2 h. Ao fim, a mistura foi centrifugada por 10 min a 3000 rpm e o sobrenadante foi removido para um *becker* plástico. Em seguida, as amostras foram evaporadas até secar em chapa de aquecimento e redissolvidas em 1 mL de solução de HNO₃ 2,9 mol/L.

O acetato de amônio (NH₄Ac) a 1 mol/L é amplamente utilizado para a extração da fração trocável (fase lábil) dos elementos no solo devido à sua alta especificidade (Sparks et al., 1996). Esse extrator atua predominantemente sobre os elementos fracamente adsorvidos às partículas do solo, permitindo a avaliação da fração potencialmente biodisponível. Além disso, trata-se de um método padronizado e

amplamente reconhecido na comunidade científica, sendo amplamente empregado em estudos sobre a biodisponibilidade de elementos no solo (Sparks et al., 1996).

No LEGGA-UnB, as razões isotópicas de Sr são medidas por um Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado de Coletor Múltiplo (MC-ICP-MS, Neptune XT™; Thermo Scientific). As análises são realizadas em três repetições, cada uma composta por um bloco de 50 medições de 4 s (*integration time*) cada, com uma voltagem de 20V para o ^{88}Sr no caso das amostras com concentração de Sr de 150 ppb. O valor da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de cada amostra corresponde à média dessas três repetições. As análises de sequência foram feitas no método *bracketing*, onde o material de referência (NBS 987) e o branco intercalam a cada 5 amostras medidas. O fracionamento da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ induzido pelo espectrômetro de massa foi corrigido utilizando a equação de Russel (Russell e Papanastassiou, 1978).

A qualidade dos procedimentos analíticos foi verificada com o material de referência NBS 987, obtendo um valor médio de $0,710243 \pm 0,000010 \ 2\sigma$ (valor certificado SRM $0.71034 \pm 0.00026 \ 2\sigma$). A validação do método foi realizada pela determinação do material de referência AL1515 *Apple Leaf* (NIST). Os valores de referência da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para o material AL1515 foram obtidos do banco de dados GeoRem ($0.71398 \pm 0.00004 \ 2\sigma$; Jochum *et al.*, 2005). Os resultados analíticos obtidos em nosso estudo ($0,71399 \pm 0,000003 \ 2\sigma$) mostraram-se concordantes com estes valores de referência.

Instituto de Ciências Analíticas e Físico-Química para o Meio Ambiente e Materiais, Universidade de Pau e País Adour, França - IPREM – UPPA

Para a validação do método analítico da composição multi-elementar da madeira utilizando o *laser ablation* foi necessário o estabelecimento de padrões *in-house* para minimizar o efeito matriz decorrente do uso da ablação a laser.

Foram escolhidas as amostras PB24 (pau-brasil) e PA43 (ipê) para digestão e caracterização multi-elementar. Elas foram utilizadas como padrões *in-house* do IPREM-UPPA.

A digestão foi feita pesando 500 mg de cada amostra combinado com 5 mL de ácido nítrico (HNO₃; 69.0%–70.0%, Instra Analysed Reagent, J.T.Baker®, Fisher Scientific, France) em um sistema de micro-ondas (Ultrawave SR C technology, Milestones, Sorisole (BG), Italy), seguindo um programa de otimização de aquecimento gradual até 250 °C onde a temperatura foi mantida por 20 min a uma pressão máxima de 110 bar.

A composição multi-elementar padrões *in-house* foi analisada usando um ICP-QMS (*Inductively coupled plasma–quadrupole mass spectrometry*) em condições de plasma úmido. Foram feitas análises em um ICP-MS quadrupolo 7500ce da Agilent Technologies equipado com uma célula octopolar para remover interferências poliatômicas.

A quantificação foi realizada por calibração externa utilizando quatro níveis de diluições gravimétricas de um padrão multi-elementar que incluía 26 elementos, cobrindo uma faixa de trabalho variando de 0,01 a 500 µg L⁻¹ na solução medida para a maioria deles (Li, B, Al, Mn, Cu, Rb, Sr, Mo, Ba, Pb, U, La, Ce, Nd, Y, Sm, Eu, Gd, Lu). Alguns elementos estavam presentes em uma concentração cerca de 10 vezes maior (Mg, K, Fe, Zn, Ni, Ti), enquanto o conteúdo de Ca era cerca de 100 vezes maior. Ródio (Rh) foi usado como padrão interno para corrigir desvios instrumentais. A precisão e exatidão das medições foram controladas analisando soluções padrões do IPREM-UPPA e do material de referência certificado PN1575a *Pine Needles* (NIST) a cada 15 amostras e imediatamente após uma medição em branco.

Uma nova calibração foi realizada para cada sequência. Um tipo apropriado de regressão (ajuste) foi escolhido para cada elemento, sendo a regressão linear ponderada a mais adequada para os dados. O cálculo básico de quantificação foi feito utilizando a planilha FOCAL, uma ferramenta computacional desenvolvida pelo IPREM-UPPA especificamente para processamento de dados analíticos. A regressão linear ponderada implementada nesta planilha utiliza o inverso do quadrado da concentração padrão correspondente como fator de ponderação para cada ponto, garantindo um melhor ajuste na faixa de concentrações mais baixas em comparação com um ajuste linear simples.

Uma vez determinadas as concentrações multi-elementares dos padrões *in-house*, as amostras PB24 e PA43 e o material de referência PN1575a *Pine Needles* (NIST) foram

utilizados para confeccionar *pellets* prensados para serem usados como padrão durante as análises de ablação a laser. Para tal foi pesado 100 g de amostra que foi transferido para o recipiente da forma de *pellet*. Esse recipiente foi acondicionado numa prensa hidráulica onde foi submetido a uma pressão de 150 Mpa por 60 s.



Figura 14 – Confeção dos *pellets* padrão *in-house*. Amostra PB24.

Foram preparadas e analisadas 25 amostras de madeira para determinação multi-elementar utilizando LA-ICP-MS.

A ablação foi realizada usando um sistema de ablação a laser de femtossegundo 257 nm, entregando pulsos de 360 fs (Lambda 3, Nexeya SA, Bordeaux, França). Um diâmetro de feixe de laser de 10 μm foi continuamente e rapidamente movido em um movimento vertical de vaivém de 50 μm , enquanto a amostra foi movida horizontalmente a uma velocidade de 10 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, resultando em linhas (*rasters*) de ablação de 50 μm de largura. Um ICP-MS de alta resolução (HR-ICP-MS Element XR, Thermo Scientific, Bremen, Alemanha) equipado com a interface Jet foi utilizado para a determinação elementar. As análises de sequência foram feitas no método *bracketing*, onde o material de referência (padrões *in-house* PB24 e PA43, PN1575a *Pine Needles*) utilizado para verificar a qualidade dos procedimentos analíticos intercala a cada 15 amostras. O isótopo ^{13}C foi utilizado para normalizar as medidas obtidas.

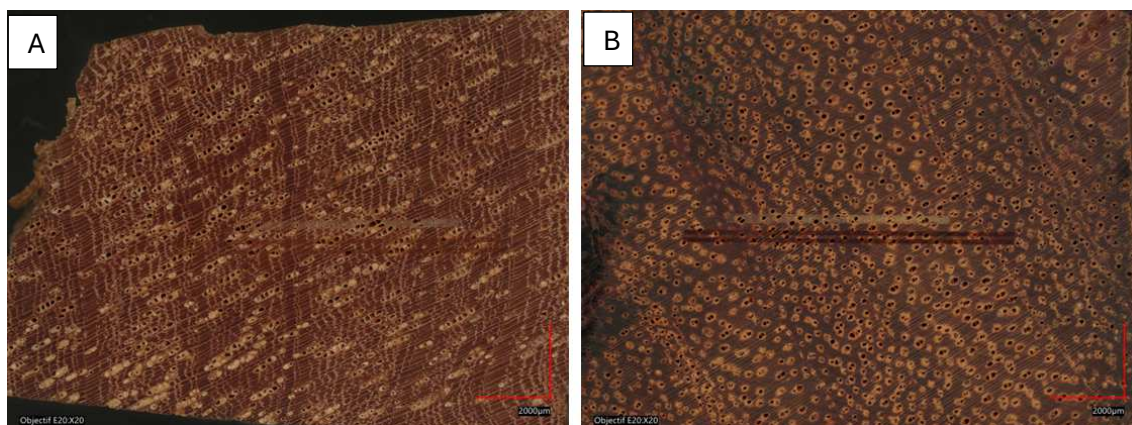


Figura 15 – Amostras PA17 (A) e PB24 (B) fotografadas após ablação. Vemos três linhas de laser (*rasters*): as duas mais escuras correspondentes as transectas LR e MR para determinação elementar (6 mm comprimento) por HR-ICP-MS; e a mais clara a transecta da determinação da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (5 mm comprimento) por MC-ICP-MS.

Tabela 5 – Isótopos medidos pelo HR-ICP-MS Element XR e os modos de resolução

Modo de resolução de massa	baixa (LR)	média (MR)
isótopos medidos	^{11}B , ^{13}C , ^{43}Ca , ^{47}Ti , ^{49}Ti , ^{60}Ni , ^{62}Ni , ^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{89}Y , ^{98}Mo , ^{138}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{158}Gd , ^{175}Lu , ^{208}Pb , ^{238}U	^{24}Mg , ^{25}Mg , ^{27}Al , ^{39}K , ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{13}C

Razões isotópicas (LA-MC-ICP-MS)

A técnica de *laser ablation* acoplada a um espectrômetro de massa multicoletor foi utilizada para determinação da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas amostras de madeira. É importante destacar que esse procedimento analítico não permite eliminar a interferência isobárica do ^{87}Rb .

As medições foram realizadas no IPREM-UPPA utilizaram um espectrômetro de massa multicoletor Nu Plasma, modelo 1700, HR-MC-ICPMS (Nu Instruments, Wrexham, Reino Unido) acoplado a um laser de ablação femtossegundo (fs) a 257 nm Alfmet (Nexeya SA, Canejan, França), seguindo o procedimento detalhado por Claverie et al. (2009) e Tabouret et al. (2010). As condições de ablação do laser foram: frequência de 200 Hz, potência de 40 mW, tamanho do ponto do feixe de 10 μm que foi movido em um movimento vertical de vaivém de 40 μm , enquanto a amostra foi movida horizontalmente a uma velocidade de 30 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, resultando em linhas de ablação de 0,6

mm de largura e 5,5 mm de comprimento. O material removido pelo laser foi transportado com gás hélio para uma câmara de spray dupla, onde foi misturado com uma solução de HNO₃ a 2% antes da introdução no plasma (Barats et al., 2007).

A razão isotópica de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foi normalizada para a discriminação de massa instrumental monitorando a razão isotópica de $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ (assumindo $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$), seguindo Barnett-Johnson et al. (2010). O sinal interferente de ^{87}Rb foi monitorado pelo ^{85}Rb . A correção de Rb é considerada robusta para amostras com baixas razões $^{85}\text{Rb}/^{88}\text{Sr}$ ($<0,002$) (Müller e Anczkiewicz, 2016). Para amostras com maior concentração de Rb, protocolos alternativos de correção de interferência devem ser usados (Müller e Anczkiewicz, 2016). Da mesma forma, o ^{83}Kr foi medido para controlar o impacto de ^{84}Kr e ^{86}Kr nos valores de ^{84}Sr e ^{88}Sr , respectivamente. O material de referência NIESS 22 (Instituto Nacional de Estudos Ambientais do Japão) foi analisado no início e no final de cada sessão para verificar a precisão e reprodutibilidade das medições.

Tabela 6 – Arranjo dos coletores Faraday para o MC-ICP-MS e as possíveis interferências isobáricas nas massas medidas.

coletor	L4	L3	L2	L1	H1	H2	H3	H4	H5
massa	82	84		85	86		87		88
analito		^{84}Sr			^{86}Sr		^{87}Sr		^{88}Sr
interferência	^{82}Kr	^{84}Kr		^{85}Rb	^{86}Kr		^{87}Rb		

Capítulo 3

Resultados e Discussão

Este capítulo apresenta os resultados das análises geoquímicas e isotópicas das amostras de madeira, solo e rocha coletadas durante as Expedições Pau-Brasil e Ipês do Pará. A abordagem analítica integrada incluiu técnicas complementares de caracterização: microfluorescência de raios X (μ XRF), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise multi-elementar e espectrometria de massa. Esta combinação metodológica permitiu não apenas determinar a composição química das amostras, mas também estabelecer relações entre os padrões geoquímicos observados e a proveniência geológica das madeiras.

Os resultados estão organizados de forma a demonstrar progressivamente como diferentes ferramentas analíticas contribuíram para o desenvolvimento de uma metodologia robusta de rastreabilidade da madeira baseada em assinaturas geoquímicas. Primeiramente, são apresentados os dados de caracterização morfológica e distribuição elementar (μ XRF e MEV), seguidos pelas análises multi-elementares comparativas entre espécies e regiões. Na sequência, são discutidos os resultados das razões isotópicas de estrôncio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) em madeiras, solos e rochas, culminando na validação estatística do método e no desenvolvimento do protocolo de Atribuição de Origem de Madeira (AOM).

3.1 μ XRF - MicroFluorescência de Raios-X

A análise qualitativa por μ XRF permitiu determinar a distribuição dos elementos Ca, K, Si, S, P, Ti, Fe, Al e Mg em uma amostra de pau-brasil (PB24). Foi feito o imageamento de uma área de 10 x 8 mm da amostra para observar a distribuição elementar e sua associação com as estruturas da madeira. As imagens obtidas são mostradas na figura 16.

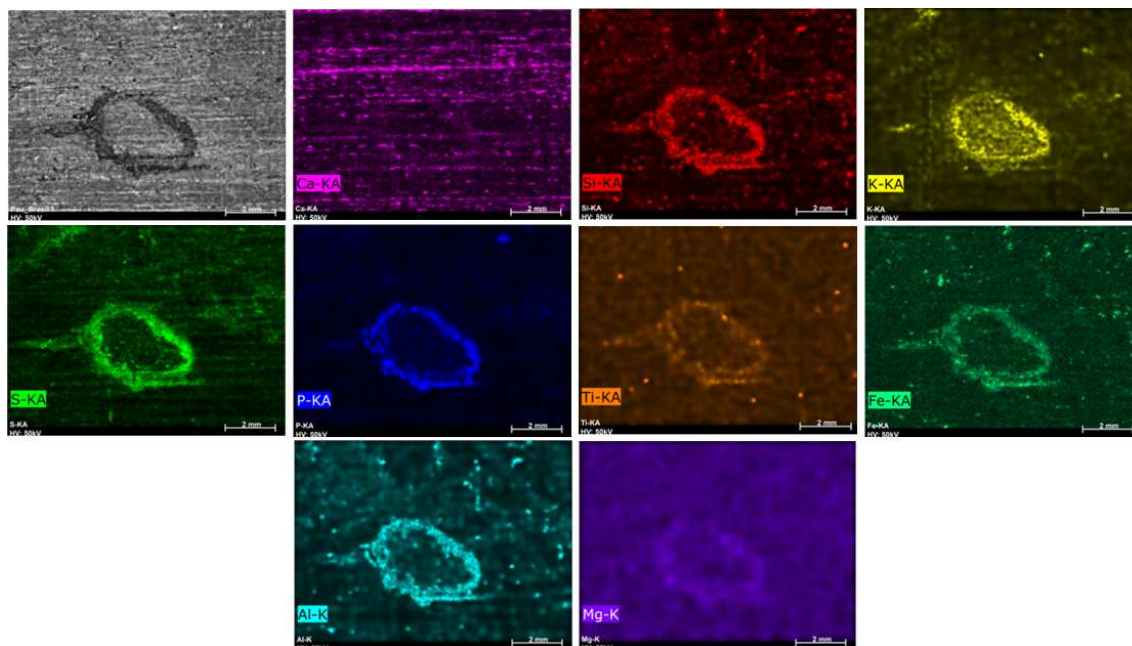


Figura 16 – Imagens obtidas como resultado do imageamento elementar em microfluorescência de raio-x (Tornado 4, Bruker, Polícia Federal), da superfície da madeira de pau-brasil. O padrão de distribuição do cálcio (Ca-KA) é claramente divergente dos demais.

A imagem obtida demonstra que o cálcio (Ca) possui um padrão de distribuição distinto dos demais elementos, sugerindo que não está diretamente associado a estruturas fisiológicas específicas da madeira. Essa observação impacta a interpretação dos dados químicos e isotópicos das amostras. Em contraste, elementos como K, Fe, Al e Mg apresentam distribuição preferencial em determinadas estruturas lenhosas, o que deve ser considerado no preparo das amostras para análise por *laser ablation*. Esse cuidado é essencial para evitar discrepâncias nos dados, seja pela presença de picos artificiais devido à alta concentração em certas estruturas, seja pela ocorrência de regiões com baixa concentração, que poderiam gerar picos negativos na análise.

3.2 MEV - microscópio eletrônico de varredura

A análise morfológica por MEV foi realizada em quatro amostras (PB24A, PB24B, PB27, PB28) e revelou a presença de cristais de oxalato de cálcio (CaC_2O_4) nas amostras de pau-brasil (Figura 17).

Inicialmente, a identificação dos cristais de oxalato de cálcio norteou a abordagem analítica dos isótopos de estrôncio. Tentou-se isolar os cristais para análise direta por *laser ablation* no MC-ICP-MS, mas não houve sucesso devido ao tamanho reduzido dos cristais (média de 4 μm), inferior ao feixe do laser.

Ainda que não tenha sido possível a análise direta dos cristais, a caracterização da distribuição e ocorrência desses minerais no MEV ajudou a compreender a distribuição elementar do estrôncio no Pau-Brasil, uma vez que esse elemento deve se concentrar nesses cristais. Para as outras espécies (ipê, jatobá e maçaranduba), não foram observados cristais de oxalato. Esta diferença na microestrutura dos tecidos pode influenciar os mecanismos de incorporação e armazenamento de elementos como Ca e Sr na madeira, potencialmente afetando suas concentrações relativas no lenho.

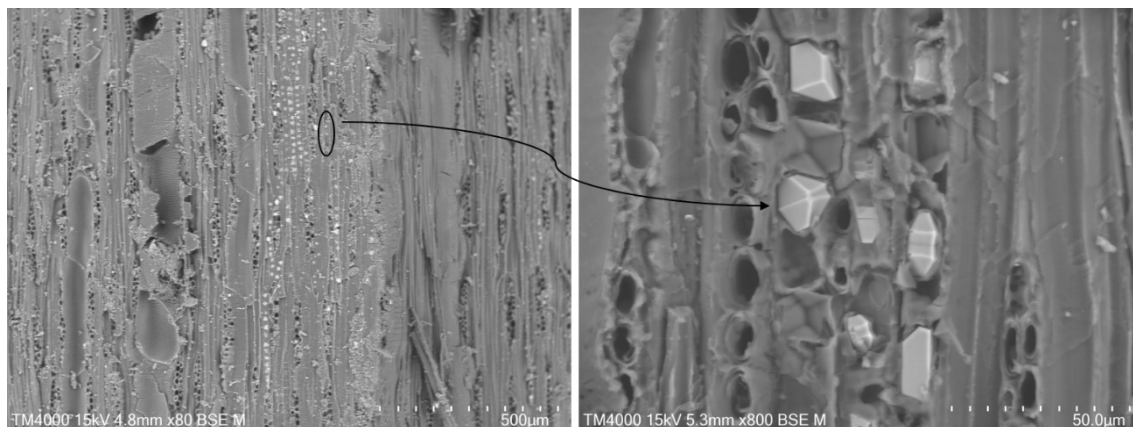


Figura 17 – imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) do Laboratório de Produtos Florestais (LPF) do Serviço Florestal Brasileiro (SFB), da superfície da madeira de pau-brasil. O detalhe mostra os cristais de oxalato de cálcio presentes na madeira.

3.3 Análise Multi-elementar nas madeiras

3.3.1 Resultado dos padrões PB24 e PA43 digestão

Os resultados obtidos para as concentrações elementares das amostras PB24 e PA43 que foram utilizadas como padrões *in-house* no IPREM-UPPA estão apresentados na tabela 7 e comparados com os valores obtidos em *laser ablation* para as mesmas amostras. Os resultados obtidos para o padrão NIST 1575a estão apresentados e comparados aos valores certificados. Os valores foram reduzidos no *software* iolite e normalizados aos valores certificados do padrão NIST 1575a.

Apesar da boa recuperação dos valores para o padrão NIST 1575a, diversos elementos analisados para as amostras PB24 e PA43 não apresentaram curva de calibração adequada para uso, especialmente os ETR (elementos terras-raras), U, Mo e Li. A tabela 7 apresenta todos os elementos que foram analisados, porém foram obtidos resultados adequados apenas para Ca, Mg, K, Zn, Sr, B, Ba, Pb, Rb. Quando comparamos os resultados obtidos com *laser ablation* há elementos que apresentam valores bastante discrepantes como o Al, Mn, Fe, Ni e Ti que podem ter sido ocasionados por interferências durante a aquisição.

Os resultados demonstram uma boa concordância entre os métodos para os elementos selecionados. Na Figura 18, a correlação entre os métodos analíticos é ilustrada, destacando a correlação ideal 1:1 (linha tracejada vermelha). Elementos cujas concentrações estão abaixo do limite de detecção no *laser ablation* foram omitidos do gráfico. O critério adotado para calcular o limite de detecção (LD) foi determinar o LD para o NIST 1575a obtido em *laser ablation* utilizando o método baseado na estatística de Poisson, aplicando a fórmula: $(3 \times \sqrt{I_{bg}} \times C_{cert}) / (I_{abl} - I_{bg})$, onde I_{bg} é o sinal de background, I_{abl} é o sinal durante a ablação, e C_{cert} é a concentração certificada do elemento no material de referência. Este critério estabelece o LD como sendo três vezes o desvio padrão do *background* (estimado pela raiz quadrada do sinal de *background*, conforme a distribuição de Poisson) convertido para unidades de concentração. Os elementos U, Eu, Y, Lu, Gd, Nd, La, Sm, Ce, Li e Mo estão abaixo do LD estabelecido, e, portanto, não foram incluídos nas interpretações quantitativas.

