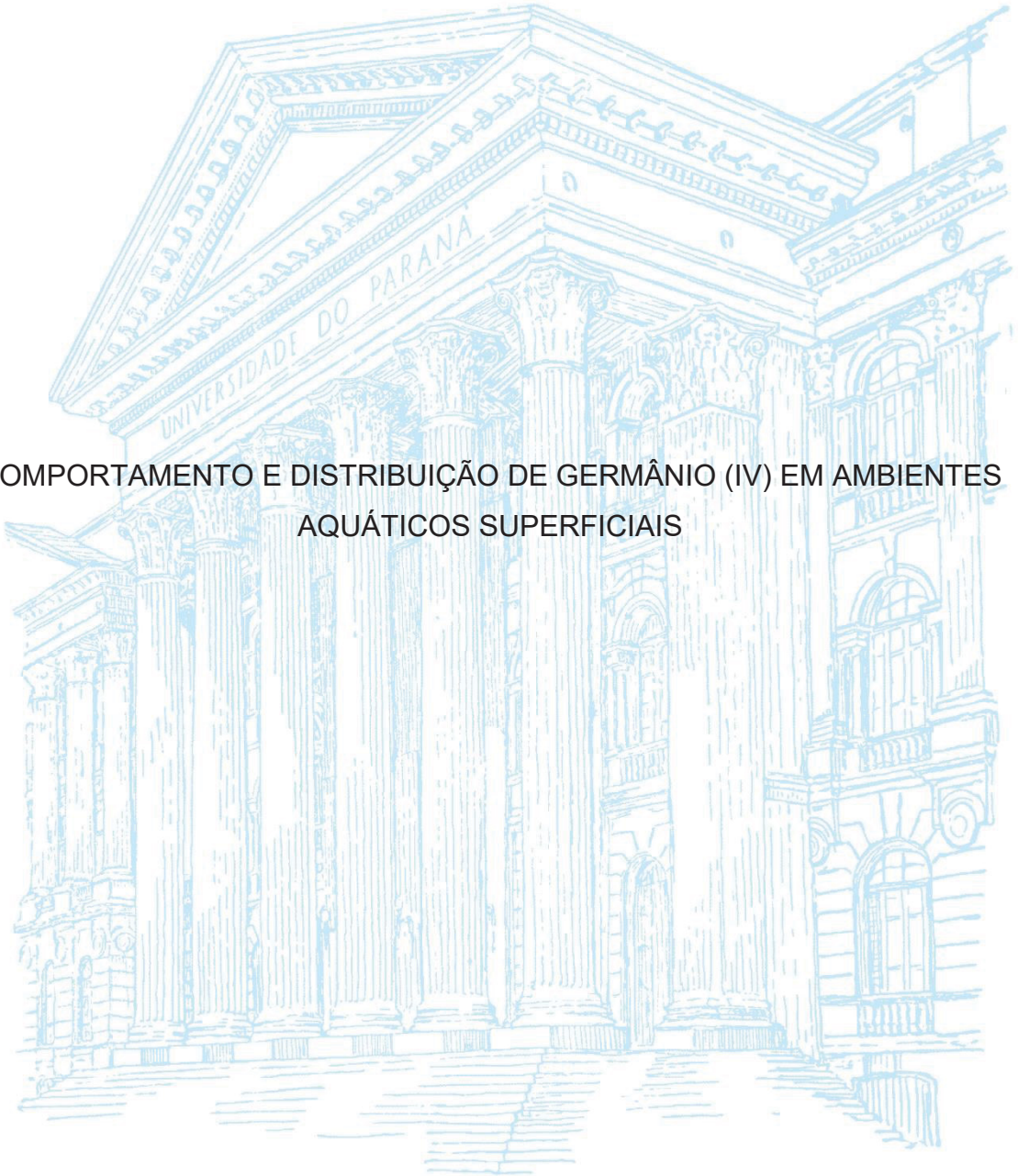


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MAYARA PADOVAN DOS SANTOS

COMPORTAMENTO E DISTRIBUIÇÃO DE GERMÂNIO (IV) EM AMBIENTES
AQUÁTICOS SUPERFICIAIS



CURITIBA

2023

MAYARA PADOVAN DOS SANTOS

COMPORTAMENTO E DISTRIBUIÇÃO DE GERMÂNIO (IV) EM AMBIENTES
AQUÁTICOS SUPERFICIAIS

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi

Coorientador: Dr. Éder José dos Santos

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Santos, Mayara Padovan dos

Comportamento e distribuição de Germânio (IV) em ambientes aquáticos superficiais [recurso eletrônico] / Mayara Padovan dos Santos – Curitiba, 2023.

1 recurso on-line: PDF.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi.

Coorientador: Dr. Éder José dos Santos

1. Química. 2. Germânio. 3. Microcosmo. 4. Água – Toxicidade. I. Grassi, Marco Tadeu. II. Santos, Éder Jose dos. III. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **MAYARA PADOVAN DOS SANTOS** intitulada: **Comportamento e distribuição de Ge(IV) em ambientes aquáticos superficiais**, sob orientação do Prof. Dr. MARCO TADEU GRASSI, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 11 de Dezembro de 2023.

Assinatura Eletrônica

11/12/2023 14:21:53.0

MARCO TADEU GRASSI

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

12/12/2023 17:29:14.0

AMAURI ANTONIO MENEGÁRIO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE EST. PAULISTA JÚLIO DE
MESQUITA FILHO/RIO CLARO)

Assinatura Eletrônica

12/12/2023 09:08:36.0

GILBERTO ABATE

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

20/12/2023 06:48:38.0

DANIELA SANTOS ANUNCIAÇÃO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS)

Assinatura Eletrônica

12/12/2023 08:13:33.0

GLAUCIA PANTANO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

*Dedico este trabalho aos meu pais, Lucimara e Pedro e minha irmã
Natalia, por todo o amor, suporte e incentivo durante esses anos de
formação.*

Ao meu esposo Shelden, pelo imenso amor, paciência e incentivo.

Ao meu avô Onofre e a minha avó Conceição (in memoriam).

E ao meu pai Dirceu (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus que esteve comigo em todos os momentos durante essa jornada, proporcionando tudo aquilo que eu precisei para que hoje eu estivesse aqui.

Ao meu esposo Sheldon, que desde o início foi meu maior incentivador, companheiro, suporte e terapeuta nas horas vagas. Seu amor e dedicação me inspiram a ser cada dia melhor por você e por mim.

A minha família, meus pais Lucimara e Pedro e minha irmã Natalia, que desde o início da minha carreira acadêmica forneceram a base para que eu pudesse ser a profissional e pessoa que sou hoje. Com vocês aprendi a valorizar a educação e a compreender que esse é o único caminho que pode mudar vidas.

Aos meus avós, Onofre e Conceição (in memoriam), que foram o início de tudo. Minha eterna gratidão pela dedicação incondicional de amor e vida pela família, se hoje estou aqui é por esforço e dedicação de vocês.

Ao professor Dr. Marco Tadeu Grassi pela recepção em seu grupo de pesquisa, orientação, paciência, parceria e os valiosos conhecimentos transmitidos durante essa enriquecedora jornada pela Química Ambiental. Agradeço pelas inúmeras oportunidades de trabalho e interação profissional concedidas, as quais evidenciaram sua confiança e contribuíram significativamente para o meu crescimento pessoal e profissional. Sua conduta como pesquisador me ensinou valiosos ensinamentos sobre a importância de valorizar e incentivar os que nos cercam e estender a mão àqueles que precisam de nós independente da expectativa de reciprocidade, princípio fundamental para a construção de parcerias duradouras e amizades significativas. Como educador, ensinou que a paciência e o amor a profissão são as bases para formar cidadãos conscientes e responsáveis, ressaltando a inegável necessidade de perseverar na missão de fazer a diferença em prol dos nossos alunos e da melhoria da educação pública em nosso país.

