

Trabalho de Formatura

Curso de Graduação em Engenharia Ambiental

**Avaliação da Técnica DGT com Dowex-50WX8 imobilizada em agarose como fase ligante,
para a determinação de Bário lábil em sistemas aquáticos**

Daniel Victor Pelloni

Prof. Dr. Amauri Antônio Menegário

Rio Claro (SP)

2024

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

Daniel Victor Pelloni

Avaliação da Técnica DGT com Dowex-50WX8 imobilizada
em agarose como fase ligante, para a determinação de Bário
lável em sistemas aquáticos

Trabalho de Formatura apresentado ao
Instituto de Geociências e Ciências
Exatas - Câmpus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho, para obtenção do grau
de Engenheiro Ambiental.

Rio Claro – SP
2024

P392a

Pelloni, Daniel Victor

Avaliação da técnica DGT com Dowex-50wx8 imobilizada em agarose como fase ligante, para a determinação de bário lábil em sistemas aquáticos. / Daniel Victor Pelloni. -- Rio Claro, 2024

46 p. : tabs., fotos

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia Ambiental) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Amauri Antônio Menegário

1. engenharia ambiental. 2. dgt. 3. amostragem passiva. 4. Dowex-50WX8. 5. bário. I. Título.

Daniel Victor Pelloni

AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DGT COM DOWEX-50WX8 IMOBILIZADA EM AGAROSE COMO FASE LIGANTE, PARA A DETERMINAÇÃO DE BÁRIO LÁBIL EM SISTEMAS AQUÁTICOS

Trabalho de Formatura apresentado ao
Instituto de Geociências e Ciências
Exatas - Câmpus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho, para obtenção do grau
de Engenheiro Ambiental.

Comissão Examinadora

Amauri Antonio Menegário (orientador)

Melina Borges Teixeira Zanatta

Luiz Felipe Pompeu Prado Moreira

Lucas Pellegrini Elias

Rio Claro, 28 de novembro de 2024.



Documento assinado digitalmente
DANIEL VICTOR PELLONI
Data: 04/12/2024 10:59:18-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Assinatura do(a) aluno(a).



Documento assinado digitalmente
AMAURI ANTONIO MENEGARIO
Data: 04/12/2024 12:50:26-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Assinatura do(a) orientador(a).

Agradecimentos

Primeiramente a Deus pela sustentação, por me dar força, em todos os momentos desta caminhada.

À minha família, que é minha base e minha maior motivação. Aos meus pais, Júlio e Daniele, pela educação, pelo amor incondicional e pelo exemplo de dedicação e perseverança. Vocês são minha maior inspiração. Às minhas irmãs, Paula e Isabela, pelo carinho, apoio e por serem uma constante fonte de alegria e incentivo. Aos demais familiares e amigos, que sempre torceram por mim e me apoiaram em cada etapa, meu sincero agradecimento.

Ao meu orientador, professor Dr. Amauri Antônio Menagário, minha gratidão por sua paciência, orientação, e por compartilhar seu conhecimento com tanta generosidade. Sua dedicação foi essencial para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas e amigos do Grupo de Estudos e Desenvolvimento Metodológico em Biogeoquímica (GEMB), sou imensamente grato pelas discussões, aprendizados e pelo espírito de equipe que tanto enriqueceram esta jornada.

Agradeço à República Til (Rep. Til), que foi mais do que um espaço de convivência durante essa jornada. Vocês foram uma verdadeira família longe de casa, proporcionando apoio, amizade e momentos inesquecíveis que marcaram esta etapa da minha vida, contribuindo de forma especial para minha formação pessoal e acadêmica.

Agradeço, ainda, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento desta pesquisa, que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho e contribuiu para o avanço do conhecimento na área.

Resumo

O bário (Ba), embora seja um elemento naturalmente presente no ambiente, atividades antrópicas podem acentuar sua disposição em diferentes compartimentos ambientais. Monitorar sua fração lábil, mais representativa da biodisponibilidade, é crucial para compreender seus impactos ambientais e os riscos associados à saúde humana. A técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) foi escolhida por sua capacidade de amostragem contínua e seletiva, permitindo a avaliação de espécies químicas biodisponíveis em diferentes condições ambientais. Desta forma avaliou-se a utilização da técnica DGT com a resina Dowex-50WX8 imobilizada em agarose para a determinação de Ba lábil em sistemas aquáticos. Inicialmente, os géis difusivos e ligantes foram preparados, sendo o primeiro composto por agarose pura e o segundo por uma mistura de agarose e Dowex-50WX8, uma resina catiônica com alta seletividade para o analito. Os dispositivos DGT consistem em camadas sobrepostas de gel ligante, gel difusivo e uma membrana protetora. Nos experimentos de curva de imersão, os dispositivos foram submetidos a uma solução padrão de Ba por períodos de até 72 horas, demonstrando linearidade significativa entre o tempo de imersão e a massa de Ba retida ($R^2 = 0,98$), o que validou o princípio da Primeira Lei de Fick. Em seguida, o fator de eluição foi avaliado utilizando soluções de ácido nítrico (HNO_3) com diferentes concentrações molares para eluir o Ba retido nos géis. Apesar de elevada eficiência de retenção (91% a 100%), o fator de eluição apresentou valores baixos (6% a 45%), indicando interações muito fortes entre o Ba e o gel ligante. Outro aspecto investigado foi o efeito da força iônica das soluções. Em condições de baixa força iônica, comuns em rios e lagos, a técnica demonstrou boa correspondência entre as concentrações medidas e as reais. No entanto, em forças iônicas elevadas, observadas em ambientes salinos, a eficiência de retenção diminuiu devido à competitividade de íons. Já os testes de pH, realizados em uma faixa de 3 a 8, exibiram que a técnica é robusta, com variações mínimas na eficiência de retenção, independentemente da acidez ou alcalinidade do meio. Por fim, os dispositivos foram avaliados em água marinha natural. Resultados confirmaram as limitações da técnica em condições de alta salinidade, porém coerentes com os testes realizados em soluções sintéticas. Concluiu-se que a técnica DGT utilizando Dowex-50WX8 como agente ligante é viável para a determinação de Ba lábil em águas de baixa força iônica, com potencial de aplicação em outras matrizes e sendo uma ferramenta eficiente para

estudos ambientais.

Palavras-chave: Bário, DGT, Biodisponibilidade, Sistemas Aquáticos, Monitoramento Ambiental

Abstract

Barium (Ba), although naturally present in the environment, can have its availability in various environmental compartments intensified by anthropogenic activities. Monitoring its labile fraction, which better represents bioavailability, is crucial to understanding its environmental impacts and associated health risks. The Diffusive Gradients in Thin Films (DGT) technique was chosen for its ability to perform continuous and selective sampling, enabling the evaluation of bioavailable chemical species under different environmental conditions. This study evaluated the use of the DGT technique with Dowex-50WX8 resin immobilized in agarose for the determination of labile Ba in aquatic systems. Initially, the diffusive and binding gels were prepared: the former was made of pure agarose, while the latter consisted of a mixture of agarose and Dowex-50WX8, a cationic resin with high selectivity for the analyte. The DGT devices consist of overlaid layers of binding gel, diffusive gel, and a protective membrane. In immersion curve experiments, the devices were exposed to a Ba standard solution for up to 72 hours, demonstrating significant linearity between immersion time and the mass of retained Ba ($R^2 = 0.98$), validating Fick's First Law. The elution factor was then evaluated using nitric acid (HNO_3) solutions at different molar concentrations to elute the retained Ba from the gels. Despite the high retention efficiency (91% to 100%), the elution factor showed low values (6% to 45%), indicating very strong interactions between Ba and the binding gel.

Another aspect investigated was the effect of ionic strength in the solutions. Under low ionic strength conditions, typical of rivers and lakes, the technique showed good agreement between measured and actual concentrations. However, at high ionic strengths, such as in saline environments, retention efficiency decreased due to ion competition. pH tests, conducted in a range from 3 to 8, demonstrated that the technique is robust, with minimal variations in retention efficiency regardless of the medium's acidity or alkalinity. Finally, the devices were tested in natural seawater. Results confirmed the technique's limitations in high salinity conditions, consistent with the synthetic solution tests. It was concluded that the DGT technique using Dowex-50WX8 as the binding agent is viable for determining labile Ba in low ionic strength waters, with potential application to other matrices and serving as an efficient tool for environmental studies.

Keywords: Barium, DGT, Bioavailability, Aquatic Systems, Environmental Monitoring

Sumário

1	Introdução	10
2	Objetivos	12
3	Revisão Bibliográfica	12
3.1	Bário: Ocorrência e Ciclo no Ambiente	12
3.1.1	Fontes antropogênicas e valores orientadores	13
3.2	Dispositivo DGT.....	15
3.2.1	Introdução à técnica DGT	15
3.2.2	Princípio da Técnica DGT	17
3.3	Sorventes aplicáveis a técnica DGT	18
3.3.1	Chelex-100 como agente ligante	19
3.3.2	Dowex 50W-X8 como Agente Ligante.....	20
3.4	Agarose aplicada na técnica DGT	22
3.5	Bário e a técnica DGT	23
4	Materiais e Métodos	24
4.1	Materiais.....	24
4.1.1	Equipamentos e Acessórios.....	24
4.1.2	Reagentes e Soluções	25
4.2	Métodos.....	25
4.2.1	Preparo dos Géis.....	25
4.2.1.1	Preparo do Disco de Agarose.....	25
4.2.1.2	Preparo dos discos de Dowex-50WX8 imobilizado na agarose.....	26
4.2.2	Fator de Eluição.....	26
4.2.2.1	Preparo da solução de Imersão do Fator de Eluição	26
4.2.2.2	Procedimento do experimento do Fator de Eluição	26
4.2.2.3	Procedimento do cálculo do Fator de Eluição	28
4.2.3	Montagem dos dispositivos e pré-tratamento	28
4.2.3.1	Montagem dos dispositivos	28
4.2.3.2	Pré-tratamento	28
4.2.4	Curva de Imersão de 72 horas.....	29
4.2.4.1	Procedimento do experimento da Imersão de 72 horas...	29

4.2.4.2	Procedimento de Cálculo do Coeficiente de Difusão	30
4.2.5	Efeito da força iônica	30
4.2.5.1	Procedimento do Experimento de Imersão de 24 horas ..	30
4.2.6	Efeito do Potencial Hidrogeniônico (pH)	31
4.2.6.1	Procedimento do Experimento de Imersão de 24 horas	31
4.2.7	Teste em Água Marinha	32
4.2.7.1	Preparo da Solução de Imersão de 24 horas	32
4.2.7.2	Procedimento do experimento de imersão de 24 horas	32
5	Resultados e Discussão	32
5.1	Curva de Imersão	32
5.2	Pré-tratamento	34
5.3	Coeficiente de Difusão e Fator de Eluição	35
5.4	Efeito da Força Iônica	36
5.5	Efeito do PH	38
5.6	Imersão em amostras de água do mar	39
6	Conclusão	41
	Referências Bibliográficas	43

1 Introdução

O bário (Ba) é um metal alcalino-terroso distribuído amplamente e encontrado naturalmente na crosta terrestre em concentrações baixas a moderadas (Kravchenko *et al.*, 2014). Embora não seja essencial para maioria dos organismos vivos, o Ba pode se acumular em plantas e, subsequentemente, ser transferido para a fauna através das cadeias alimentares, o que pode resultar em impactos ecológicos e à saúde (Lamb *et al.*, 2013).

Nesse contexto, a presença de Ba em sistemas aquáticos e solos é uma preocupação ambiental. No entanto, sabe-se que a toxicidade dos compostos de Ba para exposição aguda e crônica depende muito de sua solubilidade (Peana *et al.*, 2021). No meio ambiente o Ba é facilmente oxidado pelo oxigênio no ar e na água, assim não é encontrado facilmente como o elemento elementar, mas apenas sob a forma de um cátion divalente, Ba^{2+} , contido principalmente em sulfatos (barita, $BaSO_4$) e carbonatos (witherita, $BaCO_3$) (Peana *et al.*, 2021).