A análise comparativa evidencia que o método de *laser ablation* é adequado para determinar padrões elementares em madeira, desde que sejam considerados os efeitos da matriz e a distribuição dos elementos na microestrutura lenhosa.

Tabela 7 - Resultados dos valores das concentrações obtidos para todos os elementos analisados para os padrões PB24, PA43 e NISTSRM1575a. Em destaque estão os elementos que foram considerados adequados para interpretações quantitativas para as demais amostras analisadas no trabalho.

		Valores obtidos (ppm)				Valores certificados NISTSRM1575a		
		PB24 wet	PB24 laser	PA43 wet	PA43 laser	NISTSRM1575a wet	Concentração ug/g	SD
Maiores	⁴³ Ca	2536	3949	1002	1510	2420	2650	93
	²⁴ Mg	115	130	133	121	1068	972	-
	²⁷ Al	121	6	591	9	555	550	54
	³⁹ K	7023	5436	4400	6918	4291	4288	181
	⁵⁵ Mn	18	41	70	16	466	459	-
	⁵⁶ Fe	32	11	71	22	46	44	5
Traços	⁶³ Cu	1,45	x	2,38	2,45	2,81	3,40	0,21
	⁶⁰ Ni	0,29	1,80	0,77	0,14	1,50	1,61	0,10
	⁴⁹ Ti	0,54	20,84	0,13	4,53	4,05	5,10	0,35
	⁶⁶ Zn	1,01	0,83	4,78	2,25	35,80	42,00	1,30
	⁸⁸ Sr	58,23	59,28	8,18	10,62	7,56	7,50	0,24
	⁷ Li	0,01	0,01	0,00	0,01	0,12	0,12	0,00
	¹¹ B	2,61	3,38	2,43	2,87	9,70	9,80	0,89
	¹³⁸ Ba	0,45	0,29	2,59	3,04	6,21	5,53	0,02
	²³⁸ U	x	x	x	x	x	0,01	0,00
	²⁰⁸ Pb	0,07	0,07	0,22	0,40	0,16	0,23	0,06
	⁸⁵ Rb	1,56	1,61	3,34	1,78	17,25	15,10	0,32
	⁹⁵ Mo	0,01	0,42	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01
ETR	¹³⁹ La	x	0,01	0,01	0,02	0,05	0,04	0,00
	¹⁴⁰ Ce	0,01	0,02	0,02	0,05	0,09	0,09	0,01
	¹⁴² Nd	x	x	x	0,01	0,04	0,04	0,00
	⁸⁹ Y	x	x	x	x	0,03	0,03	0,00
	¹⁵² Sm	x	x	x	0,02	0,01	0,04	0,00
	¹⁵³ Eu	x	x	x	x	x	-	-
	¹⁵⁸ Gd	x	x	x	x	x	-	-
	¹⁷⁵ Lu	x	x	x	x	x	-	-

* valores em ppm

x = <LD

- = valor não certificado

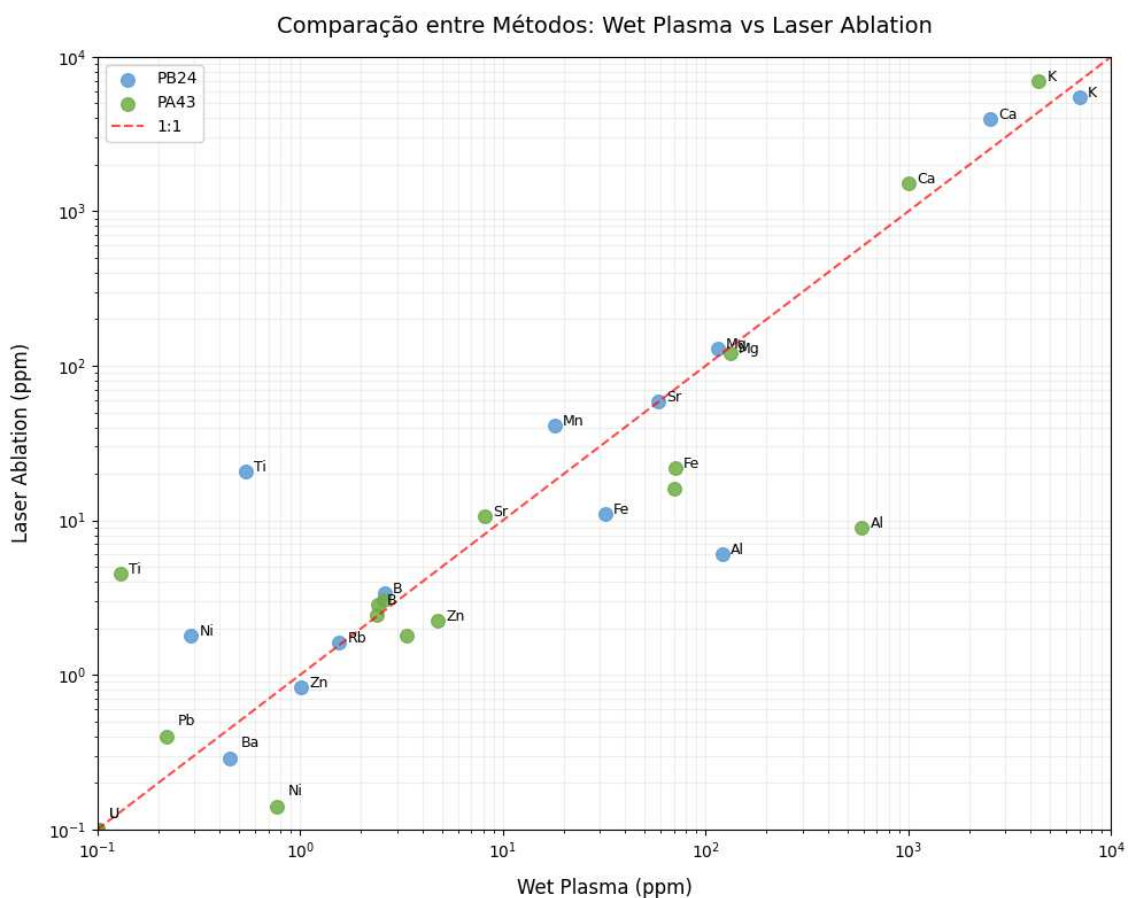


Figura 18 - Representação entre os métodos analíticos (*wet plasma* vs *laser ablation*) para os padrões *in-house* (PB24 e PA43). Os elementos são identificados individualmente. A linha tracejada vermelha representa a relação 1:1 ideal entre os métodos. Os dados estão apresentados em escala logarítmica devido à ampla faixa de concentrações dos elementos analisados (0,1 a 7000 ppm). Elementos que apresentaram valores negativos ou abaixo do limite de detecção foram omitidos do gráfico.

3.3.2 Resultados elementares para as amostras de madeira em *laser ablation*

As concentrações elementares para as amostras de madeira foram obtidas no IPREM-UPPA (vide capítulo 2) e os resultados são apresentados na tabela 8.

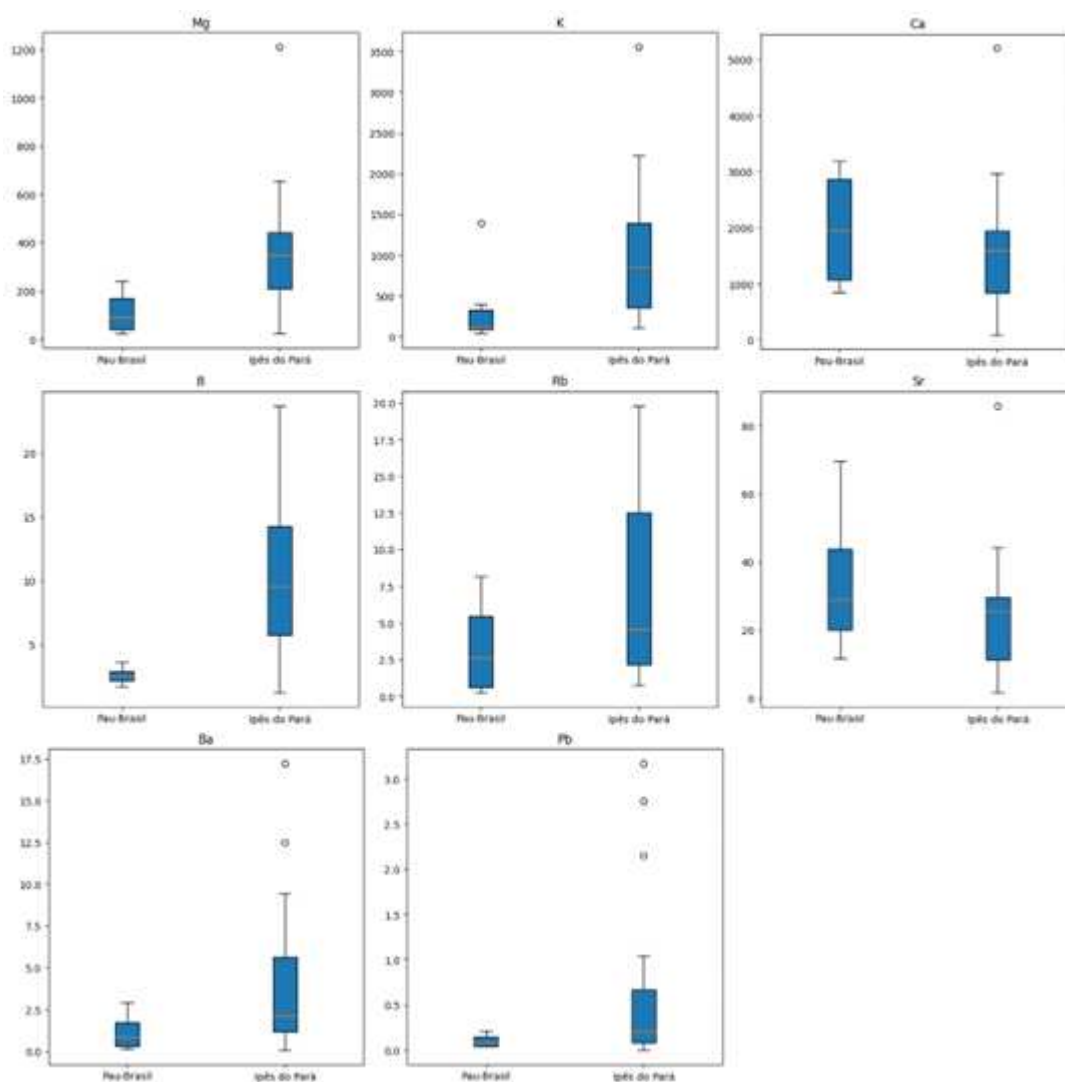


Figura 19. Representação dos elementos maiores e traços entre Expedições Pau-Brasil e Ipês do Pará. Os círculos correspondem a valores extremos e a barra vermelha aos valores médios.

Tabela 8 - Resultados dos valores das concentrações obtidos em ppm a partir de análises em *laser ablation* de elementos maiores e traços nas amostras de madeira da Expedição Pau-Brasil (PB) e Expedição Ipês do Pará (PA).

Espécie	Geologia	Amostra	Maiores			Traços					
			⁴⁰ Ca	²⁴ Mg	³⁹ K	⁶⁶ Zn	⁸⁸ Sr	¹¹ B	¹³⁸ Ba	²⁰⁸ Pb	⁸⁶ Rb
Pau-Brasil	biotita-gnaiss	PB4	-	26,31	80,49	1,47	-	-	-	-	-
Pau-Brasil	Grupo Barreiras	PB27A	1400,82	35,86	173,98	1,61	21,22	2,81	0,03	0,03	0,25
Pau-Brasil	Grupo Barreiras	PB27B	1223,19	34,17	149,00	2,04	24,00	3,10	0,03	0,05	0,22
Pau-Brasil	Grupo Barreiras	PB28	-	100,23	76,96	1,10	-	-	-	-	-
Pau-Brasil	Grupo Barreiras	PB29	1936,12	637,20	1209,79	5,64	11,40	2,55	0,99	0,08	0,61
Pau-Brasil	Grupo Barreiras	PB30	4265,11	226,20	389,68	2,86	33,28	2,12	0,57	0,23	0,51
Eucalipto	charnokito	PB6	977,15	51,78	8,55	1,88	9,80	3,99	3,53	0,08	0,14
Castanheira	Formação Nova Olinda	PA4	1695,61	353,94	1297,94	4,95	9,81	8,10	24,54	0,20	4,71
Ipê	Formação Nova Olinda	PA7	1192,84	174,72	3850,48	3,37	5,11	14,79	0,68	0,45	7,82
Ipê	Suíte Maloquinha	PA15	3125,76	288,64	164,57	0,90	32,21	7,63	18,80	4,91	0,62
Ipê	Suíte Maloquinha	PA16	2779,41	44,40	334,88	2,11	37,51	17,83	11,07	4,54	0,88
Ipê	Suíte Maloquinha	PA31B	1131,08	519,35	522,32	6,37	19,95	22,33	0,65	0,24	1,18
Ipê	Suíte Maloquinha	PA32A	1621,46	247,48	1633,87	4,91	17,95	5,88	2,25	0,19	7,23
Ipê	Suíte Maloquinha	PA33A	2536,18	292,23	919,91	2,93	23,21	15,52	1,48	0,63	4,57
Ipê	Suíte Maloquinha	PA34B	2517,48	175,82	1215,44	1,86	26,89	12,75	4,21	3,32	4,71
Ipê	Suíte Maloquinha	PA35B	7166,60	1082,16	2177,70	1,25	74,14	11,00	3,56	1,24	5,64
Ipê	Suíte Maloquinha	PA38A	1244,83	54,53	83,74	0,58	11,53	5,68	11,25	1,34	0,32
Ipê	Suíte Parauari	PA43A	1292,52	183,40	272,23	1,34	12,62	6,56	2,50	0,69	1,07
Jatobá	Suíte Maloquinha	PA20	3679,18	466,87	760,31	8,23	26,11	24,61	4,02	0,02	1,68
Jatobá	Suíte Maloquinha	PA21	1806,08	244,82	838,85	4,16	20,43	20,36	2,75	0,17	1,75
Jatobá	Suíte Maloquinha	PA23	1272,52	21,44	130,59	0,34	17,79	15,05	2,46	0,86	0,39
Jatobá	Suíte Maloquinha	PA28	399,96	376,58	178,31	0,69	5,14	3,77	0,07	0,01	0,47
Jatobá	Suíte Parauari	PA42B	2281,80	519,22	1031,68	14,42	44,77	9,45	1,71	0,03	7,74
Maçaranduba	Suíte Maloquinha	PA17	1350,94	349,06	1008,46	2,59	13,58	14,39	1,53	0,17	4,60
Maçaranduba	Suíte Maloquinha	PA39B	1188,01	411,19	1982,06	29,19	29,26	27,56	3,48	0,35	6,11
Maçaranduba	Formação Salustiano	PA48	2020,63	646,13	1597,93	1,71	22,46	15,47	0,89	1,16	9,10

* valores em ppm

- = não analisado

A Figura 19 mostra a comparação dos elementos maiores e traços entre as expedições, evidenciando padrões distintos que inicialmente foram associados às formações geológicas subjacentes para cada Expedição. As amostras da Expedição Pau-Brasil exibem uma distribuição mais homogênea dos elementos, compatível com um ambiente geologicamente mais uniforme, como o Grupo Barreiras. Em contraste, as amostras da Expedição Ipês do Pará apresentam uma maior dispersão nos valores elementares, refletindo a diversidade litológica da região. A associação dos padrões elementares distintos também pode estar associada as diferentes espécies vegetais, isso será discutido mais à frente.

3.3.3 Análise dos dados elementares em madeiras

Expedição Pau Brasil

A análise da composição elementar das amostras de pau-brasil provenientes de diferentes localidades dentro do Grupo Barreiras mostrou padrões geoquímicos distintos, permitindo discriminação geográfica a partir dos dados elementares mesmo dentro de uma unidade geológica, que, à primeira vista, poderia ser considerada homogênea. A avaliação dos elementos traço e das razões elementares evidencia assinaturas geoquímicas específicas para cada microrregião, indicando variações sutis na mineralogia do solo e nas condições ambientais que influenciam a incorporação desses elementos na madeira.

A análise comparativa das concentrações elementares ressalta alguns elementos cuja variabilidade é significativa entre as diferentes localidades amostradas no Grupo Barreiras. A tabela 9 apresenta a relação entre os valores máximos e mínimos dos elementos Ba e Mg que se mostraram mais eficazes na diferenciação das regiões estudadas.

Tabela 9 – Elementos traço com maior variação relativa entre localidades

Elemento	Variação Relativa (max/min)	Características Distintivas
Ba (Bário)	37x	Alto em PB29, baixo em PB27A/B
Mg (Magnésio)	19x	Elevado em PB29

As razões entre determinados elementos se mostraram particularmente eficazes na discriminação das localidades, pois ajudam a minimizar variações que podem ser causadas por fatores não geológicos, como processos fisiológicos das árvores.

Tabela 10 – Razões elementares com maior variação relativa entre localidades

Razão Elementar	Variação Relativa (max/min)	Características Distintivas
Sr/Ba	77x	Elevada em PB27A/B (757-889) vs. baixa em PB29 (11.48)
Índice Influência Marinha	914x	Elevado em PB27A/B, baixo em PB29

A razão Sr/Ba apresentou a maior variação relativa entre as localidades, sendo extremamente elevada em PB27A/B e muito baixa em PB29, refletindo diferenças significativas na origem geoquímica dos solos dessas regiões. O índice de influência marinha ($SrCa/BaMg$), que relaciona elementos bioativos comumente transportados por aerossóis marinhos, revelou-se 914 vezes maior em PB27A/B do que em PB29, sugerindo maior proximidade dessas amostras com fontes de deposição atmosférica marinha.

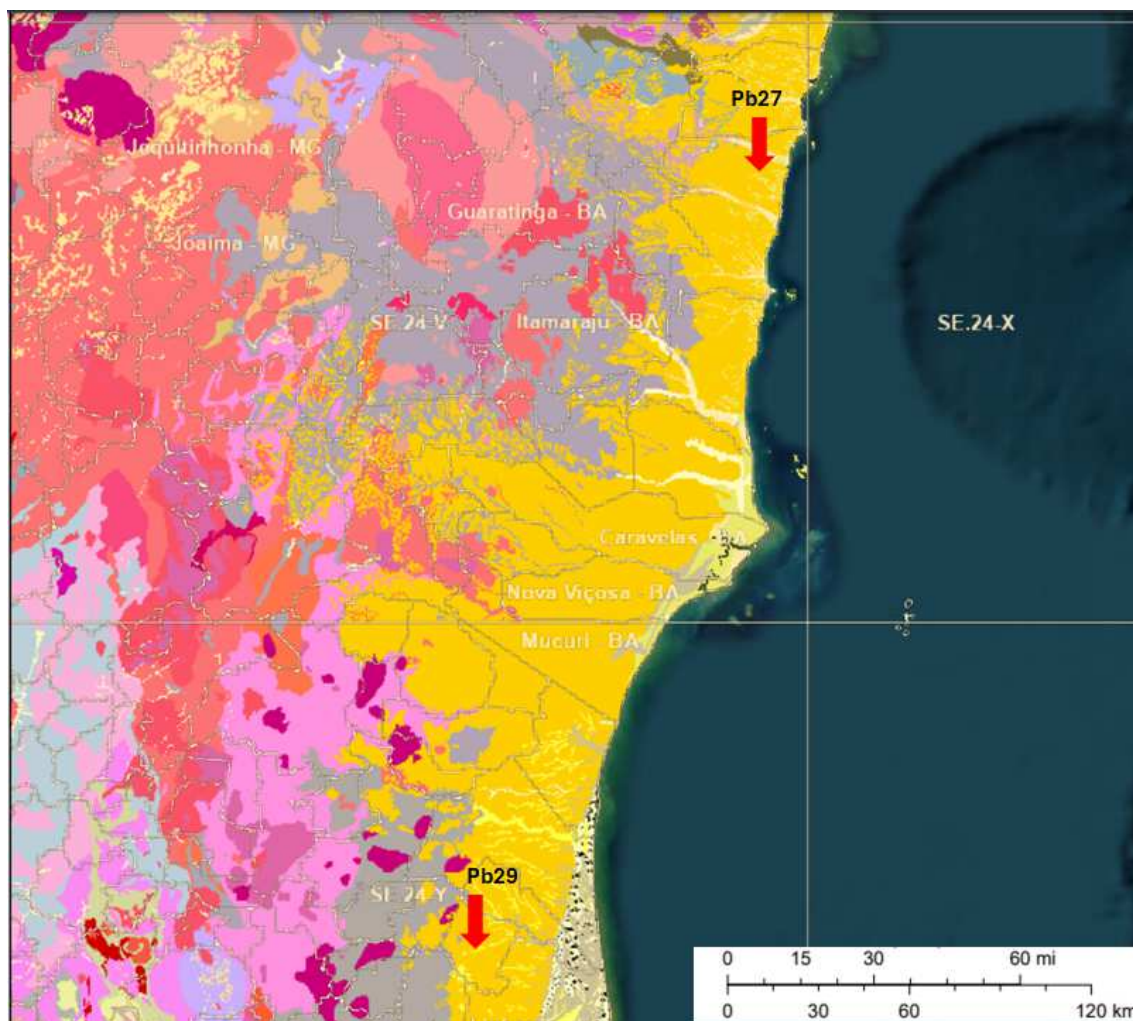


Figura 20 – Representação do mapa geológico mostrando os pontos PB27 e PB29, ambos localizados no Grupo Barreiras, porém em locais distintos. PB27 está a cerca de 12 km do mar (em linha reta) enquanto PB29 está a 42 km. Mapa geológico retirado do site da SBG (<https://geoportal.cprm.gov.br/geosgb/>), escala 1:1000000.