Ao Dr. Éder José dos Santos por ter sido um agente transformador na minha vida acadêmica. Agradeço os momentos de orientação, paciência, doação, companheirismo, amizade e incentivo oferecidos ao longo dos últimos 8 anos. Como pesquisador, suas lições me ensinaram que estamos em constante transformação e que devemos sempre buscar atuar com ética e responsabilidade, sem esquecer de contemplar as belezas da Química, transmitindo o amor pela profissão e pela busca

incessante do conhecimento. Como indivíduo, suas palavras e exemplo demonstraram que, apesar dos obstáculos, com paciência e amor no final tudo dá certo.

A Profa. Dra. Glucia Pantano, minha parecerista e banca de qualificação, grata pela disponibilidade, auxílio e inúmeras contribuições que fez durante a execução deste trabalho, principalmente nos experimentos em microcosmos.

Ao Prof. Dr. Gilberto Abate e a Profa. Dr. Clarice B. D. do Amaral que participaram da minha banca de qualificação. Grata pela disponibilidade, sugestões e colaborações.

A Profa. Dra. Daniela S. Anunciação e ao Prof. Dr. Amauri A. Menegário que participaram da minha banca de defesa de tese. Grata pelo tempo concedido para a avaliação do deste trabalho, pelas sugestões, contribuições e provocações científicas os quais enriqueceram este trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPR, CAPES e CNPq pelo apoio e suporte financeiro durante minha formação.

Ao TECPAR, por proporcionar minha primeira experiência como pesquisadora e pelo suporte material, financeiro e pessoal.

Aos colegas do laboratório de espectrometria do TECPAR, pelo apoio e auxílio durante meus anos de pós-graduação. Grata pelas parcerias e pelos conhecimentos transmitidos.

A todos os professores do Departamento de Química da UFPR, pelos conhecimentos transmitidos no âmbito da Química e da vida.

Aos colegas de GQA, que me acolheram e que colaboraram com a execução desse trabalho.

A Dra. Anne Raquel Sotilles pela ajuda imprescindível na execução das análises de caracterização, interpretação de resultados, parcerias de trabalho, incentivo e amizade.

A Dra. Sheisa Sierpinski que foi essencial na execução dos experimentos na reta final do doutorado, grata por sua amizade, amor e contribuição.

A Dra. Loana Mara Baika que com carinho e paciência compartilhou seus conhecimentos e me ensinou parte do que sei sobre ICP.

Ao Dr. Rafael Garrett Dolatto, ao Dr. Luiz Fernando Amorim Batista e a Agata Martins, aluna de iniciação científica, pela ajuda na realização das coletas, pela parceria, amizade e incentivo.

Aos colegas dos grupos Tecnotrater, CroMe e GAQQ, pessoas maravilhosas que proporcionaram momentos de descontração, sessões de terapia, abraços e boas risadas. Em especial a Dra. Beatriz Isabella Cestaro e ao Luigy Tschöke que foram meu suporte emocional e profissional durante esses anos de doutorado, com vocês me senti acolhida de verdade.

Ao LaESB UFPR, por ceder parte de sua estrutura laboratorial para o preparo das amostras dos microcosmos.

A técnica Maria, do laboratório de análise de solos da UFPR, pelo preparo das amostras de sedimento.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná, pela realização das análises de caracterização.

Aos colegas dos grupos de pesquisa LaESB, GEPAm e LaSQuE pelo incentivo, amizade e parcerias de trabalho.

Aos amigos que fiz nessa pós-graduação, grata pela amizade e apoio de todos vocês.

Mesmo que pareça difícil, não pare.

RESUMO

O avanço mundial de atividades ligadas à inovação tecnológica, liderado pela indústria de tecnologias emergentes e de energia renovável, tem gerado o aumento da demanda por matérias-primas naturais em todo o mundo. Alguns elementos químicos que anteriormente apresentavam nenhuma, ou pouca aplicação relevante, passaram a desempenhar papel essencial para o setor tecnológico. Com a expansão do mercado e a busca cada vez maior por esses elementos químicos, considerando que muitos deles possuem uma baixa abundância na crosta terrestre, um desequilíbrio entre procura e disponibilidade tem sido observado em todo o mundo, conseqüentemente, por sua elevada criticidade essas matérias-primas são atualmente classificadas como Elementos Tecnicamente Críticos (TCE). Do ponto de vista ambiental, a exploração global de TCE tem contribuído para a remobilização destes elementos nos diferentes compartimentos ambientais. Diante da atual conjuntura e da perspectiva do aumento da exploração e consumo destas matérias-primas, é evidente a necessidade da avaliação dos aspectos ambientais associados. Dentro do grupo dos TCE está o elemento químico germânio (Ge), que devido à sua baixa relevância até então, possui poucos estudos que relatam seu comportamento e concentração no meio ambiente. Diante disso, o presente trabalho teve como objetivo investigar o comportamento de H_4GeO_4 e $H_3GeO_4^-$, espécies de Ge(IV) em águas doces superficiais. O ambiente aquático natural foi reproduzido em laboratório por meio da construção de sistemas em microcosmos, com água e sedimento coletados no Parque das Águas (Pinhais, PR). O comportamento das espécies de Ge(IV) foi monitorado durante 30 dias por meio da coleta de amostras de água dos microcosmos, em períodos pré-estabelecidos, para a determinação da fração total e dissolvida. A fração lábil de Ge também foi monitorada durante o período, por meio da aplicação, pela primeira vez, do dispositivo DGT com fase ligante de ferrihidrita ($FeOOH$). A fase ligante foi confeccionada em laboratório a partir de um novo protocolo de precipitação direta do material em hidrogel de agarose, o qual ocorre em apenas 35 segundos. Análises por FTIR e MEV permitiram verificar a homogeneidade da fase e as interações entre o material e o hidrogel de agarose. Nas avaliações de desempenho a fase apresentou seletividade, sorção de $86 \pm 2\%$ e robustez, atendendo aos requisitos da técnica DGT. A quantificação de Ge foi realizada com a técnica ICP OES, um método foi desenvolvido e validado para Ge a nível traço, com LOD de $0,2 \pm 0,01 \mu g L^{-1}$ (RSD 14%) e LOQ de $2,1 \pm 0,2 \mu g L^{-1}$ (RSD 11%). Os estudos em microcosmos evidenciaram que H_4GeO_4 e $H_3GeO_4^-$ apresentam elevada interação com o material particulado em suspensão e sedimento, devido a provável presença de oxi-hidróxidos de Fe e Al que corroboram com a sorção das espécies, mantendo grande parte sorvida nesta matriz. Contudo, parte das espécies tendem a permanecer dissolvidas na coluna d'água, possivelmente complexadas a substâncias e sólidos dissolvidos, possibilitado pela presença de cátions que viabilizam as interações eletrostáticas entre as espécies e as substâncias e/ou sólidos dissolvidos.

Palavras-chave: TCE; DGT; Germânio; microcosmos; águas naturais.