Em ambientes aquáticos, sais comuns de Ba têm baixa solubilidade, sendo a biodisponibilidade, distribuição e concentração do elemento no meio diretamente influenciada pela afinidade, matriz mineral e fatores como pH, temperatura, e concentração de outros íons (Kravchenko *et al.*, 2014).

Embora o Ba possa ser liberado no ambiente por meio de processos naturais, as atividades antropogênicas representam sua principal fonte (Fard *et al.*, 2017; Fischer *et al.*, 2014). As fontes de Ba antropogênicas no ambiente incluem atividades, como a exploração de petróleo e gás, a mineração e o uso de fertilizantes na agricultura (Chalupnik *et al.*, 2019; Kravchenko *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2022; Lu *et al.*, 2021). Na indústria petrolífera, o Ba é frequentemente liberado na água produzida durante o processo de extração, sendo este uma das principais fontes (Lu *et al.*, 2018; Magalhães *et al.*, 2014).

A contaminação de águas por Ba é uma preocupação crescente, devido ao risco potencial para a saúde humana. Diante desses riscos, o monitoramento de Ba em diversas matrizes ambientais, como água, solos e sedimentos, é essencial para avaliar sua dispersão e identificar áreas de contaminação, contribuindo para a

mitigação de seus efeitos ambientais e de saúde. Entretanto, a determinação total de Ba, mesmo na fração dissolvida, pode não refletir adequadamente sua biodisponibilidade, tornando a quantificação da fração lábil uma abordagem mais informativa e eficaz para avaliar seus riscos (Lamb *et al.*, 2013).

Neste contexto, a técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) tem sido cada vez mais utilizada para a avaliação de metais lábeis em ambientes aquáticos (Davison & Zhang, 1994; Zhang & Davison, 1995). Os dispositivos DGT consistem em um pistão de polipropileno, no qual uma camada de resina de ligação (suportada em um gel), uma camada de difusão (chamada de gel difusivo), uma membrana e outra capa de polipropileno são dispostas. Com base na Primeira Lei de difusão de Fick, a técnica DGT pode reter a fração lábil de analitos em uma camada de ligação após a difusão através de uma fina camada difusiva (Davison & Zhang, 1994).

A resina Chelex-100 é a fase de ligação mais utilizada considerando a aplicação de DGT em águas superficiais para a determinação de cátions metálicos. No entanto, a resina é insatisfatória para a determinação de metais alcalino-terrosos como Ba (Dahlqvist *et al.*, 2002). Devido a essa limitação, De Oliveira *et al.* (2012) propuseram a amostragem de Ba por DGT usando a membrana de troca catiônica P81. Embora resultados satisfatórios usando essa abordagem tenham sido relatados, infelizmente, o material de ligação (P81) não está mais disponível no mercado.

Finalmente, nota-se que a literatura sobre a análise de Ba através da técnica DGT é limitada. Neste cenário, há uma lacuna significativa na literatura sobre a aplicação da técnica DGT para Ba, destacando a necessidade de novas abordagens para sua determinação.

A resina de troca catiônica Dowex® 50W X8 (Sigma Aldrich, EUA) está disponível comercialmente na forma de hidrogênio e é uma resina catiônica de ácido forte com uma capacidade de troca iônica de 1,7 meq mL⁻¹. Portanto, é potencialmente adequada para determinar metais alcalino-terrosos. (Bio-rad 2000)

2 Objetivos

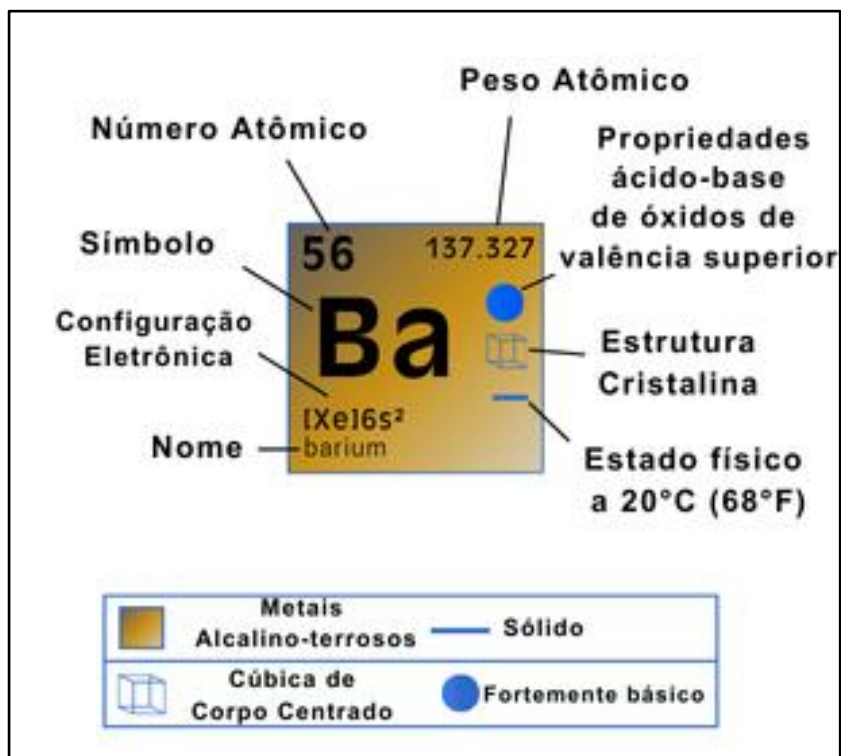
Este trabalho de conclusão de curso tem como objetivo desenvolver e validar uma nova abordagem para avaliação da fração lábil de Ba em sistemas aquáticos utilizando a técnica DGT, com a resina Dowex® 50W X8 imobilizada em gel de agarose como fase de ligação. O estudo visou avaliar a eficiência dessa fase de ligação na captura de Ba em diferentes condições ambientais, como variações de pH e força iônica, a fim de otimizar sua aplicabilidade em ambientes complexos.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Bário: Ocorrência e Ciclo no Ambiente

O bário (Ba), quinto elemento da família dos metais alcalino-terrosos, possui número atômico 56 e massa atômica de 137,327 u (Figura 1) (Charbonnier *et al.*, 2018; Lein & Kravchishina, 2021). Comumente presente em rochas ígneas e sedimentares, este elemento está associado a minerais ricos em potássio e é liberado no ambiente aquático principalmente por meio do intemperismo químico (Liguori *et al.*, 2016). Esse processo ocorre quando rochas e minerais que contêm bário sofrem degradação, resultando em sua dissolução e eventual transporte para sistemas hídricos. Entretanto, o Ba não é lábil quando lixiviado e tende a ser rapidamente convertido em minerais como sulfato ou carbonato e fortemente adsorvido em minerais de argila, ou então fixado em concreções de manganês e fósforo (Tavares *et al.*, 2015).

Figura 1- Propriedades do Bário. **Fonte:** Hanusa (2024). Adaptado pelo o Autor.



No ambiente marinho, o Ba pode ocorrer de duas formas: dissolvido ou particulado (Chow & Goldberg, 1960). Quando dissolvido, este elemento apresenta um comportamento biointermediário, com concentrações mais baixas na superfície e maiores em profundidade, semelhante a nutrientes bioativos (Pyle *et al.*, 2017). Além disso, no oceano, o Ba frequentemente se associa ao sulfato para formar barita (BaSO₄), um mineral comum, ou a outros componentes geológicos como carbonatos, oxi-hidróxidos e aluminossilicatos (Liguori *et al.*, 2016). Esses processos de formação e redistribuição tornam o bário um indicador importante em estudos de processos oceanográficos e ambientais.

3.1.1 Fontes antropogênicas e valores orientadores

As atividades antropogênicas, como mineração, perfuração de poços de petróleo, e a aplicação de fertilizantes, são fontes significativas de liberação de Ba no meio ambiente (Tavares *et al.*, 2015). A contaminação dos corpos d'água com Ba solúvel é uma preocupação particular, uma vez que pode afetar negativamente tanto os ecossistemas aquáticos quanto a saúde humana, sendo crucial o monitoramento constante de suas concentrações.

O Ba é altamente reativo, formando complexos com sulfatos e outros minerais que influenciam sua mobilidade e biodisponibilidade no ambiente (Liguori *et al.*, 2016; Tavares *et al.*, 2015). Em termos de limites de contaminação, a Organização Mundial da Saúde (OMS) estabeleceu um padrão de potabilidade para Ba na água de 1,3 mg/L (Organização Mundial Da Saúde, 2017). No Brasil a Anvisa estabelece o valor máximo permitido (VMP) de 0,7 mg/L para o padrão de potabilidade (Brasil, Ministério da Saúde, 2021). A exposição prolongada a altas doses de Ba pode causar graves problemas de saúde, como alterações no sistema nervoso, irregularidades cardíacas e tremores, destacando a importância do monitoramento de suas concentrações no meio ambiente (Omole *et al.*, 2019; Peana *et al.*, 2021; Poddalgoda *et al.*, 2017).

A Tabela 1 apresenta concentrações permitidas de acordo com diferentes órgãos avaliadores em distintos compartimentos ambientais.

Tabela 1 – Concentrações de Bário. **Fonte:** Elaborado pelo Autor.

Meio	Organização/Norma	Observações/Referência	Concentração (mg/L)
Água Potável	OMS	Guidelines for Drinking-water Quality, 4ª Edição, 2017	1,3
	ANVISA (Brasil)	RDC nº 274/2005	0,7
	União Europeia	Diretiva 98/83/EC, revisada em 2020	1,0
	U.S. Environmental Protection Agency (EUA)	Safe Drinking Water Act	2,0
Água Superficial	CONAMA (Brasil)	Resolução CONAMA nº 357/2005 (Classe 1 e 2)	0,7
		Resolução CONAMA nº 357/2005 (3)	1
	OMS	Guidelines for Drinking-water Quality	1,3 mg/L como recomendação de qualidade

Água Subterrânea	CETESB (São Paulo, Brasil)	Valores orientadores para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo CETESB- DD 125/2021/E	0,7
Águas Salinas	CONAMA (Brasil)	Resolução CONAMA nº 357/2005 para águas de Classe 1 e 2	1 mg/L para
Efluentes	CONAMA (Brasil)	Resolução CONAMA nº 430/2011	5,0 mg/L
Solo	CONAMA (Brasil)	CONAMA 420/2009	150 mg/kg (Valor de Prevenção)
	CETESB (São Paulo)	Valores orientadores para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo CETESB- DD 125/2021/E	75 mg/kg (Valor de Referência de Qualidade)

3.2 Dispositivo DGT

3.2.1 Introdução à técnica DGT

A técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) foi desenvolvida por Zhang H. e Davison W (1994). para possibilitar a amostragem *in situ* de elementos traço presentes no ambiente. Como descrito por Zhang (2000), a técnica DGT pode ser utilizada em diversos ambientes aquáticos, incluindo águas superficiais de rios (águas correntes), lagos (águas lênticas), águas oceânicas e em sedimentos. Além disso, a técnica DGT é útil para especiação química, tanto as orgânicas lábeis, associadas a substâncias húmicas, quanto as inorgânicas.

De acordo com Zhang (1995), o dispositivo DGT consiste em um pistão e uma capa de polipropileno, um gel ligante, um gel difusivo e uma membrana filtrante. O pistão serve como suporte para os filmes finos. Primeiramente, uma camada ligante é colocada sobre o pistão, onde ocorre a retenção dos elementos pelo agente ligante imobilizado. Sobre a camada ligante, é posicionada uma camada difusiva, composta

por um gel que permite a difusão dos elementos. Em seguida, uma membrana filtrante é colocada para proteger os géis durante o período de amostragem. Por fim, uma capa com uma janela de 2 cm de diâmetro é encaixada para fixar todo os componentes do dispositivo.

A técnica DGT apresenta várias vantagens em comparação com métodos de amostragem convencionais. Conforme Davison (2012), a DGT permite a pré-concentração de analitos por meio da amostragem por períodos prolongados, reduzindo o risco de contaminação e perda da amostra. No entanto, algumas incertezas estão associadas à técnica, como a presença da “Camada Limite de Difusão” (Diffusive Boundary Layer, DBL), que é significativa em ambientes lânticos devido à difusão. Em ambientes com agitação adequada ou água corrente, a DBL pode ser desconsiderada para a aplicação da técnica. Outras fontes de imprecisão incluem fatores físico-químicos do meio, como salinidade, temperatura, força iônica e interferências biológicas (por exemplo, formação de biofilme).