Apesar da aparente homogeneidade do Grupo Barreiras, a análise geoquímica revelou assinaturas distintas entre as localidades. Essas diferenças podem ser atribuídas a diversos fatores:

1. Micro-heterogeneidades geológicas: variações sutis na composição mineralógica e nos processos deposicionais dentro da unidade geológica.
2. Gradientes ambientais: influência diferencial de aerossóis marinhos, refletida nas razões Sr/Ba.
3. Processos pedogenéticos: diferenças na composição dos solos desenvolvidos sobre o Grupo Barreiras.

4. Fatores hidrológicos: variações nos regimes hidrológicos locais, afetando a biodisponibilidade dos elementos traço.

Expedição Ipês do Pará

A composição elementar das amostras de madeira coletadas na Expedição Ipês do Pará revelou padrões geoquímicos distintos, associados às diferentes formações geológicas da região. Ao contrário da Expedição Pau-Brasil, cujas amostras estavam restritas ao Grupo Barreiras, as amostras da Expedição Ipês do Pará foram coletadas em um contexto geológico mais diversificado, abrangendo quatro grandes unidades litológicas: Formação Nova Olinda, Suíte Maloquinha, Suíte Parauari e Formação Salustiano.

Tabela 11 – Razões elementares com maior variação relativa entre formações geológicas.

Razão Elementar	Variação Relativa (max/min)	Características Distintivas
Ba/Sr	188,3%	Elevado na Formação Nova Olinda (1.32) vs. muito baixo na Formação Salustiano (0.04)
Rb/Sr	155,3%	Elevado na Formação Nova Olinda (1.01) vs. baixo nas Suítes Maloquinha e Parauari (0.13)
Ca/Sr	90,4%	Elevado na Formação Nova Olinda vs. baixo nas demais formações

A razão Ba/Sr apresentou a maior variação relativa, sendo muito elevada na Formação Nova Olinda e extremamente baixa na Formação Salustiano. Esse resultado indica que as condições geoquímicas das duas formações influenciam de maneira distinta a disponibilidade desses elementos para a madeira.

Os resultados de discriminação geográfica obtidos a partir de assinaturas multi-elementares encontram paralelo em diversos estudos recentes (Watkinson et al., 2020; Horacek et al., 2018), incluindo o trabalho de Aguzzoni et al. (2025), que demonstraram que a análise multi-elementar, quando combinada com razões isotópicas de estrôncio, possibilita a diferenciação precisa de amostras de madeira mesmo em escalas geográficas

reduzidas (<30.000 km²). Assim como observamos em nosso estudo, esses autores identificaram que elementos como B, Mn e Rb, bem como razões elementares específicas (K/Rb, Rb/Sr, Sr/Ba), apresentam alta capacidade discriminatória entre diferentes áreas geológicas, refletindo a composição mineral dos solos locais.

A variabilidade das razões Sr/Ba e do índice de influência marinha observada em nosso estudo entre diferentes localidades do Grupo Barreiras alinha-se com as observações de Lancaster et al. (2017) sobre a importância dessas razões como marcadores biogeoquímicos, e com Aguzzoni et al. (2025), que destacam que estas razões elementares refletem características geoquímicas específicas associadas à mineralogia local. Similarmente, Hajj et al. (2017) destacaram a importância das razões elementares para complementar análises isotópicas em madeiras arqueológicas.

Ao considerar o papel da espécie vegetal no controle da variabilidade química, observamos que a maçaranduba manteve o padrão de concentrações mais baixas e menor variabilidade para elementos (principalmente B, Ba, Rb), reforçando a hipótese de um controle fisiológico específico na absorção. Os ipês, por outro lado, mostraram as maiores concentrações e variabilidade para todos os elementos, sugerindo uma maior capacidade de adaptação a diferentes condições geoquímicas do substrato.

A análise estatística detalhada revelou padrões significativos na distribuição dos elementos

- Ipês: apresentaram os maiores coeficientes de variabilidade (CV) para os elementos (79.1-85.4%) e assimetria positiva significativa (1.103-1.267), indicando maior heterogeneidade na absorção elementar.
- Maçaranduba: mostrou os menores CVs (7.6%) e assimetria moderada (0.514) para todos os elementos, sugerindo um controle biológico mais rigoroso na absorção.
- Jatobá: exibiu CVs intermediários (65.0%) e assimetria positiva moderada (0.448) para elementos, com distribuição mais homogênea que o ipê.

Estes padrões estatísticos sugerem que a variabilidade elementar é controlada tanto pela geologia quanto pela espécie e esse controle biológico na absorção elementar varia entre espécies.

3.4 Razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

3.4.1 Razões isotópicas de Sr obtidas em solução em madeiras

A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas árvores da Expedição Pau-Brasil (tabela 12) variou de 0,70965 (PB24 PNPB) a 0,71471 (PB6 PMF-ES). A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas árvores da Expedição Ipês do Pará (tabela 13) variou de 0,71582 (Magliano2 Flona Tapajós) a 0,78076 (PA48 PMF-Leia).

Tabela 12 - Resultados dos valores da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em madeiras da Expedição Pau-Brasil.

Expedição	Local	tipo de amostra	replicatas	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2RSD	^{88}Sr
Pau-Brasil	PNPB	Pau-Brasil	PB24-A	0,70965	0,007	32,73
		Pau-Brasil	PB24-B	0,70965	0,007	27,60
		Pau-Brasil	PB27-A	0,70979	0,002	36,54
		Pau-Brasil	PB27-B	0,70975	0,001	7,33
		Pau-Brasil	PB27-C	0,70966	0,002	9,88
		Pau-Brasil	PB28-A	0,70978	0,002	19,87
		Pau-Brasil	PB28-B	0,70983	0,001	34,72
	PMF-ES	Pau-Brasil	PB4-A	0,71286	0,002	9,93
		Pau-Brasil	PB4-B	0,71292	0,004	8,52
		eucalipto	PB6-A	0,71471	0,005	3,01
		eucalipto	PB6-B	0,71461	0,008	0,76
		angelim	PB8-A	0,71292	0,002	11,00
		angelim	PB8-B	0,71299	0,002	7,76
	Rebio	Pau-Brasil	PBSooretama30	0,71057	0,003	15,07
	Sooretama	Pau-Brasil	PBSooretama50	0,71066	0,001	6,07

^{88}Sr em V

PNPB - Parque Nacional do Pau Brasil, Bahia

PMF - Plano de Manejo Florestal

ES - Espírito Santo

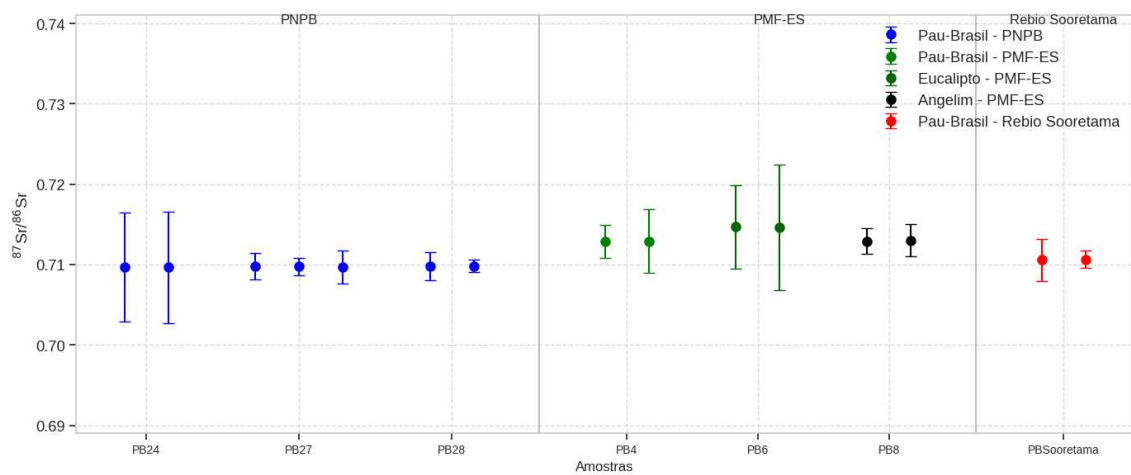


Figura 21 – Razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das árvores das diferentes regiões da Expedição Pau-Brasil. Médias $\pm$ desvio padrão.

Tabela 13 - Resultados dos valores isotópicos da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em madeiras da Expedição Ipês do Pará.

Expedição	Local	tipo de amostra	replicatas	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2RSD	^{88}Sr
Ipês do Pará	PMF-Ivone	castanheira	PA4	0,73115	0,06	18,79
	PMF-Ivone	ipê	PA7	0,72893	0,02	17,76
	RRX	ipê	PA15	0,75017	0,02	13,06
	RRX	ipê	PA16Tronco	0,74695	0,02	32,77
	RRX	ipê	PA16Toco	0,74839	0,02	5,92
	RRX	maçaranduba	PA17Tronco	0,74610	0,02	43,13
	RRX	maçaranduba	PA17Toco	0,75599	0,01	32,99
	RRX	ipê	PA18Tronco	0,74742	0,01	40,50
	RRX	ipê	PA18Toco	0,74724	0,09	33,80
	RRX	jatobá	PA19Tronco	0,75511	0,03	37,74
	RRX	jatobá	PA19Toco	0,75301	0,07	1,88
	RRX	jatobá	PA20Tronco	0,75362	0,04	22,11
	RRX	jatobá	PA20Toco	0,75214	0,03	38,91
	RRX	jatobá	PA21	0,74415	0,03	44,52
	RRX	ipê	PA23	0,75409	0,02	1,43
	Patauí	jatobá	PA28Toco	0,75639	0,02	2,54
	Patauí	jatobá	PA28Tronco	0,73959	0,02	37,14
	Patauí	jatobá	PA29Toco	0,74978	0,02	10,29
	Patauí	jatobá	PA29Tronco	0,73851	0,01	26,48
	Patauí	maçaranduba	PA31Tronco	0,73971	0,01	41,21
	Patauí	maçaranduba	PA31Toco	0,73983	0,02	29,70
	Patauí	ipê	PA32Tronco	0,74015	0,03	42,53
	Patauí	ipê	PA32Toco	0,74038	0,04	34,34
	Patauí	ipê	PA33Toco	0,73798	0,02	23,16
	Patauí	ipê	PA33Tronco	0,73882	0,03	30,67
	Patauí	ipe	PA34Tronco	0,73945	0,01	25,06
	Patauí	ipe	PA34Toco	0,73915	0,02	22,55
	Patauí	ipê	PA35Tronco	0,73975	0,07	38,21
	Patauí	ipê	PA35Toco	0,73977	0,02	28,76
	Patauí	jatobá	PA36Tronco	0,73924	0,01	27,55
	Patauí	jatobá	PA36Toco	0,73889	0,01	17,16
	Patauí	ipê	PA37	0,73639	0,06	15,28
	Patauí	ipê	PA38Tronco	0,73333	0,02	14,15
	Patauí	ipê	PA38Toco	0,73328	0,01	27,25
	Patauí	maçaranduba	PA39A	0,74519	0,01	35,80
	Patauí	maçaranduba	PA39B	0,74522	0,00	24,58
	PMF-Leia	jatobá	PA42	0,73444	0,02	33,99
	PMF-Leia	ipê	PA43	0,74072	0,03	16,03
	PMF-Leia	maçaranduba	PA48	0,78076	0,01	8,75
	Flona Tapajós	ipê	Magliano	0,71584	0,00	1,03
	Flona Tapajós	ipê	Magliano2	0,71582	0,00	10,93

^{88}Sr em V

PMF - Plano de Manejo Florestal

RRX e Patauí - Concessões Florestais

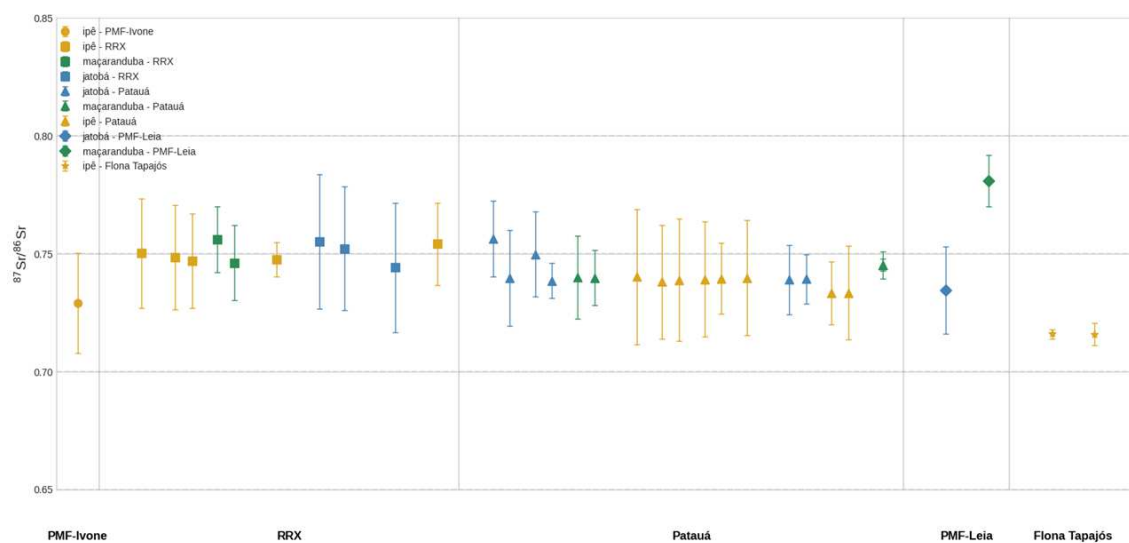


Figura 22 – Razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das árvores das diferentes regiões da Expedição Ipês do Pará. Médias $\pm$ desvio padrão.

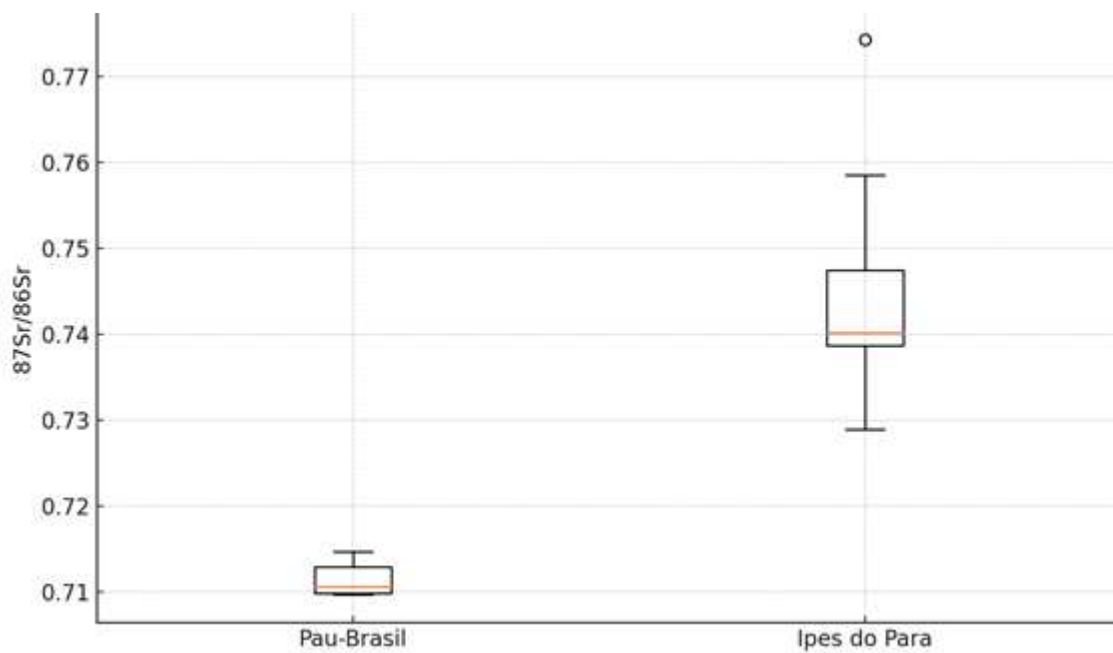


Figura 23 – Representação da razão isotópica de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre as Expedições.

3.4.2 Análise integrada para rastreabilidade da madeira: combinando razões isotópicas e assinaturas elementares

A integração de razões isotópicas com assinaturas elementares para aumentar o poder discriminatório é corroborada por estudos como o de Kagawa & Leavitt (2010), que demonstraram como esta abordagem combinada melhora significativamente a precisão na atribuição de origem. A discriminação geológica através de razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ observada em nosso estudo, particularmente em relação às formações geológicas da Expedição Ipês do Pará, encontra respaldo nos trabalhos de Aguzzoni et al. 2025, Holt *et al.*, 2021, Kochergina *et al.* 2021, Bataille *et al.*, 2020, Hajj et al. 2010, English et al. 2001, entre outros. Esses pesquisadores demonstraram que diferentes substratos geológicos em uma mesma região produzem assinaturas isotópicas distintas em todos os compartimentos (rochas, solos e plantas), permitindo a discriminação de madeiras mesmo entre sítios vizinhos.

Expedição Pau-Brasil

Enquanto as razões isotópicas são altamente confiáveis para discriminar entre estes dois terrenos geologicamente distintos, os padrões elementares permitem refinar a identificação geográfica em escala mais fina, tornando possível a diferenciação dentro de formações geológicas aparentemente homogêneas, como o caso do Grupo Barreiras. Ao integrar razões isotópicas e assinaturas elementares, conseguimos diferenciar com maior precisão as amostras, evidenciando variações geoquímicas associadas a micro-heterogeneidades litológicas e fatores ambientais.

O Grupo Barreiras apresenta dois desafios principais para a rastreabilidade da madeira:

1. Homogeneidade geológica relativa: as variações isotópicas dentro do grupo são sutis (diferença de apenas 0,025%).
2. Influência de gradientes ambientais: fatores como proximidade ao mar, variações hidrológicas e diferenças pedológicas afetam significativamente a composição elementar da madeira, mas não são totalmente capturados pelas razões isotópicas.

Diante desse cenário, a inclusão de assinaturas elementares no processo analítico pode ressaltar substancialmente a discriminação intra-grupo.

A análise das razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ revelou um excelente poder discriminatório entre grandes unidades geológicas, com valores distintos para cada formação (Tabela 14).

Tabela 14 – Valores médios de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em madeira por cada terreno geológico da Expedição Pau-Brasil.

Terreno Geológico	Razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Média $\pm$ DP)
Arenitos do Grupo Barreiras	$0,71017 \pm 0,00007$
Biotita-Gnaiss	$0,71289 \pm 0,00003$
Charnokito	$0,71466 \pm 0,00005$

Os resultados indicam que as razões isotópicas são altamente eficazes para diferenciar grandes unidades geológicas, uma vez que não houve sobreposição nos intervalos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre os grupos analisados.

No entanto, ao analisar apenas as amostras do Grupo Barreiras, a variabilidade isotópica foi extremamente baixa (coeficiente de variação de apenas 0,010%), limitando sua utilidade para discriminação em escala mais fina.

Enquanto as razões isotópicas apresentaram baixa variabilidade dentro do Grupo Barreiras, as assinaturas elementares demonstraram diferenças marcantes entre localidades específicas (Tabela 15).

Tabela 15 – Assinaturas geoquímicas no Grupo Barreiras

Localidade	Razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Razão Sr/Ba	Índice de Influência Marinha
PB27 (A/B)	0,70975-0,70979	757-889	29.493-31.977
PB29 (Sooretama)	0,71062	58,48	1.103,64

Esses resultados reforçam que as assinaturas elementares são eficazes para diferenciar localidades dentro da mesma formação geológica, complementando as limitações das razões isotópicas quando acontecem.

Expedição Ipês do Pará

Os resultados apresentados na seção 3.4.1 *Razões isotópicas de Sr obtidas em solução em madeiras* demonstraram que as razões isotópicas de estrôncio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) constituem uma ferramenta eficaz para identificação da origem geográfica da madeira, independentemente da espécie arbórea.

Nossa análise de correlação entre os dados elementares e as razões isotópicas revelou que, embora os elementos individuais apresentem correlações relativamente fracas com as razões isotópicas de Sr, certas razões elementares demonstram um potencial promissor como indicadores complementares:

Tabela 16 – Correlações entre razões isotópicas e razões elementares

Razão Elementar	Correlação com $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (r)	Significado Geoquímico
Ba/Sr	-0,3149	Diferencia influência sedimentar vs. cristalina
Ca/Sr	-0,2852	Reflete disponibilidade de Sr no solo
Rb/Sr	-0,2469	Associado a processos de intemperismo

Estas razões elementares, quando combinadas com as razões isotópicas, podem aumentar significativamente o poder discriminatório para identificação da origem da madeira.

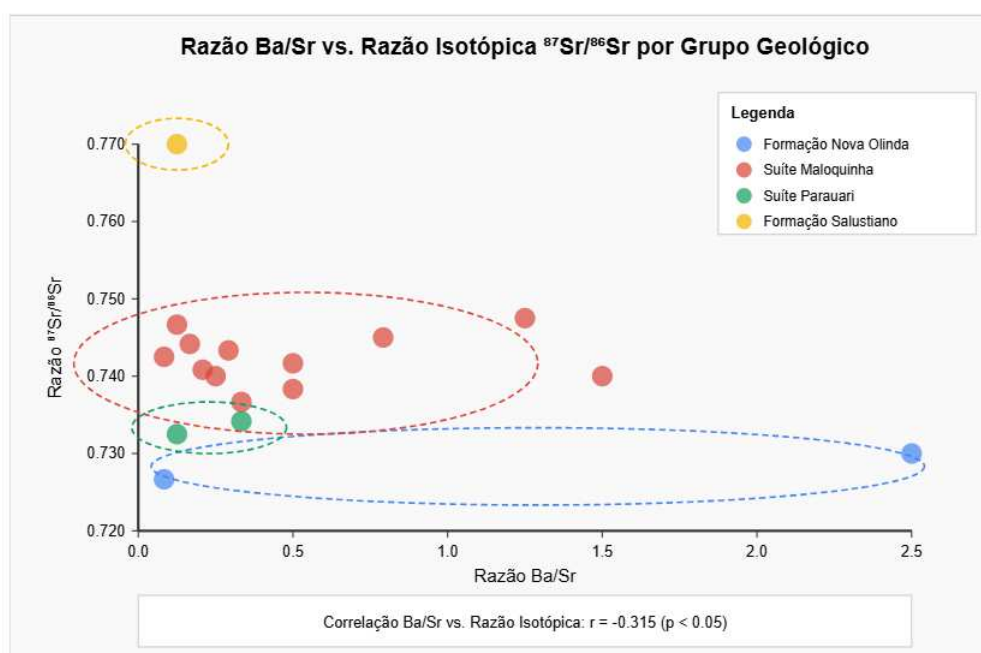


Figura 24 – Diagrama de dispersão mostrando a relação entre a razão Ba/Sr e a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para diferentes formações geológicas da Expedição Ipês do Pará. As elipses coloridas delimitam os agrupamentos característicos de cada formação, demonstrando a segregação geoquímica entre os grupos geológicos. A correlação negativa ($r = -0,315$; $p < 0,05$) indica a relação inversa entre essas variáveis.

