



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR
CURSO DE OCEANOGRAFIA

ANTONIA RUTE BEZERRA DA COSTA

ELEMENTOS TERRAS-RARAS NA INTERFACE CONTINENTE-OCEANO EM
FORTALEZA-CE, NE-BRASIL

FORTALEZA

2018

ANTONIA RUTE BEZERRA DA COSTA

ELEMENTOS TERRAS-RARAS NA INTERFACE CONTINENTE-OCEANO EM
FORTALEZA-CE, NE-BRASIL

Monografia apresentada ao Curso de Oceanografia do Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR) da Universidade Federal do Ceará, como requisito à obtenção do Título de Bacharel em Oceanografia.

Orientador: Prof. Dr. Tristan Charles Clitandre Rousseau.

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C87e Costa, Antonia Rute Bezerra da.
ELEMENTOS TERRAS-RARAS NA INTERFACE CONTINENTE-OCEANO EM
FORTALEZA-CE, NE-BRASIL / Antonia Rute Bezerra da Costa. – 2018.
58 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Instituto
de Ciências do Mar, Curso de Oceanografia, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Dr. Tristan Charles Clitandre Rousseau.

1. ETR. 2. Anomalia de Gd. 3. Agente de contraste. 4. Efluentes. I. Título.

CDD 551.46

ANTONIA RUTE BEZERRA DA COSTA

ELEMENTOS TERRAS-RARAS NA INTERFACE CONTINENTE-OCEANO EM
FORTALEZA-CE, NE-BRASIL

Monografia apresentada ao Curso de Oceanografia do Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR) da Universidade Federal do Ceará, como requisito à obtenção do Título de Bacharel em Oceanografia.

Aprovada em: __/__/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Tristan Charles Clitandre Rousseau (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Helena Becker
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Rozane Valente Marins
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

A minha família.

E aos educadores que me inspiraram.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família que sempre me apoia e que vibra com cada nova conquista.

Aos amigos que fiz na graduação por todos os bons momentos e os maus que superamos juntos.

Ao professor Tristan Rousseau por me apresentar os Elementos Terras-Raras (ETR), pela dedicação ao me orientar, pela paciência em todos os momentos, por me apoiar em minhas ideias e por também vibrar com cada conquista.

A professora Rozane Marins pelo apoio essencial para a produção deste estudo, por disponibilizar as dependências do Laboratório de Biogeoquímica Costeira (LBC) para a realização das fases de preparação das campanhas de amostragem e de tratamento das amostras.

Aos alunos do LBC por sempre proporcionarem um ambiente agradável de trabalho.

Ao professor Carlos Teixeira pela oportunidade de embarcar para realizar as coletas por meio do FUNCAP PRONEM PNE 0112-00007.01.00/16.

Ao pessoal do Laboratório de Avaliação de Contaminantes Orgânicos (LACOr), do Laboratório de Dinâmica Costeira (LABDIC) e do Laboratório de Oceanografia Geológica (LOG) pelos ótimos momentos durante os embarques e pela disposição em ajudar sempre.

A Crisiana Andrade e Cleidiane Gomes Lima do NUTEC (UFC-Pici) pela realização das análises dos elementos maiores.

A Poliana Dutra Maia por meio do projeto CNPq 454494/2014-9 e ao Artur Amorim da Universidade de Brasília (UnB) pela realização das análises dos ETR e ao Instituto de Criminalística da Polícia Federal pela disponibilidade do ICP-MS.

RESUMO

Os Elementos Terras-Raras (ETR) são um grupo de elementos com propriedades físico-químicas muito próximas que os tornam traçadores eficientes de fontes e processos geoquímicos. Dentro desse grupo o Gd vem se destacando atualmente por seu comportamento anômalo em águas continentais e marinhas. Isso é em decorrência do seu uso como agente de contraste em Ressonância Magnética e consequente transporte por meio de efluentes. A interface continente-oceano é um ambiente de transição impactado pela descarga de efluentes urbanos tratados ou não adequadamente. Dessa forma, pode demonstrar os efeitos das ações antropogênicas sobre o ambiente. O objetivo deste estudo foi caracterizar a distribuição espacial dos ETR na interface continente-oceano em Fortaleza-CE, buscando identificar eventuais anomalias de Gd. Para tanto, implantou-se um protocolo analítico para pré-concentração e análise de Elementos Terras-Raras. Os espectros de ETR normalizados apresentaram enriquecimento de ETR pesados típico para água do mar, porém não mostraram a presença de anomalia negativa de Ce também típica para esse ambiente. Os maiores somatórios de ETR foram para amostras de rio/estuário e os menores foram para amostras coletadas mais distantes da costa. Todas as regiões apresentaram anomalias positivas de Gd que indica que a cidade de Fortaleza é uma fonte de Gd antropogênico para o oceano. A principal fonte identificada foi o emissário submarino. Através de uma abordagem original observando a evolução do Gd antropogênico em função da salinidade estimou-se que o emissário aporta anualmente ao oceano cerca de 25 kg deste contaminante emergente.

Palavras-chave: ETR. Anomalia de Gd. Agente de contraste. Efluentes.

ABSTRACT

Rare Earth Elements (REE) are a group of elements characterized by very close physical-chemical properties that make them a suitable tracer of source and geochemical process. Within this group, Gd is currently standing out for its anomalous behavior in continental and marine waters. This is due to its use as a contrast agent in Magnetic Resonance Imaging and consequent transport through effluents. The continent-ocean interface is a transition environment impacted by the discharge of urban effluents from treated or untreated sewage can demonstrate the effects of anthropogenic actions on the environment. The objective of this study was to characterize the REE spatial distribution at the continent-ocean interface in Fortaleza-CE, in order to identify any Gd anomalies. For this, an analytical protocol for preconcentration and analysis of Rare Earth Elements was implemented. The normalized REE patterns presented an enrichment in heavy REE typical for sea water but did not show the presence of a negative Ce anomaly also typical for this environment. The highest REE concentration sums were for river / estuary samples and the lowest were for samples distant from the coast. All regions presented positive Gd anomalies. This implies that the city of Fortaleza is an anthropogenic source of Gd for the ocean. The main Gd source identified was the submarine sewage outfall. By an original approach observing the Anthropogenic Gd vs salinity an annual emission from the sewage to the ocean of about 25 kg could be estimated.

Keywords: REE. Gd anomaly. Contrast agent. Effluents.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Concentrações de ETR na água do mar, em várias fases de sedimentos marinhos e basalto.....	17
Figura 2. Espectros de ETR normalizados por PAAS (Post Archean Australian Shale) de água do mar.....	18
Figura 3. Estruturas dos Gd-BCAs utilizados atualmente em MRI.....	20
Figura 4. Espectros de ETR de rios na Alemanha com anomalias positivas de Gd.....	21
Figura 5. Espectros de ETR do lago Paranoá com anomalias positivas de Gd.....	22
Figura 6. Espectros de ETR a) do rio Atibaia e b) do ribeirão Anhumas com anomalias positivas de Gd.....	23
Figura 7. Espectros de ETR dos emissários submarinos Rio Vermelho (superfície: ERVS e fundo: ERVD) e Boca do Rio (superfície: EBRS e fundo: EBRD).....	24
Figura 8. Número de artigos sobre a determinação de ETR em águas naturais publicados por ano.....	25
Figura 9. Localização das clínicas que oferecem o exame de ressonância magnética em Fortaleza	29
Figura 10. Padrão de circulação das correntes superficiais com valores de velocidade (m/s).....	31
Figura 11. Mapa com localização dos pontos amostrais	34
Figura 12. Fluxograma do protocolo analítico.....	35
Figura 13. Intercomparação de concentrações em ETR na água de referência SLRS-6 das medidas realizadas por meio de diferentes métodos.....	41
Figura 14. Espectros de ETR para as regiões a) do estuário do rio Cocó, b) de descarga do rio Cocó, c) de descarga do riacho Maceió, d) do emissário submarino, e) de descarga do rio Ceará e f) do estuário do rio Ceará.....	46
Figura 15. Espectros de ETR para as amostras mais distantes da costa.....	47

Figura 16. Espectros de ETR das amostras 6 e 10 (este estudo) e da amostra Am3 0901 90m (Rousseau <i>et al.</i> , 2015).....	48
Figura 17. Espectro de ETR da amostra 11S e polinômio de terceira ordem ajustado para o mesmo.....	49
Figura 18. Variação do Gd antrópico em função da salinidade para as regiões a) do emissário submarino, b) do rio Cocó e c) do rio Ceará.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados complementares dos pontos amostrais.....	32
Tabela 2. Características dos <i>spikes</i> utilizados neste estudo.....	40
Tabela 3. Concentrações (ppm) dos elementos maiores nas amostras pré-concentradas.....	42
Tabela 4. Concentrações e somatório dos ETR, ambos em pmol.kg^{-1}	44
Tabela 5. Fracionamento entre LREE e HREE, anomalia de Ce, anomalia de Gd (1: polinômio de terceira ordem, 2: Kulaksız e Bau (2007) e 3: Kulaksız e Bau (2013)), Gd antrópico (pmol.kg^{-1}).....	50

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo Geral.....	15
2.2 Objetivos Específicos	15
3. REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1 Elementos Terras-Raras no ambiente aquático	16
3.2 Normalização e fracionamento	17
3.3 Usos dos Elementos Terras-Raras	19
3.4 Uso do Gd em Imagiologia de Ressonância Magnética.....	19
3.5 Anomalias positivas de Gd	20
3.6 Anomalias positivas de Gd no Brasil.....	22
3.7 Análises de Elementos Terras-Raras na água do mar.....	24
4. ÁREA DE ESTUDO	27
4.1 Contextualização	27
4.2 Condições climatológicas e parâmetros oceanográficos.....	30
5. MATERIAL E MÉTODOS	32
5.1 Amostragem	32
5.2 Protocolo analítico	35
5.2.1 Reagentes e preparação do material.....	35
5.2.2 Filtração.....	36
5.2.3 Acidificação	36
5.2.4 Adição de <i>spike</i>	36
5.2.5 Extração em fase sólida	37
5.2.6 Eluição.....	38
5.2.7 Troca de matriz e pré-concentração final.....	38
5.2.8 Controle da eficiência de remoção da matriz	39
5.2.9 Análise por ID-ICPMS.....	39
5.2.10 Correção de óxidos.....	40
5.2.11 Validação da medida	41
6. RESULTADOS	42
6.1 Eficiência do protocolo de extração	42
6.2 Concentração em ETR	43

7. DISCUSSÃO	45
8. CONCLUSÃO.....	54
REFERÊNCIAS	55

1. INTRODUÇÃO

Os Elementos Terras Raras (ETR, em inglês REE: Rare Earth Elements) também conhecidos como lantanídeos são: Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Samário (Sm), Európio (Eu), Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Disprósio (Dy), Hólmio (Ho), Érbio (Er), Túlio (Tm), Itérbio (Yb) e Lutécio (Lu). Esses 14 elementos possuem número atômico que varia do 57 (La) ao 71 (Lu) (Henderson, 1984). Podem ser classificados como Elementos Terras Raras Leves (LREE, do La ao Nd), Elementos Terras Raras Médios (MREE, do Sm ao Tb) e Elementos Terras Raras Pesados (HREE, do Dy ao Lu) (Deberdt *et al.*, 2002). São metais traços que se apresentam mais frequentemente no estado de oxidação trivalente e podem ser utilizados como traçadores de fontes e processos em diversos ambientes (Henderson, 1984; Gaillardet *et al.*, 2003).

A interface continente-oceano é um ambiente de transição caracterizada por ser extremamente dinâmica, dominada por processos característicos tanto do ambiente costeiro quanto oceânico. Abriga ecossistemas importantes, possui grande biodiversidade, além de importância econômica (Ramesh *et al.*, 2015). Atualmente, essa interface vem sofrendo alterações devido as atividades antropogênicas como a industrialização e a urbanização (Lacerda *et al.*, 2002). Uma das consequências dessas atividades é a descarga de efluentes na hidrosfera oriundos ou não de estações de tratamento de esgoto.

Tratando-se dos ETR, em áreas industrializadas que possuem população densa e sistemas de saúde desenvolvidos há a presença de anomalias positivas de Gd em corpos hídricos devido ao uso de Agentes de Contraste à Base de Gadolínio em Imagiologia de Ressonância Magnética e seu consequente transporte por meio da emissão inadequada de efluentes urbanos e hospitalares (Bau e Dulski, 1996; Kulaksız e Bau, 2007; 2011; Tepe *et al.*, 2014). Estudos recentes têm evidenciado a propagação e a detectabilidade destas anomalias positivas de Gd para o meio marinho (Hatje *et al.*, 2016; Johannesson *et al.*, 2017; Pedreira *et al.*, 2018). Dessa forma, o estudo dos Elementos Terras-Raras na interface continente-oceano tem o potencial de rastrear impactos de atividades antrópicas nos oceanos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Caracterizar a distribuição espacial dos Elementos Terras-Raras na interface continente-oceano em Fortaleza-Ceará, NE-Brasil.

2.2 Objetivos Específicos

- Implantar no Labomar um protocolo analítico para a pré-concentração e análise de Elementos Terras-Raras em águas naturais;
- Determinar as concentrações dos Elementos Terras-Raras em amostras de água e identificar eventuais anomalias de Gd;
- Traçar fontes responsáveis pela distribuição dos Elementos Terras-Raras em áreas-chave do litoral de Fortaleza.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

A série dos lantanídeos é caracterizada pelo preenchimento gradual da camada eletrônica 4f que confere a estes elementos propriedades físico-químicas muito próximas. Os ETR se apresentam mais frequentemente no estado de oxidação trivalente, com exceção do Cério (Ce) e do Európio (Eu) que podem se apresentar também no estado de oxidação tetravalente e bivalente, respectivamente. Além disso, o aumento do número atômico desses elementos é acompanhado de uma diminuição de raio iônico (Henderson, 1984) que ocasiona uma variação gradual de reatividade em processos geoquímicos. Por estas razões os ETR são traçadores eficientes de fontes e processos geoquímicos (Johannesson *et al.*, 2017).

3.1 Elementos Terras-Raras no ambiente aquático

Em ambiente aquático os ETR podem ser identificados em três diferentes compartimentos: particulado, coloidal e dissolvido (Sholkovitz, 1990). Em águas continentais o teor de ETR nas fases dissolvidas varia, em sua maioria, entre 1 ppt e 1 ppb (Gaillardet *et al.*, 2003). Na fase dissolvida esses elementos têm sua concentração e fracionamento dependentes do pH e da presença de coloides. Em pH básico, por exemplo, esses elementos se apresentam em baixas concentrações e mais fracionados (Sholkovitz, 1995).