ABSTRACT

The global advancement of activities linked to technological innovation, led by emerging technologies and the renewable energy industry, has generated an increase in demand for natural raw materials around the world. Some chemical elements that previously had no or little relevant application played an essential role for the technological sector. With the expansion of the market and the increasing search for these chemical elements, considering that many of them have low abundance in the Earth's crust, an imbalance between demand and availability has emerged worldwide. Consequently, due to their high criticality, these raw materials are commonly referred to as Technology Critical Elements (TCE). From an environmental standpoint, the global exploitation of TCE has contributed to the remobilization of these elements in various environmental compartments. Given the current situation and the prospect of increased exploration and consumption of these raw materials, the need to evaluate the associated environmental aspects is evident. Among the TCE group is the chemical element germanium (Ge), which, until now, has received little attention. Therefore, the present work aimed to investigate the behavior of H_4GeO_4 and H_3GeO_4^- Ge(IV) species in surface freshwater environments. The natural aquatic environment was replicated in the laboratory through the construction of microcosm systems, using water and sediments from Parque das Águas (Pinhais, PR). The behavior of Ge(IV) species was monitored for 30 days by collecting water samples from the microcosms at pre-established intervals to determine the total and dissolved fractions. The labile fraction of Ge was also monitored during such a period, by applying, in turn, the DGT device with a ferrihydrite (FeOOH) binding phase. The binding phase was created in the laboratory using a new protocol for the direct delivery of material into an agarose hydrogel, which takes place in just 35 seconds. FTIR and SEM analyses allowed verification of the homogeneity of the phase and the interactions between the material and the agarose hydrogel. In performance evaluations, the phase exhibited selectivity, sorption of $86 \pm 2\%$ and robustness, meeting the requirements of the DGT technique. Ge quantification was performed using the ICP OES technique. A method was developed and validated for Ge at trace levels, with a limit of detection (LOD) of $0.2 \pm 0.01 \mu\text{g L}^{-1}$ (RSD 14%) and a limit of quantification (LOQ) of $2.1 \pm 0.2 \mu\text{g L}^{-1}$ (DPR 11%). Studies in microcosms showed that H_4GeO_4 and H_3GeO_4^- exhibit high interaction with suspended particulate matter and sediment due to the presence of Fe and Al oxyhydroxides, which facilitate sorption of the species, resulting in a significant portion being sorbed in this matrix. However, some of the species tend to remain dissolved in the water column, possibly complexed with substances and dissolved solids. This phenomenon is made possible by the presence of cations that enable electrostatic interactions between the species and the substances and/or dissolved solids.

Keywords: TCE; DGT; Germanium; microcosms; natural waters.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DA METODOLOGIA APLICADA PARA AVALIAÇÃO DA CRITICIDADE DE MATÉRIAS-PRIMAS.....	25
FIGURA 2 - PRINCIPAIS VIAS DE EMISSÃO E ACUMULAÇÃO DE TCE NO MEIO AMBIENTE.....	28
FIGURA 3 - NÚMERO DE PUBLICAÇÕES RELACIONADAS À CADA TCE E OUTROS ELEMENTOS CRÍTICOS POR ANO DE PUBLICAÇÃO. ...	29
FIGURA 4 - GRÁFICO DE DISTRIBUIÇÃO DE ESPÉCIES INORGÂNICAS DE Ge(IV) EM MEIO AQUOSO.	36
FIGURA 5 - DIAGRAMA DE POTENCIAL-pH DAS ESPÉCIES INORGÂNICAS DE Ge EM MEIO AQUOSO. ATIVIDADE IÔNICA DE 10^{-6} mol L ⁻¹ , A 298 K.....	37
FIGURA 6 - DIAGRAMA DE POTENCIAL-pH DAS ESPÉCIES INORGÂNICAS DE Ge(IV) EM MEIO AQUOSO. ATIVIDADE IÔNICA DE 10^{-3} mol L ⁻¹ , A 298 K.....	37
FIGURA 7 - DIAGRAMA DE POTENCIAL-pH DAS ESPÉCIES INORGÂNICAS DE Ge(IV) EM MEIO AQUOSO. ATIVIDADE IÔNICA DE 1,0 mol L ⁻¹ , A 298 K.....	38
FIGURA 8 - CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DE COMPLEXOS DE Ge COM ESPÉCIES ORGÂNICAS EM FUNÇÃO DO pH.	40
FIGURA 9 - COMPONENTES DO DISPOSITIVO DGT COMERCIAL.....	45
FIGURA 10 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE FUNCIONAMENTO DO DISPOSITIVO DGT.....	45
FIGURA 11 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DA FORMAÇÃO DO PLASMA NA TOCHA.	49
FIGURA 12 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DE UMA TOCHA.....	50
FIGURA 13 - COLETOR DE SEDIMENTO EM PERFIL.	55
FIGURA 14 - SISTEMA DE MOLDAGEM UTILIZADO NA FABRICAÇÃO DAS FASES LIGANTES.....	59
FIGURA 15 - DISPOSITIVOS DGT COM FASE LIGANTE DE FERRIHIDRITA.	65
FIGURA 16 - APARATO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAÇÃO DO LOD_{DGT} ...	66
FIGURA 17 - LOCAL DE REALIZAÇÃO DAS COLETAS DE ÁGUA E SEDIMENTO NO PARQUE DAS ÁGUAS (Pinhais, PR).....	68

FIGURA 18 - MICROCOSMOS CONSTRUÍDOS PARA O EXPERIMENTO.	69
FIGURA 19 - ESPECTROS DAS LINHAS DE EMISSÃO DE Ge AVALIADAS.....	74
FIGURA 20 - CURVAS ANALÍTICAS NOS COMPRIMENTOS DE ONDA DE EMISSÃO AVALIADOS.	75
FIGURA 21 - ESPECTROS DE EMISSÃO DAS SOLUÇÕES DA CURVA ANALÍTICA DE Ge.	76
FIGURA 22 - CURVAS ANALÍTICAS DE Ge PARA AVALIAÇÃO DO EFEITO DE MATRIZ.....	77
FIGURA 23 - CURVA ANALÍTICA DE Ge PARA AVALIAÇÃO DA LINEARIDADE DA FAIXA DE TRABALHO.	78
FIGURA 24 - GRÁFICO DE DISPERSÃO DE RESÍDUOS DA CURVA ANALÍTICA DE Ge PARA AVALIAÇÃO DA LINEARIDADE.....	79
FIGURA 25 - FASE LIGANTE DE MMT IMOBILIZADA EM HIDROGEL DE AGAROSE.	82
FIGURA 26 - FASE LIGANTE DE TiO ₂ IMOBILIZADO EM HIDROGEL DE AGAROSE.	82
FIGURA 27 - FASES LIGANTES DE FeOOH EM HIDROGEL DE AGAROSE: RESULTADO DO PROCESSO DE PERMEAÇÃO DOS ÍONS Fe ³⁺	83
FIGURA 28 - FASES LIGANTES DE FeOOH PRECIPITADAS EM HIDROGEL DE AGAROSE: PRECIPITAÇÃO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH.	84
FIGURA 29 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DA ESTRUTURA CRISTALINA DO ARGILOMINERAL MONTMORILONITA.	86
FIGURA 30 - PROPOSTA DE MECANISMO DE SORÇÃO DAS ESPÉCIES H ₄ GeO ₄ E H ₃ GeO ₄ ⁻ NA FASE LIGANTE DE FERRIHIDRITA.....	89
FIGURA 31 - ESPECTROS DE FTIR-ATR E RAMAN DOS DISCOS DE HIDROGEL DE AGAROSE E DA FASE LIGANTE DE FeOOH.	91
FIGURA 32 - IMAGENS DE MEV DO DISCO DE HIDROGEL DE AGAROSE E DA FASE LIGANTE DE FeOOH.	92
FIGURA 33 - ANÁLISE DE EDS DAS FASES DE HIDROGEL DE AGAROSE E DA FASE DE FeOOH.	93
FIGURA 34 - VARIAÇÃO DA MASSA DE Ge ACUMULADA NA FASE LIGANTE DE FeOOH EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DE pH DA SOLUÇÃO:	