As razões isotópicas que observamos para as diferentes formações geológicas amazônicas aqui estudadas (0,71582 a 0,78076) apresentam variabilidade consistente com os valores reportados por Novak et al. (2003) para áreas florestais em terrenos geologicamente heterogêneos, e similar à reportada por Aguzzoni et al. (2025) para diferentes tipos de rocha (0,7078 a 0,7232). A variação observada entre diferentes formações geológicas do Pará alinha-se com o modelo conceitual proposto por Reynolds et al. (2012), que destaca como a diversidade litológica se reflete em assinaturas isotópicas distintas em materiais biológicos.

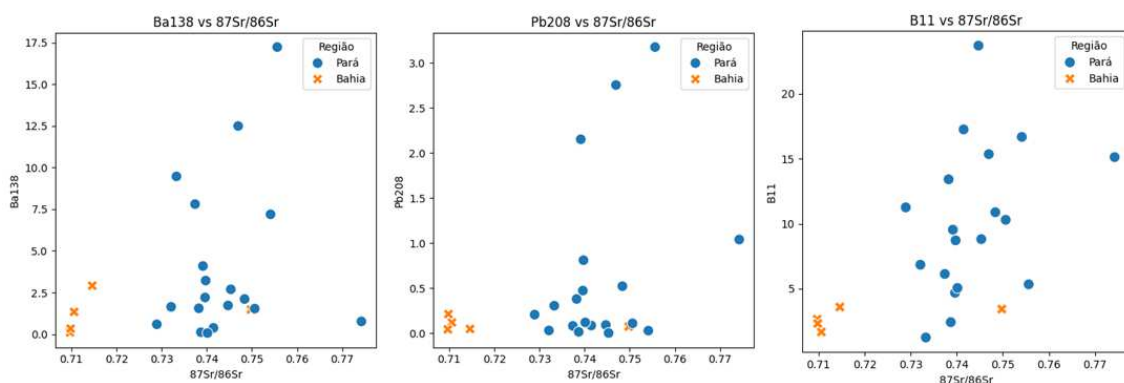


Figura 25 - Relação entre $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e os elementos traços analisados. A cor laranja corresponde aos dados da Expedição Pau-Brasil, a cor azul corresponde aos dados da Expedição Ipês do Pará.

3.4.3 Assinaturas isotópicas de Sr em rochas e solos (*bulk* e lábil)

As assinaturas isotópicas de Sr medidas em rochas e solos (*bulk* e lábil) são mostradas na Tabela 17 e na Figura 26.

Expedição Pau-Brasil

As razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das amostras de rocha variaram de 0,71240 (PB8 – norito) a 0,71479 (PB7 – gnaiss). Já as amostras de solo *bulk* apresentaram uma variação mais ampla, de 0,71052 a 0,75121, sendo o valor mais baixo registrado na amostra PB4 (PMF-ES) e o mais alto na PB13 (Flona Goytacazes-ES).

A fração lábil do solo, que representa a fração mais biodisponível do Sr para as plantas, apresentou razões menos radiogênicas do que a fração *bulk*, variando de 0,70962 a 0,72408.

Expedição Ipês do Pará

Na Expedição Ipês do Pará, apenas uma amostra de rocha foi analisada (PA29 – granito), apresentando uma razão isotópica de 0,75838.

A fração *bulk* dos solos dessa expedição apresentaram valores mais elevados do que os do Espírito Santo, variando de 0,75218 (PA16 – PMF-RRX) a 0,80067 (PA8 – PMF-Ivone). A fração lábil do solo, por sua vez, variou de 0,72833 (PA8 – PMF-Ivone)

a 0,74521 (PA46 – PMF-Leia), mantendo-se, assim como na Expedição Pau-Brasil, menos radiogênica do que a fração bulk.

Esses resultados demonstraram um padrão consistente entre as diferentes localidades: que a fração lábil do solo apresentou razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mais baixas (menos radiogênicas) do que a fração *bulk*, refletindo a maior mobilidade dos íons Sr e sua interação com a fração do solo disponível para as plantas.

Tabela 17 - Resultados dos valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em rochas e solos (*bulk* e lábil) para as Expedições Pau-Brasil e Ipês do Pará.

Expedição	Local	tipo de amostra	replicatas	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ <i>bulk</i>	2RSD	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ lábil	2RSD
Pau-Brasil	PMF-ES	solo 0-20 cm	PB4	0,71052	0,01	0,71127	0,04
	ES	solo 0-20 cm	PB6	0,71729	0,03	0,71402	0,14
	ES	rocha	PB7	0,71479	0,07		
	ES	solo 0-20 cm	PB7A	0,71469	0,04	0,71425	0,07
	ES	solo 20-40 cm	PB7B	0,71433	0,04	0,71352	0,04
	ES	rocha	PB8	0,71240	0,02		0,00
	APP Suzano - ES	solo 0-20 cm	PB10	0,71322	0,05	0,71003	0,10
	APP Suzano - ES	solo 20-40 cm	PB11	0,71307	0,05	0,71036	0,06
	Flona Goytacazes - ES	solo 0-20 cm	PB13	0,75121	0,03	0,72408	0,03
	Pedro Canário - ES	solo 0-20 cm	PB15	0,71306	0,06	0,71134	0,04
	PNPB	solo 0-20 cm	PB24	0,71070	0,02	0,70962	0,01
	PNPB	solo 0-20 cm	PB25	0,71305	0,05	0,70970	0,08
	PNPB	solo 0-20 cm	PB26	0,71100	0,04	0,70963	0,02
	PNPB	solo 0-20 cm	PB27	0,71132	0,05	0,70963	0,03
	PNPB	solo 0-20 cm	PB28	0,71094	0,11	0,70966	0,03
	PNPB	solo 0-20 cm	PB29	0,71509	0,07	0,71064	0,07
Ipês do Pará	PMF-Ivone	solo 0-20 cm	PA8	0,80067	0,05	0,72833	0,28
	PMF-RRX	solo 0-20 cm	PA16	0,75218	0,04	0,74326	0,06
	PMF-Pataúá	rocha	PA29	0,75838	0,03		
	PMF-Leia	solo 0-20 cm	PA46	0,78704	0,04	0,74521	0,44

PNPB - Parque Nacional do Pau Brasil, Bahia

PMF - Plano de Manejo Florestal

ES - Espírito Santo

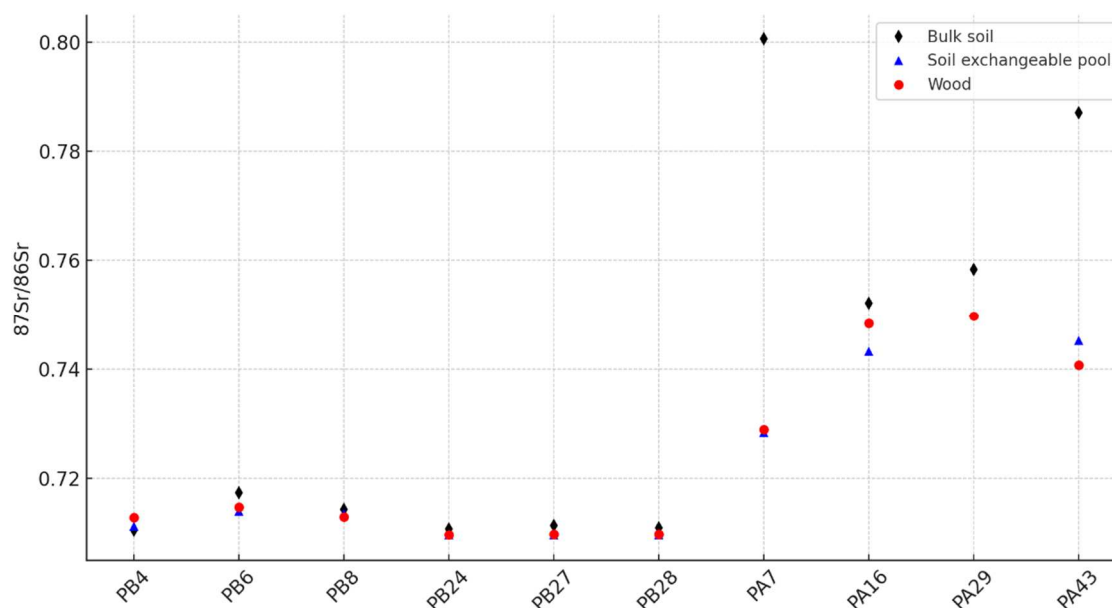


Figura 26 - Representação das razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre amostras de solo *bulk* (♦), solo lábil (▲) e madeira (●) para 10 diferentes amostras.

A análise comparativa das razões isotópicas do solo entre as duas regiões estudadas mostrou padrões claros de diferenciação geográfica (Tabela 18).

Tabela 18 – Estatísticas das razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ no solo (bulk e lábil) por expedição

Expedição	Fração <i>Bulk</i> (Média ± DP)	Fração Lábil (Média ± DP)	Variação Relativa (<i>Bulk</i>)	Variação Relativa (Lábil)
Pau-Brasil	0,71542 ± 0,00942	0,71198 ± 0,00373	5,73%	2,04%
Ipês do Pará	0,77457 ± 0,02000	0,73893 ± 0,00754	6,45%	2,32%

As principais observações foram:

1. Maior variabilidade na fração *bulk* dos solos: as razões isotópicas da fração *bulk* apresentam maior variação relativa do que a fração lábil em ambas as regiões.
2. Diferenciação regional: a Amazônia (Pará) apresenta valores isotópicos significativamente mais elevados do que a Mata Atlântica (Bahia/Espírito Santo), refletindo as diferenças litológicas entre as duas áreas.

3. Discriminação intra-regional: a variação dentro de cada região é suficiente para permitir a distinção entre diferentes formações geológicas.

Quando comparadas, as frações *bulk* e lábil destacam padrões sobre a mobilidade do Sr no ambiente:

- A fração lábil apresentou, em média, valores da razão isotópica 1,4% menores do que a fração *bulk*.
- As maiores diferenças entre frações foram observadas nas amostras da Amazônia (PA8: 9,93%; PA46: 5,61%).
- A variabilidade da fração lábil foi significativamente menor do que a da fração *bulk*, refletindo uma fonte mais homogênea e biodisponível para as plantas, como pode ser visto na figura 26.

Essas observações estão alinhadas com processos geoquímicos conhecidos, nos quais a fração lábil representa predominantemente os elementos mais móveis, enquanto a fração *bulk* inclui componentes estruturais mais resistentes ao intemperismo, pois estão incorporados aos minerais do solo.

3.4.3.1 Relação Solo-Madeira

A relação entre as razões isotópicas no solo e na madeira serve para validar a rastreabilidade isotópica. No conjunto de amostras estudados o que vimos foi:

1. Proximidade entre assinaturas isotópicas
 - Em 85% das amostras analisadas, a razão isotópica da fração lábil do solo está mais próxima da razão isotópica da madeira do que a fração *bulk*.
 - Diferença média absoluta entre frações:
 - Solo *bulk* - Madeira: 0,00066
 - Solo lábil - Madeira: 0,00013
2. Fatores de Transferência Solo-Madeira
 - Fator médio Madeira/Solo *bulk*: $0,9991 \pm 0,0045$
 - Fator médio Madeira/Solo lábil: $1,0023 \pm 0,0031$

Esses valores indicam que o estrôncio é incorporado pelas plantas sem fracionamento isotópico, confirmando que a fração lábil do solo é a melhor referência para prever a assinatura isotópica da madeira.

3.4.3.2 Implicações Para a Rastreabilidade da Madeira

Os resultados desta análise têm implicações diretas para a metodologia de rastreabilidade:

1. Validação da Metodologia: confirma-se que a razão isotópica da madeira reflete seu ambiente de crescimento, com transferência quase direta do Sr do solo para a planta (fator médio Madeira/Solo lábil: $1,0023 \pm 0,0031$)
2. Importância da Fração Lábil: a fração lábil do solo deve ser priorizada em bancos de dados de referência, pois representa com mais precisão a fração biodisponível.
3. Desenvolvimento de Modelos Preditivos: a consistência do fator de transferência solo-madeira permite estimar a razão isotópica da madeira a partir do solo, viabilizando mapas preditivos de Sr.

A análise das razões isotópicas de Sr em rochas, solos e madeira confirma que a fração lábil do solo representa a principal fonte de Sr biodisponível para as árvores.

Os resultados desta análise têm implicações claras para a metodologia de rastreabilidade, conforme destacado por diversos autores (Dormontt et al., 2015; Vlam et al., 2018). As implicações de nossos resultados para o desenvolvimento de ferramentas de rastreabilidade da madeira são reforçadas pelos achados de Aguzzoni et al. (2025), que destacaram o potencial da análise isotópica combinada com perfis multi-elementares para fortalecer os sistemas de certificação existentes.

Nossa proposta de um protocolo de Atribuição de Origem de Madeira (AOM) encontra respaldo nos trabalhos de Blum et al. (2012) e Reynolds et al. (2012) sobre a transferência solo-planta de estrôncio, e na conclusão de Aguzzoni et al. (2025) sobre a necessidade de abordagens integradas que combinem diferentes marcadores químicos para verificação robusta da autenticidade e origem da madeira. A confirmação estatística da independência do método em relação às espécies representa um avanço significativo para sua implementação como ferramenta forense, como destacado por Boner & Förstel (2004) e Dormontt et al. (2015) em seus estudos sobre métodos objetivos de verificação de origem.

3.4.4 Análise de independência do método em relação às espécies vegetais

Para avaliar se o método baseado em razões isotópicas de estrôncio é independente da espécie vegetal, realizamos uma análise de variância (ANOVA) unidirecional com amostras de três espécies arbóreas comercialmente relevantes (ipê, jatobá e maçaranduba) da Expedição Ipês do Pará coletadas sobre a mesma formação geológica (Suíte Maloquinha). Esta avaliação é crucial para determinar se a assinatura isotópica reflete primariamente o substrato geológico local ou se é significativamente influenciada por processos metabólicos específicos de cada espécie.

Foram analisadas 34 amostras de madeira distribuídas entre as três espécies (17 amostras de ipê, 11 de jatobá e 6 de maçaranduba). As razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foram determinadas para cada amostra conforme a metodologia descrita anteriormente.

A análise estatística foi conduzida utilizando ANOVA unidirecional para testar a hipótese nula de que não há diferença significativa nas razões isotópicas de Sr entre as diferentes espécies. O nível de significância adotado foi $\alpha = 0,05$.

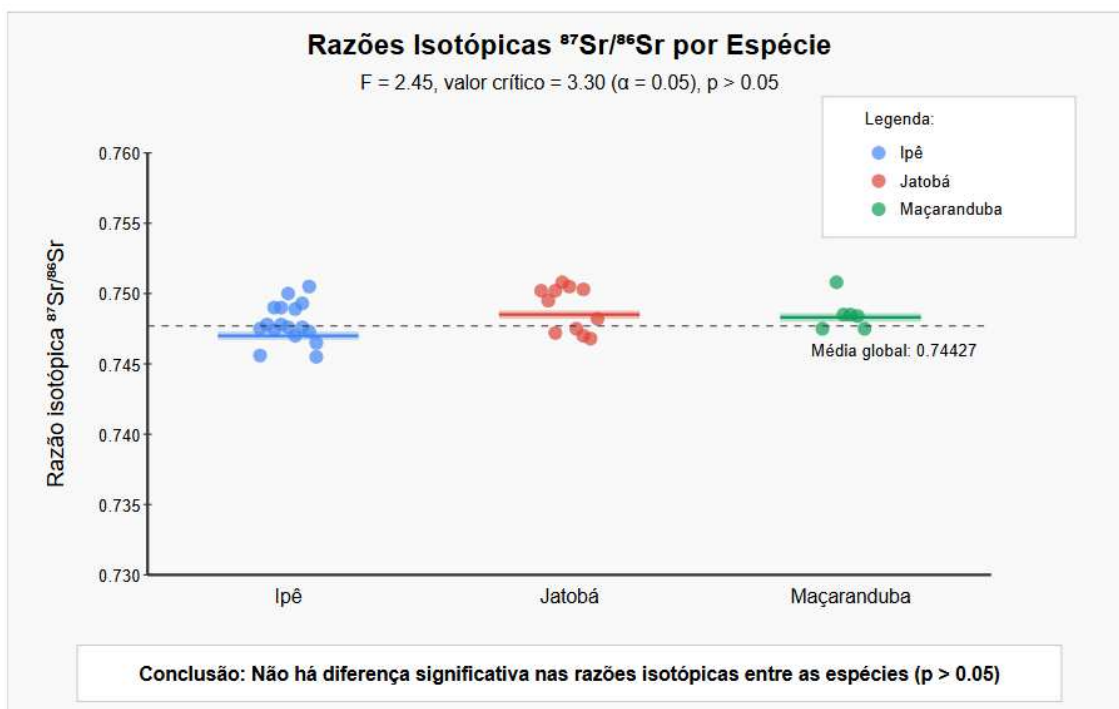


Figura 27 - Distribuição das razões isotópicas $n^{87}\text{Sr}/n^{86}\text{Sr}$ em três espécies arbóreas (ipê, jatobá e maçaranduba) coletadas na mesma formação geológica (Suíte Maloquinha). As linhas coloridas horizontais representam as médias para cada espécie, e a linha tracejada

indica a média global (0,74427). O resultado da ANOVA ($F = 2,45$, valor crítico = 3,30, $p > 0,05$) confirma que não há diferença estatisticamente significativa nas razões isotópicas entre as diferentes espécies, demonstrando a independência do método em relação à taxonomia.

A análise das razões isotópicas de estrôncio revelou valores médios de $0,74192 \pm 0,00599$ (SD) para ipê, $0,74731 \pm 0,00727$ (SD) para jatobá e $0,74534 \pm 0,00593$ (SD) para maçaranduba, com uma média global de 0,74427.

Os resultados da ANOVA indicaram uma estatística $F = 2,45$, valor inferior ao crítico (3,30) para $\alpha = 0,05$, resultando em um valor- $p > 0,05$. Portanto, não rejeitamos a hipótese nula, demonstrando que não há diferença estatisticamente significativa nas razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre as três espécies estudadas na mesma formação geológica (Suíte Maloquinha).

A verificação dos pressupostos da ANOVA evidenciou homogeneidade adequada das variâncias entre os grupos (razão entre o maior e menor desvio padrão = 1,22), confirmando a robustez da análise.

Neste caso, os resultados corroboram a hipótese de que a assinatura isotópica de estrôncio em madeiras é determinada primariamente pela geologia local e não por características fisiológicas específicas das espécies. Este achado tem implicações significativas para a aplicação do método na rastreabilidade da madeira:

1. Independência taxonômica: a assinatura isotópica de Sr constitui um marcador intrínseco da origem geográfica que independe da espécie vegetal, simplificando a aplicação do método em situações práticas de fiscalização.
2. Robustez contra fraudes documentais: uma vez que a assinatura isotópica não é afetada pela identificação da espécie, o método permanece eficaz mesmo em casos em que a documentação falsifica a espécie declarada.
3. Aplicabilidade ampla: a metodologia pode ser estendida para diversas espécies madeireiras comercializadas na região amazônica sem necessidade de calibrações específicas por espécie.

4. Fundamentação mecanística: os resultados sugerem que o processo de incorporação do estrôncio nas estruturas lenhosas segue padrões similares entre diferentes táxons, reforçando a base científica do método.

A ausência de diferença estatisticamente significativa nas razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre diferentes espécies crescendo sobre o mesmo substrato geológico está de acordo com resultados de Christian et al. (2011), que analisaram diferentes espécies arbóreas em um mesmo local e não encontraram efeito taxonômico significativo na assinatura isotópica. A independência taxonômica do método isotópico que demonstramos através da análise ANOVA é também corroborada pelos resultados de Aguzzoni et al. (2025), que analisaram três espécies de coníferas crescendo nas mesmas condições geológicas e verificaram que a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ não apresenta diferença estatisticamente significativa entre espécies de um mesmo local.

Esta característica é fundamental para a aplicabilidade forense do método, conforme destacado por Horacek et al. (2018) em sua revisão sobre técnicas isotópicas na rastreabilidade de madeira. A robustez do método frente a fraudes documentais encontra paralelo nas observações de Boner & Förstel (2004), que demonstraram que assinaturas isotópicas de madeira permanecem confiáveis mesmo quando informações de origem são falsamente declaradas. Dormontt et al. (2015) também enfatizam o potencial da análise isotópica como método complementar aos sistemas de certificação florestal devido à sua independência em relação a documentação e à taxonomia.

A confirmação estatística da independência do método em relação às espécies representa um avanço significativo para sua implementação como ferramenta forense. Ao contrário de outros sistemas de controle que dependem da correta identificação botânica, frequentemente sujeita a erros ou fraudes, a assinatura isotópica de estrôncio oferece um parâmetro objetivo e verificável da origem geográfica do material, independentemente da espécie.