Nos estuários os ETR são removidos da coluna d'água e fracionados junto a coagulação e floculação dos coloides, os seus principais carreadores. Já no oceano os ETR sofrem, por exemplo, desprendimento das partículas aos quais estavam agregados devido a abundância de cátions e acabam liberados de volta à solução (Sholkovitz, 1993; Rousseau *et al.*, 2015; Johannesson *et al.*, 2017). Os rios são uma importante fonte de ETR para os oceanos, porém os processos que ocorrem em zona de mistura estuarina reduzem consideravelmente o fluxo fluvial desses elementos na fase dissolvida para o oceano (Nozaki, 2001).

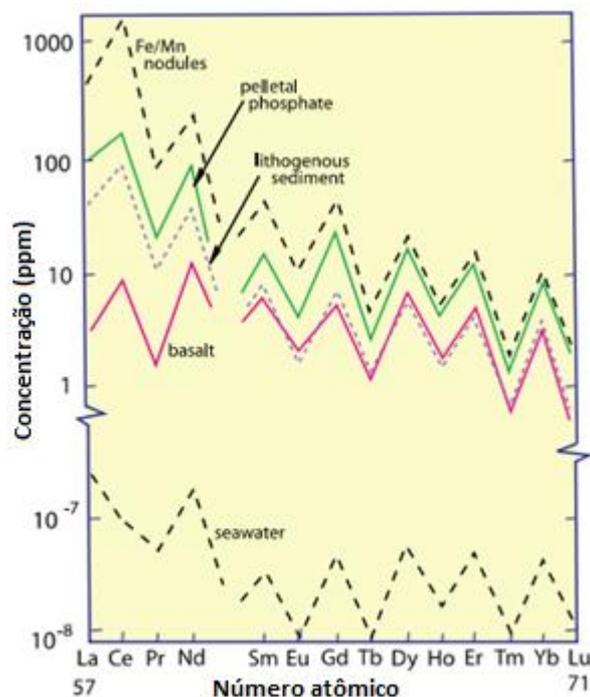
No oceano aberto os ETR apresentam concentrações da ordem de 2 ppt para o Nd (Zheng *et al.*, 2016) e são menos concentrados que em águas continentais. Estes elementos possuem perfis de tipo nutriente caracterizados por um aumento de concentrações com a profundidade e ao longo do esquema de circulação termohalina global. Em contraste o Ce pode ser oxidado nesse

ambiente, o que leva a formação de sua espécie insolúvel rapidamente removida por associação às partículas em suspensão e, assim, sua concentração é desacoplada dos demais ETR na coluna d'água. A adsorção em partículas é o maior processo que remove ETR da coluna d'água. Mas, além deste processo, esses elementos podem sofrer remoção devido ao transporte lateral ao longo das correntes (Nozaki, 2001). O tempo de residência oceânica dos ETR é estimado entre 200 e 1000 anos para o Nd (Tachikawa *et al.*, 1999).

3.2 Normalização e fracionamento

O plote simples das concentrações de ETR ordenados por número atômico mostra um padrão que segue a regra de Oddo-Harkins onde elementos de número atômico par são mais abundantes do que os elementos de número atômico ímpar (Fig. 1) (Piper e Bau, 2013). Variações mais sutis de abundâncias relativas podem ocorrer e são reveladas ao se normalizar os dados de concentração de ETR. A normalização consiste em dividir as concentrações de ETR na amostra pelas concentrações em ETR de um material de referência obtendo-se espectros de ETR normalizados. Neste estudo as normalizações são feitas por PAAS (Post Archean Australian Shale) (McLennan *et al.*, 1993).

Figura 1. Concentrações de ETR na água do mar, em várias fases de sedimentos marinhos e basalto.

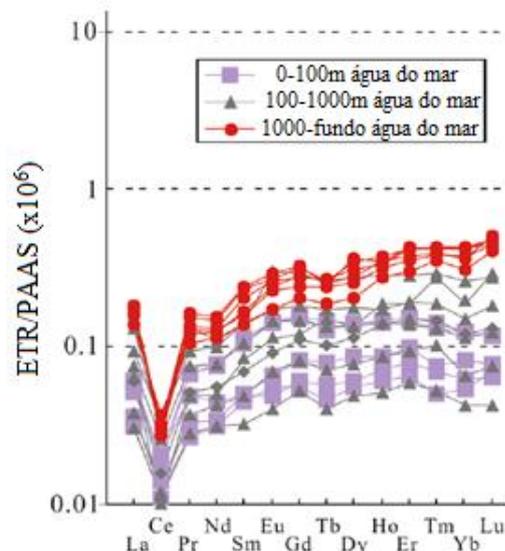


Fonte: adaptado de Piper e Bau (2013).

A normalização permite a verificação da ocorrência de enriquecimento em LREE, MREE, HREE ou de anomalias. Estes enriquecimentos relativos são devido ao fracionamento de ETR em suas matrizes geoquímicas. Tais fracionamentos ocorrem em condições de alta temperatura e pressão durante a diferenciação de fases minerais no manto (Frey, 1984). Uma vez trazidos para a superfície da terra, estes fracionamentos são armazenados em rochas e minerais e conservados em sedimentos. O fracionamento de baixa pressão e temperatura ocorre em fase aquosa pela diferença gradual de reatividade de ETR dissolvidos na adsorção ou pela formação de complexos, por exemplo (Sholkovitz, 1995).

Anomalias de Ce e Eu ocorrem devido ao fracionamento destes elementos quando têm suas valências alteradas para +IV e +II, respectivamente. Um exemplo disso ocorre nos rios, pois o Ce 3+ no material em suspensão é oxidado a Ce 4+. Este permanece assim quando entra no oceano e acaba se tornando exaurido neste ambiente em relação aos outros ETR. Desta forma, a normalização habilita o uso de ETR normalizados como traçadores de fontes e processos em diversos ambientes (Piper e Bau, 2013). A título de exemplo, apresenta-se espectros de ETR dissolvidos no oceano (Fig. 2) onde estes elementos apresentam enriquecimento em HREE e anomalia negativa de Ce, e as concentrações aumentam com a profundidade.

Figura 2. Espectros de ETR normalizados por PAAS (Post Archean Australian Shale) de água do mar.



Fonte: adaptado de Deng *et al.* (2017).

3.3 Usos dos Elementos Terras-Raras

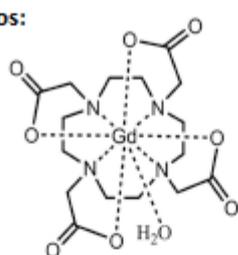
Os ETR têm ampla aplicação tecnológica e mesmo em pequenas quantidades eles estão em inúmeros produtos comuns do dia a dia do ser humano como computadores, *smartphones* e TVs. São vistos como “metais verdes” porque compõem ímãs de turbinas de usinas eólicas e de veículos elétricos híbridos, e são conversores catalíticos automotivos que minimizam emissões tóxicas para a atmosfera (Chakhmouradian e Wall, 2012). Os ETR também são utilizados como catalisadores para o craqueamento de frações do petróleo, em material para polimento e descoloração de vidro, na composição de lâmpadas fluorescentes, na produção de químicos com usos farmacêuticos e na fabricação de lasers que possuem, por exemplo, aplicações em odontologia e oftalmologia (Martins e Isolani, 2005). Esses elementos também possuem aplicações militares (exemplos: lasers, radar e comunicação) e médicas como agentes de contraste em Imagiologia de Ressonância Magnética (Zepf, 2013).

3.4 Uso do Gd em Imagiologia de Ressonância Magnética

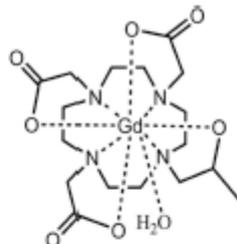
A Imagiologia de Ressonância Magnética (MRI-Magnetic Resonance Imaging) é um meio muito eficaz de se obter imagens anatômicas e funcionais de tecidos moles doentes. Para tanto a utilização de agentes de contraste é comum. Desde a primeira aprovação em 1988, os Agentes de Contraste à Base de Gadolínio do inglês Gd-Based Contrast Agents (Gd-BCAs) passaram a ser os mais utilizados em MRI (Zhuxian e Zheng-Rong, 2013). A disseminação do uso dos Gd-BCAs em MRI se deu por suas características como a rápida eliminação do corpo por meio da excreção renal, a baixa toxicidade e a estabilidade na circulação sanguínea. O íon Gd livre na circulação sanguínea é tóxico, porém em forma de quelato passa a ter uma rápida depuração e consequente baixa toxicidade. Já a estabilidade está relacionada à liberação ou não do íon Gd na circulação sanguínea, pois se refere a quão resistente à quebra pelos processos metabólicos são os componentes do agente. Dessa forma, os Gd-BCAs no mercado são diferenciados pelos agentes quelatantes que os compõem, assim como a estabilidade dos mesmos (Elias Junior *et al.*, 2008). De acordo com o tipo de quelatante, os Gd-BCAs podem ser classificados em lineares e macrocíclicos. A figura 3 representa alguns Gd-BCAs utilizados no mercado.

Figura 3. Estruturas dos Gd-BCAs utilizados atualmente em MRI.

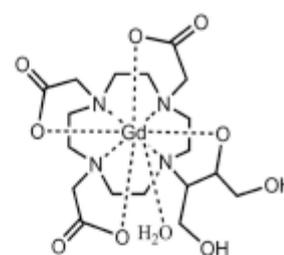
Macrocíclicos:



Gd-DOTA (DOTAREM®)

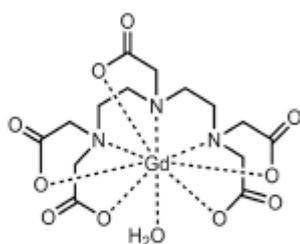


Gd(HP-DO3A) (Prohance®)

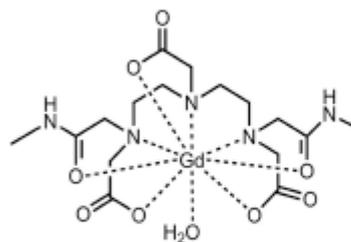


Gd(DO3A-butrol) (Gadovist®)

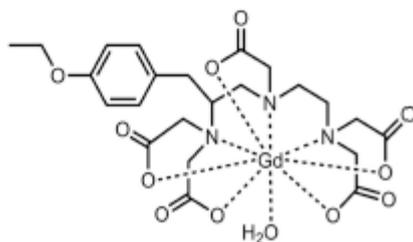
Lineares:



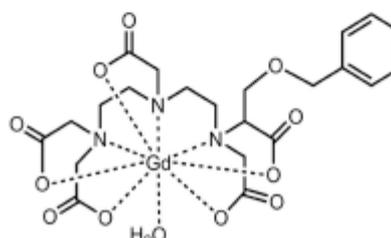
Gd-DTPA (MAGNEVIST®)



Gd(DTPA-BMA) (OMNISCAN®)



Gd-BOPTA (Multihance®)



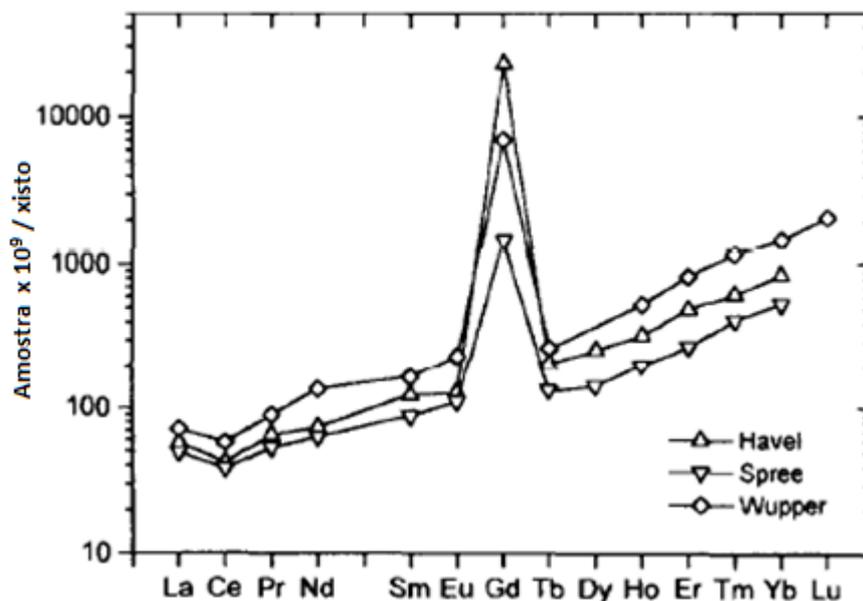
Gd(EOB-DTPA) (EOVIST®)

Fonte: adaptado de Zhuxian e Zheng-Rong (2013).

3.5 Anomalias positivas de Gd

O uso do Gd como agente de contraste em Imagiologia de Ressonância Magnética tem sido considerado a causa de anomalias positivas de Gd (Fig. 4) verificadas em diversas partes do mundo como Estados Unidos da América, Europa, Japão e Austrália (Bau e Dulski, 1996; Bau *et al.*, 2006; Lawrence, 2010).

Figura 4. Espectros de ETR de rios na Alemanha com anomalias positivas de Gd.



Fonte: adaptado de Bau e Dulski (1996).

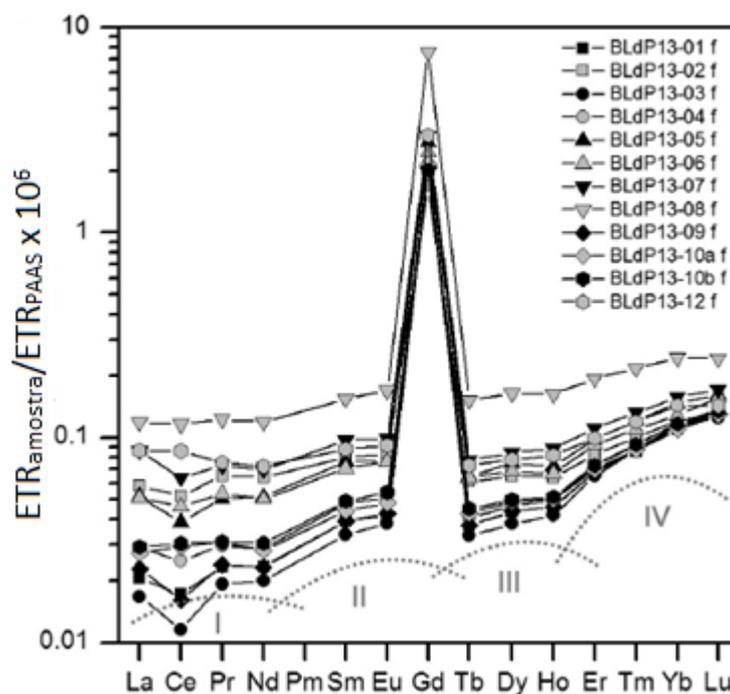
Vale ressaltar que a origem do Gd antropogênico que resulta nessas anomalias é verificada em áreas com população densa, industrializadas e com alto desenvolvimento de sistemas de saúde (Bau e Dulski, 1996; Bau *et al.*, 2006). O Gd antropogênico é muito estável e possui longa meia-vida ambiental (Bau e Dulski, 1996; Möller *et al.*, 2000; Kulaksız e Bau, 2007; 2011). Por essas características ele não fica retido em estações de tratamento de esgoto e consegue entrar em rios, lagos, águas subterrâneas e em água de torneira que em certas regiões são utilizadas como água para consumo humano (Bau *et al.*, 2006; Kulaksız e Bau, 2007; 2011; Tepe *et al.*, 2014).