Figura 2- Esquema de Montagem do Dispositivo DGT. **Fonte:** Elaborado pelo autor, Autocad.

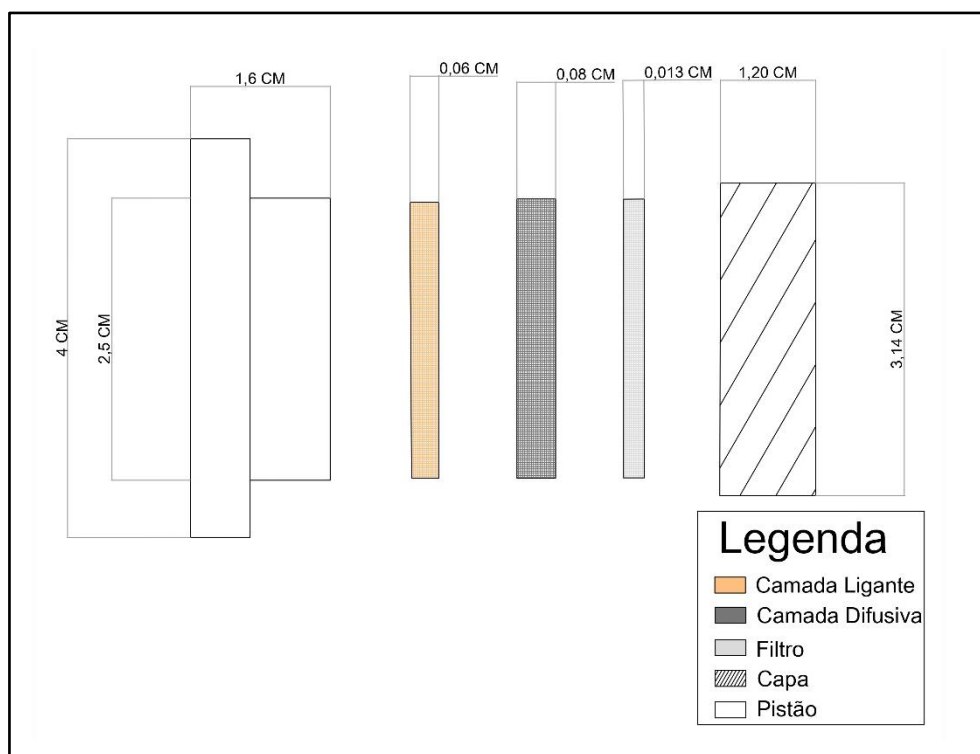
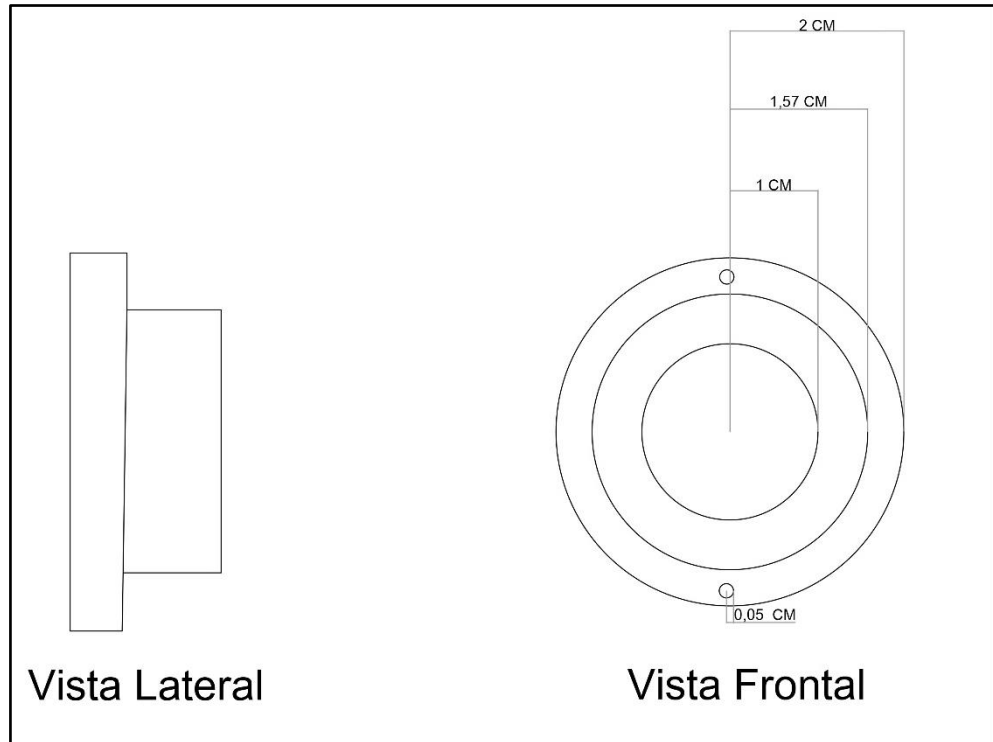


Figura 3- Vista lateral e frontal do Dispositivo DGT. **Fonte:** Elaborado pelo autor, Autocad.



3.2.2 Princípio da Técnica DGT

A técnica DGT baseia-se na Primeira Lei da difusão de Fick, na qual o analito se difunde através da camada de gel difusivo até ser adsorvido no gel ligante. Segundo Zhang e Davison (1995, p.2), o fluxo (F) é descrito pela Eq. 1:

$$F = D(C_b - C'). \Delta g^{-1} \quad (1)$$

onde:

- D é o coeficiente de difusão do analito no gel,
- C_b representa a concentração lábil do analito na solução,
- C' é a concentração do analito no gel ligante, e
- Δg é a espessura da camada de gel difusivo, incluindo a membrana de filtração.

Se o analito entra rapidamente em equilíbrio com a resina do gel ligante e mantém o gradiente de concentração sem saturação, a concentração C' tende a zero. Assim, obtemos a Eq. 2:

$$F = \frac{D \cdot C_b}{\Delta g} \quad (2)$$

De acordo com a definição de fluxo ($F = M/A \cdot t$) onde:

- M é a massa do analito,
- A é a área do disco difusivo
- t é o tempo,

obtemos a Eq. 3:

$$M = \frac{D C_b t A}{\Delta g} \quad (3)$$

A concentração do analito no eluido (C_a) é determinada mediante a métodos analíticos apropriados e, sabendo-se o volume utilizado na determinação (V_a), é possível obter a massa M com a Eq. 4:

$$M = C_a \cdot V_a \quad (4)$$

Com M , D , t , A e Δg conhecidos, a concentração C_b do analito na solução de imersão pode ser calculada pela Eq. 5:

$$C_b = \frac{M \cdot \Delta g}{D t A} \quad (5)$$

Essa estrutura matemática fundamenta a técnica DGT, permitindo sua aplicação com diferentes componentes e sorventes, ampliando as possibilidades de análise de vários elementos em distintas condições ambientais.

3.3 Sorventes aplicáveis a técnica DGT

A técnica DGT permite a utilização de diferentes sorventes dependendo do analito que se deseja amostrar. Esta revisão de literatura será focada principalmente nos sorventes Chelex-100, amplamente utilizado na técnica DGT por ser o convencional, e Dowex 50W-X8, cuja aplicação é explorada no presente estudo como uma alternativa eficaz. Outros sorventes também serão abordados ocasionalmente para oferecer um panorama mais amplo das opções disponíveis. A escolha desses dois sorventes específicos deve-se ao uso tradicional da Chelex-100 na técnica DGT e a Dowex 50W-X8 pelo contexto deste estudo, ambos evidenciando a eficiência e a flexibilidade da técnica para diferentes analitos.

3.3.1 Chelex-100 como agente ligante

A resina Chelex-100 é uma resina de troca catiônica que é convencionalmente utilizada na técnica DGT. De acordo com o manual da Bio-Rad (2000), a Chelex-100 é eficaz na captura de cátions metálicos em uma variedade de condições de pH, o que a torna uma ferramenta valiosa para a amostragem de metais em ambientes aquáticos. O manual fornece uma série de informações essenciais, incluindo a seletividade da resina para diferentes cátions, orientações sobre métodos de amostragem (como coluna, imersão e troca iônica), e dados sobre a estabilidade da resina sob diferentes condições de pH.

Baatar *et al.* (2008) destacam a eficiência da Chelex-100 na retenção de diversos cátions, como Pb, Zn, Co, Ni, Cu, Cd, Al e Mn. A literatura recente evidencia a aplicação da Chelex-100 em diferentes contextos, demonstrando sua versatilidade e eficácia. Umbreia-Salinas *et al.* (2021) realizaram um estudo focado na determinação de concentrações de cobre em ambientes estuarinos, onde as atividades industriais e de navegação representam um risco significativo para a qualidade da água. Neste estudo, a técnica DGT, utilizando Chelex-100 imobilizada em gel de poliacrilamida, foi empregada para medir tanto o cobre lábil quanto o dissolvido. Os resultados revelaram que, em áreas de intensa atividade portuária, a concentração de cobre lábil representava mais de 93% do total de cobre dissolvido, sugerindo uma correlação entre as atividades portuárias e a liberação de metais.

Além disso, Desaulty *et al.* (2020) desenvolveram uma nova abordagem para a determinação de isótopos de Pb em águas naturais, utilizando a técnica DGT com a Chelex-100 como agente ligante. Essa inovação permitiu a pré-concentração de

metais antes da análise por laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-MC-ICP-MS), minimizando a necessidade de processos químicos que poderiam introduzir contaminação e complicar a preparação das amostras. Os resultados mostraram que essa abordagem possibilitou a determinação precisa dos isótopos de Pb, facilitando a identificação de contaminantes.

Por fim, Zhao *et al.* (2020) propuseram um método para normalizar os dados obtidos por meio da técnica DGT, com foco na especiação de urânio em soluções aquosas. Este estudo investigou como fatores como pH, força iônica e presença de complexantes influenciam as espécies de urânio disponíveis na solução. Os resultados indicaram que, em pHs baixos, o urânio se encontrava predominantemente na forma UO_2^{2+} , que possui um coeficiente de difusão maior em comparação com outras espécies. A normalização dos dados mostrou-se otimizada, aproximando-se dos valores de referência, sugerindo uma metodologia mais robusta para futuras aplicações da técnica DGT.

Esses estudos não apenas confirmam a eficácia da Chelex-100 na técnica DGT, mas também ampliam sua aplicação para a análise de diversos metais em diferentes contextos ambientais, contribuindo significativamente para a compreensão dos impactos de atividades antropogênicas na qualidade da água.

3.3.2 Dowex 50W-X8 como Agente Ligante

Segundo o manual da Bio-Rad (2000) a resina Dowex 50W-x8 é uma resina de troca catiônica de ácido forte. Sendo úteis para métodos de purificação de etapa única, para concentração de solutos catiônicos e para determinações analíticas de vários solutos catiônicos mistos.

A resina Dowex 50WX8 é composta por grupos funcionais de ácido sulfônico ligados a uma rede de copolímero de estireno-divinilbenzeno. A quantidade de reticulação da resina determina o tamanho dos poros da esfera. Uma resina com menor reticulação tem uma estrutura mais aberta e permeável a substâncias de maior peso molecular do que uma resina altamente reticulada. As resinas de troca catiônica são termicamente estáveis e resistentes a solventes (álcoois, hidrocarbonetos etc.), agentes redutores e agentes oxidantes. Porém, a resina apresenta uma menor resistência física à contração e ao inchaço, de modo que absorve mais água e amplia

para um diâmetro úmido maior do que uma resina altamente reticulada de diâmetro seco equivalente (BioRad, 2000).