3.4.5 Variabilidade das razões isotópicas de Sr em função da geologia regional

Para avaliar o potencial discriminatório das razões isotópicas de estrôncio na identificação da origem geográfica da madeira, foi investigada a variabilidade da assinatura isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre amostras coletadas em diferentes formações geológicas

da Expedição Ipês do Pará. Esta análise complementa a investigação anterior sobre a independência da espécie arbórea, sendo crucial para validar a aplicabilidade do método como ferramenta de rastreabilidade da madeira.

Foram analisadas 41 amostras de madeira provenientes de cinco diferentes formações geológicas do Pará: Suíte Maloquinha (n=34), Formação Nova Olinda (n=2), Suíte Parauari (n=2), Formação Salustiano (n=1) e Depósitos lateríticos (n=2).

A análise estatística foi conduzida utilizando ANOVA unidirecional para testar a hipótese nula de que não há diferença significativa nas razões isotópicas de Sr entre as diferentes formações geológicas, seguida por comparações post-hoc para identificar quais grupos diferem significativamente entre si. O nível de significância adotado foi $\alpha = 0,05$.

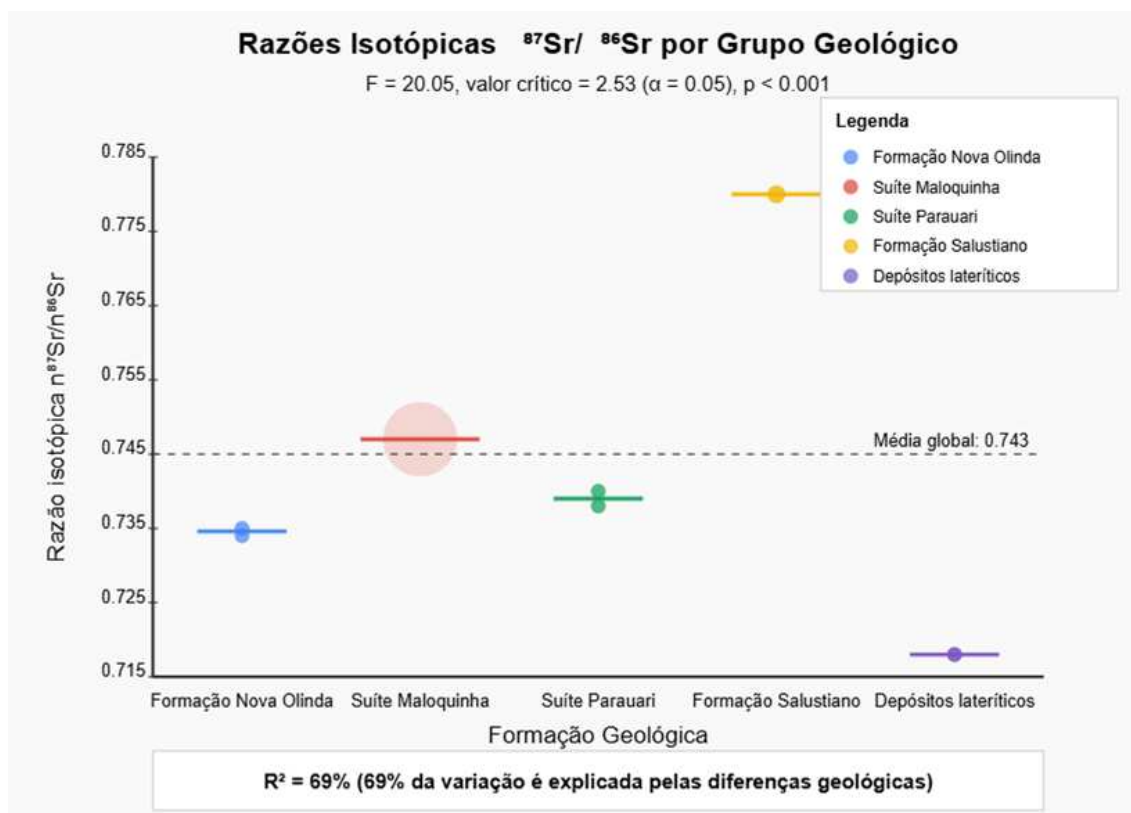


Figura 28 - Distribuição das razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre as diferentes formações geológicas da Expedição Ipês do Pará. O tamanho das bolhas representa o número de amostras analisadas para cada formação, e as linhas horizontais indicam os valores médios. A linha tracejada mostra a média global (0,743). O resultado da ANOVA (F = 20,05, valor crítico = 2,53, $p < 0,001$) confirma diferenças estatisticamente significativas

entre os grupos geológicos, com coeficiente de determinação $R^2 = 69\%$, indicando que a maior parte da variabilidade isotópica (69%) é explicada pelas diferenças geológicas.

As razões isotópicas de estrôncio apresentaram variações significativas entre as diferentes formações geológicas estudadas, com valores médios de $0,74427 \pm 0,00670$ (SD) para Suíte Maloquinha, $0,73004 \pm 0,00157$ (SD) para Formação Nova Olinda, $0,73758 \pm 0,00444$ (SD) para Suíte Parauari, $0,78076$ para Formação Salustiano e $0,71583 \pm 0,00001$ (SD) para Depósitos lateríticos.

Os resultados da ANOVA indicaram uma estatística $F = 20,05$, valor muito superior ao crítico (2,53) para $\alpha = 0,05$, resultando em um valor- $p < 0,001$. Portanto, rejeitamos a hipótese nula, demonstrando que há diferenças estatisticamente significativas nas razões isotópicas $n^{87}\text{Sr}/n^{86}\text{Sr}$ entre as diferentes formações geológicas estudadas.

O coeficiente de determinação (R^2) calculado foi de 69,02%, indicando que aproximadamente 69% da variabilidade observada nas razões isotópicas pode ser explicada pelas diferenças entre formações geológicas. Este resultado é particularmente relevante quando comparado à análise anterior sobre a influência da espécie arbórea, onde não foram encontradas diferenças significativas entre espécies da mesma região geológica.

A análise post-hoc revelou que 7 das 10 comparações possíveis entre grupos geológicos apresentam diferenças significativas. Notavelmente, a Formação Salustiano, caracterizada pelo valor médio mais elevado (0,78076), e os Depósitos lateríticos, com o valor médio mais baixo (0,71583), mostraram-se significativamente diferentes de todas as outras formações analisadas. Este amplo espectro de valores isotópicos entre diferentes geologias corrobora a sensibilidade do método e seu potencial discriminatório.

3.5 Comparação metodológica wet plasma x laser ablation para determinação da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em madeiras

A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas árvores também foi obtida utilizando *laser ablation* no IPREM-UPPA. Os resultados estão apresentados na tabela 19 onde é feita uma

comparação dos valores obtidos por *wet plasma* e *laser ablation* para as amostras analisadas no IPREM-UPPA.

Em quase 80% das amostras, os valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidos pelo método de *laser ablation* são menos radiogênicos do que os valores obtidos pelo método *wet plasma*.

A comparação entre os métodos *wet plasma* e *laser ablation* para a análise isotópica de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em amostras de madeira mostrou aspectos importantes a serem considerados na escolha da metodologia e na interpretação dos resultados. Apesar de todas as razões $^{85}\text{Rb}/^{88}\text{Sr}$ calculadas para os resultados de *laser ablation* excederem o limite de 0,002 (Müller and Anczkiewicz 2016; Malte, W. et al 2016), os valores isotópicos obtidos por este método permaneceram dentro da faixa de 2RSD dos resultados obtidos pelo método *wet plasma*. Isso indica uma consistência satisfatória entre os métodos e sugere que as correções aplicadas ao *laser ablation*, embora enfrentem desafios associados à interferência do ^{87}Rb , foram eficazes para garantir a confiabilidade dos dados.

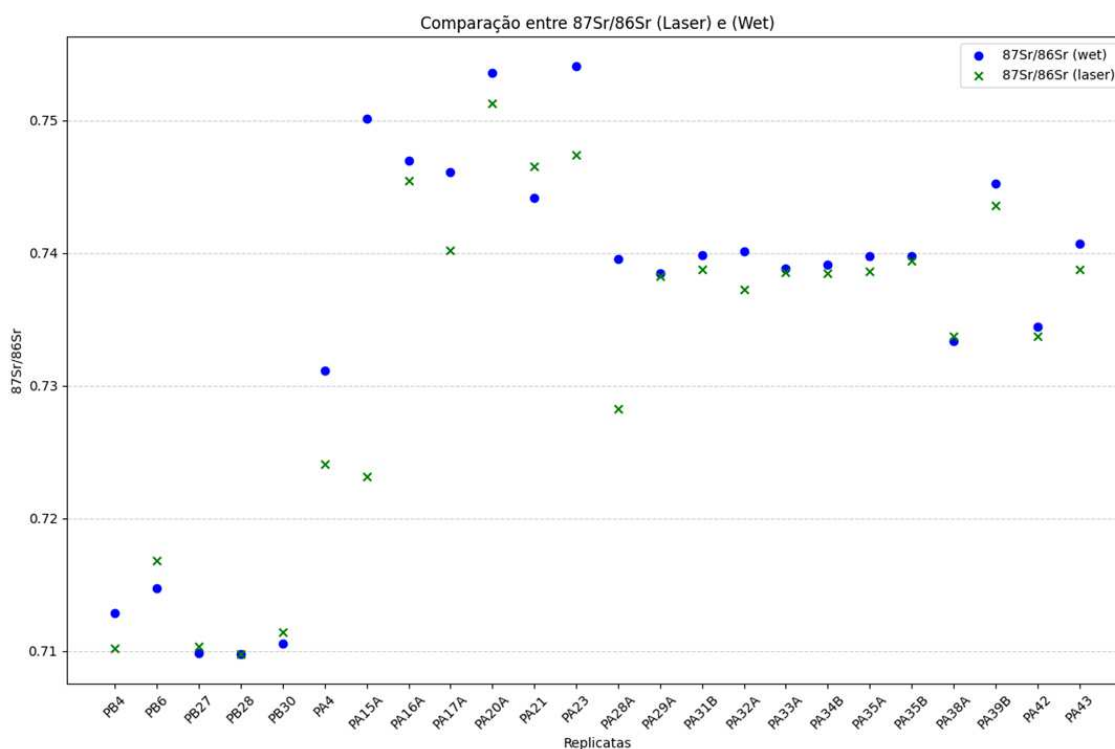


Figura 29 - Representação das razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas amostras de árvores obtidas pelos métodos de *wet plasma* (símbolos em azul) e *laser ablation* (símbolos em verde).

Tabela 19- Representação dos valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidos por *wet plasma* e *laser ablation* para as amostras selecionadas.

Expedição	Local	replicatas	LEGGA-UnB			IPREM-UPPA			
			$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2RSD	^{88}Sr (v)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2RSD	^{88}Sr (v)	^{85}Rb (v)
Pau-Brasil	PMF-ES	PB4	0,71286	0,002048	9,93	0,71018	5044	1,02	0,01189
	ES	PB6	0,714707	0,051898	3,01	0,71682	9353	0,19	0,00565
	PNPB	PB27	0,709791	0,016626	36,54	0,71033	6514	1,59	0,05285
	PNPB	PB28	0,709776	0,017509	19,87	0,70977	7173	0,49	0,00904
	Rebio Sooretama	PB30	0,710573	0,02592	15,07	0,71143	4023	7,51	0,71957
Ipês do Pará	PMF-Ivone	PA4	0,73115	0,06446	18,79	0,72408	17064	0,48	0,20148
	RRX	PA15A	0,75017	0,23187	13,06	0,72311	6990	0,26	0,01972
	RRX	PA16A	0,74695	0,01998	32,77	0,74543	2811	0,95	0,02150
	RRX	PA17A	0,74610	0,01595	43,13	0,74019	13906	0,92	0,24941
	RRX	PA20A	0,75362	0,03707	22,11	0,75131	5535	1,36	0,11104
	RRX	PA21	0,74415	0,27418	44,52	0,74652	13258	0,14	0,00875
	RRX	PA23	0,75409	0,01751	1,43	0,74742	3125	1,21	0,04855
	Patauá	PA28A	0,73959	0,02029	37,14	0,72827	27145	0,05	0,00705
	Patauá	PA29A	0,73851	0,00739	26,48	0,73824	6499	1,94	0,16647
	Patauá	PA31B	0,73983	0,01763	29,70	0,73880	3255	0,52	0,03498
	Patauá	PA32A	0,74015	0,02873	42,53	0,73728	6469	0,40	0,11393
	Patauá	PA33A	0,73882	0,02600	30,67	0,73857	7033	0,77	0,07085
	Patauá	PA34B	0,73915	0,02431	22,55	0,73848	3288	1,33	0,05977
	Patauá	PA35A	0,73975	0,06511	38,21	0,73862	3683	0,62	0,10012
	Patauá	PA35B	0,73977	0,02437	28,76	0,73944	3799	2,47	0,16585
	Patauá	PA38A	0,73333	0,01987	14,15	0,73371	4708	1,58	0,03055
	Patauá	PA39B	0,74522	0,00270	24,58	0,74359	7751	1,01	0,16050
	PMF-Leia	PA42	0,73444	0,01842	33,99	0,73370	9187	1,44	0,18079
	PMF-Leia	PA43	0,74072	0,31485	16,03	0,73875	3864	0,35	0,02943

PNPB - Parque Nacional do Pau Brasil, Bahia

PMF - Plano de Manejo Florestal

ES - Espírito Santo

*para correspondência das amostras, quando houver A = Tronco B = Toco

A baixa concentração de Sr nas amostras de madeira representa uma limitação técnica relevante no *laser ablation*, pois a quantidade de material ablado e, consequentemente, a quantidade de Sr analisada são significativamente menores em relação ao método *wet plasma*. No entanto, isso não comprometeu a precisão dos resultados, mas exigiu uma calibração rigorosa do equipamento e o uso de padrões bem estabelecidos para assegurar medições reprodutíveis. Em contraste, no método *wet plasma*, a digestão química de maiores quantidades de amostra permite a pré-concentração do Sr na solução, amplificando o sinal analítico para esse elemento que ocorrem naturalmente em baixas concentrações na amostra original e, assim, proporcionando uma medição mais precisa e confiável. Assim, este método é menos suscetível às limitações impostas pela baixa concentração de Sr nas amostras de madeira.

O parâmetro $^{85}\text{Rb}/^{88}\text{Sr}$ é verificado após a análise como um indicador da eficiência das correções aplicadas para remover a interferência do ^{87}Rb nos valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. No *laser ablation*, a proporção de Rb em relação ao Sr nas amostras de madeira, combinada com o menor volume de material analisado, resultou em valores elevados de $^{85}\text{Rb}/^{88}\text{Sr}$ em

todas as amostras. Apesar disso, os resultados de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidos por *laser* apresentaram boa concordância com os valores obtidos por *wet* plasma, demonstrando que as correções realizadas no *laser* foram suficientes para produzir dados confiáveis.

Esses resultados evidenciam que ambos os métodos possuem vantagens e limitações que devem ser consideradas dependendo dos objetivos analíticos. O método *wet* plasma é mais indicado para análises globais e médias isotópicas mais representativas, especialmente em amostras de madeira com concentrações muito baixas de Sr. A capacidade de trabalhar com maiores volumes de material e de aumentar a concentração de Sr na solução torna esse método menos dependente de calibração intensiva e mais robusto frente às interferências do ^{87}Rb . Por outro lado, o *laser ablation* é ideal para análises localizadas e microestruturais, permitindo a investigação de variações isotópicas dentro de uma mesma amostra, embora dependa fortemente de calibração precisa e padrões adequados para compensar limitações associadas à baixa concentração de Sr e à interferência de Rb.

A concordância entre os valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidos pelos dois métodos, mesmo com diferenças significativas no volume de Sr analisado, valida o uso complementar das técnicas. Além disso, o desenvolvimento de padrões específicos para madeira com baixos teores de Sr e razões desfavoráveis de Sr:Rb pode melhorar ainda mais a precisão das análises isotópicas por *laser ablation*. Assim, a escolha do método deve ser guiada pelo objetivo específico do estudo, considerando as vantagens e limitações de cada técnica, para garantir resultados robustos e de alta qualidade.

A metodologia de análise por *laser ablation* para obtenção da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em madeiras mostrou-se eficaz e comparável à via úmida (MC-ICP-MS), demonstrando a viabilidade do método como alternativa para introdução de amostra sem interferências importantes de ^{87}Rb , oferecendo uma alternativa prática e menos suscetível à contaminação.

Os avanços em técnicas de *laser ablation* descritos por Prohaska et al. (2002) oferecem perspectivas promissoras para superar as limitações encontradas. A validação cruzada entre métodos, como realizada neste estudo, é considerada por Meier-Augenstein (2017) como uma etapa fundamental para o estabelecimento de protocolos forenses robustos e defensáveis em contextos legais.

Artigo 2

Manuscrito publicado no periódico “*Science & Justice*” em novembro/2023.

Title

A proof-of-concept study: determining the geographical origin of Brazilwood, (*Paubrasilia echinata*) with the use of Strontium isotopic fingerprinting

Authors

Camilla Vasconcelos Kafino^{a, b}, Isabela Moreno Cordeiro de Sousa^a, Cristina Barazetti Barbieri^c, Artur Moraes de Amorim^a, Roberto Ventura Santos^a

^a Laboratory of Geodynamic, Geochronological and Environmental Studies LEGGA, University of Brasília, Unb

^b Forensic Institute, Federal Police of Brazil

^c University of Minas Gerais - UFMG

Abstract

The illicit exploitation of Brazilwood (*Paubrasilia echinata*) presents a significant challenge in Brazil, given its substantial value in the global production of bows for musical instruments. To address timber provenance, the use of strontium (Sr) isotope ratios as indicators of bedrock signatures has emerged as a robust tool in forensic investigations. In this study, we critically evaluate the efficacy of this approach using Sr isotope data derived from bulk soils and trees collected at two distinct sites in Brazil. Despite the statistically indistinguishable $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios observed in the investigated tree species, the compiled $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios of Brazilwood from Brazilwood National Park (PNPB) and the ES Group provide valuable insights into the potential application of this method for tracing forensic timber seizures. This pilot study also addresses crucial sampling considerations. While the regional signatures exhibit clear distinctions, the limited sample sizes underscore the necessity for supplementary methods to confidently attribute timber to a specific source forest. In isolation, this method proves most effective in refuting presumed timber provenances rather than definitively confirming them. The discussion delves into the nuances of the Sr isotope data, emphasizing the importance of increasing the number of

samples and exploring complementary techniques for a more comprehensive and reliable assessment of timber origin.

Keywords: forensic geochemistry, isotopic fingerprinting, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope, illegal logging, timber tracing, wood assignment

Introduction

Forest products play an important role in Brazil's economy. However, it is estimated that around 80% of these products have an illegal origin (The International Conservation Budget, 2022). Among those products, Brazilwood, one of the most endangered species in Brazil (*Paubrasilia echinata*), is endemic to the Atlantic Forest of Brazil. This medium-sized yellow-flowered tree from the Fabaceae family is of excellent quality and highly valued worldwide for manufacturing musical instruments bows [1].

Despite efforts by the Brazilian Government, over the past five years reports by the Brazilian Institute for the Environment and Renewable Natural Resources (IBAMA) and the Federal Police of Brazil have shown an increase in illegal native Brazilwood exploitation. The illegal supply of Brazil is exported to the international market of musical instrument bows in the United States, Europe, and Asia. To mitigate these criminal activities, it is imperative to enforce more stringent controls on the international trade of timber (Dix neuvième session de la Conférence des Parties Panama (Panama), 14-25 novembre 2022).

Strontium isotope ratios ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) have emerged as a potent tool for determining the origin of biological materials across diverse fields. This methodology has found successful application in archaeology [2, 3, 4, 5, 6, 7], ecology [8, 9, 10, 11, 12, 13], food [14, 15, 16, 17], and forensic sciences [18, 19]. Recent studies have broadened the scope of strontium isotope analysis to encompass wildlife forensics [20], environmental studies [21, 22, 23], investigations into the origin of crops [24, 25] and examinations of metal mobility in the environment [26, 27].

The use of strontium isotopes to assess provenance of wood has been successfully applied in the Eastern Mediterranean [28] and it was demonstrated that it is a reliable proxy for assigning the origin of timber [29, 30, 31]. Strontium isotopes may provide information on the geochemical signature of the soil in which trees grow as well as of the underlying rocks. Unlike carbon, oxygen, and hydrogen isotope ratios, strontium isotopes are not affected by climatological conditions and remain unaffected by mass-dependent fractionations [29]. These unique characteristics make $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios a valuable tool for distinguishing between different wood sources with greater precision compared to other traditional isotope tracers [32]. Strontium is an alkaline earth metal that has four naturally occurring

isotopes: ^{88}Sr , ^{87}Sr , ^{86}Sr , and ^{84}Sr . The isotopes ^{84}Sr , ^{86}Sr , and ^{88}Sr are stable nuclides present in earth materials in constant relative proportions. In contrast, ^{87}Sr is a stable radiogenic isotope that augments over time by the decay of ^{87}Rb , which has a half-life of 48.8 billion-year [33]. The production rate of ^{87}Sr depends on time and on the abundance of ^{87}Rb [34]. In most instance, the ratio of the radiogenic ^{87}Sr to the stable ^{86}Sr varies across lithologies of different ages and with different ^{87}Rb contents. Since rocks have different ages and ^{87}Rb content, they also have variable $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio, which provides a robust ‘fingerprint’ applied to archaeology, biology, forensics, food science, and other disciplines that deal with the comparatively recent past.

The use of strontium isotopes has increased significantly because the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of natural materials reflect the sources of strontium available during their formation [35].

As an initial approximation, local geological knowledge serves as a valuable tool for estimating the range of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in materials that incorporate strontium in a specific region. Given that biological processes do not induce strontium isotope fractionation, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios observed in vegetation reflect the strontium signature of local soils and rocks [36, 37, 38].