O comportamento estável do Gd antropogênico permite traçar a origem e destino de uma água em um processo de mistura, além de revelar a presença de efluentes oriundos de estações de tratamento de esgoto (Möller *et al.*, 2000; Bau *et al.*, 2006; Kulaksız e Bau, 2007). Contudo, a presença de anomalias positivas de Gd em inúmeros ambientes já dificulta o uso de Gd como indicador geoquímico natural (Bau e Dulski, 1996; Kulaksız e Bau, 2007). Vale ressaltar que não existe legislação que determine limites de concentração para este contaminante emergente no ambiente.

3.6 Anomalias positivas de Gd no Brasil

Merschel *et al.* (2015) relataram pela primeira vez no Brasil a presença de anomalia positiva de Gd no Lago Paranoá em Brasília-DF (Fig. 5). Foram realizadas coletas no período seco e no período chuvoso em vários pontos no lago incluindo as proximidades de duas estações de tratamento de esgoto. A anomalia foi atribuída ao Gd antropogênico utilizado como agente de contraste em Imagiologia de Ressonância Magnética cuja entrada no lago é por meio dos efluentes das estações de tratamento de esgoto. E observou-se um aumento da anomalia entre as duas amostragens que foi atribuído ao aumento do número de exames de ressonância magnética realizados no Distrito Federal. Amorim (2018) verificou que a distribuição do Gd antropogênico no Lago Paranoá pode variar consideravelmente. Além disso, o autor constatou que as Estações de Tratamento de Esgoto Sul e Norte e o Riacho Fundo são a maior fonte de *input* e o tributário com maior contribuição no aporte de Gd antropogênico no Lago Paranoá, respectivamente.

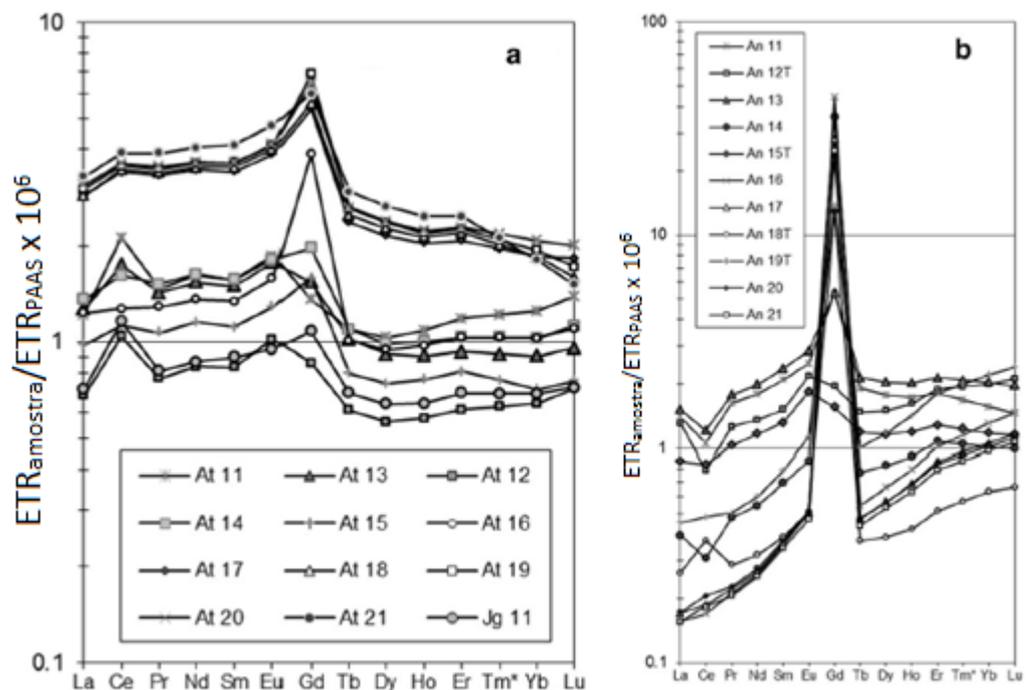
Figura 5. Espectros de ETR do lago Paranoá com anomalias positivas de Gd.



Fonte: adaptado de Merschel *et al.* (2015).

Campos e Enzweiler (2016) relataram a presença de anomalias positivas de Gd no Brasil para o rio Atibaia (Fig. 6a) e um de seus tributários, o ribeirão Anhumas (Fig. 6b), no estado de São Paulo. Ambos recebem efluentes de estações de tratamento de esgoto. A anomalia também foi atribuída ao Gd antropogênico utilizado como agente de contraste em Imagiologia de Ressonância Magnética via entrada de efluentes de estações de tratamento de esgoto. Além disso, o estudo apontou que no geral houve uma tendência de as anomalias de Gd estarem relacionadas à densidade urbana.

Figura 6. Espectros de ETR a) do rio Atibaia e b) do ribeirão Anhumas com anomalias positivas de Gd.

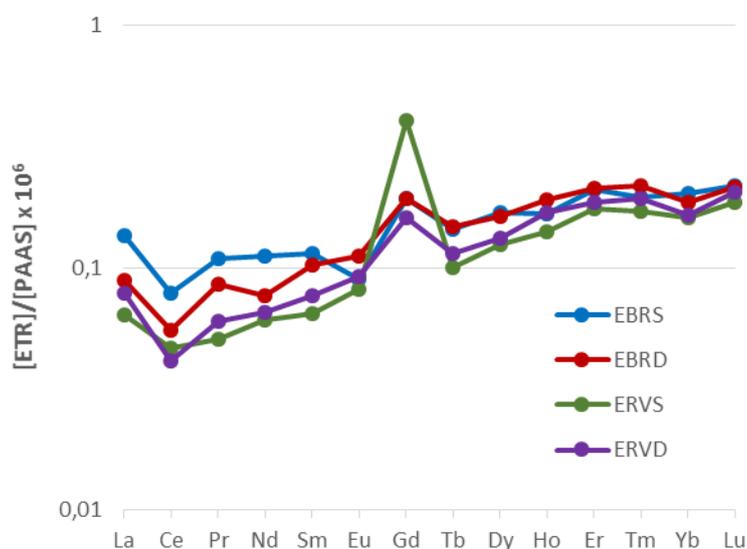


Fonte: adaptado de Campos e Enzweiler (2016).

Pedreira *et al.* (2018) relataram anomalias positivas de Gd devido a efluentes hospitalares para a região Nordeste do Brasil na costa de Salvador-BA. As anomalias mais expressivas foram observadas nas proximidades dos emissários submarinos Rio Vermelho e Boca do Rio (Fig. 7), sendo as concentrações de Gd no primeiro duas vezes maiores que a concentração média para todas as outras amostras e a entrada de efluentes provenientes do segundo menor que o primeiro. Os autores observaram que o tratamento para retirada de partículas feito nas estações de tratamento de esgoto dos dois

emissários e a mistura com água do mar não remove ETR e estimaram que entre 255 e 738 kg de Gd antrópico são aportados no país anualmente considerando um balanço de massas da vazão dos emissários submarinos brasileiros e extrapolando o comportamento do Gd nos emissários de Salvador. É a primeira estimativa do aporte de Gd antrópico para o oceano feita no Brasil, porém foi feita considerando que todas as cidades que possuem emissários são fontes de Gd e que em todas estas se comportaria da mesma maneira. Dessa forma, se faz necessária a melhoria dessa estimativa e o monitoramento da evolução deste contaminante emergente.

Figura 7. Espectros de ETR dos emissários submarinos Rio Vermelho (superfície: ERVS e fundo: ERVD) e Boca do Rio (superfície: EBRS e fundo: EBRD).

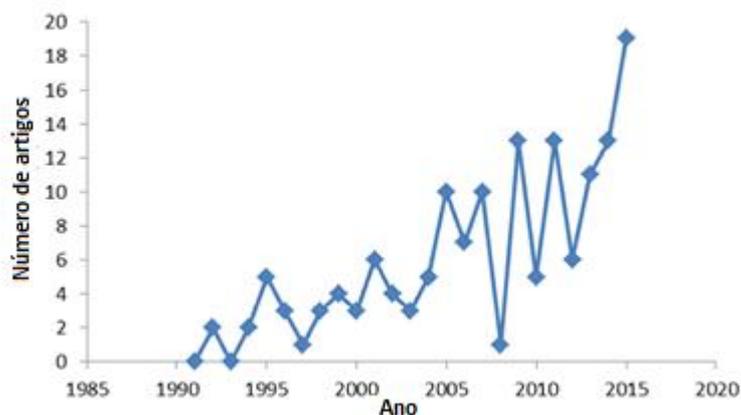


Fonte: adaptado de Pedreira *et al.* (2018).

3.7 Análises de Elementos Terras-Raras na água do mar

Com o advento dos espectrômetros de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) nos anos 90, a análise precisa e rápida de ETR em águas se popularizou (Fig. 8). O ICP-MS é composto de uma fonte iônica, um analisador de massa e um detector, este aparelho permite a análise de quase todos os elementos químicos com alta sensibilidade. Dessa forma, essa técnica atende perfeitamente aos requisitos das análises de concentrações em nível de traços (Ammann, 2007; Pröfrock e Prange, 2012).

Figura 8. Número de artigos sobre a determinação de ETR em águas naturais publicados por ano.



Fonte: adaptado de Fisher e Kara (2016).

A análise dos ETR em matrizes salinas é, no entanto, um desafio. Por serem ultratraços e próximos do limite de detecção dos espectrômetros de massas há um certo risco de contaminação da amostra e a pré-concentração destes é necessária. Também, o alto teor salino impede a medição direta e deve ser removido (Fisher e Kara, 2016). Além disso, o Ba presente na matriz é um interferente e, dessa forma, é necessário a realização de procedimentos que minimizem sua interferência.

A etapa de pré-concentração pode ser realizada por meio da extração em fase sólida (SPE-Solid Phase Extraction). Existem vários métodos de SPE e estes se diferenciam pelo tipo de suporte sólido. Os suportes sólidos para SPE podem ser poliméricos, à base de sílica ou de outros tipos. Além da extração em fase sólida, a pré-concentração pode ser realizada por meio dos métodos de extração líquido-líquido, co-precipitação e precipitação (Fisher e Kara, 2016).

O manuseio da amostra durante a pré-concentração/separação química induz um risco de perda de parte da amostra e assim de influir na exatidão da medida. É possível determinar as concentrações de ETR na água do mar com alta exatidão e precisão usando a técnica de diluição isotópica com a espectrometria de massas (ID ICP-MS, do inglês Isotope Dilution-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) (Nozaki, 2001).

A diluição isotópica consiste na mistura da amostra com uma quantidade precisa de soluções monoelementares artificialmente enriquecidas em um

isótopo. A razão isotópica entre dois isótopos (um natural e um enriquecido) varia de acordo com a concentração da amostra e permite o cálculo da concentração na amostra. Este método que permite a correção do rendimento que pode ser afetado durante o processo de tratamento da amostra e de variações de sensibilidade do aparelho ao longo da sessão analítica é mais preciso que a calibração externa convencional.

4. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo (Fig. 9) envolve a região da plataforma continental do Ceará adjacente à cidade de Fortaleza. Engloba-se desde a região da foz do rio Cocó até a região da foz do rio Ceará, incluindo-se a região da foz do riacho Maceió e a região de descarga do emissário submarino de Fortaleza.

4.1 Contextualização

Fortaleza, a capital do estado do Ceará, possui cerca de 2,4 milhões de habitantes distribuídos em quase 315 km² e ocupa o 9º lugar no *ranking* dos municípios com maior densidade demográfica no país (cidades.ibge.gov.br/brasil/ce/fortaleza/panorama, acesso em: 22 nov. de 2018). Dentre as várias vantagens que a cidade possui ressalta-se a existência de facilidades médicas onde estão inseridas as clínicas que oferecem o exame de ressonância magnética. Em levantamento verificou-se que 19 clínicas oferecem esse exame em Fortaleza e que estas se concentram principalmente em bairros nobres (Fig. 9).

O rio Cocó é responsável por drenar uma área de cerca de 304,6 km², é semiperene; a sua foz sofre influência das marés e possui um estuário alongado e estreito. Já o rio Ceará é responsável por drenar uma área de cerca de 555,9 km², também é semiperene e é influenciado pelas marés na região de sua foz onde há a formação de um estuário (Cogerh, 2010). Parte da área de drenagem dos dois rios está inserida na zona urbana da cidade de Fortaleza e, dessa forma, ambos os rios sofrem os efeitos das atividades antropogênicas por meio do recebimento de efluentes (Nilin *et al.*, 2013; Duaví *et al.*, 2015). O riacho Maceió tem sua origem na lagoa do Papicu e deságua na avenida Beira-Mar. Atualmente se encontra quase totalmente canalizado e, assim como os rios Ceará e Cocó, também sofre com os impactos antropogênicos por meio do recebimento de efluentes que tornam suas águas poluídas (Fechine, 2007).

O emissário submarino de Fortaleza foi construído na década de 1970 e é responsável por transferir para o oceano o esgoto coletado na Estação de Pré-Condicionamento de Esgoto (EPC) que opera atualmente com vazão em torno de 2,2 m³/s. Trata-se de uma tubulação de 1.500 mm em aço revestido por concreto

com 3.205 metros de comprimento, sendo que nos últimos 600 metros, em uma profundidade de 16 metros, há 120 difusores de 10 cm de diâmetro. Os efluentes lançados no oceano por meio do emissário submarino são tratados por: dispersão, diluição e decaimento bacteriano. Esses processos ocorrem dentro do ambiente marinho e garantem a obtenção de níveis adequados para as concentrações de poluentes antes que a mistura de efluentes e água do mar atinja áreas de usos benéficos. A cobertura atual deste emissário submarino é de aproximadamente 49% das águas residuais de Fortaleza (Cagece, 2014).