INFLUÊNCIA DA FORÇA IÔNICA NA SORÇÃO DE H_4GeO_4 e $H_3GeO_4^-$	95
FIGURA 35 - VARIAÇÃO DA MASSA DE Ge ACUMULADA NA FASE LIGANTE DE $FeOOH$ EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DE pH DA SOLUÇÃO: INFLUÊNCIA DO pH NA SORÇÃO DE H_4GeO_4 E $H_3GeO_4^-$	96
FIGURA 36 – VARIAÇÃO DA MASSA DE Ge ACUMULADA NA FASE LIGANTE DE $FeOOH$ POR TEMPO DE IMERSÃO.....	97
FIGURA 37 - MASSA DE Ge(IV) ACUMULADA NO DISPOSITIVO DGT EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO.	98
FIGURA 38 - VARIAÇÃO MÉDIA DE pH NOS MICROCOSMOS DURANTE 30 DIAS.	105
FIGURA 39 - VARIAÇÃO MÉDIA DA SALINIDADE E CONDUTIVIDADE NOS MICROCOSMOS DURANTE 30 DIAS.....	105
FIGURA 40 - VARIAÇÃO MÉDIA DO TEOR DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO E TEMPERATURA NOS MICROCOSMOS DURANTE 30 DIAS.....	106
FIGURA 41 - VARIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES DE Ge(IV) NA COLUNA D'ÁGUA DOS MICROCOSMOS DURANTE 30 DIAS.....	107
FIGURA 42 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Ge(IV) SORVIDA NO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO NOS MICROCOSMOS DURANTE 30 DIAS.	108
FIGURA 43 - APARATO PARA REALIZAÇÃO DA AMOSTRAGEM COM DISPOSITIVO DGT NOS MICROCOSMOS.	109
FIGURA 44 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA FRAÇÃO BIODISPONÍVEL DE Ge(IV) NOS MICROCOSMOS VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS DISSOLVIDOS NOS SISTEMAS, DURANTE 30 DIAS.....	110
FIGURA 45 - PORCENTAGEM DE DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES DE Ge(IV) NOS MICROCOSMOS DURANTE 30 DIAS.....	111

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – LISTA DOS “ELEMENTOS TRAÇO AMEAÇADOS”, SEGUNDO A ACS.	24
TABELA 2 - LISTA DE MATÉRIAS-PRIMAS CRÍTICAS DE 2023, PELA COMISSÃO EUROPEIA.....	26
TABELA 3 - PRINCIPAIS APLICAÇÕES DE TCE.	26
TABELA 4 - CONSTANTES DE EQUILÍBRIO ÁCIDO-BASE E Δ_rG° DAS ESPÉCIES INORGÂNICAS DE Ge(IV).....	35
TABELA 5 - PARÂMETROS INSTRUMENTAIS UTILIZADOS NO ICP OES.	57
TABELA 6 - SOLUÇÕES AVALIADAS PARA A EXTRAÇÃO DAS ESPÉCIES DE Ge(IV)DAS FASES LIGANTES.....	61
TABELA 7 - PARÂMETROS DAS CURVAS ANALÍTICAS DE Ge, AVALIAÇÃO DA SENSIBILIDADE.....	75
TABELA 8 - PARÂMETROS DAS CURVAS ANALÍTICAS DE Ge, AVALIAÇÃO DO EFEITO DE MATRIZ.....	77
TABELA 9 – RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO E PRECISÃO DO MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE Ge POR ICP OES.....	81
TABELA 10 – RESULTADOS DE RECUPERAÇÃO DE Ge COM DISPOSITIVO DGT.	100
TABELA 11 - EFICIÊNCIA DOS DISPOSITIVOS DGT DESCRITOS NA LITERATURA PARA O ACÚMULO DE ESPÉCIES ANIÔNICAS. ...	100
TABELA 12 - PORCENTAGEM DE SORÇÃO DE H_4GeO_4 e $H_3GeO_4^-$ NO DISPOSITIVO DGT COM FASE LIGANTE DE $FeOOH$ NA PRESENÇA DE SULFATO.....	101
TABELA 13 - PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA ÁGUA COLETADA, COMPARAÇÃO COM CONAMA 357.	103
TABELA 14 – METAIS TOTAIS DETERMINADOS POR ICP OES NA ÁGUA COLETADA.....	104

LISTA DE SIGLAS

ABS - Acrilonitrilo Butadieno Estireno
AC - Agente de Contraste
ACS - American Chemical Society
ANOVA - Analysis of Variance
ATR - Attenuated Total Reflectance
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
COST - Cooperation in Science and Technology
COT - Carbono Orgânico Total
DBL - Diffusive Boundary Layer
DDT - Diclorodifeniltricloroetano
DGT - Diffusive Gradients in thin-films
DMGe - Dimetilgermânio
DOTA - Ácido 1,4,7,10 - tetra-azociclododecano N,N',N'',N''' - tetra-acético
DTM - Deltametrina
DTPA - Ácido dietilenotriamina penta-acético
EC - Effective Concentration
EDS - Energy Dispersive Spectroscopy
EPA - Environmental Protection Agency
FeOOH - Ferrihidrita
FH - Ferrihydrite
FTIR - Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GFAAS - Graphite Fournace Atomic Absorption Spectrometry
HBL - Hydrophilic-Lipophilic-Balanced
HG - Hydride Generation
HGAAS - Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry
HG-AFS - Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry
HPLC - High-Performance Liquid Chromatography
ICP OES - Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
ICP-MS - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry
LC - Lethal Concentration
LCD - Liquid Cristal Display

LED - Light Emission Diode
LOD - Limit of Detection
LOQ - Limit of Quantification
MAX - Mixed-Mode Anion-eXchange
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
MMGe - Monometilgermânio
MMT - Montmorilonita k-10
NRC - National Research Council
OD - Oxigênio Dissolvido
PCZ - Ponto de Carga Zero
PET - Politereftalato de Etileno
PF - Precipitated Ferrihydrite
PGE - Platinum Group Elements
ph - Potencial hidrogeniônico
RCF - Relative Centrifugal Force
REE - Rare Earth Elements
RSD - Relative Standard Deviation
SDWA - Safe Drinking Water Action
STD - Sólidos Totais Dissolvidos
TCE - Technology-Critical Elements
UCMR - Unregulated Contaminant Monitoring Rule

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
1.1 OBJETIVOS	22
1.1.1 Objetivo geral	22
1.1.2 Objetivos específicos.....	22
2 REVISÃO DE LITERATURA	23
2.1 ELEMENTOS TECNOLOGICAMENTE CRÍTICOS (TCE)	23
2.1.1 Remobilização de TCE no meio ambiente	27
2.1.2 Toxicidade de TCE e legislação ambiental.....	32
2.2 TCE: GERMÂNIO.....	34
2.2.1 A química aquática do Ge	34
2.2.2 Ge em águas naturais	40
2.2.3 Amostragem e preparo de amostras de água para a determinação de Ge	42
2.3 DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO (DGT).....	43
2.3.1 Espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES).....	48
2.4 MICROCOSMOS	51
3 MATERIAL E MÉTODOS	54
3.1 REAGENTES, PADRÕES E MATERIAIS	54
3.2 PROCEDIMENTO DE LIMPEZA E DESCONTAMINAÇÃO	56
3.3 INSTRUMENTAÇÃO	56
3.3.1 ICP OES.....	56
3.3.2 Demais instrumentos.....	57
3.4 FABRICAÇÃO DE FASES LIGANTES COM MATERIAIS ALTERNATIVOS PARA O DISPOSITIVO DGT	58
3.4.1 Fase ligante de montmorilonita (MMT).....	58
3.4.2 Fase ligante de TiO ₂	60
3.4.3 Fase ligante de ferrihidrita (FeOOH)	60
3.5 AVALIAÇÃO DA SOLUÇÃO EXTRATORA E DO PROCESSO DE SORÇÃO DAS FASES LIGANTES	61
3.6 CARACTERIZAÇÃO DA FASE LIGANTE DE FERRIHIDRITA.....	62