Contudo, a troca iônica é um processo no qual os íons presentes em uma resina são substituídos pelos íons da amostra que possuem a mesma carga elétrica. Em aplicações que envolvem a troca catiônica utilizando resina, as moléculas neutras e ânions não interagem com a resina (estando disponível em diferentes formas iônicas, tais como H^+ , Na^+ ou NH_3^+ como contra-íons). É possível converter a resina de uma forma iônica para outra. Geralmente, a resina é utilizada na forma iônica com menor afinidade pelo grupo funcional do que os íons presentes na amostra que se deseja trocar a resina (BioRad, 2000). Na Dowex 50WX8 a maior seletividade é para Ba, demonstrando ser eficaz para a utilização, como mostra a tabela 2:

Tabela 2 – Seletividade Relativa da Resina Dowex 50W-X8. **Fonte:** Bio-rad 2000. Adaptado pelo autor.

Contra Íon	Seletividade Relativa para a Resina Dowex 50W-X8	Contra Íon	Seletividade Relativa para a Resina Dowex 50W-X8
H^+	1.0	Fe^{2+}	2.55
Li^+	0.85	Zn^{2+}	2.7
Na^+	1.5	Co^{2+}	2.8
NH_4^+	1.95	Cu^{2+}	2.9
K^+	2.5	Cd^{2+}	2.95
Rb^+	2.6	Ni^{2+}	3.0
Cs^+	2.7	Ca^{2+}	3.9
Cu^+	5.3	Sr^{2+}	4.95
Ag^+	7.6	Hg^{2+}	7.2
Mn^{2+}	2.35	Pb^{2+}	7.5
Mg^{2+}	2.5	Ba^{2+}	8.7

Embora não exista na literatura dados da análise de Ba, pela técnica DGT com a resina Dowex 50W-X8 como agente ligante, alguns estudos trazem resultados para outros analitos.

Experimentos individuais mostraram que a resina embebida em gel de poliácridamida removeu eficientemente Cs e Sr da solução. Chang *et al.* (1998).

Já Trommetter *et al.* (2021) trouxe a porcentagem de $72\% \pm 4$ para a absorção de Pb pela resina.

3.4 Agarose aplicada na técnica DGT

Os géis de agarose apresentam rigidez, permitindo a retenção de sorventes e a difusão de substâncias dissolvidas. A preparação do gel envolve o aquecimento do agar em água, seguido pelo seu resfriamento. Segundo Arnott *et al.* (1974), o agar é extraído de algas marinhas, especificamente da espécie Rhodophyceae. A estrutura da agarose é formada por ligações cruzadas não covalentes que ocorrem de maneira ordenada. Essa propriedade da agarose é utilizada em diversas áreas, como físico-química, virologia e bacteriologia.

Os dispositivos da técnica DGT geralmente utilizam hidrogéis de poliacrilamida como meio difusivo e para imobilizar o agente ligante. O gel é composto por acrilamida e um cross-linker de agarose, conhecido como AcrylAide (Flow Gen Instruments Ltd.). Para minimizar custos, tempo de transporte da importação dessa substância e mitigação de possíveis impactos ambientais, alternativas para a imobilização e preparação de géis difusivos utilizando agarose têm sido exploradas. A seguir, apresentam-se alguns artigos que comprovam a eficácia da agarose como meio difusivo e imobilizante do agente ligante.

Wang *et al.* (2016) conduziram um estudo utilizando agarose como gel difusivo, avaliando o desempenho de oito cátions (Fe(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) e Cd(II)) e oito ânions (P(V), As(V), Cr(VI), Mo(VI), Sb(V), Se(VI), V(V) e W(VI)). O gel difusivo foi preparado com 1,5% (m/v) de agarose, além de dois géis ligantes: um com ZrO₂ e outro com Chelex-100. As amostras foram coletadas de águas naturais de rios e de ambientes marinhos, variando a força iônica de 0 a 1,0 mol L⁻¹, o pH de 2 a 11 e a temperatura de 4 a 40 °C. A água doce foi coletada no lago de Xuanwu, na cidade de Nanjing, China, enquanto a água do mar foi obtida no Mar Amarelo, ao leste da Província de Jiangsu. Os resultados obtidos confirmaram a eficácia da técnica, com coeficientes de difusão variando de 6,56 a 8,64 × 10⁻⁶ cm² s⁻¹ a 25 °C para ânions e de 5,91 a 8,64 × 10⁻⁶ cm² s⁻¹ a 25 °C para cátions. A comparação entre os resultados da dos analitos nas águas naturais utilizando a técnica DGT e a concentração das soluções mostrou uma variação entre 0,9 a 1,11 (em até 11%), considerando ambos os géis. Portanto, conclui-se que a técnica DGT com agarose como meio difusivo foi eficaz para a amostragem de águas naturais dentro da faixa de pH 4 a 10 e força iônica 0,001 a 0,75 mol L⁻¹ avaliadas no estudo.

Luko *et al.* (2017) realizaram a determinação de vanádio (V) utilizando a técnica DGT. O géel difusivo foi preparado empregando agarose 1,5% (m/v), enquanto o gel ligante consistiu de 2,0 g de resina Amberlite IRA-410 imobilizada em agarose 3,0% (m/v). A resina apresenta uma forte capacidade de troca aniônica em pH básico e é comercializada na forma de Cl^- . O estudo também avaliou os efeitos do pH na faixa de 3 a 9, da força iônica na faixa de $0,0003 \text{ mol L}^{-1}$ a 1 mol L^{-1} . Os dispositivos DGT foram imersos no rio Piracicaba, na bacia do PCJ, em São Paulo, Brasil. A determinação do analito foi realizada com um Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS). Os resultados obtidos permitiram calcular um coeficiente de difusão de $7,13 \pm 0,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para V. A determinação *in situ* utilizando IRA-410 para V(V) resultou em uma recuperação de 95% do V dissolvido em comparação com a determinação direta. Assim, conclui-se que a técnica é aplicável para a determinação de V(V) em águas naturais, validando a retenção de V(V) em toda a faixa de pH estudada.

3.5 Bário e a técnica DGT

Oliveira *et al.* (2012), utiliza-se de dispositivos DGT otimizados com membranas de celulose tratadas com fosfato (membrana P81) para quantificar o Ba lábil em amostras de água de produzida (Produced Formation Water, PFW).

O principal objetivo do estudo foi determinar a fração lábil de Ba para avaliar sua biodisponibilidade. Para isso, os pesquisadores implementaram dispositivos DGT com membrana P81 como agente de ligação e papel 3MM como camada difusora. Diversos parâmetros foram testados para verificar a eficácia do método, incluindo pH faixa de 4 a 10, tempo de imersão 4 e 24 horas e concentração de NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mol L^{-1} na solução, uma vez que altos níveis de salinidade poderiam interferir na retenção de Ba.

Os resultados mostraram que a técnica de DGT foi eficaz em amostras de PFW com salinidade até $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, sendo capaz de quantificar a fração lábil de Ba de forma consistente. No entanto, para amostras com salinidade superior, como as oriundas de plataformas *offshore*, a retenção de Ba foi significativamente reduzida, indicando uma possível competição com íons de sódio (Na) pelos sítios ativos da membrana P81. Para contornar essa limitação, o estudo propôs o uso de um coeficiente de difusão aparente, que permitiu a correção das medições em

condições de alta salinidade.

Além disso, ao comparar os valores de Ba lábil obtidas pela técnica DGT com as concentrações totais determinadas por espectrometria de emissão óptica acoplada a plasma (ICP-OES), verificou-se que as concentrações estavam alinhadas, indicando que o Ba presente nas amostras estava majoritariamente em formas lábeis e disponíveis.

No trabalho de Dos Anjos; Abate; Grinberg, 2016 foi empregue uma fase de ligação baseada no mineral argiloso montmorilonita (MT) como sorvente. A montmorilonita foi escolhida devido ao seu baixo custo, ampla disponibilidade, facilidade de manuseio, alta capacidade de troca iônica e reutilização. Os testes de validação foram realizados com soluções sintéticas contendo vários íons (Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , As(V) , V(V) , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}), incluindo Ba^{2+} , e os elementos foram sorvidos quantitativamente pela MT e eluídos com HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, proporcionando uma eficiência de recuperação acima de 70%. Os dispositivos DGT otimizados com MT foram comparados com dispositivos convencionais em experimentos de 6 e 48 horas, e os resultados não exibiram diferenças significativas com 95% de confiança.

Os dispositivos DGT com MT foram implantados para determinar a fração lábil dos elementos em amostras de água do Rio Iguaçu, no Paraná, Brasil. As massas medidas dos elementos na MT para várias durações mostraram um bom ajuste a uma linha teórica, indicando que os resultados estavam de acordo com o princípio da técnica DGT.

Para o Ba especificamente, a recuperação foi eficiente, e a técnica mostrou-se excelente para a determinação de espécies lábeis em águas naturais com $R^2 = 1,0$. Porém detalhes mais específicos sobre os resultados para o bário não sejam fornecidos, como o comportamento em diferentes pH e Força Iônicas.

4 Materiais e Métodos

4.1 Materiais

4.1.1 Equipamentos e Acessórios

- Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, iCAP RQ, Thermo);

- Espectrômetro de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES, iCAP, Thermo);
- Dispositivos DGT de polipropileno (pistão e anel) (DGT Research Ltda, UK)
- Vidrarias e acessórios de laboratório;
- Agarose; Dowex-50WX8;
- Membrana filtrante de nitrato de celulose;
- Sistema Milli-Q® de Água Ultrapura com resistividade final de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ (Milli-Q, Millipore, USA)
- Balança analítica (AG 200, Gehaka, Brazil)
- Equipamento de rotina em laboratórios de química analítica, Pipetas Automáticas, pHmetros, agitadores, chapas de aquecimento, balanças analíticas, termômetros e capela de fluxo laminar.

4.1.2 Reagentes e Soluções

- A solução estoque de 125 mL de 1 mol L^{-1} NaOH foi preparada a partir do composto sólido. Foram dissolvidos 5 g de NaOH (MERCK) em 125 mL de água ultrapura.
- A solução estoque de 125 mL de 1 mol L^{-1} HNO_3 foi preparada diluindo 8,9 mL de ácido nítrico concentrado bidestilado em 116,1 mL de água ultrapura.

4.2 Métodos

4.2.1 Preparo dos Géis

4.2.1.1 Preparo do Disco de Agarose

O gel difusivo foi preparado dissolvendo-se 0,15 g de agarose (1,5% m/v) em 10 mL de água ultrapura. A mistura foi homogeneizada manualmente com o auxílio

de uma espátula e aquecida em uma chapa aquecedora. Posteriormente, a solução foi distribuída em placas de vidro com um separador de lâmina plástica de aproximadamente 0,08 mm e deixada em repouso até resfriar à temperatura ambiente. Após solidificação, o gel foi recortado em discos com 25 mm de diâmetro e espessura conforme estabelecido pelo espaçador. Os discos preparados foram armazenados em água ultrapura sob refrigeração a 4°C.

4.2.1.2 Preparo dos discos de Dowex-50WX8 imobilizado na agarose

O preparo do gel ligante foi conduzido em quatro etapas diferentes. Na primeira etapa, um béquer contendo 20 mL de água ultrapura foi aquecido e 0,30 g de agarose foram adicionados e cuidadosamente misturados com uma espátula.

Após a obtenção de uma solução homogênea de agarose, a segunda etapa foi iniciada. Nesse estágio, 7,5 g de Dowex-50WX8 foram adicionados ao mesmo becker da etapa anterior, e a mistura foi aquecida homogeneizada .

Desta forma, o terceiro passo consistiu em verter as soluções aquecidas em duas placas de vidro usando um separador de lâmina plástica de aproximadamente 0,5 mm de espessura. As placas foram deixadas em repouso até que atingissem a temperatura ambiente desejada. O gel obtido foi posteriormente cortado em discos de 25 mm de diâmetro, que foram armazenados em água ultrapura a uma temperatura de 4°C.

4.2.2 Fator de Eluição

4.2.2.1 Preparo da solução de Imersão do Fator de Eluição

Preparou-se uma solução de imersão de 500 mL. Foram utilizados 0,15 mL do padrão para obter concentração de $300 \mu\text{g L}^{-1}$. A solução foi preparada com um padrão monoelementar (SpecSol) contendo Ba.