Figura 9. Localização das clínicas que oferecem o exame de ressonância magnética em Fortaleza



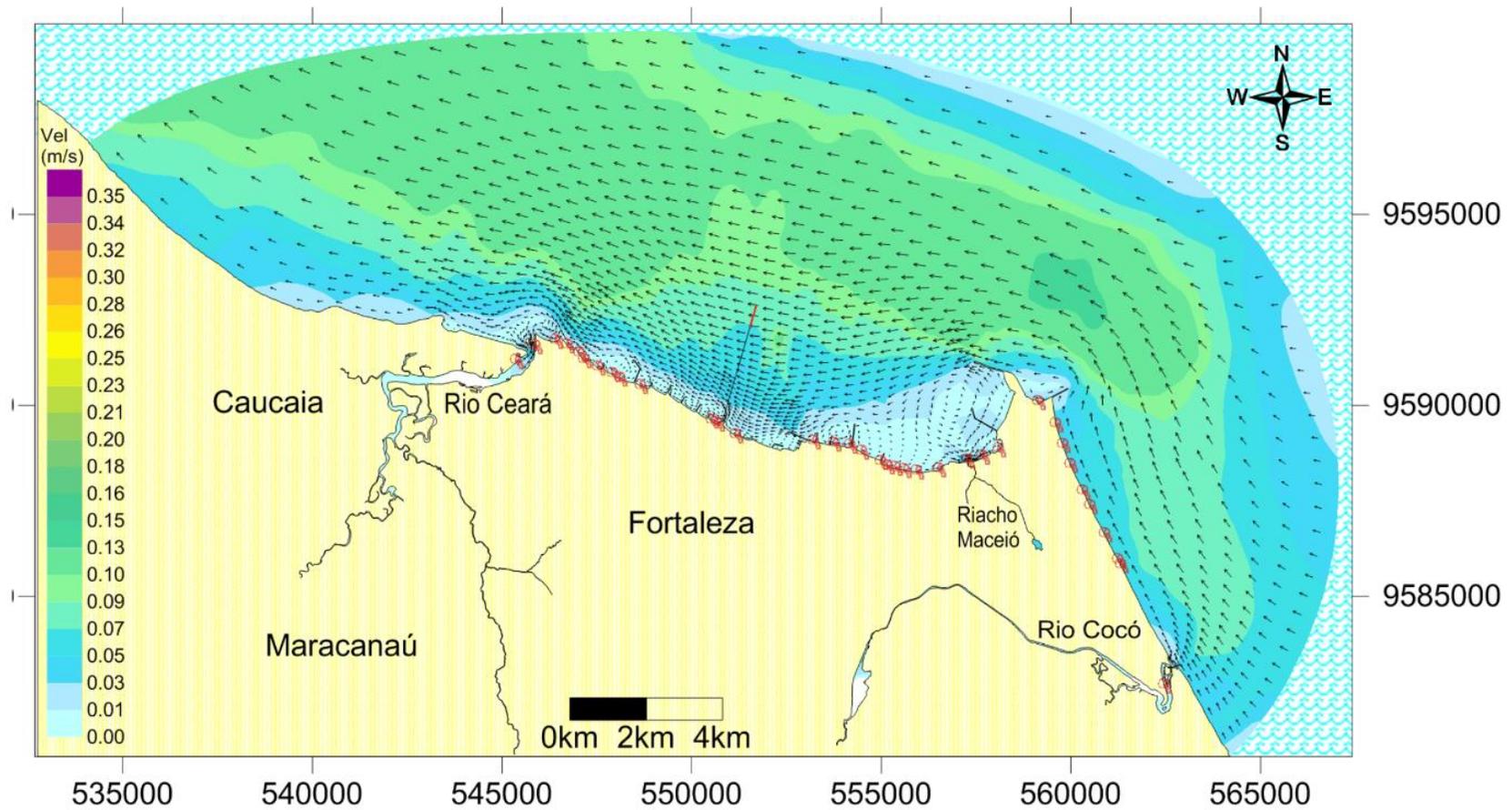
Fonte: Google Maps (2018) e Google Earth Pro (2018).

4.2 Condições climatológicas e parâmetros oceanográficos

A área de estudo possui um clima predominante do tipo Tropical Semiárido. O regime pluviométrico é caracteristicamente cíclico, possuindo um período chuvoso curto e irregular dentro do primeiro semestre do ano e um período seco mais longo dentro do segundo semestre. Há influência da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) e dos fenômenos El Niño e La Niña que podem provocar mudanças na ocorrência das precipitações (Semace, 2016). Os ventos predominantes na região são os ventos alísios (Maia, 2004; Silva, 2012). De acordo com Maia (1998) o vento apresenta velocidade média anual entre 2,5 e 4,5 m.s⁻¹, sendo que os maiores valores são registrados para o segundo semestre e sendo predominante a direção entre SE e E.

O regime de marés é semidiurno, ou seja, em um mesmo dia há duas preamares e duas baixa-mares. Além disso, ressalta-se que as amplitudes variam entre 2 e 4 m caracterizando a área como um ambiente de mesomaré (Paula *et al.*, 2015). Os registros de ondas feitos por Maia (1998) para a região do porto do Mucuripe indicam a predominância de ondas do tipo sea geradas por influência dos ventos locais. Além disso, as frequências variam pouco e o segundo semestre apresenta uma frequência mais significativa de ondas de maior altura. As correntes superficiais possuem velocidades que variam entre 0,22 e 0,68 m.s⁻¹ no período de estiagem e entre 0,08 e 0,58 m.s⁻¹ no período chuvoso (Maia, 1998), havendo predominância da corrente paralela à costa, gerada pelos ventos na direção WNW (Pereira *et al.*, 2015) (Fig. 10).

Figura 10. Padrão de circulação das correntes superficiais com valores de velocidade (m/s).



Fonte: adaptado de Pereira *et al.* (2015).

5. MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Amostragem

Amostras de água da plataforma continental adjacente à Fortaleza e dos estuários dos rios Cocó e Ceará foram coletadas em três embarques realizados durante o período chuvoso nos meses de abril e maio de 2018. Os pontos amostrados foram selecionados dentro da malha amostral do projeto CIRCONPLACE (Importância da Circulação para o Transporte e Destino de Contaminantes Orgânicos na Plataforma Continental do Ceará) e estão representados na figura 11.

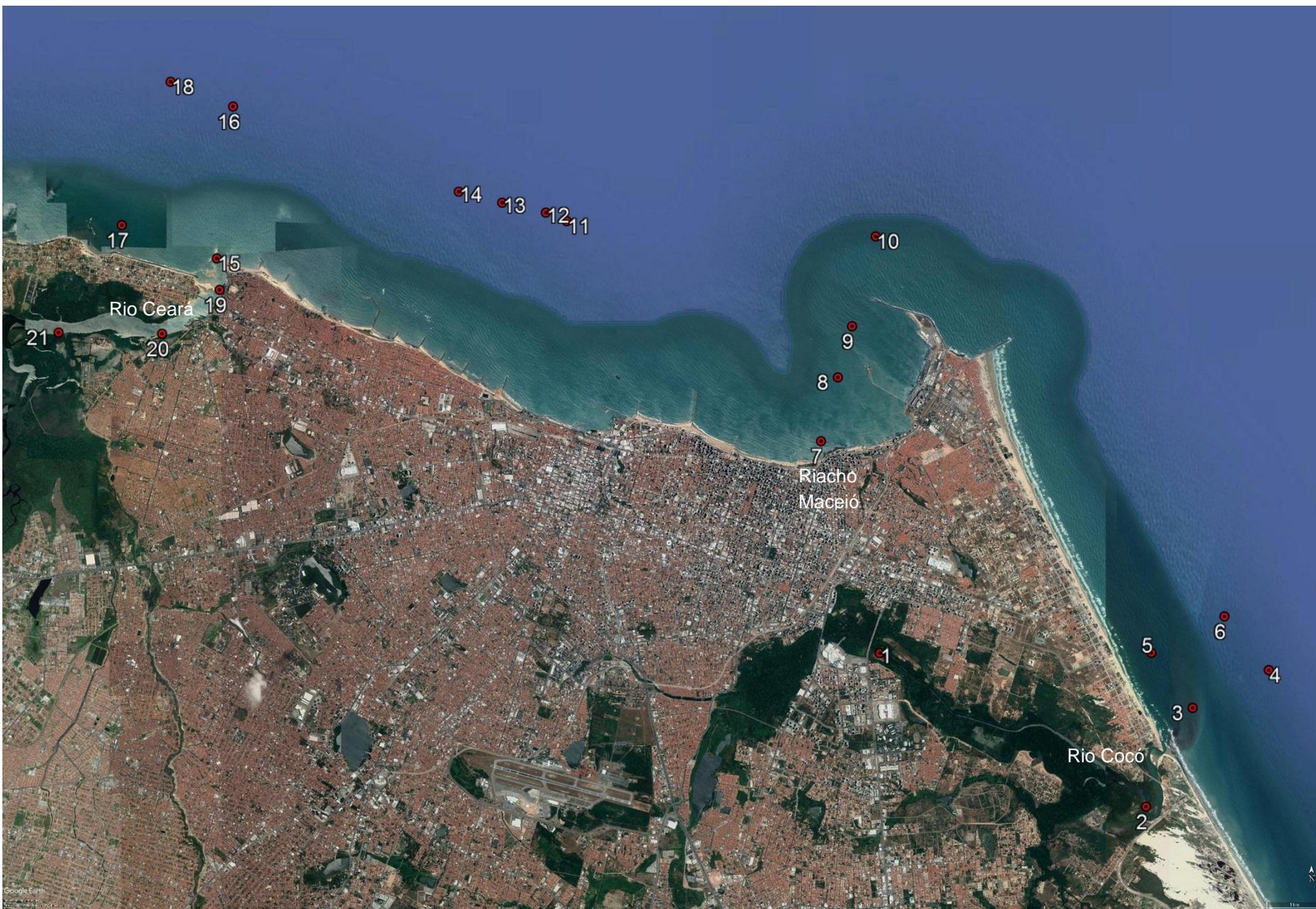
Tabela 1. Dados complementares dos pontos amostrais (S: superfície, F: fundo).

Amostra	Data	Latitude	Longitude	Salinidade	Temperatura (°C)	pH	MPS (mg/L)
1	04/05/18	-3.755165	-38.481323	0,31	-	-	0,020
2	04/05/18	-3.779692	-38.438353	35,34	-	-	0,019
3	09/04/18	-3.757893	-38.418569	35,65	29,5	8,45	0,021
4	09/04/18	-3.763933	-38.430860	35,74	29,4	8,46	0,017
5	09/04/18	-3.755143	-38.437503	32,76	30,0	8,41	0,019
6	09/04/18	-3.749323	-38.425722	35,84	29,3	8,45	0,016
7	13/04/18	-3.721344	-38.490776	35,94	29,4	8,44	0,019
8	13/04/18	-3.711162	-38.488060	35,94	29,1	8,48	0,017
9	13/04/18	-3.702999	-38.485774	36,01	28,9	8,47	0,020
10	13/04/18	-3.688663	-38.481964	35,96	28,9	8,45	0,015
11S	12/04/18	-3.686220	-38.531763	35,70	29,0	8,44	0,019
11F	12/04/18	-3.686220	-38.531763	36,00	28,9	8,45	0,029
12S	11/04/18	-3.684857	-38.535122	35,67	28,9	8,44	0,018
12F	11/04/18	-3.684857	-38.535122	35,95	28,9	8,45	0,021
13	11/04/18	-3.683276	-38.542164	35,75	29,1	8,43	0,017
14	11/04/18	-3.681520	-38.549156	35,78	29,1	8,45	0,018
15	10/04/18	-3.692158	-38.588169	36,02	29,6	8,50	0,021
16	10/04/18	-3.667905	-38.585558	35,98	29,3	8,46	0,025
17	10/04/18	-3.686847	-38.603494	35,71	29,6	8,46	0,021
18	10/04/18	-3.663955	-38.595633	35,60	29,34	8,46	0,021
19	08/05/18	-3.697183	-38.587724	32,76	-	-	0,018
20	08/05/18	-3.704180	-38.597000	35,34	-	-	0,018
21	08/05/18	-3.703997	-38.613697	0,31	-	-	0,021

Obeve-se um total de 23 amostras, das quais 21 foram coletadas em superfície e 2 foram coletadas no fundo. Detalhes da amostragem e dados complementares estão listados na tabela 1. Salinidade, temperatura e pH foram medidos utilizando-se uma sonda multi-paramétrica (Ysi EXO2™). Material Particulado em Suspensão (MPS) foi determinado por gravimetria.

Nas amostragens da plataforma e do estuário do rio Ceará as coletas foram realizadas utilizando-se duas garrafas do tipo van Dorn, sendo uma com capacidade para 5 litros utilizada para as coletas em superfície e a outra com capacidade para 10 litros utilizada para as coletas no fundo. Na amostragem do estuário do rio Cocó as amostras foram coletadas manualmente.

Figura 11. Mapa com localização dos pontos amostrais

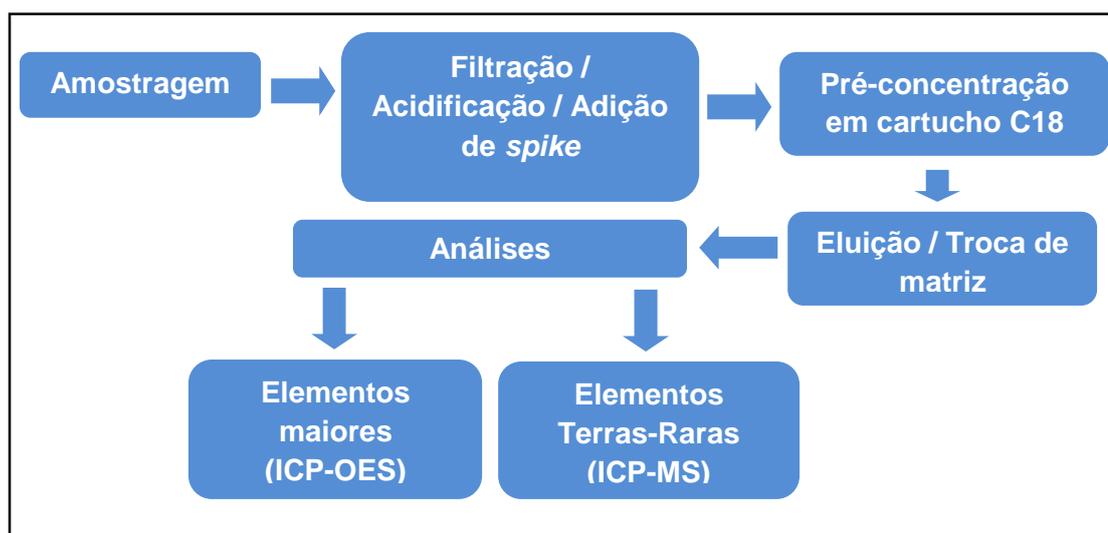


Fonte: Google Earth Pro (2018).

5.2 Protocolo analítico

O protocolo analítico consistiu em pré-concentração por meio de extração em fase sólida, seguida da análise por ID ICP-MS. Com um volume inicial de aproximadamente 1000 mL e um volume final de amostra de aproximadamente 5mL, obteve-se um fator de pré-concentração da ordem de 200 vezes. Além disso, para averiguar a eficiência da separação houve análise dos elementos maiores por ICP-OES. A figura 12 é um fluxograma que resume todo o protocolo analítico seguido.