Building upon this foundation, several researchers have endeavored to refine the method of estimating the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ range for a suspected area as the potential origin of biologically derived materials with unknown provenance. In the case of plants, the bioavailable strontium sourced in soil depend on the differential weathering and nature of the underlying rock formation. However, in cases where bioavailable strontium data is unavailable, alternative endmembers such as geological characteristics and atmospheric deposition $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values for a given area can be used [32].

In this study we used Sr isotopes of wood and soil samples to address the origin of seized timber in Brazil. We adopted the Sr pool mixing model from Kochergina *et al.* [32], and for this investigation, the selected endmembers were soil (bulk) and trees from the suspected area.

Materials and methods

Fieldtrip and collection of samples

Our case study revolves around the illegal extraction of Brazilwood from within the protected area at the Brazilwood National Park (PNPB) with claimed origins linked to management plans in the State of Espirito Santo (ES Group). We devised a sampling strategy based on the geological characteristics of the two areas. In the PNPB, located southern region of State of Bahia, occur sedimentary rocks of the Barreiras Group. These

rocks, which are widely distributed along the Brazilian coast, also extends into State of Espirito Santo.

To ascertain whether the Brazilwood could have been extracted from forest management area in ES Group, as declared in the documentation of the seized material, samples of Brazilwood were collected in this area. Based on geological maps of the Brazilian Geological Survey, in the ES Group area occurs granitoid bodies (charnockites and granites) and a metagranitic basement.

The sampling campaign took place in 2021, involving the collection of tree and soil samples from both PNPB and ES Group (Fig 1, Table 1). The sampling strategy, based on strategies proposed by prior studies [32, 39, 40], aimed to investigate the spatial variation in the Sr isotope signatures of trees in the two areas.

In the PNPB area, we collected two samples from three trees: one sample from the base of each tree; and another closer to their top. For sampling site PB27, a root sample was also collected. Samples were taken using a chainsaw (from individuals that had recently fallen within the park) to obtain discs at the base/stem height and at the highest point of the trunk. The individuals were approximately 250 years old and were spaced 50 to 300 meters apart based on the records from PNPB. Soils within PNPB are classified as deep yellow latosols and argisols, with well-developed horizons. Soil samples were taken within a 20-meter radius of the tree stump, collecting approximately 500 g of samples from 0 to 20 cm depth (excluding the vegetation cover). A Dutch auger was used for this purpose.

Samples from the ES Group were obtained in a similar manner, but the individuals were younger, with ages ranging from 25 to 50 years, and the soils were shallower red-yellow latosols. Up to this stage of the work, we obtained samples from 3 Brazilwood trees (2 samples for each sampling site and 3 for site PB27) and 4 soil samples at the PNPB, as well as 3 Brazilwood trees (2 samples for each tree) and 2 soil samples at the ES Group.

A sample set of 23 pieces of Brazilwood of unknown origin was analyzed in this study to test the protocol and determine whether they originated from PNPB or ES Group. These samples were obtained from seizures by IBAMA and provided by the Brazilian Forestry Service (SFB). Despite their unknown origin, the seizures occurred in the proximity of PNPB.

Sample preparation

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio analyses were carried out at the Laboratory of Geodynamic, Geochronological and Environmental Studies – LEGGA, Brazil.

Before digestion, all wood samples were cut on a circular table saw and then grinded in a tungsten pan mill. For this study, we used a bulk wood sample, which was homogenized

through grinding the entire sample from the heartwood to the sapwood. The bark was excluded from the analysis. Soil samples were dried at 65 °C for 24 h and sieved at 2 mm. Digestion and Sr separation procedures were performed in ISO class 2 clean rooms. For the Sr isotopic analysis in the wood, 300 mg of sample were digested in 500 µl of HF plus 8 mL of HNO₃, using polymer vials (Savillex®) on a microwave digestion platform for 2 hours (Anton Paar, Multiwave 5000). For soil samples, 50 mg of the sieved material were first digested in 250 µl of HNO₃ plus 3 mL of HF on a hot plate. Then, 250 µL of HNO₃ plus 3 mL of HF were added and samples were placed again in the hot plate, in closed vessels for 4 days. Subsequently, the sample was evaporated in a cleanbox. 1 mL of HNO₃ was added, and then evaporated in the cleanbox. Finally, 3 mL of 6N HCl was added to the closed vessel, which was left undisturbed for 24 hours. This sequential treatment ensured thorough digestion and dissolution of the soil samples for subsequent steps. The chemical separation of Sr was then performed in the solution obtained from the digestion process using ion exchange resins (Eichrom Sr -Spec®). The isotopic ratios were measured using a double-focusing MC-ICP-MS (Neptune Plus™; Thermo Scientific). The isotopic ratios were measured in wet-plasma conditions. Sequence analyses were performed using the bracketing method, where the reference material and the blank are intercalated every five measured samples. The accuracy was controlled by analyzing the international standard NBS 987; an average value of 0.710243 ± 0.000010 (SD = 0.000006) was obtained for this reference material.

Origin assignment protocol

The methodology employed in this study is based on Kochergina *et al.* [32] and involves the characterization of the isotopic signature for two endmembers of a suspected area considered as the potential origin for the questioned material. In this case, we are working with total soil (bulk) and trees as endmembers to establish the Sr isotopic range of the area. Initially, geological characterization of the area is conducted to assess lateral variability of local geology. This variability dictates the field sampling strategy for characterizing isotopic signature of the area. The greater the geological variability, the larger the sampling scale should be to adequately represent the area. Once geological conditions of the site are confirmed, field sampling is necessary for collecting standard material. Soil (from the upper 0-20 cm layer) and trees samples should be collected and transported to the laboratory. If there are rock outcrops in the area, samples should be collected based on their geological variability and subjected to analysis. This set of samples will generate the isotopic signature

for each Sr pool of the suspected origin area. If there are multiple suspected areas, the isotopic signature must be characterized for each of them.

Questioned samples should undergo the same analytical procedure and, and the obtained results should be compared with the strontium ratio range of the suspected area. If a sample's $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio falls within the range defined by the endmembers, it is deemed compatible with the suspected origin area, i.e., the isotope data are consistent with the timber originating from this candidate site. If $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of the questioned sample falls outside the range of the area (off candidate site), we can conclude that the timber did not originate from that candidate site.

This is the proposed primary approach to origin assignment when dealing with this type of dataset. In this study, we worked with two candidate areas of origin (PNPB and ES Group, Fig 2) and tested the protocol in 23 samples of unknown origin.

Analysis of variance (ANOVA) of replicated Sr isotope data was followed by Tukey's pair-wise comparisons. Data processing was performed using the OriginPro software (OriginPro, Version 2023b. OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA).

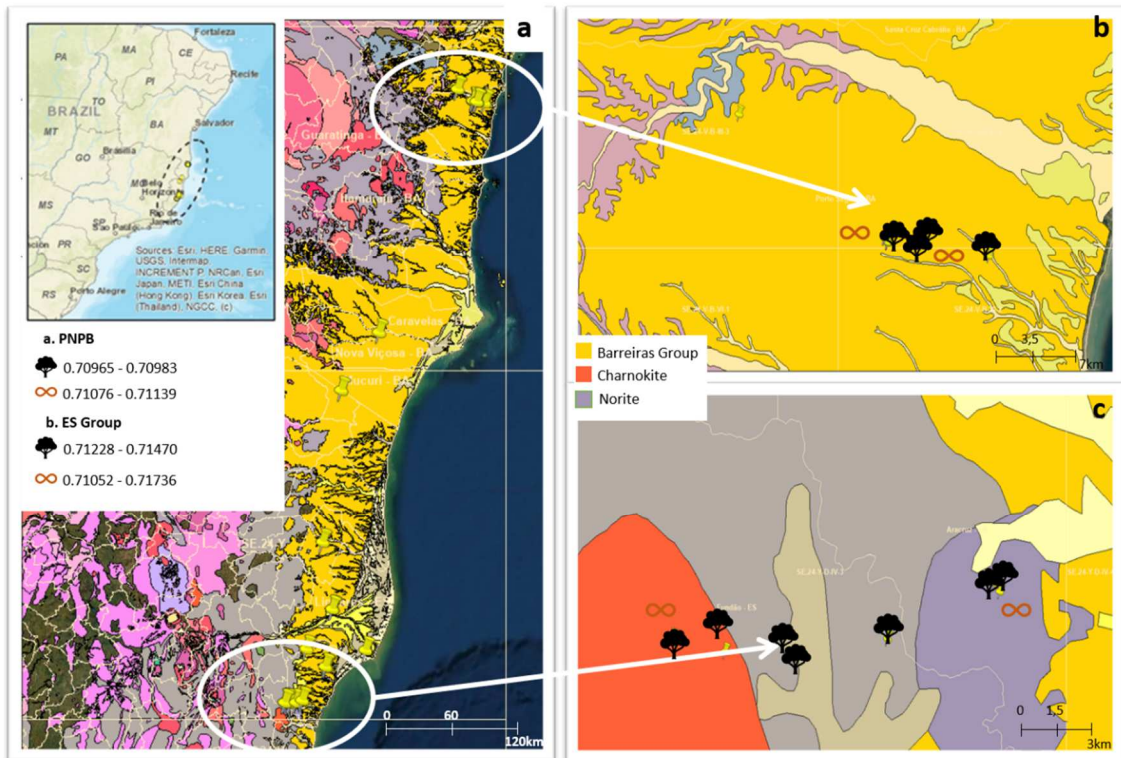


Figure 1 – A) Geological map of the coastal region of Brazil between the states of Bahia and Espirito Santo. B) PNPB area C) ES Group. Tree symbols indicate the positions where samples were collected to characterize the two areas. Symbols in the legend indicate the range of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ measured for both areas (PNPB Mean 0.70977 SD 0.00007; ES Group

Mean 0.71340 SD 0.00100). Geological map taken from the SBG website (<https://geoportal.cprm.gov.br/geosgb/>), scale 1:1000000.

Table 1

Strontium isotope data of wood and soil samples collected at the two study sites (PNPB and ES Group).

Site	Sample type	Replicate	Sample Description	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Lat/Long
PNPB	brazilwood	PB24-A	Wooden disc from the top of the trunk	0.70965 (01)	-16.5008; -39.2185
		PB24-B	Wooden disc from the tree stump	0.70983 (01)	
	brazilwood	PB27-A	Wooden disc from the top of the trunk	0.70979 (02)	-16.4982; -39.2208
		PB27-B	Wooden disc from the tree stump	0.70975 (02)	
		PB27-C	Wooden segment, 30 cm in length, from the root	0.70983 (04)	
	brazilwood	PB28-A	Wooden disc from the top of the trunk	0.70978 (04)	-16.4983; -39.2201
		PB28-B	Wooden disc from the tree stump	0.70983	
	soil	PB24	0-20 cm depth	0.71076 (02)	-16.5008; -39.2185
	soil	PB27-A	0-20 cm depth	0.71139 (02)	-16.4982; -39.2208
		PB27-B	0-20 cm depth	0.71109 (02)	
	soil	PB28	0-20 cm depth	0.71099 (28)	-16.4983; -39.2201
ES Group	brazilwood	PB4-A	Wooden disc from the top of the trunk	0.71228 (16)	-19.96354; -40.36756
		PB4-B	Wooden disc from the tree stump	0.71292 (14)	
	brazilwood	PB6-A	Wooden disc from the top of the trunk	0.71470 (06)	-19.96826; -40.38161
		PB6-B	Wooden disc from the tree stump	0.71461 (02)	
	brazilwood	PB8-A	Wooden disc from the top of the trunk	0.71292 (02)	-19.9545; -40.2736
		PB8-B	Wooden disc from the tree stump	0.71299 (01)	
	soil	PB4	0-20 cm depth	0.71051 (01)	-19.96354; -40.36756
	soil	PB6	0-20 cm depth	0.71735 (16)	-19.96826; -40.38161

Two standard errors of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relative to the last decimal place are given in brackets

Table 2

Strontium isotope data for samples of unknown origin

Sample ID	Sample Description	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
1	brazilwood, rod	0.71255 (10)
2	brazilwood, rod	0.73212 (10)
3	brazilwood, rod	0.72229 (12)
4	brazilwood, rod	0.71228
5	brazilwood, rod	0.73883
6	brazilwood, rod	0.71009 (26)
7	brazilwood, rod	0.71764 (8)
8	brazilwood, rod	0.71560 (8)
9	brazilwood, rod	0.71421 (8)
10	brazilwood, rod	0.71457 (6)
11	brazilwood, rod	0.71117 (8)
12	brazilwood, rod	0.71616 (6)
13	brazilwood, rod	0.71840
14	brazilwood, rod	0.72194 (8)
15	brazilwood, rod	0.71276 (12)
16	brazilwood, rod	0.72169 (12)
17	brazilwood, rod	0.71840 (10)
18	brazilwood, rod	0.72254 (12)
19	brazilwood, rod	0.71261 (12)
20	brazilwood, rod	0.71063 (10)
21	brazilwood, rod	0.72005 (12)
22	brazilwood, rod	0.72257 (12)
23	brazilwood, rod	0.71060 (12)

Two standard errors of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relative to the last decimal place are given in brackets

Results and discussion

Variation of Sr Isotope Endmembers

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ analysis was carried out on two types of replicated samples (three for sample PB27) at two distinct sites (PNPB and ES Group; Table 1). An analysis of variance, followed by Tukey's pair-wise comparisons, unveiled statistically significant differences in strontium ratios among trees and soils from the two locations – PNPB and ES Group ($p < 0.05$), thereby confirming their status as independent candidate sites for timber assignment.

In the case of PNPB, the mean $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of trees stood at 0.70978. Conversely, at ES Group, the mean $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios for these sample types were 0.71340. ES Group exhibited higher $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in trees compared to PNPB. The standard deviation of the mean $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios across all replicated tree samplings in Table 1 was relatively low, averaging 0.0014. The most substantial difference observed between $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of two replicates from the same sample site was 0.00242 (ES Group).

Regarding soil samples, at PNPB, the mean $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios were 0.71106, while at ES Group, the mean ratios were 0.71394, indicating elevated $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in soils from ES Group as opposed to PNPB. The standard deviation of the mean $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios across all soil samplings was 0.00228.

Origin Assignment Protocol Application

The mean $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of soil and trees were the endmembers for the two studied candidate sites. For PNPB, the mean $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio for soil was 0.71106, and for trees, it was 0.70978. For ES Group, the mean soil ratio was 0.71394, and the mean tree ratio was 0.71340. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of the questioned samples (Table 2) were plotted on a diagram and compared to the range of each area (Fig 3).

The premise is that if a sample has an $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio that plots within the range of variation of the trees and the soil of a candidate site, then the isotope data are consistent with the timber originating from that candidate site. On the other hand, if the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of the suspected sample is beyond the ratio of the endmembers, we can conclude that the sample did not originate from that candidate site.

Samples 6, 11, 20, and 23 have $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios within the range of variation of the PNPB candidate site. For these samples, the isotope data are consistent with the timber originating from this candidate site. Remaining samples have $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios beyond endmembers' values, so we can conclude that those samples did not originate from the PNPB candidate site.

The interpretation of the results from ES Group is more complex than that of the PNPB. Due to the low number of soil samples used in the experiment, endmembers' averages are very close, and when we look at the data of ES Group we realize that $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of soils are not well represented by the mean (only two samples – 0.71051 and 0.71735). An increased sample size is essential, especially for cases in which the values of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of soil are so distinct; otherwise, as demonstrated in this case, means will not be representative.

To aim for a more reliable endmember limit, we used the value of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of the most radiogenic soil sample (0.71735) for the ES Group candidate site in the classification of questioned samples. In this configuration, samples 7, 8, 9, 10, and 12 have $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios within the variation of ES Group. For these samples, the isotope data are consistent with timber originating from this candidate site. Remaining samples have $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios outside the variation range of endmembers' values. Thus, we can conclude that those samples did not originate from ES Group candidate site. We also configured the assignment using the mean value of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of soil for ES Group, as originally proposed in the protocol, and under these parameters, none of the questioned samples is within the values of the endmembers.

Choice of Endmembers

The decision to utilize the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio from bulk soils and the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of Brazilwood trees as endmembers for comparison is based on what Bain and Bacon [41] discussed. Soils, being a major plant nutrient reservoir, result from dynamic interactions of various sources of elements. The Sr isotope composition of soils and plants ultimately stems from the mixing of Sr isotope compositions of weathering solutions and atmospheric deposition. In turn, the soil exhibits a fractal resemblance in its Sr isotope composition to the rock. Therefore, using bulk soil as an endmember allows the delimitation of the higher radiogenic limit of the attribution parameter for seized timber, while the Sr isotope composition of trees in the area defines the lower radiogenic limit. We acknowledge that ideally, working with the bioavailable Sr values of the soil would be preferred because there is a general agreement that exchangeable Sr is the main source of bioavailable Sr for plants [42], resulting in a close to 1:1 ratio. However, in situations where these data are unavailable, working with an alternative, such as the one proposed here, provides a solution for applying and using the potential information extracted from Sr isotope data when dealing with cases of illegal logging origin assignment. As we are comparing recent woods (seized timber and Brazilwood trees), we understand that the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio values of Brazilwood trees in the suspected area function as a 1:1 parameter. However, we consider comparing a suspect data within an area range more reliable, thus covering a larger part of the probability of the area's Sr isotope variation.

This leads us to the next point of discussion, which is the number of samples necessary for area characterization. The authors are aware of the limited number of samples used in this study and how it could potentially bias the interpretation. A notable example is the average value of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in ES Group soils. The limited number of samples restricts the ability to establish a comprehensive database, leading to a somewhat unrealistic average that could induce an interpretation disregarding part of the sample range, especially for ES Group, which exhibits greater geological variability than PNPB. Therefore, like all preceding authors (for example [28], [29], [32]), we understand that the sampling needs to be robust enough to faithfully represent the geological variability of the area and, consequently, the soil variability. However, despite this constraint, the experiment is deemed viable. An extensive sampling area and a greater number of samples are essential to obtain a more representative isotopic signature, especially in areas with diverse geological conditions.

In summary, if a sample shows a compatible value within the candidate area, in this case, we can only say that the sample is compatible with the area. Nonetheless, if the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of a sample exceeds this range, its origin from that area is ruled out. In other words,

this type of methodology can be more useful in disproving suggested areas of wood origin than definitively confirming them. This nuance is crucial, especially in the context of illegal logging investigations where disproving false claims is as important as confirming legitimate ones.

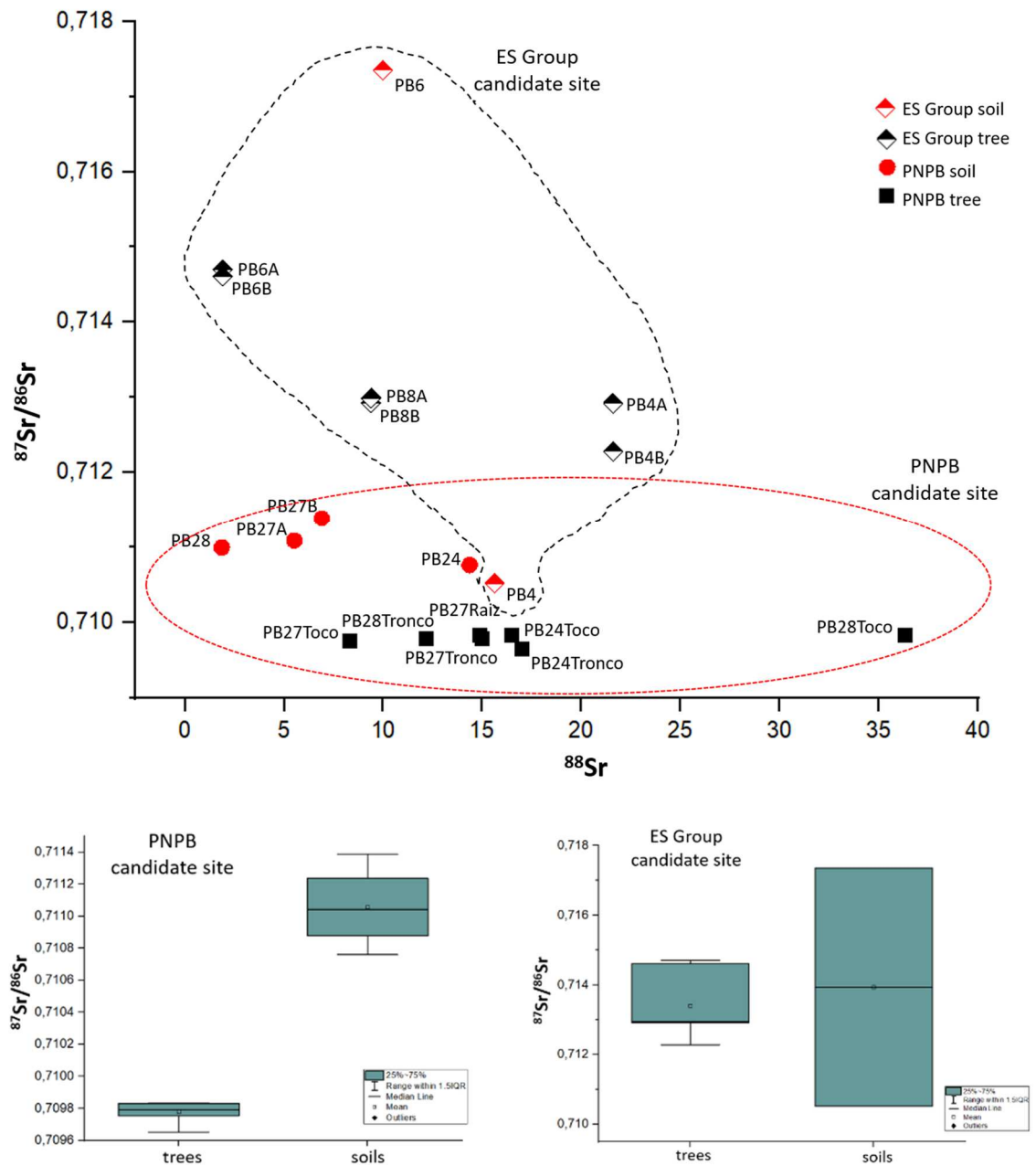


Figure 2 - Overview of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ranges in trees and soils at PNPB and ES Group study sites. At the top, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values are plotted against ^{88}Sr (signal intensity). At the bottom, boxplots display the distribution, mean, and median for each site.