4.2.2.2 Procedimento do experimento do Fator de Eluição

Foi disposto 50 mL da solução monoelementar de Ba com a concentração de

300 $\mu\text{g L}^{-1}$, em 6 tubos de 50 mL.

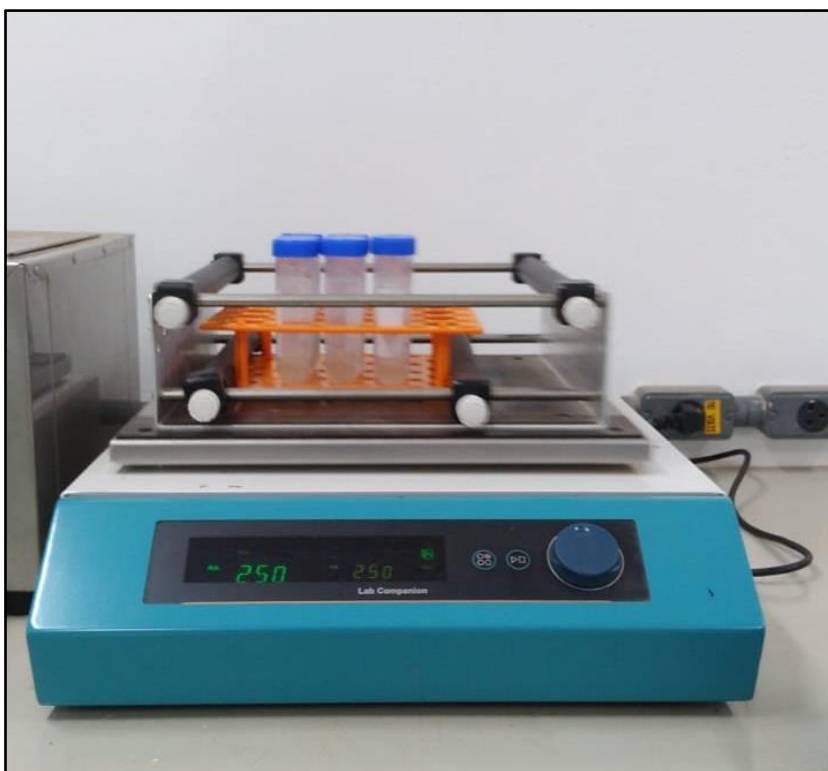
Foi retirado uma alíquota inicial e imerso 6 discos de géis ligante, em cada tubo. Foram mantidos em agitação durante 24 horas para que o analito fosse retido nos discos. Após, os discos de ligação foram inseridos em 6 tubos de 15 mL (um disco por tubo).

Após a inserção do géi em cada tubo, foram adicionados 2 mL de HNO_3 em três concentrações diferentes para a eluição, com 3 tubos para cada concentração:

- 2 mL de HNO_3 a 1 mol L^{-1} em cada um dos primeiros três tubos,
-
- 2 mL de HNO_3 a 2 mol L^{-1} em cada um dos três tubos seguintes,
- 2 mL de HNO_3 a 3 mol L^{-1} em cada um dos últimos três tubos.

Em seguida, foram mantidos em agitação durante 24 horas para que os analitos retidos nos discos fossem eluidos e recuperados em solução. Após esse período, os discos foram retirados e descartados. E os eluidos foram diluídos e determinados por ICP-MS.

Figura 4 - Mesa agitadora com os discos em solução. **Fonte:** elaborado pelo autor.



4.2.2.3 Procedimento do cálculo do Fator de Eluição

A porcentagem de retenção (%R) é definida pela eq. (6):

$$\%R = (C_i - C_f / C_i) * 100 \quad (6)$$

Onde, **C_i** é a concentração inicial dos analitos antes da imersão dos géis e **C_f** é a concentração final, após retirada dos géis da solução.

Conforme descrito por Eismann *et al.* (2017), o fator de eluição (**F_e**) dos foi calculado segundo a eq. (7):

$$F_e = M_e / M_r \quad (7)$$

Onde, **M_e** é a massa eluída e **M_r** é a massa retida no gel ligante. A massa retida é calculada pela diferença da concentração inicial e final.

4.2.3 Montagem dos dispositivos e pré-tratamento

4.2.3.1 Montagem dos dispositivos

Os dispositivos DGT foram montados posicionando, sobre um pistão de polipropileno, o disco de gel ligante contendo a resina Dowex 50W-X8. Sobre este, foi colocado o disco de gel difusivo de agarose, seguido pela membrana de nitrato de celulose. Para fixar os discos utilizou-se uma capa de polipropileno equipada com uma abertura circular de 2 cm de diâmetro.

4.2.3.2 Pré-tratamento

O pré-tratamento foi realizado para modificar a resina de uma forma hidrogênica para a forma sódica e assim não gerar interferências no pH dos próximos testes. A resina na forma hidrogênica libera íons H^+ , alterando o pH da solução, o que pode interferir na adsorção de bário. Na forma sódica, é minimizado efeitos adversos e melhorando a precisão da técnica. O pH influencia a forma do bário na solução; em pH baixo, predomina como íon livre, enquanto em pH alto pode formar complexos insolúveis como $BaCO_3$. Esses complexos podem ser menos lábeis e reduzir a detecção pelo DGT. O estado de protonação dos grupos funcionais da resina varia com o pH, influenciando a capacidade de troca iônica e a captura de bário. Em soluções muito ácidas, H^+ pode competir com Ba^{2+} pelos sítios de troca.

Desta forma foi introduzido os amostradores DGT, por 24 horas, em um balde com uma solução de 2 litros de água ultrapura com 84,99 g de $NaNO_3$ que equivale a força iônica de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com agitação constante. Após, os DGT foram retirados, umedecidos e armazenados a 4°C .

4.2.4 Curva de Imersão de 72 horas

4.2.4.1 Procedimento do experimento da Imersão de 72 horas

Foi preparada uma solução de imersão de 2 litros, pH 5 - 6 e força iônica de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Foram 0,8 ml do padrão monoelementar (SpecSol) contendo Ba, em 2 litros de água ultrapura para obter a concentração de $300 \mu\text{g L}^{-1}$.

Para a solução de imersão de 72 horas descrita, foram submersos 12 dispositivos DGT em 2 L de solução contendo o analito. A solução foi ajustada para um pH entre 5 e 6 utilizando NaOH e HNO_3 , e uma força iônica de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ foi estabelecida com $NaNO_3$. Durante o experimento, os dispositivos permaneceram imersos sob agitação constante, com a solução mantida a uma temperatura de 23°C .

Nos intervalos de 4, 12, 24, 48 e 72 horas, foram removidos dois dispositivos e coletada uma alíquota da solução de imersão. Após a retirada, os dispositivos foram desmontados, descartando-se o filtro e o disco difusivo. Os géis ligantes foram acondicionados individualmente em tubos de 15 mL, cada um contendo um gel. Posteriormente, 2 mL de HNO_3 1 mol L^{-1} foram adicionados aos tubos para promover a eluição dos analitos retidos. Os tubos foram mantidos sob agitação por 24 horas para garantir a extração completa dos analitos.

Após o processo de eluição, os discos foram descartados, e os eluidos foram

diluídos até um volume final de 15 mL para análise da concentração por ICP-MS.

4.2.4.2 Procedimento de Cálculo do Coeficiente de Difusão

O coeficiente de difusão foi calculado segundo Colaço (2012) a partir da equação (8):

$$D = (k\Delta G) \cdot (C_b A)^{-1}$$

Sendo :

- **D** o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$);
- **k** é o coeficiente angular da reta definida pela razão de massa do elemento retido por tempo (ng s^{-1});
- **ΔG** é a espessura do gel difusivo (cm);
- **C_b** é a concentração do elemento-traço na solução de imersão (mg L^{-1});
- **A** é a área do orifício da capa (cm^2).

4.2.5 Efeito da força iônica

4.2.5.1 Procedimento do Experimento de Imersão de 24 horas

Para analisar o efeito da Força Iônica (FI) na retenção dos analitos pela camada ligante, foram preparadas cinco soluções de imersão, cada uma com 2 litros, pH 5,5 e temperatura de 23°C. As soluções continham uma concentração de 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Ba, obtida a partir do padrão monoelementar de Ba. O preparo foi realizado utilizando NaNO_3 , com as seguintes forças iônicas: 0,005 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 0,01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 0,05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 0,5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Todas as soluções foram mantidas sob agitação constante por 24 horas para estabilização, mantendo a temperatura fixa em 23°C.

O experimento de imersão de 24 horas iniciou-se com a imersão de dois dispositivos em cada uma das soluções. Os dispositivos permaneceram imersos durante 24 horas com agitação constante, sendo retirados após o período. No decorrer do experimento, foram retiradas alíquotas iniciais e finais das soluções para

controle da concentração dos analitos. Após a retirada dos dispositivos, os dispositivos foram desmontados, tendo os filtros de nitrato celulose e os géis difusivos descartados. Os géis ligantes foram inseridos em tubos de 15 mL vazios, sendo um gel por tubo.

Com a inserção de todos os géis nos tubos, foram adicionados 2 mL de 2 mol L⁻¹ HNO₃ em cada tubo. Em seguida, os tubos permaneceram sobre agitação durante 24 horas para eluição dos analitos retidos no gel. Após esse processo, os géis foram retirados e descartados. Os eluidos foram transferidos e diluídos 84 vezes para a determinação da concentração por ICP-OES.

4.2.6 Efeito do Potencial Hidrogeniônico (pH)

4.2.6.1 Procedimento do Experimento de Imersão de 24 horas

Para o estudo do potencial hidrogeniônico (pH) na retenção dos analitos pelos discos de Dowex 50W-X8, foram preparadas cinco soluções de imersão de 2 litros, com pH de 5,5 e temperatura de 23°C. As soluções continham a concentração de 300 µg L⁻¹ de Ba obtida através do padrão monoelementar. As soluções foram ajustadas com NaOH e HNO₃ para os seguintes valores: 3, 5, 6, 7, 8. Todas as soluções permaneceram em agitação durante 24 horas para estabilização e em temperatura constante de 23°C.

Dois dispositivos permaneceram imersos em cada solução durante 24 horas com agitação constante, sendo retirado após o período. No início e final do experimento, foram retiradas alíquotas iniciais e finais das soluções para controle da concentração dos analitos. Após a retirada dos dispositivos, eles foram desmontados, tendo os filtros de nitrato celulose e os géis difusivos descartados. Após a retirada, os dispositivos foram desmontados, tendo os filtros de nitrato celulose e os géis difusivos descartados. Os géis ligantes foram inseridos em tubos de 15 mL, sendo um gel por tubo.

Com a inserção de todos os géis nos tubos, foram adicionados 2 mL de 2 mol L⁻¹ HNO₃ em cada tubo. Em seguida, os tubos permaneceram sobre agitação durante 24 horas para eluição dos analitos retidos no gel. Após esse processo, os géis foram retirados e descartados.

Os eluidos foram transferidos e diluídos 5 vezes (1000 μL da solução eluída + 0,5 ml de HNO_3 concentrado + 3,5 ml de água ultrapura) para a determinação da concentração por ICP-MS.

4.2.7 Teste em Água Marinha

4.2.7.1 Preparo da Solução de Imersão de 24 horas

Para o teste dos dispositivos em água marinha na retenção do analito pelo discos Dowex 50W-X8, foram preparadas duas soluções de imersão de 600 mL, utilizando amostras coletadas *in situ*. Nessas soluções, foram introduzidos *spikes* de Ba nas concentrações de 5 ng mL^{-1} e 10 ng mL^{-1} , respectivamente, obtida através do padrão monoelementar de Ba. Todas as soluções permaneceram em agitação durante 24 horas para estabilização e em temperatura constante de 23°C.

4.2.7.2 Procedimento do experimento de imersão de 24 horas

Três dispositivos foram imersos em cada uma das soluções, permanecendo por um período de 24 horas sob agitação contínua. No início e final do experimento, foram retiradas alíquotas das soluções para controle da concentração dos analitos. Após a retirada, os dispositivos foram desmontados, tendo os filtros de nitrato celulose e os géis difusivos descartados. Os géis ligantes foram inseridos em tubos de 15 mL, sendo um gel por tubo.