Figura 12. Fluxograma do protocolo analítico.



A preparação das campanhas e o tratamento das amostras foram realizados no Laboratório de Biogeoquímica Costeira (LBC, LABOMAR-UFC). As análises dos elementos maiores foram realizadas no NUTEC-PICI em um ICP-OES (Thermo iCAP 6000 Series) e as análises dos Elementos Terras-Raras foram realizadas no laboratório de perícia forense da Polícia Federal em Brasília-DF em um ICP-MS (Agilent 7500 Ce).

5.2.1 Reagentes e preparação do material

Utilizou-se água deionizada Milli-Q em todos os procedimentos e ácidos clorídrico (Merck, PA) e nítrico (Merck) foram bidestilados com o destilador de Quartz e titulados por meio da padronização com carbonato de sódio. Para limitar riscos de contaminação as garrafas de polietileno de alta

densidade (PEAD) utilizadas para armazenar as amostras e os filtros foram devidamente limpos com ácido clorídrico 1M (NEON, PA).

Tubos de *Teflon* (de marca Savilex) usados para o procedimento de eluição foram limpos inicialmente com acetona e passando-se água Milli-Q três vezes. Em seguida, preparou-se Água Régia (2,5 mL de HCl e 1mL de HNO₃), colocou-se nos tubos sem tampá-los completamente e colocou-se os mesmos em chapa aquecida em cerca de 110 °C por 24 horas. Depois lavou-se três vezes com água Milli-Q, colocou-se um volume de fundo de HNO₃, manteve-se novamente em chapa aquecida em cerca de 110 °C por mais 24 horas e lavou-se novamente três vezes com água Milli-Q.

5.2.2 Filtração

De volta ao laboratório no mesmo dia, a fração dissolvida foi obtida por filtração em filtro de éster misto de celulose de 0,45 µm (Millipore) em um *kit* de filtração de polycarbonato (Millipore).

5.2.3 Acidificação

Para garantir a análise de todos os metais na forma dissolvida, assim como uma boa recuperação no procedimento de pré-concentração é necessário que as amostras estejam com um pH próximo a 2 (Bau e Dulski, 1996). O procedimento de acidificação se deu da seguinte forma: pesou-se as garrafas contendo as amostras para se estimar o volume de ácido a ser utilizado, retirou-se alíquotas das amostras e com uso de pHmetro (Metrohm® 820) verificou-se o pH inicial das mesmas, simulou-se a quantidade de ácido a ser adicionado com o programa CurTiPot desenvolvido por Ivano Gebhardt Rolf Gutz (www.iq.usp.br/gutz/Curtipot.html), adicionou-se ácido clorídrico 10,5M, retirou-se alíquotas das amostras acidificadas, verificou-se novamente o pH e se este ainda não estivesse próximo a 2 adicionava-se mais ácido seguido da retirada de novas alíquotas e de uma nova verificação de pH.

5.2.4 Adição de *spike*

Spike são soluções monoelementares artificialmente enriquecidas em um isótopo necessárias para o procedimento de diluição isotópica. Nesse

estudo utilizou-se uma mistura de *spike* enriquecida em três isótopos: ^{146}Nd , ^{151}Eu e ^{172}Yb . A quantidade ideal de *spike* a ser adicionada nas amostras foi avaliada com base 1) na massa das amostras, 2) em uma estimativa prévia da ordem de grandeza de concentração dos ETR em meio costeiro baseada na literatura, e 3) na fórmula de diluição isotópica. Cada amostra recebeu *spike* de acordo com o seguinte procedimento: com a mistura de *spike* em uma balança de precisão (SHIMADZU AY220) anotou-se a massa, pipetou-se diretamente do frasco 200 μL , transferiu-se o volume para a amostra, verificou-se a nova massa indicada na balança e pela diferença obteve-se a massa correspondente ao volume de *spike* retirado.

5.2.5 Extração em fase sólida

A pré-concentração dos ETR foi realizada por extração em fase sólida. Trata-se de um procedimento de obtenção de compostos hidrofóbicos extraídos de uma amostra por meio de um agente complexante ligado à sílica granulada em um cartucho. O protocolo de extração em fase sólida para as amostras desse estudo é adaptado de Shabani *et al.* (1992) e Merschel *et al.* (2015) e é detalhado a seguir:

Em um sistema montado com uma bomba peristáltica e duas linhas de tubos *Tygon*, cartuchos C18 (Waters, Sep-Pak) previamente carregados com agente complexante fosfato de 2-etilhexilo (HDMEP- H_2DMEP) cedidos pelo Laboratório de Geocronologia do Instituto de Geociências (IG) da Universidade de Brasília, foram limpos com 10 mL de HCl 6M em uma vazão de cerca de 3,4 mL/min e com 40 mL de água Milli-Q em uma vazão de cerca de 8,2 mL/min.

Para a extração dos ETR e separação da matriz, passou-se as amostras pelos cartuchos C18 conectados ao sistema a uma vazão média de cerca de 8,5 mL/min. Dividiu-se o processo em séries de duas amostras e ao se terminar uma série o sistema era limpo passando-se por cada linha 25 mL de água Milli-Q, seguidos de 12,5 mL de HCl 2M e mais 50 mL de água Milli-Q.

Ressalta-se que pesou-se as garrafas ainda contendo as amostras e *spike* e as garrafas vazias, antes e após a realização da extração em fase

sólida, respectivamente. Com a diferença entre os dois valores obteve-se a massa inicial das amostras necessária para a obtenção do fator de pré-concentração e para o procedimento de diluição isotópica.

5.2.6 Eluição

Óxidos e hidróxidos de Bário possuem massa que coincide com a massa de isótopos de ETR (Exemplos: $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ e $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ com $^{151}\text{Eu}^+$ e $^{153}\text{Eu}^+$) e isso o torna um interferente já que o estudo destes elementos se baseia na massa. Parte do Ba não é retido no cartucho C18 durante a fase de extração, porém um procedimento adicional que permite minimizar essa interferência é necessário. Para a retirada deste elemento interferente passou-se pelos cartuchos C18 10 mL de HCl 0,01 M (titulado em 0,0096 M) a uma vazão de 3 mL/min.

A eluição, por sua vez, foi realizada passando-se por cada cartucho um volume de 40 mL de HCl 6M (titulado em 5,6 M) a uma vazão de 3 mL/min e recolhidos nos tubos de *Teflon*. Ressalta-se que além da eluição dos cartuchos contendo as amostras, fez-se a eluição de um cartucho sem amostra para avaliar a contaminação potencial da etapa de pré-concentração.

5.2.7 Troca de matriz e pré-concentração final

Após a eluição, os tubos de *Teflon* foram mantidos destampados em chapa aquecida a 160 °C para a evaporação total do HCl 6M. Após a conclusão desta etapa, para dissolver novamente a amostra em um volume menor, colocou-se nos tubos de *Teflon* contendo os resíduos da evaporação 5 mL de HNO₃ 0,32 M, a matriz final, adequada para análises por ICP-MS.

Para garantir uma dissolução completa da amostra concentrada, os tubos de *Teflon* foram tampados e colocados em banho ultrassom onde foram submetidos a três séries de uma hora. Em seguida, pesou-se falcons vazios previamente limpos com HCl, transferiu-se as amostras dos tubos de *Teflon*

para os falcons, pesou-se os falcons contendo as amostras e retirando a massa dos falcons vazios obteve-se a massa das amostras pré-concentradas.

Ressalta-se que a massa das amostras obtida nessa fase foi utilizada juntamente com a massa inicial das mesmas para obtenção do fator de pré-concentração e para o procedimento de diluição isotópica.

5.2.8 Controle da eficiência de remoção da matriz

Para o controle da eficiência da remoção da matriz optou-se pela análise de Na e Ca que são elementos maiores constituintes da água do mar. Para tanto, retirou-se alíquotas de 1mL em 10 das 23 amostras pré-concentradas e após uma diluição em 50 vezes da alíquota analisou-se por ICP-OES.

5.2.9 Análise por ID-ICPMS

Com a adição de *spike* é possível obter a concentração de um elemento na amostra a partir do resultado obtido com o uso da fórmula de diluição isotópica descrita na equação 1:

$$Q_{am} = Q_{spk} \times \frac{M_{am}}{M_{spk}} \times \frac{A_{spk}^2}{A_{am}^2} \times \frac{\left(\frac{A_{spk}^1}{A_{spk}^2} - Rm\right)}{\left(Rm - \frac{A_{am}^1}{A_{am}^2}\right)} \quad (1)$$

Onde Q_{am} e Q_{spk} são as quantidades do elemento analisado na amostra e no volume de *spike* adicionado; M_{am} e M_{spk} são as massas molares na amostra (composição isotópica natural) e no *spike*; $\frac{A_{spk}^1}{A_{spk}^2}$, $\frac{A_{am}^1}{A_{am}^2}$ e Rm são as razões de abundância relativa do isótopo enriquecido e de um outro isótopo no *spike* puro, na amostra e na mistura entre o *spike* e a amostra, respectivamente, e A_{spk}^2 e A_{am}^2 são as abundâncias do isótopo enriquecido e natural.

Todas as variáveis da equação de diluição isotópica são conhecidas e o Rm é determinado por análise em ICP-MS calculando a razão de sinal em Cps (contagens por segundo) entre o isótopo A_1 (enriquecido no *spike*) e um isótopo A_2 . A determinação da quantidade ideal do *spike* a ser adicionada na

amostra foi determinada com o cálculo de Rm ideal (Rousseau *et al.*, 2013). Na tabela 2 são apresentadas as características dos 3 *spikes* usados neste trabalho. A concentração e a composição isotópica dos *spikes* foram calibrados com um espectrômetro de massa multicoletor (MC-ICPMS), de marca Thermo e modelo Neptune (Rousseau *et al.*, 2013).

Tabela 2. Características dos *spikes* utilizados neste estudo.

	Natural	Spike
Nd		
M	144,24	145,88
A ₂ 143	12,20%	0,3133%
A ₁ 146	17,18%	97,3524%
R _(146/143)	1,409	310,689
Yb		
M	173,0342	171,97
A ₂ 172	21,83%	95,8388%
A ₁ 173	16,13%	1,5505%
R _(172/173)	1,353	61,8112
Eu		
M	151,964	150,966
A ₁ 151	48%	97,7013%
A ₂ 153	52%	2,2987%
R _(151/153)	0,916	42,503

Para os outros elementos as concentrações são obtidas por meio de calibração externa com uma solução de 1 ppb de ETR e aplicando-se uma correção de rendimento a partir dos resultados obtidos por meio do método de diluição isotópica.

5.2.10 Correção de óxidos

Durante a análise de ETR em ICP-MS é possível que haja a formação de óxidos e hidróxidos no interior do plasma que podem ser interferentes (Aries *et al.*, 2000). A correção destes foi feita por meio do seguinte procedimento: analisou-se uma solução contendo Eu, Gd e Tb, e outra contendo Ba, La, Ce, Nd e Sm; obteve-se a Cps dos analitos de interesse (Exemplo: Cps do ¹³⁵Ba) e a Cps dos óxidos interferentes formados (Exemplo:

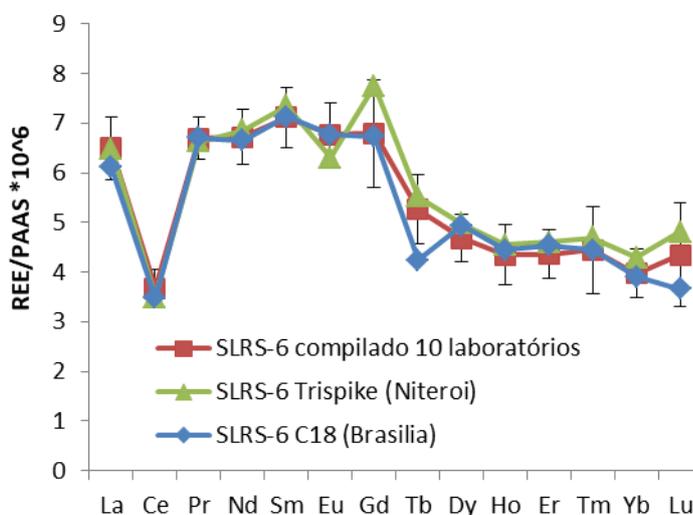
Cps da massa 151 correspondente ao $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}$); calculou-se a razão de formação do óxido interferente em porcentagem (Exemplo: $\% \text{BaO} = ^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}/^{135}\text{Ba}$); realizou-se a análise das amostras e retirou-se a Cps do interferente ($^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}$) no analito interferido (^{151}Eu) por meio da equação 2 para o exemplo dado:

$$\text{Cps } ^{151}\text{Eu}_{\text{corrigido}} = \text{Cps } ^{151}\text{Eu} - (\text{Cps } ^{135}\text{Ba} \times \% \text{BaO}) \quad (2)$$

5.2.11 Validação da medida

Para fins de validação da medida, dois critérios são considerados: 1) o protocolo de diluição isotópica usando estes 3 *spikes*, foi usado com êxito em um exercício de intercomparação com o material de referência SLRS-6 (CNRC Canada) (Yeguicheyan *et al.*, aceito) e 2) o protocolo de extração com o cartucho C18 foi usado para o mesmo material de referência e medido no mesmo espectrômetro de massas deste estudo (Amorim, 2018). A figura 13 permite a visualização da intercomparação e dos dois métodos descritos acima.

Figura 13. Intercomparação de concentrações em ETR na água de referência SLRS-6 das medidas realizadas por meio de diferentes métodos.



6. RESULTADOS

6.1 Eficiência do protocolo de extração

A eficiência de um protocolo de extração deve-se a 1) adequada separação da matriz que pode ser verificada por meio da análise dos elementos maiores e do Ba, 2) boa recuperação do analito alvo que pode ser verificada pela estimativa do rendimento obtida por meio da diluição isotópica e 3) baixa contaminação durante os procedimentos de tratamento das amostras que pode ser avaliada realizando e medindo brancos.

Para os elementos maiores analisados nas alíquotas das 10 amostras pré-concentradas obteve-se os valores médios de concentração de $2,1 \pm 0,4$ ppm para o Na e 349 ± 35 ppm para o Ca. As concentrações dos dois elementos para cada amostra estão descritas na tabela 3.

Tabela 3. Concentrações (ppm) dos elementos maiores nas amostras pré-concentradas.