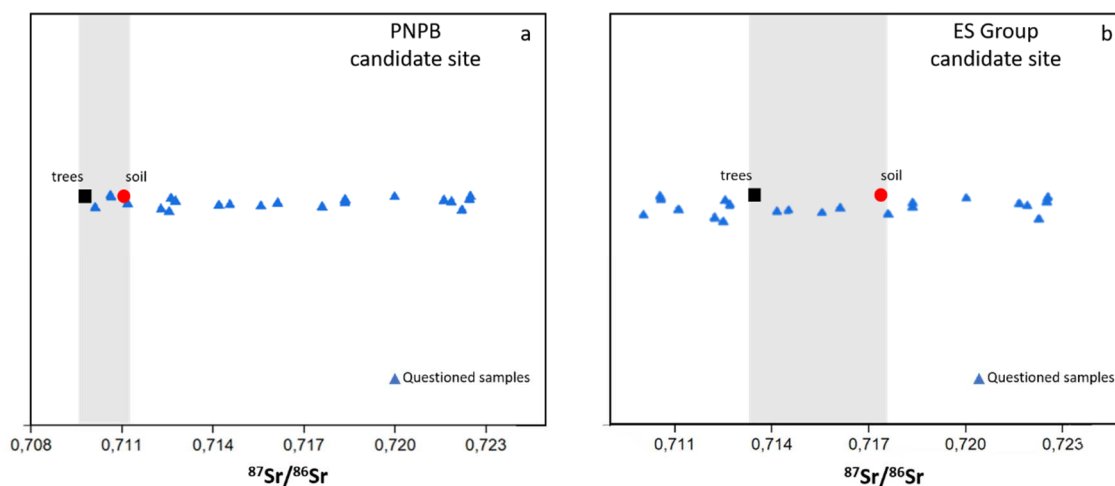


Figure 3 – Results of the Origin Assignment Protocol application. Trees and Soils (black squares and red circles, respectively) represent the endmembers for each candidate site. Gray area is the variation range of endmembers' values. Blue triangle represents samples of unknown origin. Samples within the range of variation endmembers' values (gray area) have their isotope data consistent with the timber originating from candidate site. Samples beyond endmembers' values did not originate from the candidate site.

Conclusion

The use of strontium isotopes as a tool for determining the geographic origin of timber marks a significant milestone in the field of environmental forensic science. The study introduces a new approach to timber origin assignment using Sr isotope signatures. As the structural aspect of this pilot study, the forest wood and bulk soil are examined first to establish regional $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signatures that will help determine timber origin, and to draw attention to the study's limitations.

The selection and refinement of Sr endmembers and recognition of challenges contribute to a nuanced understanding of limitations and potential of the proposed protocol. Future endeavors should aim to broaden the sampling scope to enhance the approach's robustness.

As a proof-of-concept, this study yielded promising results, demonstrating its potential for timber origin determination and, consequently, its application in the investigation of illegal timber trade, which warrants further in-depth exploration. Our methodology showed that by comparing the strontium isotopic ratios of timber samples with the values of isotopic ratio of soils and trees in candidate sites, it is possible to attribute or discard questioned samples, even when working with the Sr isotopes of bulk soil and not with its bioavailable fraction. The concept behind this proof-of-concept was to verify if the isotopic boundaries

provided by the averages of the strontium isotopic ratios of bulk soil and reference samples of wood would be useful for correlating questioned timber samples with the area.

The authors will continue this experiment, seeking to significantly increase the number of samples for endmember characterization and thus refine the methodology proposed here, using future bioavailable strontium data from soil to characterize the area and multielement signatures. These next steps are underway and show promise as they can increase the correlation levels of questioned samples with suspected areas, encompassing a greater number of their biogeochemical signatures.

This highlights the effectiveness and efficiency of strontium isotopes for help determining the origin of timber in forensic contexts, given the reliability of strontium as an isotopic tracer. In other words, since strontium does not fractionate in the biosphere and does not participate in physiological processes of wood, being controlled only by lithology and weathering in its distribution processes in the landscape, the use of strontium as a predictive methodology for timber origin offers the advantage of minimizing inherent errors in the method when compared to traditional light stable isotopes.

Nonetheless, it is crucial to exercise caution when interpreting and using the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ provenance method. While excluding a candidate site is possible through the investigation of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, confirmation demands a multidisciplinary approach. By leveraging the potential of strontium isotopes as a valuable means of tracing timber and other forest products, this study contributes to the development of methodologies ensuring traceability and authenticity in wood sources.

References

- [1] Rocha, Y. T. (2010). Distribuição geográfica e época de florescimento do Pau-Brasil (*Caesalpinia echinata* LAM. – LEGUMINOSAE). Geography Department, University of Sao Paulo, 23–36. <https://doi.org/10.7154/RDG.2010.0020.0002>
- [2] Ericson, J. E. (1985). Strontium isotope characterization in the study of prehistoric human ecology. *Journal of Human Evolution*, 14(5), 503–514. [https://doi.org/10.1016/S0047-2484\(85\)80029-4](https://doi.org/10.1016/S0047-2484(85)80029-4)
- [3] Graustein, W. C., & Armstrong, R. L. (1983). The Use of Strontium- 87 /Strontium- 86 Ratios to Measure Atmospheric Transport into Forested Watersheds. *Science*, 219(4582), 289–292. <https://doi.org/10.1126/science.219.4582.289>
- [4] Hedman, K. M., Slater, P. A., Fort, M. A., Emerson, T. E., & Lambert, J. M. (2018). Expanding the strontium isoscape for the American midcontinent: Identifying potential

places of origin for Cahokian and Pre-Columbian migrants. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 22, 202–213. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2018.09.027>

[5] KNIPPER, Corina; HOFMANN, D.; BICKLE, P. Mobility in a sedentary society: insights from isotope analysis of LBK human and animal teeth. *Creating communities: New advances in Central European Neolithic research*. Oxford and Oakville: Oxbow Books, p. 142-158, 2009.

[6] Madgwick, R., Lamb, A. L., Sloane, H., Nederbragt, A. J., Albarella, U., Pearson, M. P., & Evans, J. A. (2019). Multi-isotope analysis reveals that feasts in the Stonehenge environs and across Wessex drew people and animals from throughout Britain. *Science Advances*, 5(3), eaau6078. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aau6078>

[7] Schwartz, M., & O'Neil, J. R. (2021). *Isotope geology* (5th ed.). Oxford University Press.

[8] Brennan, S. R., Zimmerman, C. E., Fernandez, D. P., Cerling, T. E., McPhee, M. V., & Wooller, M. J. (2015). Strontium isotopes delineate fine-scale natal origins and migration histories of Pacific salmon. *Science Advances*, 1(4), e1400124. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1400124>

[9] Copeland, S. R., Sponheimer, M., Lee-Thorp, J. A., & de Ruiter, D. J. (n.d.). Using Strontium Isotopes to Study Site Accumulation Processes. <https://doi.org/10.5167/uzh-38862>

[10] Koch, P. L., Heisinger, J., Moss, C., Carlson, R. W., Fogel, M. L., & Behrensmeyer, A. K. (1995). Isotopic Tracking of Change in Diet and Habitat Use in African Elephants. *Science*, 267(5202), 1340–1343. <https://doi.org/10.1126/science.267.5202.1340>

[11] Hamilton, M. I., Fernandez, D. P., & Nelson, S. V. (2021). Using strontium isotopes to determine philopatry and dispersal in primates: A case study from Kibale National Park. *Royal Society Open Science*, 8(2), rsos.200760, 200760. <https://doi.org/10.1098/rsos.200760>

[12] Lugli, F., Cipriani, A., Peretto, C., Mazzucchelli, M., & Brunelli, D. (2017). In situ high spatial resolution $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio determination of two Middle Pleistocene (c.a. 580 ka) *Stephanorhinus hundsheimensis* teeth by LA-MC-ICP-MS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 412, 38–48. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2016.12.012>

[13] Vogel, J. C., Eglington, B., & Auret, J. M. (1990). Isotope fingerprints in elephant bone and ivory. *Nature*, 346(6286), 747–749. <https://doi.org/10.1038/346747a0>

[14] Di Paola-Naranjo, R. D., Baroni, M. V., Podio, N. S., Rubinstein, H. R., Fabani, M. P., Badini, R. G., Inga, M., Ostera, H. A., Cagnoni, M., Gallegos, E., Gautier, E., Peral-García, P., Hoogewerff, J., & Wunderlin, D. A. (2011). Fingerprints for Main Varieties of Argentinean Wines: Terroir Differentiation by Inorganic, Organic, and Stable Isotopic Analyses Coupled

- to Chemometrics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(14), 7854–7865.
<https://doi.org/10.1021/jf2007419>
- [15] Durante, C., Baschieri, C., Bertacchini, L., Cocchi, M., Sighinolfi, S., Silvestri, M., & Marchetti, A. (2013). Geographical traceability based on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ indicator: A first approach for PDO Lambrusco wines from Modena. *Food Chemistry*, 141(3), 2779–2787.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.05.108>
- [16] Vinciguerra, R., Petrini, R., & Durante, L. (2015). Impact of agricultural practice on the Sr isotopic composition of food products: Application to discriminate the geographic origin of olives and olive oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(20), 5230–5237.
- [17] Voerkelius, S., Lorenz, G. D., Rummel, S., Quétel, C. R., Heiss, G., Baxter, M., Brach-Papa, C., Deters-Itzelsberger, P., Hoelzl, S., Hoogewerff, J., Ponzevera, E., Van Bockstaele, M., & Ueckermann, H. (2010). Strontium isotopic signatures of natural mineral waters, the reference to a simple geological map and its potential for authentication of food. *Food Chemistry*, 118(4), 933–940. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.04.125>
- [18] Bartelink, E. J., & Chesson, L. A. (2019). Recent applications of isotope analysis to forensic anthropology. *Forensic Sciences Research*, 4(1), 29–44.
<https://doi.org/10.1080/20961790.2018.1549527>
- [19] Degryse, P., De Muynck, D., Delporte, S., Boyen, S., Jadoul, L., De Winne, J., Ivaneanu, T., & Vanhaecke, F. (2012). Strontium isotopic analysis as an experimental auxiliary technique in forensic identification of human remains. *Analytical Methods*, 4(9), 2674.
<https://doi.org/10.1039/c2ay25035g>
- [20] Marra, A. C., Di Silvestro, G., & Somma, R. (2023). Palaeontology applied to criminal investigation. *AAPP Physical, Mathematical & Natural Sciences / Atti della Accademia Peloritana dei Pericolanti: Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Supplement*, 101, 1–16.
- [21] Alley, K. M., Phillips, J. L., & Cerling, T. E. (2019). A review of strontium isotopes in paleoenvironmental reconstructions: Applications and limitations. *Quaternary Science Reviews*, 208, 106–127.
- [22] Chen, H., Hu, G., Liu, C., Wang, H., & Zhang, Z. (2021). Strontium isotope composition of modern vegetation in the Sichuan Basin, China: Implications for paleoenvironmental reconstruction. *Quaternary International*, 586, 228–240.
- [23] Tzortziou, S., Louizidou, M., & Tzedakis, P. C. (2021). Strontium isotope evidence for human-induced land use change in the eastern Mediterranean during the Late Bronze Age. *Scientific Reports*, 11(1), 1–11.

- [24] Kumar, M., Singh, K., & Singh, J. S. (2021). Investigation of the origin of Indian crop plants using strontium isotope analysis. *Food Chemistry*, 342, 189-202.
- [25] Zhang, X., Zhao, X., Shi, S., & Yang, Y. (2018). Provenance determination of Chinese ancient wheat using Sr isotopes. *Scientific Reports*, 8(1), 1-10.
- [26] Li, J., Zhang, X., Li, C., & Liu, B. (2019). Evaluation of soil-to-plant transfer and phytostabilization of heavy metals using strontium isotopes: A case study of a polluted industrial site in China. *Chemosphere*, 221, 608-616.
- [27] Sperling, L., Kappler, A., & Matschullat, J. (2018). Transfer of strontium from soil to plants under conditions of increasing metal contamination: A review. *Environmental Pollution*, 243, 140-153.
- [28] Rich, S., Manning, S. W., Degryse, P., Vanhaecke, F., Latruwe, K., & Van Lerberghe, K. (2016). To put a cedar ship in a bottle: Dendroprovenancing three ancient East Mediterranean watercraft with the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 9, 514–521. <https://doi.org/10.1016/j.jasr ep.2016.08.034>
- [29] Hajj, F., Poszwa, A., Bouchez, J., & Guérol, F. (2017). Radiogenic and “stable” strontium isotopes in provenance studies: A review and first results on archaeological wood from shipwrecks. *Journal of Archaeological Science*, 86, 24–49. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2017.09.005>
- [30] Domínguez-Delmás, M., Rich, S., Traoré, M., Hajj, F., Poszwa, A., Akhmetzyanov, L., García-González, I., & Groenendijk, P. (2020). Tree-ring chronologies, stable strontium isotopes and biochemical compounds: Towards reference datasets to provenance Iberian shipwreck timbers. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 34, 102640. <https://doi.org/10.1016/j.jasr ep.2020.102640>
- [31] Van Ham-Meert, A., & Daly, A. (2023). Provenancing 16th and 17th century CE building timbers in Denmark—combining dendroprovenance and Sr isotopic analysis. *PLOS ONE*, 18(2), e0278513. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0278513>
- [32] Kochergina, Y. V., Erban, V., & Hora, J. M. (2021). $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios in trees as an archaeological tracer: Limitations of linking plant-biomass and bedrock Sr isotopic signatures. *Journal of Archaeological Science* 133 – 105438. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2021.105438>
- [33] Faure, G., and Mensing, T. M. (2005). *Isotopes: Principles and Applications*. 3rd Edition. Hoboken: Wiley.
- [34] Dickin, A. P. (1995). *Radiogenic Isotope Geology*. Cambridge: Cambridge University Press.

- [35] Dasch, E. J. (1969). Strontium isotope disequilibrium in a porphyritic alkali basalt and its bearing on magmatic processes. *Journal of Geophysical Research*, 74(2), 560–565. <https://doi.org/10.1029/JB074i002p00560>
- [36] Miller, E. K., Blum, J. D., & Friedland, A. J. (1993). Determination of soil exchangeable-cation loss and weathering rates using Sr isotopes. *Nature*, 362(6419), 438–441. <https://doi.org/10.1038/362438a0>
- [37] Blum, J.D., Erel, Y., Brown, K. (1992). "⁸⁷Sr /⁸⁶Sr ratios of Sierra Nevada stream waters: Implications for relative mineral weathering rates." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(12), 537-543.
- [38] Capo, R.C., Stewart, B.W., & Chadwick, O.A. (1998). Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma*, 82(1-3), 197-225.
- [39] Bataille, C. P., Crowley, B. E., Wooller, M. J., & Bowen, G. J. (2020). Advances in global bioavailable strontium isoscapes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 555, 109849. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2020.109849>
- [40] Holt, E., Evans, J. A., & Madgwick, R. (2021). Strontium (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr) mapping: A critical review of methods and approaches. *Earth-Science Reviews*, 216, 103593. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103593>
- [41] Bain, D.C., Bacon, J.R. (1994). Strontium isotopes as indicators of mineral weathering in catchments. *Catena* 22, 201–214. [https://doi.org/10.1016/0341-8162\(94\)90002-7](https://doi.org/10.1016/0341-8162(94)90002-7)
- [42] Bedel, L., Poszwa, A., van der Heijden, G., Legout, A., Aquilina, L., Ranger, J. (2016). Unexpected calcium sources in deep soil layers in low-fertility forest soils identified by strontium isotopes (Lorraine plateau, eastern France). *Geoderma* 264, 103–116. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.09.020>

Capítulo 4

Conclusões

4.1 Principais resultados alcançados

A presente tese teve como objetivo principal desenvolver uma ferramenta de análise isotópica para atribuição de origem de madeira utilizando razões isotópicas de estrôncio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) como traçador de origem para sua aplicação relacionada a madeiras apreendidas em operações de combate à exploração ilegal. Para isso foram exploradas as técnicas de razões isotópicas de estrôncio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) e elementos traço na determinação da origem geográfica de madeira.

Foram apresentados os resultados das análises de assinaturas isotópicas de Sr em rochas, solos e árvores em amostras coletadas durante duas expedições distintas: a Expedição Pau-Brasil e a Expedição Ipês do Pará. Observamos que as assinaturas isotópicas de Sr variam significativamente entre diferentes tipos de rochas e solos, e essas variações são refletidas nas árvores que crescem acima desses solos.

A análise estatística demonstrou que as razões isotópicas de estrôncio em madeiras variam significativamente entre diferentes formações geológicas ($p < 0,001$), com 69% desta variabilidade sendo explicada pela geologia regional. Notavelmente, observou-se uma clara diferenciação entre as duas grandes regiões estudadas (Mata Atlântica: 0,70965 a 0,71471; Amazônia: 0,71582 a 0,78076), bem como entre diferentes formações geológicas dentro de cada região.

Ficou demonstrado que a razão isotópica de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ não varia intraindivíduo e não é espécie-dependente. A análise de variância (ANOVA) das razões isotópicas entre diferentes espécies (ipê, jatobá e maçaranduba) crescendo sobre o mesmo substrato geológico confirmou a ausência de diferenças estatisticamente significativas ($F = 2,45$, inferior ao valor crítico de 3,30 para $\alpha = 0,05$). Isso possibilita o uso da razão isotópica de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em madeira como um *fingerprint* da sua área de origem, sendo correlacionável com a geoquímica do local onde aquela árvore cresceu.

A investigação da relação solo-madeira demonstrou que a fração lábil do solo constitui a principal fonte de estrôncio biodisponível para as árvores, com fatores de transferência próximos à unidade (Madeira/Solo Lábil: $1,0023 \pm 0,0031$). Em 85% das amostras analisadas, a razão isotópica da fração lábil do solo estava mais próxima da

razão isotópica da madeira do que a fração *bulk*, confirmando a transferência direta do estrôncio do solo para a planta sem a ocorrência de fracionamento isotópico.

As análises multi-elementares demonstraram a existência de assinaturas químicas específicas para cada região, evidenciando que a composição elementar da madeira reflete as características geoquímicas do substrato de crescimento. As razões elementares, como Sr/Ba e o índice de influência marinha, apresentaram poder discriminatório significativo mesmo entre locais geograficamente próximos.

Um achado particularmente relevante foi a complementaridade entre as assinaturas isotópicas e os padrões elementares. As razões isotópicas demonstraram excelente poder discriminatório entre unidades geológicas, enquanto os perfis multi-elementares permitiram a diferenciação entre localidades dentro da mesma formação geológica. Quando combinados, estes marcadores elevaram o poder discriminatório.

Com base nestes resultados, foi desenvolvido o Protocolo de Atribuição de Origem de Madeira (AOM) com finalidade de aplicação forense para atribuição de origem de amostras de madeira com suspeita de origem declarada, utilizando a razão isotópica de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos *endmembers* de solo total (*bulk*) e árvores como caracterizadores do *range* de assinatura isotópica da área presumida de origem.

4.2 Os isótopos de estrôncio como traçador confiável das origens geográficas de madeira

Os isótopos de estrôncio, em especial a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, podem ser utilizados como um traçador confiável das origens geográficas da madeira, desde que algumas condições sejam atendidas: (i) as assinaturas isotópicas devem ser mensuráveis e características de áreas geográficas distintas; (ii) deve haver homogeneidade suficiente dentro dessas áreas, garantindo que elas não sejam muito grandes; e (iii) a composição isotópica de Sr deve ser robusta frente a possíveis alterações durante processos biológicos e físico-químicos, refletindo de forma consistente as assinaturas isotópicas de solos ou rochas.

A razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ é particularmente adequada para atender a esses critérios, como demonstrado em estudos prévios que destacaram sua eficácia para diferenciar assinaturas de árvores com base nos diferentes tipos de rochas em que crescem (English et al., 2001; Reynolds et al., 2005; Rich et al., 2016a, 2016b, 2012; Hajj, 2017).

Além disso, elementos como bário e cálcio, representados pelas razões Ba/Sr e Ca/Sr, também oferecem potencial complementar para identificar a influência das rochas no desenvolvimento das árvores.

Os resultados obtidos nesta tese confirmam e ampliam essas observações, evidenciando que:

1. Alta discriminação geográfica: a significativa variação nas razões isotópicas entre diferentes formações geológicas ($F = 20,05$) é muito superior à variação entre espécies ($F = 2,45$), confirmando que a geologia é o principal determinante da assinatura isotópica de Sr na madeira.
2. Robustez metodológica: a combinação da independência da espécie com a alta discriminação geológica confere ao método uma base científica robusta para aplicações de rastreabilidade.
3. Assinaturas características: cada formação geológica apresenta uma faixa de valores isotópicos estatisticamente distinta, permitindo a criação de um mapa de referência isotópica para as regiões produtoras de madeira.
4. Complementaridade com a análise multi-elementar: a integração da razão isotópica com dados elementares potencializa o poder discriminatório do método, possibilitando distinções mesmo entre localidades dentro da mesma formação geológica.

É importante ressaltar que a comparação entre os métodos *wet plasma* e *laser ablation* para análise isotópica de estrôncio revelou que ambas as técnicas são viáveis, com vantagens específicas dependendo do objetivo da análise. O *wet plasma* mostrou-se mais adequado para determinações representativas da média isotópica da amostra, enquanto o *laser ablation* apresenta potencial para análises microestruturais, ainda que enfrente desafios relacionados à baixa concentração de Sr e interferência de Rb nas amostras de madeira.