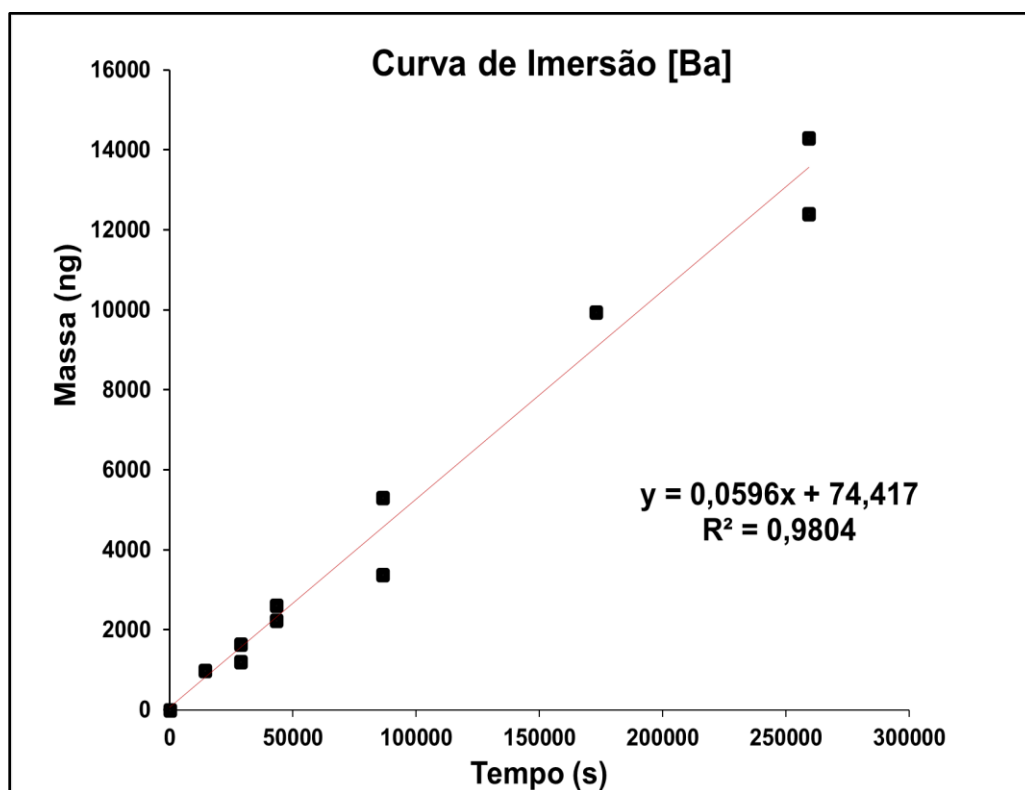
Com a inserção de todos os géis nos tubos, foram adicionados 2 mL de 1 mol L^{-1} HNO_3 em cada tubo. Em seguida, os tubos permaneceram sobre agitação durante 24 horas para eluição de Ba retido nos géis. Após esse processo, os géis foram retirados e descartados. Os eluidos foram transferidos e diluídos 20 vezes para a determinação da concentração por ICP-MS.

5 Resultados e Discussão

5.1 Curva de Imersão

Na figura e tabela abaixo são apresentadas as concentrações da massa retida de Ba e tempo de imersão.

Figura 5 – Massa retida de Ba pelo dispositivo pelo Tempo. **Fonte:** Elaborado pelo Autor



$$Y = 0,0596x + 74,417$$

$$R^2 = 0,9804$$

Tabela 3 – Média da massa retida de Ba pelo dispositivo versus Tempo. **Fonte:** Elaborado pelo Autor

Tempo (H)	Média da Massa Retida (ng)
4	979,21875
8	1420,34375
12	2424,5625
24	4342,42188
48	9942,1875
72	13352,1875

Destaca-se a Linearidade obtida da reta na curva de imersão, de 0,98,

confirmando o princípio da Lei de Fick, validando o desempenho da técnica DGT pelo período de 72 horas para a determinação de Ba.

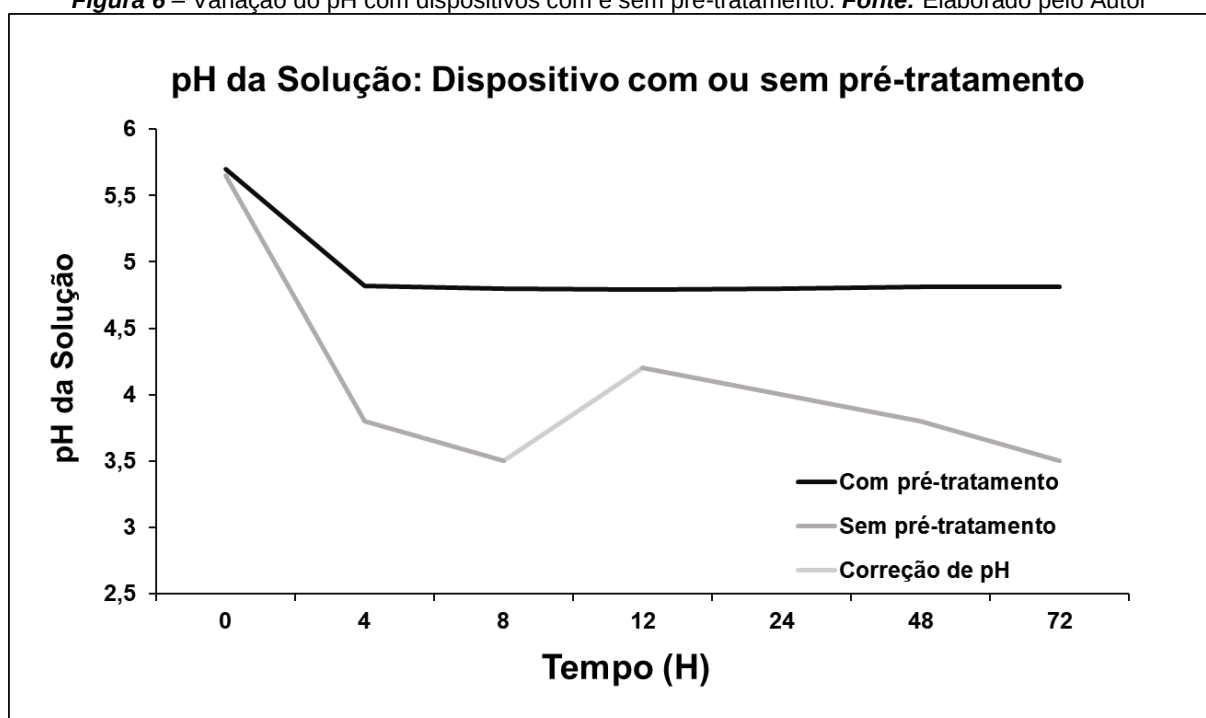
5.2 Pré-tratamento

Abaixo é apresentado os dados de pH da solução em duas diferentes curvas de imersões, com e sem tratamento dos DGT.

Tabela 4- Dados obtidos do pH da solução em diferentes curvas de imersões. **Fonte:** Elaborado pelo Autor

Tempo (H)	Sem Pré-Tratamento [pH da Solução]	Com Pré-tratamento [pH da Solução]
0	5,65	5,7
4	3,8	4,82
8	3,5	4,8
12	4,2	4,79
24	4	4,8
48	3,8	4,81
72	3,5	4,81

Figura 6 – Variação do pH com dispositivos com e sem pré-tratamento. **Fonte:** Elaborado pelo Autor



O efeito do pré-tratamento nos dispositivos DGT mostrou-se fundamental para a estabilidade do pH ao longo do experimento. Em amostras sem pré-tratamento, o pH das soluções de imersão diminuiu rapidamente, de um valor inicial de 5,7 para cerca de 3,5 após 24 horas de exposição. Essa queda no pH pode comprometer a estabilidade da técnica, visto que alterações no pH podem impactar a especiação do Ba, tornando-o mais propenso a interações com outros íons presentes e reduzindo sua disponibilidade para difusão no gel e retenção pela camada ligante. Com o pré-tratamento, o pH permaneceu estável em torno de 4,8, evidenciando que o ajuste prévio das condições do dispositivo contribui para uma amostragem mais confiável e minimiza interferências externas, garantindo que o ambiente interno do DGT seja adequado para a adsorção de Ba durante o tempo de imersão.

5.3 Coeficiente de Difusão e Fator de Eluição

Conforme descrito no Item 4.2.4.3, após encontrar o coeficiente angular da reta da Curva de Imersão foi possível definir o coeficiente de difusão de $7,15 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ S}^{-1}$

Na tabela abaixo são apresentados os valores do Fator de Eluição e Retenção de cada molaridade testada do HNO_3 .

Tabela 5- Dados obtidos do teste do Fator de Eluição **Fonte:** Elaborado pelo Autor

Molaridade do HNO ₃	Massa Retida	Massa Eluída	Fator de Eluição	Eficiência de Retenção
1 M	17249	1078	6%	100%
2 M	15712	5358	34%	91%
3 M	17249	7783	45%	100%

Os dados do teste, demonstraram uma retenção consistente e elevada de (91–100%) para todas as molaridades testadas. Isso demonstra que a Dowex 50WX8 como ligante na técnica DGT é altamente eficaz em reter o analito.

Já os fatores de eluição ficaram relativamente baixos, o baixo fator de eluição sugere que o Ba pode estar formando interações muito fortes com o ligante (Dowex-50WX8 imobilizado em agarose), previsto pela sua alta seletividade pelo analito como descrito no manual (Bio-Rad 2000). Essa forte retenção reduz a eficiência da recuperação, mesmo em concentrações mais altas de HNO₃.

O experimento demonstra que o aumento da molaridade aumenta o fator de eluição. No entanto, o uso de maiores concentrações requereria diluições no eluato para análise no ICP-MS, pois concentrações muito altas de ácido podem interferir no funcionamento do equipamento, causar saturação do detector ou até comprometer a ionização do analito, o que poderia reduzir o fator de eluição observado.

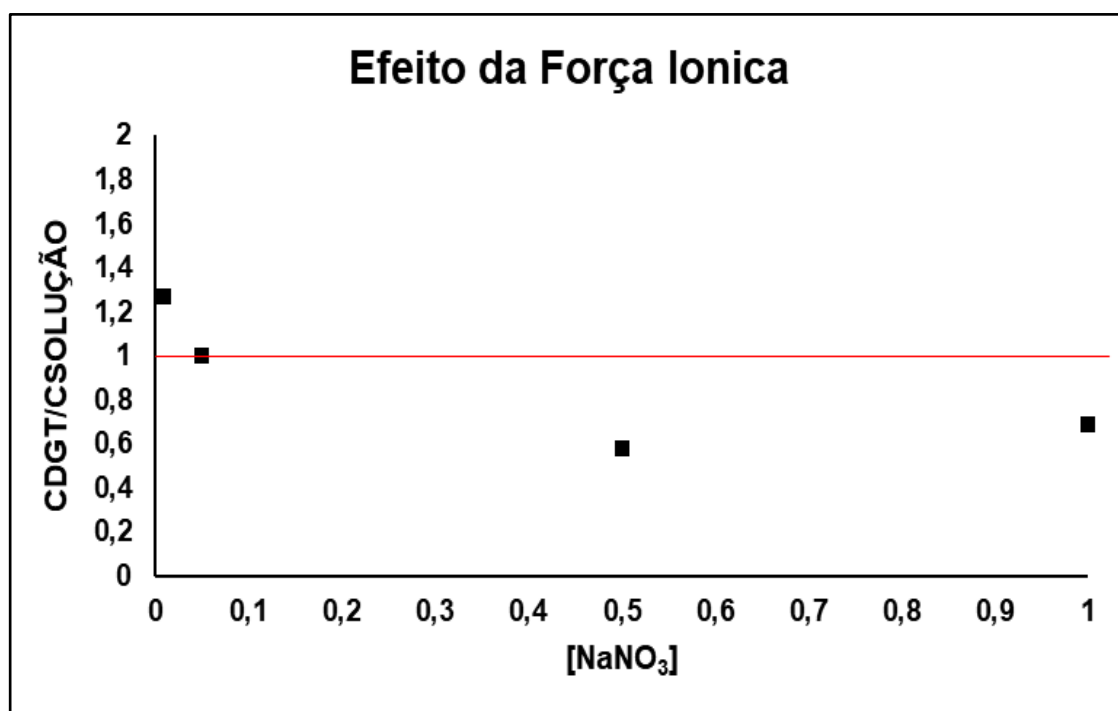
Caso o ácido utilizado fosse alterado para HCl, existe a possibilidade de formação de complexos como BaCl⁺, esses complexos podem alterar a especiação do Ba na solução, potencialmente dificultando sua determinação direta pelo ICP-MS, pois a sensibilidade do equipamento depende da ionização eficiente do analito.