Amostra	Na	Ca
2	2,68	364,15
3	2,68	350,95
6	1,68	301,40
11S	2,41	285,50
12F	1,44	340,95
13	2,29	376,70
14	1,81	360,85
15	1,99	339,00
18	2,09	366,20
19	1,67	402,50

A água do mar possui em torno de 11000 ppm de Na e 400 ppm de Ca, ou seja, em 1 L há 11.000 mg de Na e 400 mg de Ca. As concentrações médias de Na e Ca nas amostras apresentadas anteriormente foram para um volume de cerca de 5 mL. Assim, as massas de Na e Ca nas amostras pré-concentradas foram cerca de 0,01 mg e 2 mg. Dessa forma, pode-se considerar que a quantidade em massa de Na e Ca foram reduzidas em aproximadamente 1.000.000 e em 200 vezes, respectivamente, e assim tem-se que a extração foi eficiente na separação da matriz. O Ba, interferente de ETR médios obteve

também uma separação muito eficiente. No oceano superficial sua concentração é da ordem de 50 mmol.kg^{-1} (Monnin *et al.*, 1999), ou seja, aproximadamente 10^6 vezes mais abundante que o Eu. Após a separação química a razão Ba/Eu média analisada nas amostras por ICP-MS é de 94.

A técnica de diluição isotópica permite a correção de perdas eventuais em ETR ao longo do procedimento de pré-concentração das amostras e desta forma permite uma alta exatidão e precisão na determinação de concentração. É possível estimar a recuperação do método comparando a concentração do elemento obtida por diluição isotópica (C_{DI}) e por calibração externa (C_{CE}) por meio da fórmula $R = \frac{(C_{DI})}{(C_{CE})}$. Esse procedimento é realizado para os elementos com isótopos enriquecidos na solução de *spike* e com os valores obtidos é possível estimar a recuperação para todos os outros elementos que foram medidos somente por calibração externa. A recuperação média das amostras para o Nd, Eu e Yb foi de 83, 88, e 86%, respectivamente. Em consequência além de uma separação da matriz muito eficiente, o protocolo de pré-concentração limita as perdas de elementos. Vale ressaltar que a técnica de diluição isotópica permite a correção de perdas eventuais em ETR para um resultado exato. Assim mesmo na hipótese da perda de 50% da amostra, o resultado final é o mesmo.

O branco que considera os procedimentos químicos e o solvente utilizado para a troca de matriz foi descontado dos valores medidos para as amostras. Em geral, foi relativamente baixo com contribuições sistematicamente inferiores à 6% do sinal dos ETR pesados e 3% para os ETR médios. Já para ETR leves como o La, o Ce e o Pr a correção de branco atingiu cerca de 10% do sinal em algumas amostras.

6.2 Concentração em ETR

Na tabela 4 apresenta-se as concentrações dos ETR e o somatório dos mesmos para cada amostra. Em média o elemento com as menores concentrações é o Tm e o elemento com as maiores concentrações é o Ce. O Tm e o Ce são também os elementos com o menor e o maior valor de concentração para todas as amostras, respectivamente.

O somatório de ETR variou entre 89,9 e 1.593 pmol.kg⁻¹ sendo o menor valor correspondente a amostra 6 e o maior a amostra 21. Os maiores somatórios são para as amostras dos rios/estuários (amostra 1, amostra 20 e amostra 21). Os menores somatórios são para amostras mais distantes da costa (amostra 6, amostra 10). Pedreira *et al.* (2018) obtiveram o somatório de ETR variando entre 79,4 a 167 pmol.kg⁻¹ para a região da plataforma adjacente à Salvador. Isso implica que as amostras deste estudo são mais concentradas que as de Salvador e pode ser devido a amostragem incluir coleta em rios/estuários que são regiões com concentrações de ETR maiores que o oceano.

Tabela 4. Concentrações e somatório dos ETR, ambos em pmol.kg⁻¹.

Amostra	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣETR
1	117,68	175,72	35,25	170,67	41,94	10,88	153,03	5,86	37,55	10,64	45,41	8,80	75,86	15,48	904,8
2	25,82	31,17	5,42	23,00	4,69	1,29	7,77	1,14	8,05	2,01	6,84	1,06	7,15	1,26	126,7
3	23,25	44,75	4,97	19,41	3,93	0,96	5,34	0,85	5,76	1,40	4,51	0,70	4,28	0,77	120,9
4	21,59	41,83	4,39	17,54	3,64	0,99	5,08	0,80	5,35	1,21	4,24	0,64	3,98	0,64	111,9
5	27,82	53,60	5,67	24,68	5,30	1,36	9,27	1,00	7,07	1,74	6,14	0,97	7,16	1,29	153,1
6	18,02	35,98	3,44	12,65	2,85	0,74	3,74	0,56	3,99	0,94	3,08	0,46	2,97	0,50	89,9
7	25,93	40,94	4,81	19,44	3,90	1,05	6,09	0,88	6,28	1,52	5,23	0,80	5,39	0,89	123,2
8	24,43	39,04	4,80	20,90	4,07	1,04	6,51	0,93	6,57	1,58	5,23	0,78	5,05	0,82	121,8
9	24,81	39,97	4,79	19,39	3,99	1,05	6,10	0,91	6,43	1,54	5,16	0,78	5,26	0,82	121,0
10	19,22	34,54	3,65	14,42	3,13	0,77	4,09	0,65	4,46	1,06	3,42	0,55	3,38	0,55	93,9
11S	18,67	43,31	4,79	18,41	3,72	0,94	17,28	0,78	5,04	1,21	3,80	0,55	3,54	0,61	122,7
11F	37,37	60,12	4,10	16,05	3,33	0,97	4,78	0,77	4,94	1,23	4,00	0,60	3,77	0,64	142,7
12S	16,74	49,58	5,68	24,58	4,80	1,19	23,78	0,88	5,95	1,43	4,35	0,67	4,24	0,75	144,6
12F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	16,06	42,22	4,81	20,92	4,18	1,09	16,85	0,83	5,39	1,28	4,22	0,65	4,12	0,67	123,3
14	22,85	53,53	5,26	20,79	4,11	1,12	14,86	0,82	5,18	1,25	3,96	0,58	3,82	0,64	138,8
15	30,72	55,22	5,66	22,81	4,85	1,36	6,67	1,06	6,99	1,74	5,62	0,86	5,52	0,92	150,0
16	21,77	42,09	3,80	14,27	3,03	0,81	4,01	0,61	4,10	0,98	3,16	0,48	2,97	0,49	102,6
17	36,08	64,97	6,69	27,11	5,48	1,34	9,02	1,09	7,49	1,80	5,91	0,87	5,94	1,02	174,8
18	26,37	49,27	5,74	23,19	4,71	1,29	8,58	1,03	6,07	1,50	4,66	0,81	4,64	0,90	138,8
19	39,29	58,38	8,36	35,61	7,24	1,92	10,92	1,37	9,18	2,21	7,89	1,29	9,03	1,69	194,4
20	268,7	655,0	66,19	279,0	52,71	12,80	61,26	7,21	41,29	9,09	30,27	5,00	37,78	7,40	1534
21	278,7	675,8	69,14	289,5	56,15	13,09	66,44	7,64	43,21	9,57	31,57	5,28	39,61	7,79	1593

7. DISCUSSÃO

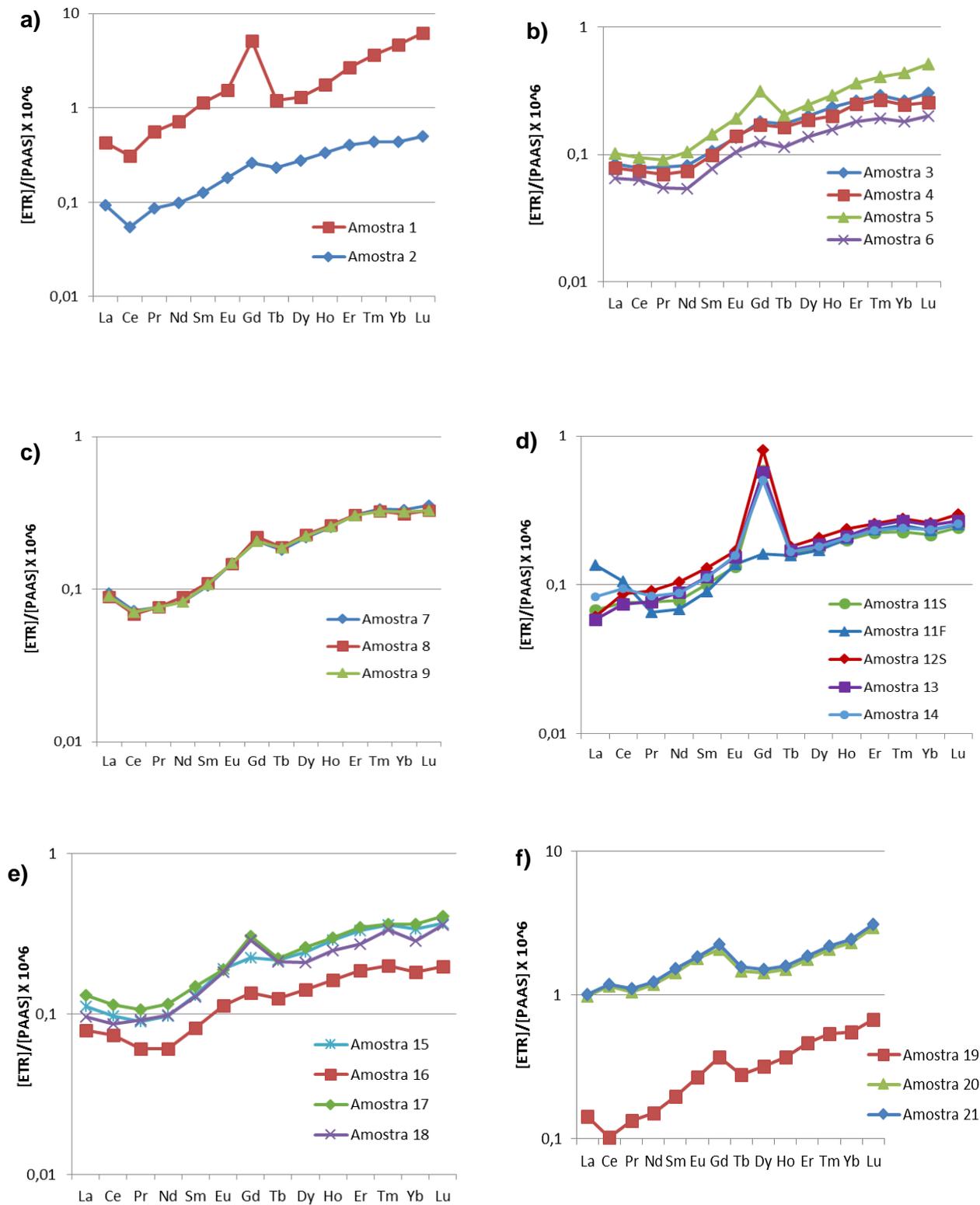
Na figura 14 apresenta-se espectros de ETR normalizados pelo PAAS agrupados por região. Em todas as amostras observa-se um enriquecimento de ETR pesados típico para água do mar. O fracionamento entre LREE e HREE pode ser verificado por meio de razões entre elementos destes dois grupos. Neste estudo a razão utilizada é La_{SN}/Yb_{SN} ($_{SN}$: Shale Normalized (PAAS)) e os valores desta (Tabela 5) variam entre 0,09 atribuída a amostra 1 e 0,59 atribuída a amostra 11F. Isso indica numericamente um enriquecimento de HREE comparado a LREE.

Anomalias de Ce podem ser verificadas por meio da fórmula:

$$Ce/Ce^* = Ce_{SN}/(La_{SN} \times Pr_{SN})^{0.5}$$

Baixos valores de Ce/Ce^* indicam a existência de remoção deste elemento. Porém, neste estudo os valores obtidos (Tabela 5) não são considerados baixos. Dessa forma, não há a presença do que se pode considerar anomalia negativa de Ce também típica para água do mar. Isso pode ser devido à baixa profundidade da plataforma nos pontos de coleta que variou entre 4 e 16 metros que favorece a mistura que, por sua vez, pode remobilizar o Ce na coluna d'água. No entanto, a ausência dessa anomalia é uma questão que requer um estudo mais aprofundado.

Figura 14. Espectros de ETR para as regiões a) do estuário do rio Cocó, b) de descarga do rio Cocó, c) de descarga do riacho Maceió, d) do emissário submarino, e) de descarga do rio Ceará e f) do estuário do rio Ceará.



Dentre todas, as amostras 6 e 10 apresentam as menores concentrações de ETR e são também as mais distantes da costa. Muito provavelmente não são impactadas pelas fontes, pois não apresentam o que se pode considerar anomalia positiva de Gd antrópico (Fig. 15). Os espectros de ETR dessas duas amostras se assemelham ao espectro de ETR da amostra Am3 0901 (Latitude: 2,26 e Longitude: -47,50) coletada a 90 metros de profundidade próximo à quebra da plataforma amazônica do estudo de Rousseau *et al.* (2015) (Fig. 16). Os espectros de ETR diferem somente pelo fato de que os deste estudo (amostra 6 e amostra 10) não apresentam anomalia negativa de Ce. Isso demonstra que a plataforma Norte do Brasil possui um espectro marinho e pelágico de ETR característico.

Figura 15. Espectros de ETR para as amostras mais distantes da costa.