3.7 AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DO DISPOSITIVO DGT COM FASE LIGANTE DE FEOOH.....	63
3.7.1 Influência da força iônica e pH	63
3.7.2 Sorção de Ge(IV) por tempo de exposição	64
3.7.3 Coeficiente de difusão aparente (D_{DGT}).....	64
3.7.4 Limite de detecção do dispositivo DGT (LOD_{DGT})	66
3.7.5 Ensaio de recuperação com dispositivo DGT.....	67
3.7.6 Interferência de oxianions na sorção de Ge(IV) por DGT.....	67
3.8 DISTRIBUIÇÃO DE GE(IV) EM ÁGUA SUPERFICIAL EM MICROCOSMOS	68
3.8.1 Coleta de amostras	68
3.8.2 Construção dos microcosmos	69
3.8.3 Análises adicionais realizadas na água e sedimento coletados	70
3.8.4 Coleta e preparo das amostras de água dos microcosmos para análise de Ge(IV).....	71
3.8.5 Determinação da fração lábil de Ge(IV) nos microcosmos.....	72
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1 VALIDAÇÃO DO MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE GE POR ICP OES	73
4.1.1 Seleção do comprimento de onda de emissão para Ge.....	73
4.1.2 Seletividade.....	76
4.1.3 Linearidade.....	78
4.1.4 Limites de quantificação e detecção	79
4.1.5 Precisão e exatidão	80
4.2 FASES LIGANTES ALTERNATIVAS PARA O DISPOSITIVO DGT	81
4.2.1 Avaliação da sorção de Ge(IV) pelas fases ligantes e do agente extrator	85
4.2.1.1 Fase ligante de MMT	85
4.2.1.2 Fase ligante de TiO_2	87
4.2.1.3 Fases ligantes de FeOOH	88
4.3 CARACTERIZAÇÃO DA FASE LIGANTE DE FEOOH	90
4.4 DESEMPENHO DO DISPOSITIVO DGT COM FASE LIGANTE DE FEOOH.....	94
4.4.1 Influência da força iônica e pH	94
4.4.2 Sorção de H_4GeO_4 e $H_3GeO_4^-$ por tempo de imersão da fase ligante de FeOOH.....	96
4.4.3 Determinação do coeficiente de difusão aparente de Ge(IV) (D_{DGT}).....	97
4.4.4 Determinação do LOD para o dispositivo DGT (LOD_{DGT}).....	99

4.4.5 Ensaio de recuperação com dispositivo DGT.....	99
4.4.6 Interferência de oxiânions na sorção de H_4GeO_4 e $H_3GeO_4^-$ por DGT.....	100
4.5 COMPORTAMENTO DE H_4GeO_4 E $H_3GeO_4^-$ EM MICROCOSMOS	103
4.5.1 Área de coleta e montagem dos microcosmos.....	103
4.5.2 Variação dos parâmetros físico-químicos dos microcosmos durante 30 dias	104
4.5.3 Avaliação do comportamento de H_4GeO_4 e $H_3GeO_4^-$ em água doce nos microcosmos	107
4.5.4 Avaliação do comportamento de H_4GeO_4 e $H_3GeO_4^-$ em água doce nos microcosmos com DGT	109
5 CONCLUSÃO	113
REFERÊNCIAS.....	115

1 INTRODUÇÃO

O aumento exponencial da população no planeta tem intensificado a demanda por água potável, alimentos, habitação, energia, saúde, transporte e educação. De forma a suprir estas necessidades, alternativas são implementadas visando a manutenção e preservação do meio ambiente. Na questão energética, por exemplo, observa-se a transição para a produção em larga escala de energia de baixo teor de carbono, por meio do emprego das tecnologias de geração de energia de fontes renováveis (energia fotovoltaica, energia eólica e veículos elétricos), que estão diretamente relacionadas com a mitigação das alterações climáticas do planeta (ALI e KATIMA, 2020).

Do mesmo modo, tem-se observado nas últimas décadas o progresso acelerado do setor tecnológico através do desenvolvimento de novas tecnologias no setor industrial, os quais tem garantido maior agilidade, eficiência e crescimento da produtividade. Na área da saúde são muitos os avanços científicos alcançados paralelamente ao progresso tecnológico, visando e condicionando o bem-estar das pessoas, bem como no cotidiano, onde a tecnologia gerou diversas outras formas de acesso à informação, ao conhecimento e entretenimento.

Mesmo diante da relevância que o setor tecnológico possui para a sociedade atual, a inovação tecnológica apresenta consequências que vão na contramão do objetivo de se oferecer à população mundial sustento e qualidade de vida. O desenvolvimento de novos produtos tem exigido a busca por materiais e componentes avançados, o qual induz um rápido consumo de recursos e matérias-primas naturais. No entanto, muitos destes recursos são limitados, levantando a questão sobre o futuro da disponibilidade e consumo de matérias-primas naturais (HOFMANN *et al.*, 2018; WATARI, NANSAI e NAKAJIMA, 2020).

Do mesmo modo, exige-se com frequência a substituição de um grande número de matérias-primas devido (i) à renovação dos produtos e tecnologias existentes, movido, em grande parte, pela rápida obsolescência dos produtos oriundos da indústria tecnológica e, (ii) o objetivo de se obter o máximo de desempenho dos produtos com o mesmo, ou o mínimo de material.

Conseqüentemente, observa-se o aumento contínuo da demanda, a nível mundial, por elementos químicos que anteriormente apresentavam nenhuma ou pouca aplicação relevante, mas que passaram a desempenhar papel essencial para

o setor tecnológico. A sociedade e a economia modernas estão cada vez mais dependentes dos chamados Elementos Tecnologicamente Críticos (TCE, do inglês *Technology-Critical Elements*), que estão se tornando vitais para a fabricação de componentes aplicados a uma ampla gama de tecnologias avançadas e inovadoras (eletrônica, energia renovável, transporte, agricultura e saúde) (ZANOLETTI, CORNELIO e BONTEMPI, 2021).

Como resultado, a gradual exploração de TCE tem impactado significativamente os processos associados ao ciclo natural destes elementos na crosta terrestre, bem como, proporcionado a remobilização nos diferentes compartimentos ambientais (KOUHAIL, ABDU e GIL-DÍAZ, 2022).

A partir desta constatação se faz necessário a investigação quanto à distribuição, mobilidade e biogeoquímica de alguns TCE, como o germânio (Ge), em meio aquático. A fim de compreender a distribuição deste elemento químico em águas doces superficiais, bem como, colaborar com a produção de conhecimento acerca deste elemento no meio ambiente o presente trabalho de pesquisa foi realizado.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Este projeto de pesquisa teve como objetivo geral a avaliação da distribuição das espécies de Ge(IV), H_4GeO_4 e H_3GeO_4^- , em água doce superficial.