5.4 Efeito da Força Iônica

Na tabela e figura abaixo são apresentadas as concentrações de Ba medidas usando a técnica DGT (CDGT), concentração da solução (CSOL) e a razão entre elas (CDGT/CSOL). Para uma melhor avaliação dos resultados, e apresentado as razões normalizadas para a FI de 0,05 mol L⁻¹

Tabela 6- Dados obtidos do teste do efeito da Força Iônica **Fonte:** Elaborado pelo Autor

F.I. (NaNO ₃)	CDGT	CSOL	Razão CDGT/CSOL Normalizada
0,01	90,143	108,50	1,27
0,05	81,305	119,00	1
0,5	41,954	105,60	0,58
1	66,115	140,50	0,69

Figura 7 – Razão da concentração do DGT pela força iônica. **Fonte:** Elaborado pelo Autor

Os testes de força iônica evidenciaram que o aumento na concentração de íons nas soluções afeta a eficiência de retenção de Ba pelo gélligante proposto, destacando-se diferenças nas forças iônicas de 0,5 e 1,0 mol L⁻¹. Em soluções de força iônica baixa (0,01 mol L⁻¹), que simulam as condições encontradas em águas superficiais, a razão CDGT/CSOL foi de 0,87, indicando retenção de Ba eficiente e

próxima à concentração real da solução. Esse resultado sugere que em ambientes de baixa força iônica, como rios e lagos, o dispositivo DGT opera de maneira eficaz, com mínima interferência de outros íons.

Por outro lado, em soluções com forças iônicas elevadas (a partir de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), próximas as condições de salinidade da água do mar, a razão CDGT/CSOL caiu consideravelmente (em média, entre 60 e 80 %), indicando uma redução expressiva na eficiência da retenção de Ba. Esse comportamento reflete a presença de uma forte competição iônica (ou a saturação da resina) em soluções mais concentradas de cátions, como Na^+ .

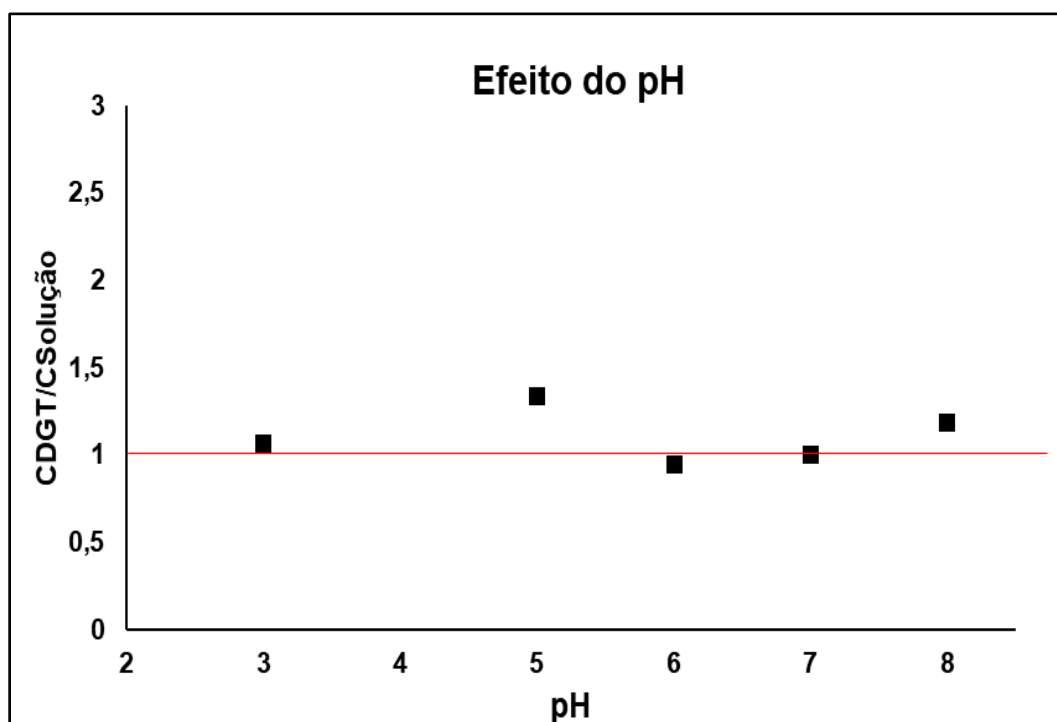
5.5 Efeito do PH

Na tabela e figura abaixo são apresentadas as concentrações de Ba medidas usando a técnica DGT (CDGT), concentração da solução (CSOL) e a razão entre elas (CDGT/CSOL). Para uma melhor avaliação dos resultados, é apresentado as razões normalizadas para o pH 7, neutro.

Tabela 7- Dados obtidos do teste do efeito do potencial hidrogeniônico (pH). **Fonte:** Elaborado pelo Autor

pH	CDGT	CSOL	Razão CDGT/CSOL Normalizada
3	398,119	388,38	1,07
5	381,699	420,74	1,347
6	323,835	337,21	0,94
7	464,656	360,89	1
8	479,454	421,38	1,18

Figura 7– Razão da concentração do DGT pelo pH. **Fonte:** Elaborado pelo Autor



Os testes realizados em diferentes faixas de pH demonstraram que a eficiência da retenção de Ba não apresentou grandes variações, sugerindo que o pH não é um fator limitante.

Em condições de pH neutro (pH 7), a razão CDGT/CSOL foi ligeiramente superior, atingindo 1,29, enquanto em pH ácido (pH 3) e alcalino (pH 8), essa razão variou de forma sutil, alcançando valores de 1,03 e 1,14, respectivamente. Essa pequena variação indica que o dispositivo manteve uma retenção eficiente em uma ampla faixa de pH, sem quedas acentuadas na eficiência.

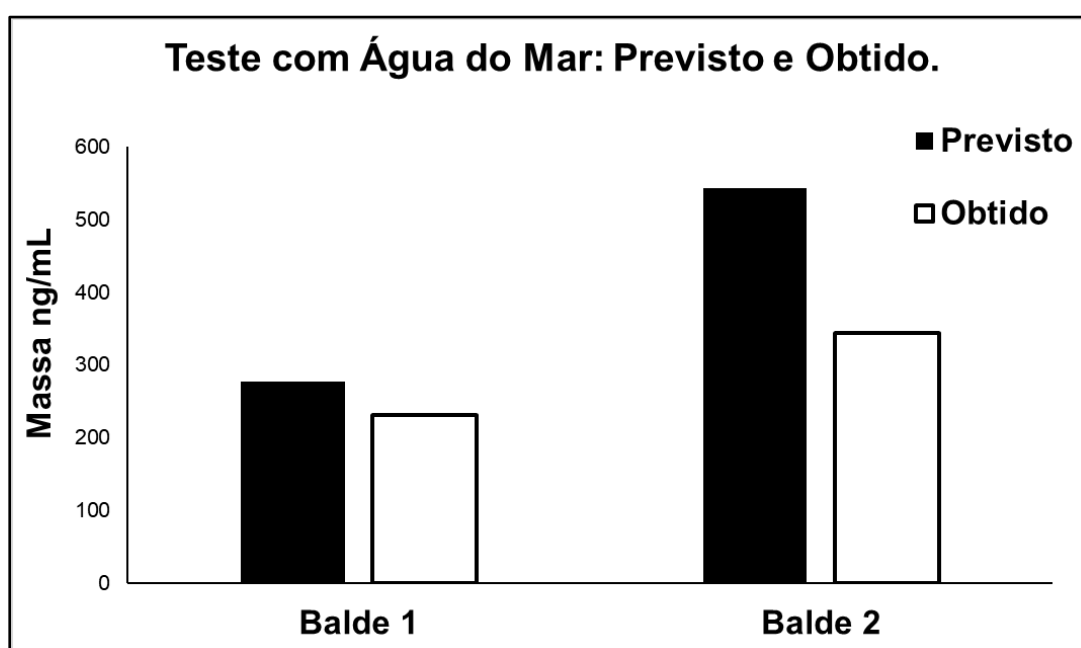
A estabilidade da razão CDGT/CSOL em diferentes condições de acidez e alcalinidade sugere que a especiação do Ba e sua difusão para a camada ligante não foram significativamente impactadas pelo pH do meio.

5.6 Imersão em amostras de água do mar

Na tabela e figura abaixo são apresentadas as concentrações obtidas de Ba medidas usando a técnica DGT (CDGT), concentração prevista da solução (CSOL) e a razão entre elas (CDGT/CSOL).

Tabela 8- Dados obtidos do teste com água do mar. **Fonte:** Elaborado pelo Autor

Balde	CDGT Obtido	CSOL Previsto	Razão CDGT/CSOL
1	231,379	277,71	0,83
2	344,021	543,06	0,63

Figura 8 – Comparação da concentração Obtida e Prevista de Ba pela técnica DGT. **Fonte:** Elaborado pelo Autor

Nos experimentos conduzidos em água marinha, os resultados exibiram uma eficiência de retenção inferior à esperada, com uma razão CDGT/CSOL de 0,83 para a solução de 5 ng mL^{-1} e de 0,63 para a solução de 10 ng mL^{-1} de Ba. Esse comportamento está em concordância com os resultados observados no teste de força iônica, nos quais a eficiência do DGT diminuiu conforme a força iônica aumentou. Em água marinha, que apresenta força iônica naturalmente elevada e uma matriz química complexa, diversos cátions, como cálcio e magnésio, além do sódio, competem com o Ba^{2+} pelos sítios de ligação na resina AG 50WX8. Contudo, esta limitação pode ser superada para imersões *in situ*, utilizando o conceito de coeficiente de difusão aparente, similarmente, como proposto por Oliveira *et al.* (2012). O conceito de difusão aparente refere-se à taxa de difusão efetiva de uma substância em um meio que não é homogêneo ou ideal, levando em consideração interações químicas, físicas e

estruturais que podem modificar o comportamento do soluto em relação à difusão em meios ideais. Esse conceito é amplamente usado em estudos ambientais e laboratoriais, como na técnica de DGT.

6 Conclusão

Os resultados deste estudo demonstraram que a técnica DGT com géis ligantes otimizados com a resina Dowex-50WX8 imobilizado em agarose apresentou resultados promissores para a retenção de Ba lábil, mas com limitações específicas que devem ser consideradas.

A retenção do Ba pela resina estudada foi elevada, com eficiência entre 91% e 100%, comprovando a seletividade do gel ligante pelo o analito. A linearidade da curva de imersão ao longo de 72 horas ($R^2 = 0,98$) validou o princípio de difusão da técnica, demonstrando que a massa retida no ligante aumentou linearmente com o tempo, com a fração lábil no meio externo constante, confirmando que o analito se difundiu através do gel de forma previsível e que o fluxo da difusão foi constante. Contudo, a estabilidade da eficiência em uma ampla faixa de pH (3 a 8) mostrou que o método é robusto para aplicações em águas de diferentes potenciais hidrogeniônico.