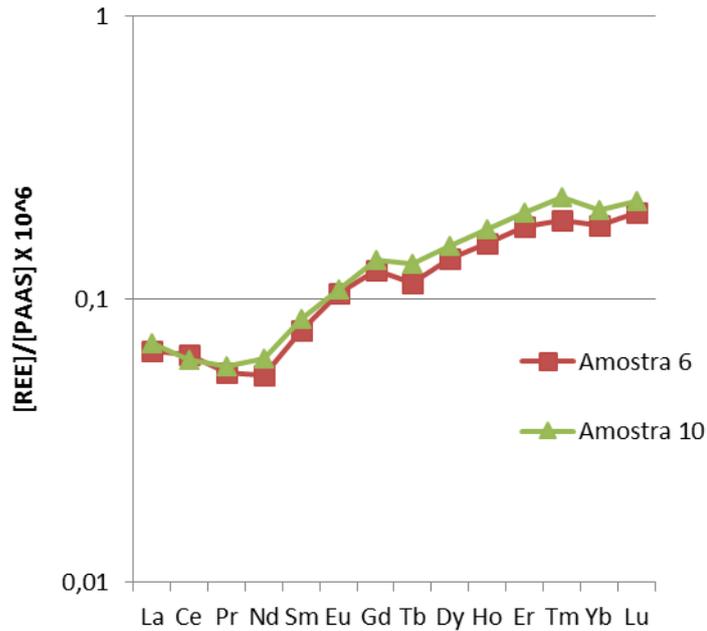
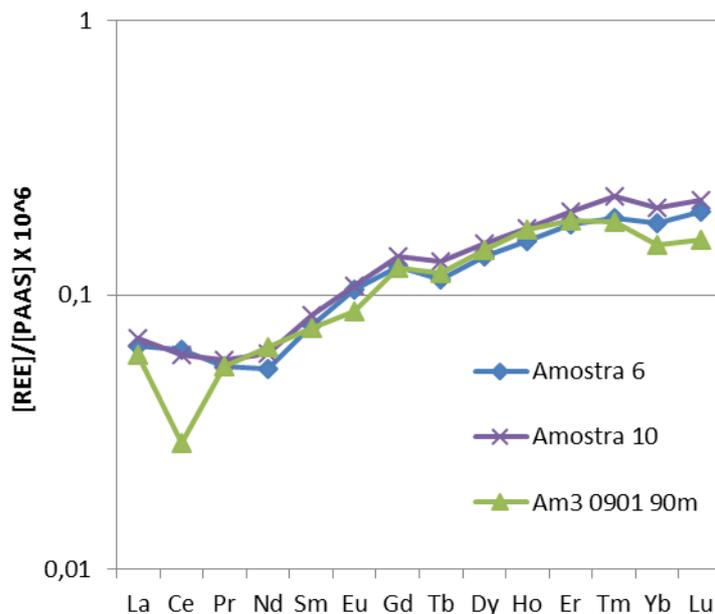


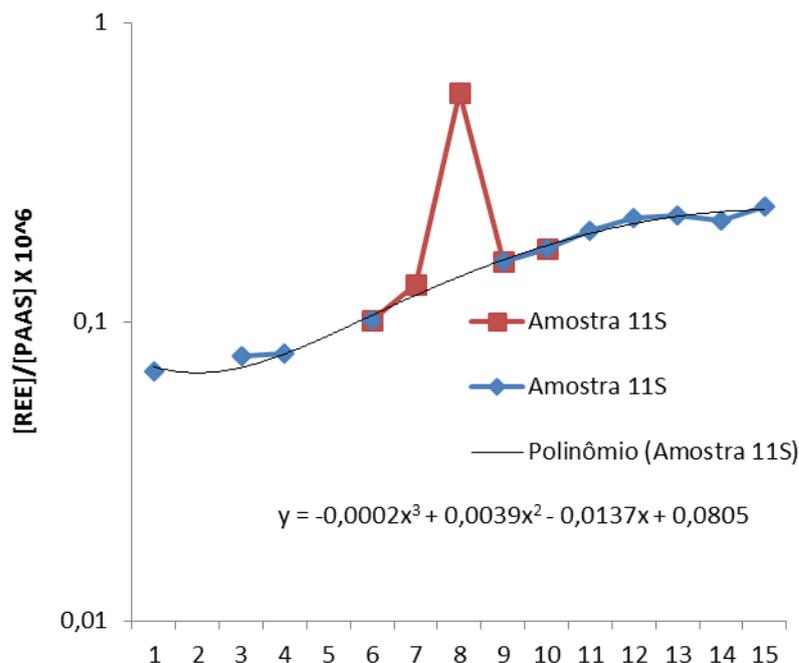
Figura 16. Espectros de ETR das amostras 6 e 10 (este estudo) e da amostra Am3 0901 90m (Rousseau *et al.*, 2015).



As anomalias positivas de Gd podem ser visualmente verificadas nas amostras 1, 2, 5, 7, 8, 9, 11S, 12S, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 20, 21 (Fig. 14). Existem diversos métodos de avaliação quantitativa da anomalia de Gd. Hatje *et al.* (2016) apresentaram em seu estudo uma ampla revisão a respeito destes métodos. Diferentes abordagens foram testadas e não se verificou grande variabilidade entre os resultados. Para o cálculo da anomalia de Gd do estudo em si, os autores optaram pelo método do polinômio de terceira ordem porque este não assume que o Gd se comporta como LREE ou HREE e assim pode ser empregado para todos os tipos de amostras de água.

Neste método utiliza-se os valores de concentração dos ETR normalizados desconsiderando, além do Gd, o Ce e o Eu por estes também serem elementos que podem apresentar anomalia. Um polinômio é ajustado, sendo o eixo das ordenadas as concentrações dos ETR normalizadas e o eixo das abscissas a posição de cada ETR na escala de 1 a 15 de acordo com o número atômico. Aplica-se à variável x do polinômio o valor 8 que é a posição que o Gd ocupa na escala e obtém-se o valor teórico deste (Gd_{SN}^*). Dessa forma, com o valor de concentração de Gd normalizada (Gd_{SN}) calcula-se a anomalia deste elemento por meio da fórmula Gd_{SN}/Gd_{SN}^* . A figura 17 exemplifica com a amostra 11S o espectro de ETR normalizado que contém Gd_{SN} e o polinômio de ordem três utilizado para obter Gd_{SN}^* .

Figura 17. Espectro de ETR da amostra 11S e polinômio de terceira ordem ajustado para o mesmo.



Para este estudo a anomalia de Gd é calculada por meio do método do polinômio de terceira ordem, mas além deste apresenta-se os resultados obtidos utilizando-se as abordagens de Kulaksız e Bau (2007) cuja fórmula utilizada é $Gd_{SN}/Gd_{SN}^* = Gd_{SN}/10^{(2 \log Sm - \log Nd)}$ e de Kulaksız e Bau (2013) onde a anomalia é calculada por meio da fórmula $\log Gd_{SN}^* = (4 \log Eu_{SN} - \log Nd_{SN})/3$. Os resultados obtidos para a anomalia de Gd calculada por meio do polinômio e dos outros métodos podem ser verificados na tabela 5, ressaltando-se que somente os resultados do primeiro são discutidos.

Tabela 5. Fracionamento entre LREE e HREE, anomalia de Ce, anomalia de Gd (1: polinômio de terceira ordem, 2: Kulaksız e Bau (2007) e 3: Kulaksız e Bau (2013)), Gd antrópico ($\mu\text{mol.kg}^{-1}$).

Amostra	$\text{La}_{\text{SN}}/\text{Yb}_{\text{SN}}$	$\text{Ce}_{\text{SN}}/\text{Ce}_{\text{SN}}^*$	1) $\text{Gd}_{\text{SN}}/\text{Gd}_{\text{SN}}^*$	2) $\text{Gd}_{\text{SN}}/\text{Gd}_{\text{SN}}^*$	3) $\text{Gd}_{\text{SN}}/\text{Gd}_{\text{SN}}^*$	Gd antrópico
1	0,09	0,63	5,39	2,87	2,91	124.64
2	0,21	0,61	1,16	1,25	1,59	1.09
3	0,32	0,96	1,12	1,18	1,31	0.56
4	0,32	0,99	1,08	1,06	1,32	0.36
5	0,23	0,99	1,70	1,42	1,60	3.82
6	0,36	1,06	1,52	1,04	1,14	1.27
7	0,29	0,85	1,55	1,21	1,53	2.16
8	0,29	0,83	1,33	1,33	1,61	1.90
9	0,28	0,85	1,26	1,21	1,46	1.26
10	0,34	0,95	1,16	1,11	1,18	0.56
11S	0,31	1,06	4,94	3,87	4,51	13.78
11F	0,59	1,12	1,46	1,01	1,35	0.56
12S	0,23	1,18	4,71	4,26	4,97	18.74
12F	-	-	-	-	-	-
13	0,23	1,11	3,34	3,24	3,95	11.81
14	0,35	1,13	2,86	2,78	3,58	9.66
15	0,33	0,97	1,20	1,01	1,27	1.12
16	0,43	1,07	1,18	1,03	1,21	0.61
17	0,36	0,97	1,39	1,43	1,59	2.53
18	0,34	0,93	1,53	1,38	1,75	2.99
19	0,26	0,74	1,50	1,19	1,45	3.62
20	0,42	1,14	1,52	1,03	1,20	21.05
21	0,42	1,13	1,60	1,10	1,19	24.92

Para a anomalia de Gd obteve-se valores entre 1,08 e 5,39 (Tabela 5). Para a região da plataforma adjacente à Salvador, Pedreira *et al.* (2018) obtiveram uma escala variando entre 0,96 e 3,4. Dessa forma, observa-se que as anomalias positivas de Gd identificadas em Fortaleza são mais expressivas que as de Salvador.

A seguir apresenta-se considerações a respeito da anomalia positiva de Gd em cada uma das regiões deste estudo. Na região do rio Cocó a anomalia mais expressiva foi observada no estuário interno no ponto mais distante da foz (amostra 1, $\text{Gd}_{\text{SN}}/\text{Gd}_{\text{SN}}^* = 5,39$), sendo esta também a anomalia mais expressiva dentre todas

as amostras. Na região de descarga do rio Cocó a anomalia de Gd se mostra mais expressiva no ponto mais distante da foz, mas que se localiza próximo à costa (amostra 5, $G_{dSN}/G_{dSN}^* = 1,70$). Isso pode ser em virtude da dispersão da pluma. Esse comportamento pode ser evidenciado por meio da baixa salinidade medida neste ponto em comparação aos outros da mesma região (Tabela 1). Para a região do riacho Maceió todas as amostras apresentam comportamento semelhante incluindo a anomalia de Gd.

Na região do emissário submarino a anomalia é mais expressiva no ponto 11 (amostra 11S, $G_{dSN}/G_{dSN}^* = 4,94$) e no ponto 12 (amostra 12S, $G_{dSN}/G_{dSN}^* = 4,71$), ressaltando-se que o emissário localiza-se entre esses dois pontos. Em seguida, conforme os pontos se distanciam do emissário no sentido da corrente superficial, a anomalia vai sofrendo uma diminuição (amostra 13, $G_{dSN}/G_{dSN}^* = 3,34$; amostra 14, $G_{dSN}/G_{dSN}^* = 2,86$). Ressalta-se que a coleta de fundo do ponto 11 (amostra 11F) é a amostra com anomalia menos expressiva ($G_{dSN}/G_{dSN}^* = 1,46$) dessa região. Isso pode ser devido a sua localização que muito provavelmente não permite que ele seja atingido pela pluma do emissário submarino que deve possuir água menos densa que a do mar e assim atingir principalmente a superfície. Isso pode ser evidenciado por meio do alto valor de salinidade medido neste ponto em comparação aos outros da mesma região (Tabela 1).

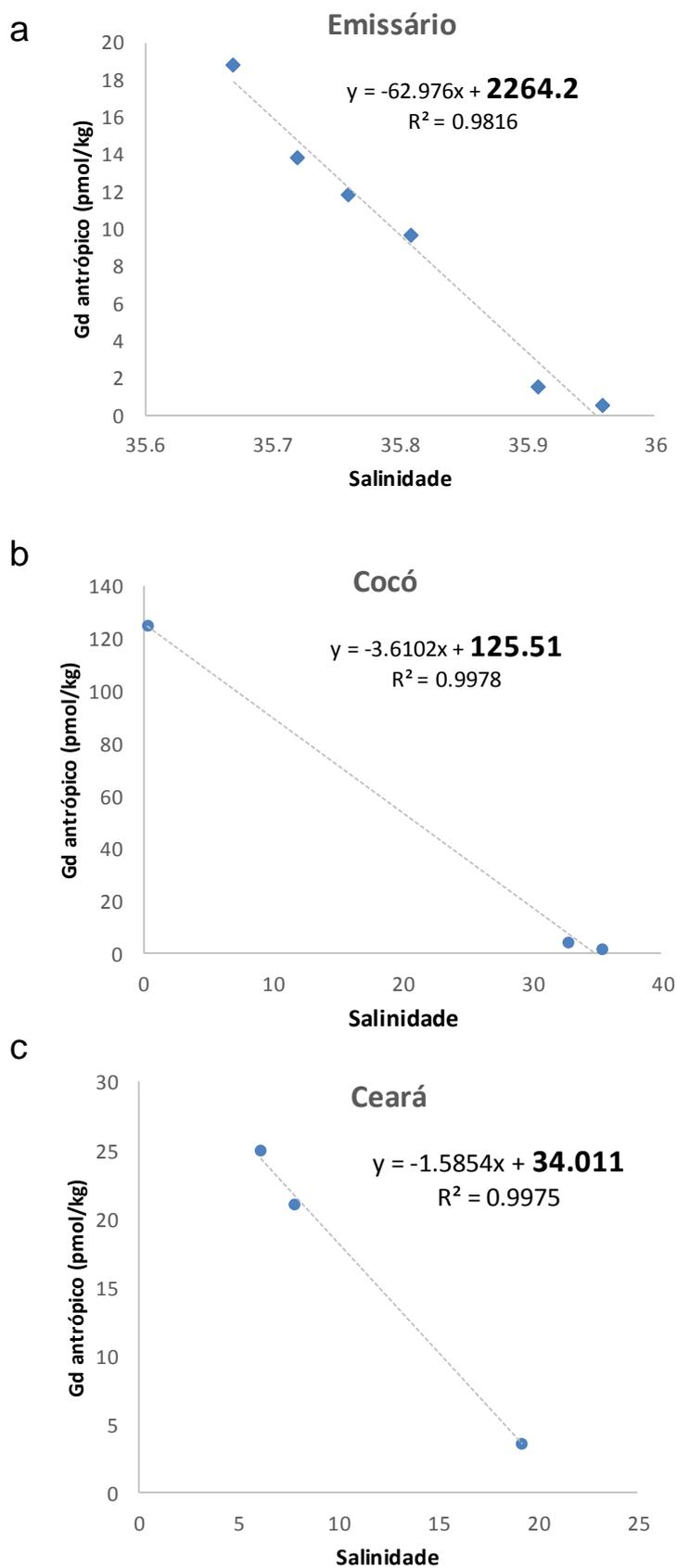
Na região de descarga do rio Ceará a anomalia se mostra mais expressiva nos dois pontos mais extremos em termos de localização, ou seja, o último ponto mais distante da costa (amostra 18, $G_{dSN}/G_{dSN}^* = 1,53$) e o último ponto mais próximo da costa (amostra 17, $G_{dSN}/G_{dSN}^* = 1,39$). O primeiro ponto que pode sofrer influência do emissário (amostra 16) é na verdade a amostra com anomalia menos expressiva ($G_{dSN}/G_{dSN}^* = 1,18$) nessa região. Ressalta-se que as amostras 17 e 15, por serem as mais próximas à costa e conseqüentemente à foz, podem sofrer influência da descarga do rio Ceará e assim a anomalia de Gd vista nesses pontos pode ser em virtude disso e não de uma influência remota da pluma do emissário submarino. Para a região do rio Ceará a anomalia sofre um aumento conforme distanciamento da costa (amostra 19, $G_{dSN}/G_{dSN}^* = 1,50$; amostra 20, $G_{dSN}/G_{dSN}^* = 1,52$ e amostra 21, $G_{dSN}/G_{dSN}^* = 1,60$), sendo que nos pontos mais distantes à esta (amostras 20 e 21) as amostras possuem comportamento semelhante.

A concentração do Gd antrópico pode ser obtida por meio da fórmula $Gd_{antrópico} = Gd - Gd^*$, sendo Gd a concentração deste elemento medida na amostra (Tabela 4) e Gd^* obtido a partir da sua estimativa normalizada (Gd_{SN}^*) multiplicada pela concentração de Gd no material de referência (Gd_{PAAAS}). O Gd antrópico variou de 0,36 pmol.kg⁻¹ para a amostra do ponto 4 até 124,64 pmol.kg⁻¹ para a amostra do ponto 1.