1.1.2 Objetivos específicos

- Desenvolver um método analítico para determinação de Ge por espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*).
- Avaliar materiais alternativos como fases ligantes para o dispositivo DGT (do inglês, *Diffusive Gradients in thin-films*) para sorção de H_4GeO_4 e H_3GeO_4^- .
- Avaliar a robustez da fase ligante escolhida perante variações de pH e força iônica.
- Determinar os parâmetros para o uso do dispositivo DGT com a nova fase ligante: coeficiente de difusão, limite de detecção e recuperação.
- Avaliar a interferência de espécies aniônicas na sorção de H_4GeO_4 e H_3GeO_4^- pelo dispositivo DGT.
- Selecionar os métodos analíticos para determinação das frações total e dissolvida Ge(IV) em água doce nos microcosmos, bem como no sedimento e água intersticial.
- Selecionar o local de coleta de água e sedimento e definir o desenho dos dos microcosmos.
- Monitorar a concentração das espécies de Ge(IV) em água doce nos microcosmos: análise periódica do elemento na coluna d'água, amostragem da fração biodisponível com dispositivo DGT e determinação no sedimento e água intersticial.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 ELEMENTOS TECNOLOGICAMENTE CRÍTICOS (TCE)

A crosta continental do planeta Terra é formada, majoritariamente, por um grupo pequeno de elementos químicos: Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K e P que compõem, aproximadamente, 99,7% da crosta. Os 0,3% restantes são compostos por elementos chamados “elementos menores” ou “traço”, cuja concentração varia de dezenas de $\mu\text{g g}^{-1}$ a centenas de mg g^{-1} . Apesar da concentração traço, o uso de alguns destes elementos como Au, Cu, Ag e Pb datam de milhares de anos (6000 a 3500 a. C.) (COBELO-GARCÍA *et al.*, 2015).

A extração e uso de muitos destes elemento-traço aumentou exponencialmente após a Revolução Industrial, no final do século XVIII, principalmente nas últimas décadas, sendo mais de 80% da extração global dos elementos do grupo da platina (PGE, do inglês *Platinum Group Elements*) (Pt, Pd, Ir, Rh, Ru e Os), In, Ga e elementos do grupo dos terras raras (REE, do inglês *Rare Earth Elements*) (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb e Lu) ocorrendo nos últimos 40 anos (GRAEDEL; GUNN e ESPINOZA, 2014).

Atualmente, o avanço de atividades ligadas à inovação tecnológica, como a indústria moderna de tecnologias emergentes (baterias, chips, processadores, dispositivos móveis e computadores) e a indústria de energia renovável (energias solar e eólica) vem impulsionando o aumento da utilização destas matérias-primas naturais (ZANOLETTI; CORNELIO e BONTEMPI, 2021).

A vasta aplicação e a substituição de grande parte das matérias-primas são classificadas como responsáveis pelo aumento na demanda de elementos traço pela indústria tecnológica. Conseqüentemente, observa-se o aumento contínuo, a nível mundial, da demanda por elementos químicos, que anteriormente apresentavam nenhuma ou pouca aplicação relevante, porém passaram a desempenhar papel essencial para o setor tecnológico. Em função disso, com frequência exige-se a utilização de elementos cada vez mais específicos como, por exemplo, os REE, os PGE, além de tântalo (Ta), telúrio (Te) e háfnio (Hf) (HOFMANN *et al.*, 2018).

Mesmo diante da vasta aplicação alguns destes elementos apresentam um equilíbrio vulnerável entre sua procura e a baixa abundância na crosta terrestre, sendo

considerados cruciais e até mesmo definidos como supercríticos (ZANOLETTI; CORNELIO e BONTEMPI, 2021; KOUHAIL; ABDOU e GIL-DÍAZ, 2022). Dos 118 elementos químicos mais utilizados no mundo 44 enfrentam, ou enfrentarão, limitações de oferta nos próximos anos, sendo chamados de “elementos ameaçados” (TABELA 1), segundo a Sociedade Americana de Química (ACS, do inglês *American Chemical Society*). Destes, 16 elementos são classificados como traço (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (ACS), 2019).

TABELA 1 – LISTA DOS “ELEMENTOS TRAÇO AMEAÇADOS”, SEGUNDO A ACS.

Ameaçados devido ao uso crescente	Podem apresentar escassez nos próximos 100 anos	
Tântalo (Ta)	Prata (Ag)	Telúrio (Te)
Rutênio (Ru)	Germânio (Ge)	Arsênio (As)
Ródio (Rh)	Háfnio (Hf)	
Ósmio (Os)	Hélio (He)	
Írídio (Ir)	Gálio (Ga)	
Platina (Pt)	Zinco (Zn)	
Urânio (U)	Índio (In)	

FONTE: Adaptado de ACS (2019).

A classificação de “crítico” aplicada a metais, no início do século XXI, considerava particularmente a possibilidade de escassez/disponibilidade de alguns destes a ponto de estarem indisponíveis para o setor tecnológico. Porém, observou-se que esta questão poderia estar relacionada a diferentes variáveis, como guerras, mudanças tecnológicas ou decisões geopolíticas, os quais já provocaram a interrupção do fornecimento de matérias-primas por curtos períodos de tempo nas últimas décadas.

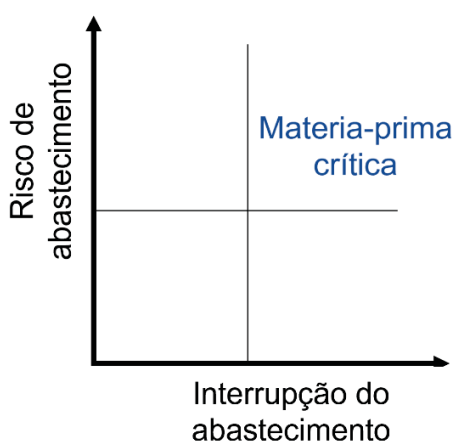
As metodologias aplicadas para determinar a criticidade de matérias-primas apresentam grande complexidade visto às diferentes variáveis que influenciam esta classificação, como fatores geológicos, econômicos, evolução tecnológica, potencial de substituição, impactos ambientais, entre outros (GRAEDEL; GUNN e ESPINOZA, 2014).

A avaliação da criticidade iniciou-se nas décadas de 1970 e 1980, nos Estados Unidos e União Europeia, adotando abordagens similares às utilizadas atualmente para identificar estas matérias-primas. As recentes avaliações de criticidade iniciaram-se em 2008, sendo a primeira proposta desenvolvida pelo Conselho Nacional de Pesquisa dos Estados Unidos (NRC, do inglês *National Research Council USA*). Nesta metodologia, a matéria-prima classificada como crítica deve atender dois

principais parâmetros, chamados de eixos, sendo (i) o risco de abastecimento e, (ii) o impacto na interrupção do abastecimento. Além disso, cada um destes eixos ainda considera parâmetros complementares durante a avaliação, sendo estes: a disponibilidade geológica, fatores políticos, capacidade tecnológica, risco de fornecimento e substituição e aplicações relevantes (GRAEDEL; GUNN e ESPINOZA, 2014).

A segunda proposta de avaliação foi criada pela Comissão Europeia, em 2009, a qual manteve o risco de abastecimento como um dos parâmetros principais, porém definiu como segundo eixo o impacto econômico da interrupção do abastecimento na indústria europeia. Dentre os parâmetros complementares ainda se levou em consideração a estabilidade política dos países produtores, o potencial de substituição e a extensão de reciclagem das matérias-primas avaliadas. Dessa forma, uma matéria-prima seria classificada como “crítica” se o limite de um dos eixos principais e pelo menos um dos parâmetros complementares fosse excedido (GRAEDEL; GUNN e ESPINOZA, 2014). A FIGURA 1 apresenta um esquema da avaliação da criticidade de matérias-primas segundo estas metodologias.