Em soluções de baixa força iônica (0,01 a 0,05 mol L⁻¹), a razão entre a concentração determinada pelo DGT (CDGT) e a concentração real da solução (CSOL) foi próxima de 1, indicando boa correspondência entre os valores obtidos e os reais. No entanto, em condições de alta força iônica, como 0,5 mol L⁻¹ e 1 mol L⁻¹, a eficiência de retenção foi reduzida. Essa queda está diretamente relacionada à competição de íons majoritários, como sódio, pelos sítios de ligação da resina, um comportamento também observado nos experimentos realizados em água do mar. Nestes testes, as razões CDGT/CSOL foram inferiores às previstas, variando de 0,63 a 0,83. Esse resultado condiz com as observações feitas nas soluções sintéticas de alta força iônica, reforçando que a presença de íons competidores em matrizes complexas reduz a eficiência da técnica. Apesar dessa limitação, o uso de correções matemáticas, como coeficientes de difusão aparentes, pode permitir a aplicação do método em ambientes marinhos.

O baixo fator de eluição foi outro limitante identificado, variando de 6% a 45% dependendo da concentração do HNO₃ utilizado. A forte interação entre o Ba e o gel

ligante dificultou sua recuperação, uma limitação que era esperada devido à alta seletividade da resina para o analito, formando forte interações e dificultando sua remoção.

O pré-tratamento demonstrou ser um ótimo meio de não modificar o pH das soluções durante os experimentos, evitando possíveis interferências que podem alterar a especiação do Ba e comprometer sua retenção.

Este estudo demonstrou que dispositivos DGT otimizados com resina Dowex-50WX8 é viável para determinação de Ba lábil em uma faixa de pH de 3 a 8, para águas de baixa força iônica. Para matrizes com maior força iônica, como águas salinas, requer as imersões *in situ* e correções matemáticas como a do coeficiente de difusão aparente.

Apesar de algumas limitações, este método abre caminho para a aplicação da técnica para a determinação da fração biodisponível do Ba em sistemas aquáticos, com possíveis aplicações em água produzida *on-shore* da indústria petrolífera, efluentes de mineração, processos industriais que utilizam o Ba em sua cadeia produtiva dentre outros. O estudo desenvolvido, demonstra ser promissor para outros analitos alcalinos terrosos como o Estrôncio (Sr), que apresenta uma boa seletividade da resina podendo ampliar suas aplicações ambientais.

Referências Bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. *Resolução RDC nº 274, de 22 de setembro de 2005*. Estabelece os padrões de qualidade para água potável. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 2005.

ARNOTT, Struther *et al.* The agarose double helix and its function in agarose gel structure. *Journal of molecular biology*, v. 90, n. 2, p. 269-284, 1974.

BAATAR, Undrakh-Od. Development of a novel DGT binding layer for simultaneous measurements of anions and cations. *na*, 2008.

BIO-RAD, L. Chelex®-100 and Chelex®-20 Chelating Ion Exchange Resin Instruction Manual. Bio-Rad Laboratories, 2000.

BIO-RAD Laboratories. AG 50W and AG MP-50 Cation Exchange Resins Instruction Manual. Bio-Rad Laboratories, 2000 Alfred Nobel Dr., Hercules, CA 94547. Edição LIT203 Rev B, 2000.

CHAŁUPNIK, S., Wysocka, M., Chmielewska, I., & Samolej, K. (2019). Radium removal from mine waters with the application of barium chloride and zeolite: comparison of efficiency. *Journal of Sustainable Mining*, 18(4), 174–181.

CHARBONNIER, Q., Moynier, F., & Bouchez, J. (2018). Barium isotope cosmochemistry and geochemistry. *Science Bulletin*, 63(6), 385–394.

CHANG, L.-Y.; Davison, W.; Zhang, H.; Kelly, M. Performance characteristics for the measurement of Cs and Sr by diffusive gradients in thin films (DGT). *Analytica Chimica Acta*, 1998, 368, 243–253

CHOW, T. J., & Goldberg, E. D. (1960). On the marine geochemistry of barium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 20(3–4), 192–198.

COLAÇO, Camila Destro *et al.* Coeficientes de difusão de metais em materiais não convencionais (agarose e acetato de celulose) usados na técnica de difusão em filmes finos por gradientes de concentração. *Química Nova*, p. 1360-1364, 2012.

CONAMA. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação e padrões de qualidade das águas superficiais no Brasil. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 2005.

CONAMA. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 2011.

CONAMA. Resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de

áreas contaminadas.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Norma Técnica CETESB DD 125/2021/E: Valores orientadores para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo. São Paulo, SP, 2021. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/>. Acesso em: 22 nov. 2024.

DAHLQVIST, R., Zhang, H., Ingri, J., & Davison, W. (2002). Performance of the diffusive gradients in thin films technique for measuring Ca and Mg in freshwater. *Analytica Chimica Acta*, 460(2), 247–256. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00248-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00248-9)

DAVISON, W., & ZHANG, H. (1994). In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature* 1994 367:6463, 367(6463), 546–548. <https://doi.org/10.1038/367546a0>

DE OLIVEIRA, W., De Carvalho, M. D. F. B., Almeida, E. De, Menegário, A. A., Naves Domingos, R., Brossi-Garcia, A. L., Nascimento Filho, V. F. Do, & Santelli, R. E. (2012). Determination of labile barium in petroleum-produced formation water using paper-based DGT samplers. *Talanta*, 100, 425–431.

DESAULTY, Anne-Marie; LACH, Philippe; PERRET, Sébastien. Rapid determination of lead isotopes in water by coupling DGT passive samplers and MC-ICP-MS laser ablation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020.

DOS ANJOS, Vanessa E.; ABATE, Gilberto; GRASSI, Marco T. Determination of labile species of As(V), Ba, Cd, Co, Cr(III), Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V(V), and Zn in natural waters using diffusive gradients in thin-film (DGT) devices modified with montmorillonite. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 409, p. 1963–1972, 2017.

EISMANN, Carlos Eduardo. Avaliação in situ da biogeodisponibilidade de metais em área de mineração usando as técnicas de peixes transplantados e DGT. 2017.

FARD, A. K., McKay, G., Chamoun, R., Rhadfi, T., Preud'Homme, H., & Atieh, M. A. (2017). Barium removal from synthetic natural and produced water using MXene as two dimensional (2-D) nanosheet adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 317, 331–342.

FISCHER, A., Malara, P., & Wiechuła, D. (2014). The Study of Barium Concentration in Deciduous Teeth, Impacted Teeth, and Facial Bones of Polish Residents. *Biological Trace Element Research*, 161(1), 32–37.

HANUSA, T. P. Barium. *Encyclopaedia Britannica*, 2024.

KRAVCHENKO, J., Darrah, T. H., Miller, R. K., Lyerly, H. K., & Vengosh, A. (2014). A review of the health impacts of barium from natural and anthropogenic exposure. *Environmental Geochemistry and Health*, 36(4), 797–814.

LAMB, D. T., Matanitobua, V. P., Palanisami, T., Megharaj, M., & Naidu, R. (2013). Bioavailability of barium to plants and invertebrates in soils contaminated by barite. *Environmental Science and Technology*, 47(9), 4670–4676.

LEIN, A. Y., & Kravchishina, M. D. (2021). Barium Geochemical Cycle in the Ocean. *Lithology and Mineral Resources*, 56(4), 293–308.

LIGUORI, B. T. P., De Almeida, M. G., & de Rezende, C. E. (2016). Barium and its importance as an indicator of (Paleo)productivity. *Anais Da Academia Brasileira de Ciencias*, 88(4), 2093–2103.

LIU, L., Xu, X., Han, J., Zhu, J. M., Li, S., Liang, L., Wu, P., Wu, Q., & Qiu, G. (2022). Heavy metal(loid)s in agricultural soils in the world's largest barium-mining area: Pollution characteristics, source apportionment, and health risks using PMF model and Cd isotopes. *Process Safety and Environmental Protection*, 166, 669–681.

LU, Q., Xu, X., Xu, Z., Liang, L., Shang, L., Xiao, D., Zhang, S., Jiang, Y., & Qiu, G. (2018). Barium concentrations and speciation in surface waters collected from an active barium mining area in Guizhou Province, southwestern China. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(8), 7608–7617.

LU, Q., Xu, Z., Xu, X., Liu, L., Liang, L., Chen, Z., Dong, X., Li, C., & Qiu, G. (2021). Cadmium exposure as a key risk factor for residents in a world large-scale barite mining district, southwestern China. *Chemosphere*, 269, 129387.

LUKO, Karen Silva *et al.* . In situ determination of V (V) by diffusive gradients in thin films and inductively coupled plasma mass spectrometry techniques using amberlite IRA-410 resin as a binding layer. *Analytica chimica acta*, v. 950, p. 32-40, 2017.

MAGALHÃES, M. O. L., Do Amaral Sobrinho, N. M. B., Zonta, E., Simões, B. F., De Mattos, A. G., Tolón-Becerra, A., & Lastra-Bravo, X. B. (2014). The effects of oil well drill cuttings on soil and rice plant development (*oryza sativa*) under two redox conditions. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 92(3), 311–316. <https://doi.org/10.1007/S00128-014-1196-7/FIGURES/3>

OMOLE, J. G., Alabi, Q. K., Aturamu, A., Adefisayo, M. A., Oluwayomi, O., Dada, M. B., & Ige, M. S. (2019). Barium chloride dose-dependently induced heart and lung injury in Wistar rats. *Environmental Toxicology*, 34(12), 1303–1312. <https://doi.org/10.1002/tox.22831>

PEANA, M., Medici, S., Dadar, M., Zoroddu, M. A., Pelucelli, A., Chasapis, C. T., & Bjørklund, G. (2021). Environmental barium: potential exposure and health-hazards. *Archives of Toxicology*, 95(8), 2605–2612. <https://doi.org/10.1007/S00204-021-03049-5/FIGURES/2>

PODDALGODA, D., Macey, K., Assad, H., & Krishnan, K. (2017). Development of biomonitoring equivalents for barium in urine and plasma for interpreting human biomonitoring data. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 86, 303–311. <https://doi.org/10.1016/J.YRTPH.2017.03.022>

PYLE, K. M., Hendry, K. R., Sherrell, R. M., Meredith, M. P., Venables, H., Lagerström, M., & Morte-Ródenas, A. (2017). Coastal barium cycling at the West Antarctic Peninsula. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 139, 120–131. <https://doi.org/10.1016/J.DSR2.2016.11.010>

TAVARES, T., Bertolo, R., Fiúme, B., Crespi, A., Martins, V., & Hirata, R. (2015). Hydrochemical investigation of barium in the public water supply wells of Sao Paulo state, southern Brazil. *Environmental Earth Sciences*, 74(9), 6599–6612. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4661-7>

TROMMETTER, G.; Dumoulin, D.; Billon, G. Development and validation of DGT passive samplers for the quantification of Ir, Pd, Pt, Rh and Ru: A challenging application in waters impacted by urban activities. *Talanta*, v. 223, p. 121707, 2021. Disponível em: 1. Acesso em: 22 nov. 2024.

UMBRÍA-SALINAS, Karelys *et al.* Copper ecological risk assessment using DGT technique and PNEC: A case study in the Brazilian coast. *Journal of Hazardous Materials*, v. 403, p. 123918, 2021.

UNIÃO EUROPEIA. *Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption*, revisada em 2020.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Safe Drinking Water Act*. Washington, D.C.:EPA, 1974.

WANG, Yan *et al.* Diffusion characteristics of agarose hydrogel used in diffusive gradients in thin films for measurements of cations and anions. *Analytica chimica acta*, v. 945, p. 47-56, 2016.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Guidelines for drinking-water quality: Fourth edition incorporating the first addendum*. Geneva: WHO, 2017.

YABUKI, Lauren NM *et al.* Residual biomass of coffee as a binding agent in diffusive gradients in thin-films technique for Cd, Cu, Ni, Pb and Zn measurement in waters. *Talanta*, v. 205, p. 120148, 2019.

ZHANG, Hao; DAVISON, William. Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. *Analytical chemistry*, v. 67, n. 19, p. 3391-3400, 1995.

ZHANG, Hao; DAVISON, William. Direct in situ measurements of labile inorganic and organically bound metal species in synthetic solutions and natural waters using diffusive gradients in thin films. *Analytical chemistry*, v. 72, n. 18, p. 4447-4457, 2000.

ZHAO, Jiujiang; CORNETT, R. J.; CHAKRABARTI, C. L. Assessing the uranium DGT-available fraction in model solutions. *Journal of hazardous materials*, v. 384, p. 121134, 2020.