Na figura 18 apresenta-se a concentração do Gd antrópico em função da salinidade para as amostras 11S, 12S, 13, 14, 11F e 10 (ponto de controle) da região do emissário submarino (Fig. 18a), as amostras dos pontos 1, 2, e 5 da região do rio Cocó (Fig. 18b) e as amostras 19, 20 e 21 da região do rio Ceará (Fig. 18c). Baseando-se nos dados apresentados observa-se uma diminuição do Gd antrópico com o aumento da salinidade. A regressão linear para os três sistemas (Emissário, Cocó e Ceará) é associada a um R² elevado (0,98; 0,99 e 0,99; respectivamente). Dessa forma, infere-se que há uma diluição entre dois polos de mistura, um polo de água doce com elevado teor de Gd antrópico e um de água salgada sem a presença deste. Além disso, assumindo a conservatividade deste contaminante e extrapolando-se a regressão para a abscissa de valor zero é possível estimar a concentração de Gd antrópico na fonte, ou seja, 2264,2 pmol.kg⁻¹ para o sistema do emissário, 125,51 pmol.kg⁻¹ para o sistema do rio Cocó e 34,011 pmol.kg⁻¹ para o sistema do rio Ceará. A concentração de Gd antrópico estimada para o emissário de Fortaleza é coerente com os dados medidos por Pedreira *et al.* (2018) para as estações de tratamento de esgoto de Salvador que foram entre 1149 e 2605 pmol.kg⁻¹. O rio Cocó recebe efluentes de uma estação de tratamento de esgoto com vazão de 272,7 L.s⁻¹. Isto explica o maior teor de Gd antrópico estimado para ele em comparação ao estimado para o rio Ceará.

Considerando-se a concentração de Gd antrópico estimada para o emissário submarino de Fortaleza de 2264 pmol.kg⁻¹ e a vazão média deste de 2220 L.s⁻¹ cerca de 25 kg de Gd antrópico são aportados pelo emissário para o oceano por ano. O que corresponde a realização de 22643 exames de ressonância magnética considerando a estimativa de Pedreira *et al.* (2018) de que em média 1g de Gd é administrado por paciente por exame no Brasil.

Figura 18. Variação do Gd antrópico em função da salinidade para as regiões a) do emissário submarino, b) do rio Cocó e c) do rio Ceará.



8. CONCLUSÃO

O objetivo desse trabalho foi verificar a dinâmica dos ETR na interface continente-oceano de Fortaleza buscando identificar eventuais anomalias de Gd. Este é o primeiro estudo sobre ETR no oceano com todas as etapas (amostragem, tratamento e análise) realizadas no Brasil por meio da parceria entre Universidade Federal do Ceará, Universidade de Brasília e Instituto de Criminalística da Polícia Federal.

Verificou-se a anomalia positiva de Gd em todas as regiões amostradas e assim pode-se considerar que Fortaleza é uma fonte de Gd antropogênico para o oceano. Além disso, estimou-se que cerca de 25 kg de Gd antrópico são aportados pelo emissário anualmente. Este estudo reforça a utilização do Gd como traçador antrópico. Para estudos futuros se indicam o monitoramento da evolução da anomalia positiva de Gd, o aprimoramento das estimativas de Gd antrópico aportados para o oceano por Fortaleza e outras cidades costeiras e por fim estudos avançados para determinar sua mobilidade, labilidade e interações eventuais com a biota no oceano.

REFERÊNCIAS

- AMORIM, A. M. D. **Determinação de Elementos Terras Raras em Águas Naturais por ICP-MS**. 2018. (Dissertação de Mestrado). Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília.
- AMMANN, A. A. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 42, n. 4, p. 419-427, 2007.
- ARIES, S. et al. A routine method for oxide and hydroxide interference corrections in ICP-MS chemical analysis of environmental and geological samples. **Geostandards Newsletter**, v. 24, n. 1, p. 19-31, 2000. ISSN 0150-5505.
- BAU, M.; DULSKI, P. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 143, n. 1, p. 245-255, 1996/09/01/ 1996. ISSN 0012-821X.
- BAU, M.; KNAPPE, A.; DULSKI, P. Anthropogenic gadolinium as a micropollutant in river waters in Pennsylvania and in Lake Erie, northeastern United States. **Chemie der Erde - Geochemistry**, v. 66, n. 2, p. 143-152, 2006/05/16/ 2006. ISSN 0009-2819.
- CAGECE. **Diagnóstico do Sistema de Esgotamento Sanitário** 2014.
- CAMPOS, F. F. D.; ENZWEILER, J. Anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth elements in the water of Atibaia River and Anhumas Creek, Southeast Brazil. **Environmental monitoring and assessment**, v. 188, n. 5, p. 281, 2016. ISSN 0167-6369.
- CHAKHMOURADIAN, A. R.; WALL, F. Rare earth elements: minerals, mines, magnets (and more). **Elements**, v. 8, n. 5, p. 333-340, 2012. ISSN 1811-5217.
- COGERH. REVISÃO DO PLANO DE GERENCIAMENTO DAS ÁGUAS DAS BACIAS METROPOLITANAS (FASE 1: ESTUDOS BÁSICOS E DIAGNÓSTICO-Relatório Final). 2010.
- DEBERDT, S.; VIERS, J.; DUPRÉ, B. New insights about the rare earth elements (REE) mobility in river waters. **Bulletin de la Société Géologique de France**, v. 173, n. 2, p. 147-160, 2002. ISSN 1777-5817.
- DENG, Y. et al. Rare earth element geochemistry characteristics of seawater and porewater from deep sea in western Pacific. **Scientific reports**, v. 7, n. 1, p. 16539, 2017. ISSN 2045-2322.
- DUAVÍ, W. C. et al. Contaminação de ambientes aquáticos por "Agrotóxicos urbanos": o caso dos rios Cocó e Ceará, Fortaleza-Ceará, Brasil. **Quim. Nova**, v. 38, n. 5, p. 622-630, 2015.
- ELIAS JUNIOR, J. et al. Complicações do uso intravenoso de agentes de contraste à base de gadolínio para ressonância magnética. **Radiologia Brasileira**, v. 41, n. 4, p. 263-267, 2008. ISSN 0100-3984.
- FECHINE, J. A. L. **Alterações no perfil natural da zona costeira da cidade de Fortaleza, Ceará, ao longo do século XX**. 2007. 116 Dissertação de Mestrado (Mestre). Centro de Ciências/Mestrado acadêmico em Geografia, UFC-Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

FISHER, A.; KARA, D. Determination of rare earth elements in natural water samples – A review of sample separation, preconcentration and direct methodologies. **Analytica Chimica Acta**, v. 935, p. 1-29, 2016/09/07/ 2016. ISSN 0003-2670.

FREY, F. A. Rare earth element abundances in upper mantle rocks. In: (Ed.). **Developments in Geochemistry**: Elsevier, v.2, 1984. p.153-203. ISBN 0921-3198.

GAILLARDET, J.; VIERS, J.; DUPRÉ, B. Trace elements in river waters. **Treatise on geochemistry**, v. 5, p. 605, 2003.

HATJE, V.; BRULAND, K. W.; FLEGAL, A. R. Increases in anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth element concentrations in San Francisco Bay over a 20 year record. **Environmental science & technology**, v. 50, n. 8, p. 4159-4168, 2016. ISSN 0013-936X.

HENDERSON, P. Chapter 1 - General Geochemical Properties and Abundances of the Rare Earth Elements. In: HENDERSON, P. (Ed.). **Developments in Geochemistry**: Elsevier, v.2, 1984. p.1-32. ISBN 0921-3198.

JOHANNESSON, K. H. et al. Rare earth element behavior during groundwater–seawater mixing along the Kona Coast of Hawaii. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 198, p. 229-258, 2017. ISSN 0016-7037.

KULAKSIZ, S.; BAU, M. Contrasting behaviour of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the North Sea. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 260, n. 1, p. 361-371, 2007/08/15/ 2007. ISSN 0012-821X.

_____. Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities. **Applied Geochemistry**, v. 26, n. 11, p. 1877-1885, 2011/11/01/ 2011. ISSN 0883-2927.

_____. Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 362, p. 43-50, 2013. ISSN 0012-821X.

LACERDA, L. D.; KREMER, H. H.; KJERFVE, B.; SALOMONS, W.; CROSSLAND MARSHALL, J. I.; CROSSLAND, C. J. **South American Basins: LOICZ Global Change Assessment and Synthesis of River Catchment – Coastal Sea Interaction and Human Dimensions**. LOICZ Reports & Studies No. 21: ii+212 pages, LOICZ, Texel, The Netherlands, 2002.

LAWRENCE, M. G. Detection of anthropogenic gadolinium in the Brisbane River plume in Moreton Bay, Queensland, Australia. **Marine pollution bulletin**, v. 60, n. 7, p. 1113-1116, 2010. ISSN 0025-326X.

MAIA, L. P. **Procesos costeros y balance sedimentario a lo largo de Fortaleza (NE-Brasil): implicaciones para una gestión adecuada de la zona litoral**. 1998. 281 p Tesis Doctoral (Doctor). Departament d'Ecologia, Universitat de Barcelona, Barcelona.

MAIA, S. R. R. **Distribuição e partição geoquímica de metais traço na costa Norte de Fortaleza, CE**. 2004. 106 Dissertação de Mestrado (Mestre). Instituto de Ciências do Mar/Pós-graduação em Ciências Marinhas Tropicais, UFC-Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.

MCLENNAN, S. et al. Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics. **Special Papers-Geological Society of America**, p. 21-21, 1993. ISSN 0072-1077.

MERSCHEL, G. et al. Tracing and tracking wastewater-derived substances in freshwater lakes and reservoirs: Anthropogenic gadolinium and geogenic REEs in Lake Paranoá, Brasília. **Comptes Rendus Geoscience**, v. 347, n. 5, p. 284-293, 2015/09/01/ 2015. ISSN 1631-0713.

MÖLLER, P. et al. Anthropogenic gadolinium as a conservative tracer in hydrology. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 69-70, p. 409-414, 2000/06/01/ 2000. ISSN 0375-6742.

MONNIN, C. et al. The marine barite saturation state of the world's oceans. **Marine Chemistry**, v. 65, n. 3-4, p. 253-261, 1999. ISSN 0304-4203.

NILIN, J. et al. Sediment quality assessment in a tropical estuary: the case of Ceará River, Northeastern Brazil. **Marine environmental research**, v. 91, p. 89-96, 2013. ISSN 0141-1136.

NOZAKI, Y. Rare earth elements and their isotopes. **Encyclopedia of Ocean Sciences**, v. 4, p. 2354-2366, 2001.

PAULA, D. P. D. et al. **Análise histórica das ressacas do mar no litoral de Fortaleza (Ceará, Brasil): origem, características e impactos**. Ressacas do Mar/Temporais e Gestão Costeira. PREMIUS. Fortaleza: 173-201 p. 2015.

PEDREIRA, R. M. et al. Tracking hospital effluent-derived gadolinium in Atlantic coastal waters off Brazil. **Water research**, v. 145, p. 62-72, 2018. ISSN 0043-1354.

PEREIRA, S. et al. Modeling of coastal water contamination in Fortaleza (Northeastern Brazil). **Water Science and Technology**, v. 72, n. 6, p. 928-936, 2015. ISSN 0273-1223.

PIPER, D. Z.; BAU, M. Normalized rare earth elements in water, sediments, and wine: identifying sources and environmental redox conditions. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 4, n. 10, p. 69, 2013.

PRÖFROCK, D.; PRANGE, A. Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) for quantitative analysis in environmental and life sciences: a review of challenges, solutions, and trends. **Applied spectroscopy**, v. 66, n. 8, p. 843-868, 2012.

RAMESH, R. et al. Land–ocean interactions in the coastal zone: Past, present & future. **Anthropocene**, v. 12, p. 85-98, 2015. ISSN 2213-3054.

ROUSSEAU, T. C. et al. Rare earth element analysis in natural waters by multiple isotope dilution–sector field ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 28, n. 4, p. 573-584, 2013.

ROUSSEAU, T. C. et al. Rapid neodymium release to marine waters from lithogenic sediments in the Amazon estuary. **Nature communications**, v. 6, p. 7592, 2015. ISSN 2041-1723.

SEMACE. REESTRUTURAÇÃO E ATUALIZAÇÃO DO MAPEAMENTO DO PROJETO ZONEAMENTO ECOLÓGICO-ECONÔMICO DO CEARÁ – ZONA COSTEIRA E UNIDADES DE CONSERVAÇÃO COSTEIRAS (RELATÓRIO FINAL DE CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL E DOS MAPEAMENTOS). 2016.

SHABANI, M. B.; AKAGI, T.; MASUDA, A. Preconcentration of trace rare-earth elements in seawater by complexation with bis (2-ethylhexyl) hydrogen phosphate and 2-ethylhexyl dihydrogen phosphate adsorbed on a C18 cartridge and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 64, n. 7, p. 737-743, 1992. ISSN 0003-2700.

SHOLKOVITZ, E. R. Rare-earth elements in marine sediments and geochemical standards. **Chemical Geology**, v. 88, n. 3-4, p. 333-347, 1990. ISSN 0009-2541.

_____. The geochemistry of rare earth elements in the Amazon River estuary. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 57, n. 10, p. 2181-2190, 1993. ISSN 0016-7037.

_____. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. **Aquatic geochemistry**, v. 1, n. 1, p. 1-34, 1995. ISSN 1380-6165.

SILVA, P. R. F. G. D. **Avaliação ambiental da área marinha do sistema de disposição oceânica dos esgotos sanitários e das praias do litoral Oeste de Fortaleza, Ceará, Brasil**. 2012. Tese de Doutorado (Doutor). Centro de Ciências/Programa de pós-graduação em Geografia, UFC-Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

TACHIKAWA, K.; JEANDEL, C.; ROY-BARMAN, M. A new approach to the Nd residence time in the ocean: the role of atmospheric inputs. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 170, n. 4, p. 433-446, 1999. ISSN 0012-821X.

TEPE, N.; ROMERO, M.; BAU, M. High-technology metals as emerging contaminants: Strong increase of anthropogenic gadolinium levels in tap water of Berlin, Germany, from 2009 to 2012. **Applied Geochemistry**, v. 45, p. 191-197, 2014/06/01/ 2014. ISSN 0883-2927.

ZEPF, V. Rare Earth Elements: What and where they are. In: (Ed.). **Rare Earth Elements**: Springer, 2013. p.11-39.

ZHENG, X.-Y. et al. Rare earth elements (REEs) in the tropical South Atlantic and quantitative deconvolution of their non-conservative behavior. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 177, p. 217-237, 2016. ISSN 0016-7037.

ZHUXIAN, Z.; ZHENG-RONG, L. Gadolinium-based contrast agents for magnetic resonance cancer imaging. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology**, v. 5, n. 1, p. 1-18, 2013. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/wnan.1198> >.