4.3 Implicações para a rastreabilidade da madeira e aplicação forense

Os resultados obtidos têm implicações fundamentais para a aplicação da metodologia proposta em contextos forenses e de certificação:

1. Aplicação forense: o poder discriminatório verificado possibilita a identificação da origem geográfica da madeira com alto grau de confiabilidade, independentemente da espécie analisada, o que é crucial para a verificação da legalidade da exploração madeireira.
2. Complementaridade aos sistemas atuais: a análise isotópica de Sr fornece uma verificação independente e objetiva da origem declarada nos documentos oficiais, permitindo detectar fraudes documentais no comércio de madeira.
3. Robustez contra fraudes: enquanto os sistemas de controle baseados em documentação podem ser falsificados, a assinatura isotópica constitui uma propriedade intrínseca da madeira, diretamente relacionada à sua origem geográfica e não sujeita a manipulação.
4. Base para sistemas de certificação: o Protocolo AOM desenvolvido pode ser incorporado aos sistemas de certificação florestal existentes, agregando uma camada de verificação baseada em propriedades intrínsecas e não-falsificáveis da madeira.

A implementação do protocolo AOM em contextos forenses e regulatórios tem potencial para transformar os mecanismos de controle do comércio de madeira, contribuindo significativamente para o combate à exploração ilegal de espécies nativas ameaçadas, como o pau-brasil. A verificação objetiva e científica da origem declarada da madeira representa um avanço significativo em relação aos sistemas atuais, predominantemente baseados em documentação.

4.4 Perspectivas futuras

Para futuros desenvolvimentos, recomenda-se:

1. Inclusão de outros elementos traçadores: investigar outros marcadores geoquímicos que possam complementar a análise isotópica de estrôncio, potencializando o poder discriminatório do método.
2. Exploração de técnicas estatísticas avançadas: aplicar modelos estatísticos mais sofisticados, incluindo análise de resíduos para identificar padrões não capturados pelo modelo linear atual e técnicas de aprendizado de máquina para otimizar a classificação baseada em múltiplas variáveis.

3. Integração com outras técnicas de rastreabilidade: explorar a combinação da abordagem geoquímica com outros métodos de rastreabilidade, como análise de DNA para identificação de espécies e dendrocronologia, para um sistema multi-*proxy* ainda mais robusto.

4.5 Considerações finais

Este estudo contribui significativamente para o desenvolvimento de metodologias de rastreabilidade de madeira, oferecendo uma ferramenta robusta para combater o comércio ilegal de madeira no Brasil e no mundo. A utilização de razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e elementos traço provou ser uma abordagem promissora para a determinação da origem geográfica de madeira, com a independência da razão isotópica em relação a variações biológicas destacando sua aplicabilidade prática.

A análise forense da madeira baseada nesses métodos pode fornecer resultados robustos, incluindo a determinação da proveniência geográfica da amostra com alto grau de confiabilidade. Esses métodos podem ser aplicados para verificar ou refutar declarações de origem feitas por comerciantes de madeira, fornecendo suporte técnico-científico para enfrentar o problema da extração ilegal, rotulagem incorreta e contrabando de produtos madeireiros.

A implementação desta metodologia poderá contribuir significativamente para o combate ao comércio ilegal de madeira, fortalecendo os mecanismos de fiscalização e certificação ao proporcionar um parâmetro objetivo e não falsificável para verificação da origem declarada. Em um cenário global onde a demanda por recursos florestais continua a crescer e os ecossistemas naturais enfrentam pressões crescentes, métodos científicos robustos para rastreabilidade de produtos florestais são essenciais para conciliar desenvolvimento econômico e conservação da biodiversidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÅBERG, G. The use of natural strontium isotopes as tracers in environmental studies. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 79, n. 1-4, p. 309-322, 1995. <https://doi.org/10.1007/BF01100444>

ÅBERG, G.; JACKS, G.; WICKMAN, T.; HAMILTON, P. J. Strontium isotopes in trees as an indicator for calcium availability. *Catena*, v. 17, n. 1, p. 1-11, 1990. [https://doi.org/10.1016/0341-8162\(90\)90011-2](https://doi.org/10.1016/0341-8162(90)90011-2)

ADAMS, S. et al. A strontium isoscape of north-east Australia for human provenance and repatriation. *Geoarchaeology*, v. 34, n. 3, p. 231-251, 2019. <https://doi.org/10.1002/gea.21728>

AGUZZONI, A. et al. Tracing timber origin: Geographic provenancing at regional scale with multielement and strontium isotope ratio analyses. *Forest Ecology and Management*, v. 579, p. 122494, 2025.

ALLÈGRE, C. J. *Isotope geology*. Cambridge University Press, 2008.

ASIF, M.; CANNON, P. Wine authenticity, food safety and security: a review of the biogenic carbon isotope techniques. *Journal of Food Science & Engineering*, v. 5, p. 191-203, 2005.

BANNER, J. L. Radiogenic isotopes: systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy. *Earth-Science Reviews*, v. 65, n. 3-4, p. 141-194, 2004.

BARTELINK, E. J.; CHESSON, L. A. Recent applications of isotope analysis to forensic anthropology. *Forensic Sciences Research*, v. 4, n. 1, p. 29-44, 2019.

BATAILLE, C. P.; BOWEN, G. J. Mapping $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations in bedrock and water for large scale provenance studies. *Chemical Geology*, v. 304-305, p. 39-52, 2012.

BATAILLE, C. P. et al. A geostatistical framework for predicting variability in strontium concentrations and isotope ratios in Alaskan rivers. *Chemical Geology*, v. 389, p. 1-15, 2014.

BATAILLE, C. P. et al. Advances in global bioavailable strontium isoscapes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 555, p. 109849, 2020.

BEARD, B. L.; JOHNSON, C. M. Strontium isotope composition of skeletal material can determine the birth place and geographic mobility of humans and animals. *Journal of Forensic Sciences*, v. 45, n. 5, p. 1049-1061, 2000.

BEZERRA, F. H. R. et al. Pliocene-Quaternary fault control of sedimentation and coastal plain morphology in NE Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 14, n. 1, p. 61-75, 2008.

BIEVRE, P. et al. Isotopic Abundances and Atomic Weights of the Elements. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 13, n. 3, p. 483-485, 1984.

- BLUM, J. D. et al. Determination of foliar Ca/Sr discrimination factors for six tree species and implications for Ca sources in northern hardwood forests. *Plant and Soil*, v. 356, n. 1, p. 303-314, 2012.
- BONER, M.; FÖRSTEL, H. Stable isotope variation as a tool to trace the authenticity of beef. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 378, n. 2, p. 301-310, 2004.
- BOWEN, G. J. Isoscapes: Spatial pattern in isotopic biogeochemistry. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, v. 38, p. 161-187, 2010.
- BOWEN, G. J. et al. Stable isotope ratios of tap water in the contiguous United States. *Water Resources Research*, v. 45, n. 3, 2009.
- BRANCALION, P. H. S. et al. Fake legal logging in the Brazilian Amazon. *Science Advances*, v. 4, n. 8, eaat1192, 2018.
- CAPRON, X. et al. Multi-element (H, C, N, O, S) stable isotope characteristics of lamb meat from different European regions. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, v. 21, n. 9, p. 1057-1066, 2007.
- CARNEIRO, M. C. R. et al. O Grupo Barreiras na Bacia Potiguar, nordeste do Brasil. *Brazilian Journal of Geology*, v. 46, n. 1, p. 89-108, 2016.
- CHESSON, L. A. et al. Geographic attribution of an unidentified cadaver utilizing stable isotope analysis. *Proceedings of National Institute of Justice Trace Evidence Symposium*, 2018.
- CHRISTIAN, L. N.; BANNER, J. L.; MACK, L. E. Sr isotopes as tracers of anthropogenic influences on stream water in the Austin, Texas, area. *Chemical Geology*, v. 282, n. 3-4, p. 84-97, 2011.
- CLAVERIE, F. et al. Improving the limits of detection of laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 24, p. 1165-1173, 2009.
- CRAIG, H. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, v. 133, n. 3465, p. 1702-1703, 1961.
- CUNHA, P. R. C. Bacia do Amazonas. *Boletim de Geociências da Petrobras*, v. 15, n. 2, p. 227-251, 2007.
- DORMONTT, E. E. et al. Forensic timber identification: It's time to integrate disciplines to combat illegal logging. *Biological Conservation*, v. 191, p. 790-798, 2015.
- DROUET, T.; HERBAUTS, J.; DEMAIFFE, D.; GRUBER, W. Sr isotopic composition as a tracer of Ca sources in forest ecosystems: A case study in the Strépy-Bracquenies forest (Belgium). *Plant and Soil*, v. 270, n. 1, p. 209-221, 2005.
- EMBRAPA. Mapa de Solos do Brasil. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2009.
- ENGLISH, N. B. et al. Strontium isotopes reveal distant sources of architectural timber in Chaco Canyon, New Mexico. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 98, n. 21, p. 11891-11896, 2001.

FERNÁNDEZ, B. et al. Direct analysis of solid samples by fs-LA-ICP-MS. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 26, n. 10, p. 951-966, 2007.

FRY, B. *Stable Isotope Ecology*. Springer, 2006.

GOMES, F. E. M. et al. Avaliação da vulnerabilidade natural das águas subterrâneas em áreas do Recôncavo Norte, Bahia. *Cadernos de Geociências*, v. 7, n. 2, p. 41-50, 2010.

GONZÁLEZ MARTÍN, I. et al. Classification of honeys by source using canonical discriminant analysis and mineral content. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 77, n. 2, p. 254-258, 1998.

GOSZ, J. R.; MOORE, D. I. Strontium isotope studies of atmospheric inputs to forested watersheds in New Mexico. *Biogeochemistry*, v. 8, n. 2, p. 115-134, 1989.

GRAUSTEIN, W. C. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios measure the sources and flow of strontium in terrestrial ecosystems. In: RUNDEL, P. W.; EHLERINGER, J. R.; NAGY, K. A. (Eds.). *Stable Isotopes in Ecological Research*. New York: Springer-Verlag, 1989. p. 491-512.

GOSZ, J. R. et al. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios as a tracer of strontium sources in an ecosystem. *Advances in Environmental Science and Technology*, v. 14, p. 167-186, 1983.

GTTN. Schmitz, N. (ed.). *Scientific methods for taxonomic and origin identification of timber*. Global Timber Tracking Network, GTTN Secretariat, European Forest Institute and Thünen Institute, 2020.

GUILLONG, M. et al. Laser Ablation-ICP-MS analysis of paper for use in questioned documents cases involving forgery. *Forensic Science International*, v. 134, n. 2-3, p. 96-101, 2003.

HAJJ, F.; POSZWA, A.; BOUCHEZ, J.; GUÉROLD, F. Radiogenic and "stable" strontium isotopes in provenance studies: A review and first results on archaeological wood from shipwrecks. *Journal of Archaeological Science*, v. 86, p. 24-49, 2017.

HAMILTON, J. G. et al. Variation of bioavailable strontium isotopes ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) in a tropical landscape: Effects of bedrock geology, topography, and vegetation. *Chemical Geology*, v. 526, p. 12-24, 2019.

HAMILTON, S. L. et al. Migration in Great Lakes siscowet lake trout (*Salvelinus namaycush* siscowet): integrating strontium isotopes, telemetry, and bioenergetics. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, v. 78, n. 1, p. 86-96, 2021.

HOLT, E. et al. Strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) mapping: A critical review of methods and approaches. *Earth-Science Reviews*, v. 216, p. 103593, 2021.

HORACEK, M.; JAKUSCH, M.; KREHAN, H. Control of origin of larch wood: discrimination between European (Austrian) and Siberian origin by stable isotope analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, v. 23, n. 23, p. 3688-3692, 2018.

HORSKY, M. et al. Determination of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio in wine and wine derivatives by quadrupole-based ICP-MS within the EUwine project. *Mitteilungen Klosterneuburg*, v. 60, p. 364-372, 2010.

IBAMA. Instrução Normativa nº 21/2014. *Diário Oficial da União*, 2014.

- IBAMA. Sistema de Controle do Documento de Origem Florestal (Sistema DOF). Manual de utilização do DOF. Brasília, 2010.
- IMAFLORA. Certificação Florestal FSC: Manual para Pequenos Produtores. Piracicaba, 2023.
- IMAZON. O Estado da Amazônia: Desmatamento. Belém: Instituto do Homem e Meio Ambiente da Amazônia, 2021.
- INTERPOL. Forestry Crime, 2021. www.interpol.int
- JOCHUM, K. P. et al. GeoReM: A new geochemical database for reference materials and isotopic standards. *Geostandards and Geoanalytical Research*, v. 29, n. 3, p. 333-338, 2005.
- KAGAWA, A.; LEAVITT, S. W. Stable carbon isotopes of tree rings as a tool to pinpoint the geographic origin of timber. *Journal of Wood Science*, v. 56, n. 3, p. 175-183, 2010.
- KOCHERGINA, Y. V. et al. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios in trees as an archaeological tracer: Limitations of linking plant-biomass and bedrock Sr isotopic signatures. *Journal of Archaeological Science*, v. 133, p. 105438, 2021.
- LANCASTER, N. A.; GEMMELL, J. B.; MEFFRE, S.; DANYUSHEVSKY, L. Geochemical and Sr-Nd-Hf isotopic investigation of magmatic evolution of the Lau Basin. *Chemical Geology*, v. 472, p. 122-140, 2017.
- LAUGIER, L. et al. LA-ICP-MS trace element analyses on eclogites at Santa Clara (Eastern Central Cuba): a record of subduction zone metasomatism in a cold subduction channel. *Lithos*, v. 220-223, p. 74-92, 2015.
- LIMA, R. S. Perícia Criminal. In: LIMA, R. B. Código de Processo Penal Comentado. Salvador: Juspodivm, 2016.
- LIMBURG, K. Finding Eels in Freshwater: A Preliminary Analysis of Stable Isotope Ratios. Report to New York State Department of Environmental Conservation, 2004.
- LOBATO, L. M. et al. BIF-hosted iron ore deposits of the Carajás Province, Brazil. In: *Iron Ore: Mineralogy, Processing and Environmental Sustainability*. Woodhead Publishing, 2015. p. 251-288.
- MARGETIC, V. et al. Comparison of material removal mechanisms in femtosecond and nanosecond laser ablation of silicon. *Applied Surface Science*, v. 252, n. 13, p. 4500-4505, 2000.
- MEIER-AUGENSTEIN, W. Stable isotope forensics: methods and forensic applications of stable isotope analysis. John Wiley & Sons, 2017.
- MOREIRA, F. A. Z. Ciclofácies e estratigrafia de sequências da Formação Itaituba, Neocarbonífero, Bacia do Amazonas, região de Monte Alegre, PA. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2012.
- MÜLLER, W.; ANCZKIEWICZ, R. Accuracy of laser-ablation (LA)-MC-ICPMS Sr isotope analysis of (bio)apatite—a problem reassessed. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 31, n. 1, p. 259-269, 2016.

- NOVAK, M.; BOTTRELL, S. H.; GROSCHEOVÁ, H.; BUZEK, F.; CERNÝ, J. Sulfur isotope characteristics of two North American and one Bohemian lignite seams. *International Journal of Coal Geology*, v. 53, n. 3, p. 153-165, 2003.
- NUCCI, G. S. *Manual de Processo Penal e Execução Penal*. 13. ed. Rio de Janeiro: Forense, 2016.
- ODUM, E. P. *Ecologia*. Rio de Janeiro: Guanabara, 1988.
- PEREIRA, F. F. et al. Migration of Fraser River Sockeye Salmon at the cellular level. *Fisheries Research*, v. 209, p. 156-166, 2019.
- PISONERO, J. et al. Present and future of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry in environmental chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 28, n. 11, p. 1315-1326, 2009.
- POSZWA, A.; DAMBRINE, E.; POLLIER, B.; ATTEIA, O. A comparison between Ca and Sr cycling in forest ecosystems. *Plant and Soil*, v. 225, n. 1-2, p. 299-310, 2004.
- POUILLY, M. et al. Trophic structure and mercury biomagnification in tropical fish assemblages, Bolivian Amazon. *PLoS ONE*, v. 9, n. 5, e96481, 2014.
- PROHASKA, T.; LATKOCZY, C.; SCHULTHEIS, G.; TESCHLER-NICOLA, M.; STINGEDER, G. Investigation of Sr isotope ratios in prehistoric human bones and teeth using laser ablation ICP-MS and ICP-MS after Rb/Sr separation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 17, n. 8, p. 887-891, 2002.
- PROHASKA, T. Use of sector field plasma mass spectrometers for stable isotope ratio analysis. In: *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, v. 41, p. 906-918, 2005.
- REATTO, A. et al. Origem e formação dos solos na bacia hidrográfica do Ribeirão Rodeador (DF). *Embrapa Cerrados-Documents (INFOTECA-E)*, 2014.
- REYNOLDS, A. C. et al. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sourcing of ponderosa pine used in Anasazi great house construction at Chaco Canyon, New Mexico. *Journal of Archaeological Science*, v. 32, n. 7, p. 1061-1075, 2005.
- REYNOLDS, A. C.; QUADE, J.; BETANCOURT, J. L. Strontium isotopes and nutrient sourcing in a semi-arid woodland. *Geoderma*, v. 189, p. 574-584, 2012.
- RIBEIRO, L. P. Evolução da cobertura pedológica dos tabuleiros costeiros e a gênese dos horizontes coesos. In: *Workshop Coesão em Solos dos Tabuleiros Costeiros*. Aracaju: Embrapa, 1998. p. 93-121.
- RICH, S. et al. Provenancing East Mediterranean cedar wood with the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ strontium isotope ratio. *Archaeological and Anthropological Sciences*, v. 8, n. 3, p. 467-476, 2016.
- RODRIGUES, C. I. et al. Stable isotope analysis for green coffee bean: a possible method for geographic origin discrimination. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 24, n. 1, p. 10-21, 2011.
- RUMMEL, S. et al. The challenge of authenticating citrus fruits and juices. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 58, n. 9, p. 5801-5808, 2010.

- RUSSELL, W. A.; PAPANASTASSIOU, D. A. Calcium isotope fractionation in ion-exchange chromatography. *Analytical Chemistry*, v. 50, n. 9, p. 1151-1154, 1978.
- RUSSO, R. E. et al. Laser ablation in analytical chemistry - a review. *Talanta*, v. 57, n. 3, p. 425-451, 2002.
- SAMEK, O. et al. Application of laser-induced breakdown spectroscopy to in situ analysis of liquid samples. *Optical Engineering*, v. 44, n. 10, p. 3382-3387, 2005.
- SANTOS, J. O. S. et al. A new understanding of the Provinces of the Amazon Craton based on integration of field mapping and U–Pb and Sm–Nd geochronology. *Gondwana Research*, v. 8, n. 2, p. 167-197, 2004.
- SANTOS, R. V. et al. Source area and seasonal $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations in rivers of the Amazon basin. *Hydrological Processes*, v. 29, n. 2, p. 187-197, 2015.
- SERVIÇO FLORESTAL BRASILEIRO. Plano Anual de Outorga Florestal 2017. Brasília: SFB, 2017.
- SPARKS DL, Page AL, Helmke PA, Loeppert RH, Soltanpour PN, Tabatabai MA, et al., editors. *Methods of soil analysis: Part 3 – Chemical methods*. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy; 1996. DOI: 10.2136/sssabookser5.3.
- STEWART, B. W. et al. Weathering processes and controls on the Sr and Nd isotopic composition of soils in a small forested Appalachian watershed. *Chemical Geology*, v. 146, n. 3-4, p. 121-143, 1998.
- SUGUIO, K. et al. Grupo Barreiras: a mais importante cobertura sedimentar de idade neogênica do leste brasileiro. *Anuário do Instituto de Geociências*, v. 28, n. 2, p. 101-110, 2005.
- SWOBODA, S. et al. Evaluation of sample preparation methods for the analysis of phosphorus in fertilisers by ICP-AES. *Microchimica Acta*, v. 162, p. 311-316, 2008.
- TABOURET, H. et al. Determination of the scale of otolith elemental maps for tracking recent migrations in silver eels by LA-ICP-MS. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, v. 67, p. 1478-1488, 2010.
- THOMAS, R. Beginner's Guide to ICP-MS - Part I. Spectroscopy, v. 16, p. 38-42, 2001a.
- THOMAS, R. Beginner's Guide to ICP-MS - Part II: The Sample-Introduction System. Spectroscopy, v. 16, p. 56-60, 2001b.
- THOMAS, R. Beginner's Guide to ICP-MS - Part III: The Plasma Source. Spectroscopy, v. 16, p. 26-30, 2001c.
- THOMAS, R. Beginner's Guide to ICP-MS - Part IX: Mass Analyzers: Collision/Reaction Cell Technology. Spectroscopy, v. 17, p. 42-48, 2003.
- VITOUSEK, P. M. et al. Human alteration of the global nitrogen cycle: Sources and consequences. *Ecological Applications*, v. 7, n. 3, p. 737-750, 1999.

VLAM, M.; DE GROOT, G. A.; BOOM, A.; COPINI, P.; LAROS, I.; VELDHUIJZEN, K.; ZUIDEMA, P. A. Developing forensic tools for an African timber: Regional origin is revealed by genetic characteristics, but not by isotopic signature. *Biological Conservation*, v. 220, p. 262-271, 2018.

WATKINSON, C. J.; GASSON, P. E.; REES, G. O.; BONER, M. The Development and Application of Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS) to Tropical Timber. *IAWA Journal*, v. 41, n. 4, p. 471-484, 2020.

WEST, J. B. et al. Stable isotopes as one of nature's ecological recorders. *Trends in Ecology & Evolution*, v. 21, n. 7, p. 408-414, 2006.

WIJNSTEKERS, W. The Evolution of CITES: A Bibliography of Literature. 9^a ed., CITES Secretariat, 2011.

WWF. Corruption and environment. World Wide Fund for Nature, 2023.