FIGURA 1 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DA METODOLOGIA APLICADA PARA AVALIAÇÃO DA CRITICIDADE DE MATÉRIAS-PRIMAS.



FONTE: Adaptado de NUSS e BLENGINI (2018).

Baseado nesses critérios, desde 2011, a Comissão Europeia divulga periodicamente uma lista com as matérias-primas classificadas como críticas. A cada avaliação observa-se o aumento do número de elementos químicos de baixa abundância natural classificados como críticos. A última lista, divulgada em março de 2023, é apresentada na TABELA 2 e classifica 34 matérias-primas como críticas.

TABELA 2 - LISTA DE MATÉRIAS-PRIMAS CRÍTICAS DE 2023, PELA COMISSÃO EUROPEIA.

Bauxita	Feldspato	Magnésio (Mg)	Estrôncio (Sr)
Antimônio (Sb)	Fluorita	Grafite natural	Tântalo (Ta)
Arsênio (As)	Gálio (Ga)	Nióbio (Nb)	Titânio metal
Barita	Germânio (Ge)	PGE	Tungstênio (W)
Berílio (Be)	Háfnio (Hf)	Rocha fosfática	Vanádio (V)
Bismuto (Bi)	Hélio (He)	Cobre (Cu)	Níquel (Ni)
Boro (B)	Terras raras pesados	Fósforo (P)	Manganês (Mn)
Cobalto (Co)	Lítio (Li)	Escândio (Sc)	
Hulha de coque	Terras raras leves	Silício metal	

FONTE: European Commission (2023).

NOTA: Terras raras pesados: térbio (Tb), disprosio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu). Terras raras leves: lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr) e neodímio (Nd).

As listas elaboradas não são permanentes, mas dinâmicas e periodicamente alteradas de acordo com os eixos principais e os parâmetros secundários considerados em cada metodologia.

Em vista dos resultados das periódicas avaliações, os elementos químicos que apresentam baixa abundância natural e que são classificados como críticos são atualmente denominados Elementos Tecnicamente Críticos (TCE). Nesse grupo estão os PGE, a maioria dos REE (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), além de Ga, Ge, In, Te, Nb, Ta e TI (COBELO-GARCIA *et al.*, 2015).

Entre as principais aplicações dos TCE, o elemento In é aplicado em revestimentos condutivos de telas sensíveis ao toque; Ge é aplicado em displays e diodos emissores de luz (LEDs, do inglês *Light Emission Diode*); os ímãs das unidades de disco rígido dos computadores contém Nd, Dy e Pr em quantidades significativas. Devido à sua resistência à corrosão, o TI é incluído nos capacitores das placas de circuito impresso; e Tb e La são aplicados em telas de celulares smartphones, conferindo uma maior gama de cores às telas dos aparelhos (KHANNA *et al.*, 2018; BUECHLER *et al.*, 2020;). A TABELA 3 relaciona mais alguns TCE e suas principais aplicações.

TABELA 3 - PRINCIPAIS APLICAÇÕES DE TCE.

Elemento	Composto	Aplicações (continua)
Ga	GaAs, GaN	Equipamentos médicos. Circuitos integrados para computadores. Placas de células fotovoltaicas.
Hf	Hf e seus óxidos	Ligas e cerâmicas aeroespaciais. Semicondutores e dispositivos armazenadores de dados.

Elemento	Composto	Aplicações (continuação)
Ge	Ge, óxidos e cristais de Ge	Fibra óptica em sistemas de telecomunicações e lentes para microscopia.
		Óptica no infravermelho em câmeras de imagem térmica. Células fotovoltaicas de alta eficiência. Catalisador de polimerização de PET. Detectores semicondutores, monocromadores para linhas de luz em difração de raios X síncrotron.
Nb	Óxido e carbeto de Nb	Capacitores cerâmicos, revestimento para vidro. Ferramentas de corte, trilhos de trem e cascos de navios.
		Conversores catalíticos. Quimioterapia.
PGE	Pd, Pt, Rh, Ru, Ir e Os	Capacitores de camadas múltiplas, circuitos integrados híbridos. Componentes eletrônicos em geral. Cadinhos industriais. Coração de tecido adiposo para microscopia óptica e eletrônica.
		Capacitores na indústria automotiva. Ferramentas de corte. Marcapassos e próteses.
Ta	Ta metálico, óxido e carbeto de Ta	Células solares.
Te	CdTe, HgCdTe e BiTe	Imageamento térmico para sensores no infravermelho.
Tl	Tl metálico, Tl ₂ S e SeTl	Agentes de contraste em cintilografia.
		Supercondutores de alta temperatura e material termoelétrico.

FONTE: Adaptado de COBELO-GARCIA *et al.* (2015) e ALI e KATIMA (2020).

2.1.1 Remobilização de TCE no meio ambiente

Sob uma perspectiva ambiental, mudanças significativas nos ciclos destes elementos na natureza vem sendo frequentemente observadas. Concentrações não usuais de alguns TCE em regiões onde, originalmente, não se localizam fontes naturais destes elementos reforçam a constatação da remobilização dos TCE no meio ambiente.

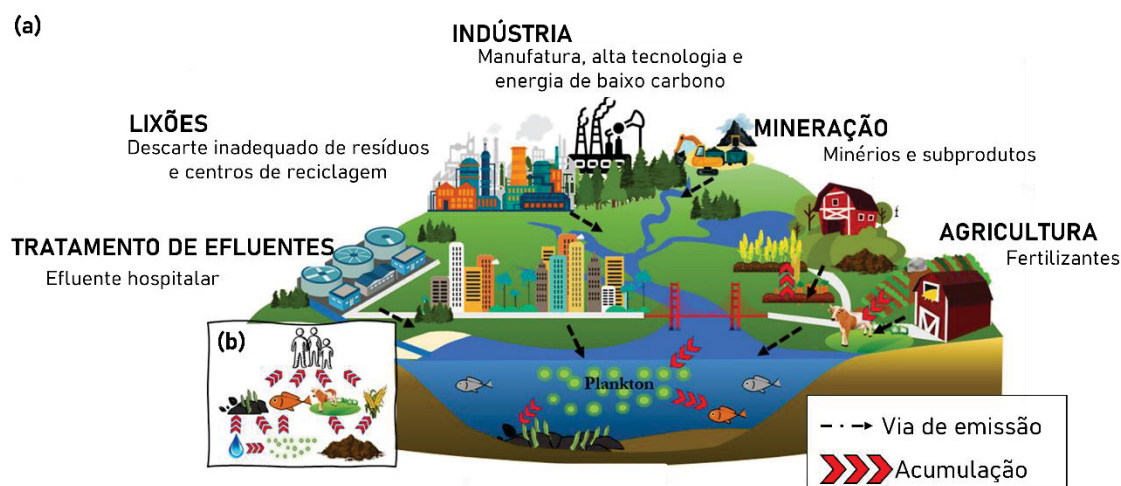
A remobilização ocasionada, em grande parte pelo aumento das atividades de mineração, acarreta a exposição destes elementos à biosfera, no entanto, informações quanto à biogeoquímica e os potenciais toxicológicos e efeitos nocivos da maioria destes elementos ainda são pouco conhecidos (COBELO-GARCÍA *et al.*, 2015).

Perante essa alteração ambiental, o Comitê Europeu de Ciência e Tecnologia (COST, do inglês *European Cooperation in Science and Technology*) deflagrou uma ação com o objetivo de criar uma rede de cientistas e profissionais que atuem em estudos envolvendo os TCE. Estes estudos incluem desde a avaliação desses elementos nos processos ambientais até a compreensão das potenciais ameaças para a saúde humana, incluindo a determinação analítica dos elementos de interesse, de forma economicamente viável e com elevada confiabilidade (COST, 2019).

A partir desta iniciativa, o número de estudos publicados sobre os TCE nas últimas décadas aumentou, no entanto, de forma desigual entre os elementos que fazem parte do grupo, como apresentado na FIGURA 3 (WATARI; NANSAI e NAKAJIMA, 2020).

Grande parte dos estudos sobre a remobilização de TCE na natureza abordam a origem, destino e os efeitos após a remobilização. O estudo de Dang, Filella e Omanović (2021) enfatiza que as principais vias de emissão de TCE constituem-se de fontes antropogênicas, como apresentado na FIGURA 2.

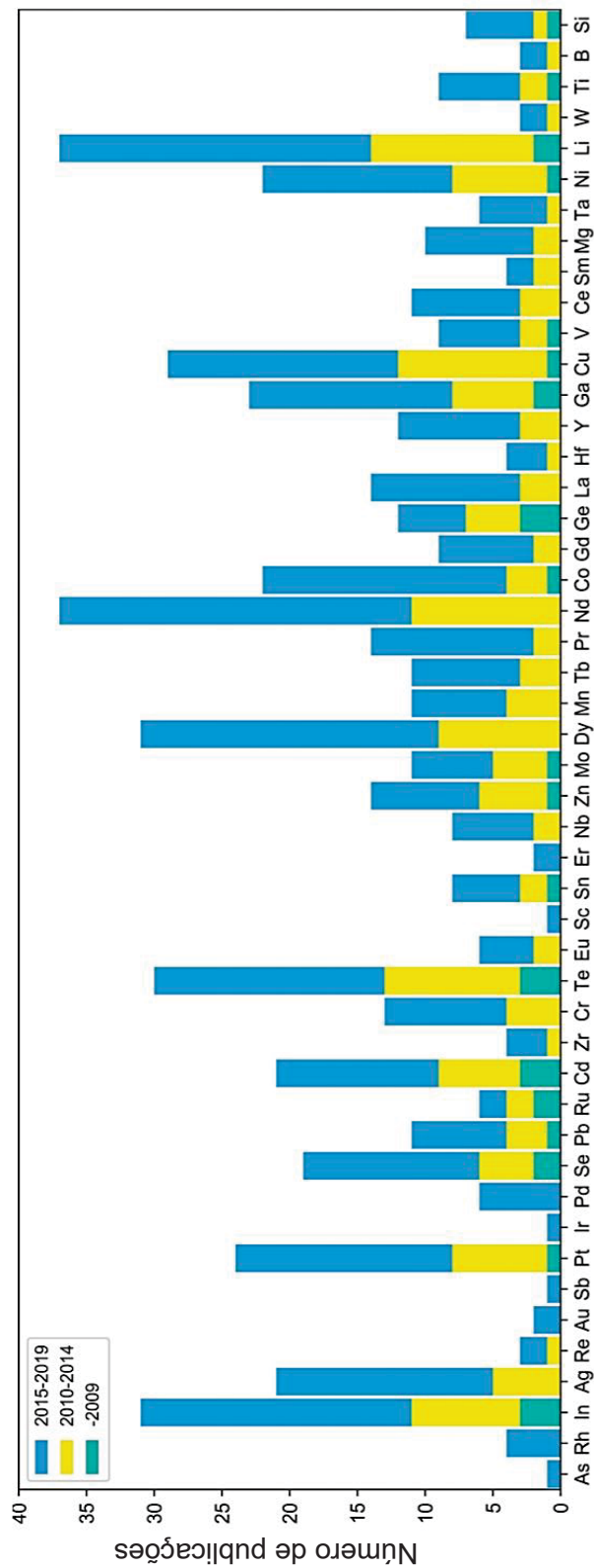
FIGURA 2 - PRINCIPAIS VIAS DE EMISSÃO E ACUMULAÇÃO DE TCE NO MEIO AMBIENTE.



FONTE: Adaptado de DANG; FILELLA e OMANOVIĆ (2021).

LEGENDA: (a) Vias de emissão de TCE; (b) Vias de acumulação de TCE pela cadeia trófica.

FIGURA 3 - NÚMERO DE PUBLICAÇÕES RELACIONADAS À CADA TCE E OUTROS ELEMENTOS CRÍTICOS POR ANO DE PUBLICAÇÃO.



FONTE: Adaptado de WATARI; NANSAI e NAKAJIMA (2020).
 NOTA: Os metais são organizados em ordem crescente de criticidade a partir da esquerda, baseado na metodologia da Universidade de Yale.
 LEGENDA: Verde: 2009; amarelo: 2010 a 2014; e azul: 2015 a 2019.

Além das emissões diretas resultantes da mineração e transporte causando contaminação atmosférica, a FIGURA 3 destaca a disseminada prática do uso de fertilizantes com a adição de REE na China; o descarte inadequado de produtos manufaturados no fim de sua vida útil e a carência de protocolos de tratamento de efluentes específicos para retirada de TCE.

Dentre as vias apresentadas destaca-se os centros de reciclagem de lixo eletrônico. Dentro da cadeia de reciclagem o processo de trituração e moagem são etapas que garantem a separação adequada de metais economicamente significativos. Contudo, este processo mecânico é um potencial fonte de emissão de TCE, uma vez que os elementos químicos que compõem o lixo são localizados, na maior parte, nas frações mais finas do material processado (WILLNER *et al.*, 2021).

Willner e colaboradores (2021) constataram que a maior parte da Pt (66% em peso) contido no lixo eletrônico foi detectada na fração mais fina (<75 μm) e que a liberação dos metais tem relação direta com o tamanho das partículas. Quando o tamanho diminui, o grau de liberação de metais contidos nas placas de circuito impresso aumenta. Mesmo em concentrações consideradas baixas, Ge, Te e Tl foram quantificados em partes de telas de LCD (do inglês, *Liquid Cristal Display*) e de TVs de LED (do inglês, *Light Emitting Diode*).

Como visto na FIGURA 3, a remobilização de TCE também ocorre pelo aporte de águas residuais em outros corpos aquáticos, fruto da ineficiência dos processos de remoção destes elementos nas estações de tratamento de esgoto. É o caso da remobilização de Gd.

Os complexos de Gd(III) (Gd-AC) são amplamente empregados como agentes de contraste em exames de ressonância magnética desde 1988 (ZHOU e LU, 2013), sendo os mais utilizados o complexo Gd-DTPA em exames para o tratamento gastrointestinal e o Gd-DOTA para a visualização de lesões intracranianas (GONÇALVES e RAMALHO, 2017).

Em consequência do uso frequente e da ausência de um tratamento de esgoto eficiente, concentrações anômalas de Gd em ambientes aquáticos localizados em áreas densamente povoadas são frequentemente relatadas, a maioria ligadas às fontes antropogênicas relacionadas às atividades médicas (DA COSTA *et al.*, 2021). Um exemplo é o estudo realizado por Costa e colaboradores (2021) na cidade de Fortaleza, no estado do Ceará (Brasil), no qual os pesquisadores determinaram a concentração de $0,35 \text{ g kg}^{-1}$ de Gd nos efluentes da estação de tratamento da cidade.

Os autores estimaram que, anualmente, são descartados no Oceano Atlântico 25 kg de Gd, representando, aproximadamente, metade do descarte total de Gd da cidade, uma vez que o emissário submarino transporta 49% das águas residuais de Fortaleza.

Além das fontes discutidas, outros autores na literatura destacam que o descarte progressivo de produtos manufaturados no fim de sua vida útil como, por exemplo, resíduos eletrônicos e painéis solares, podem ocasionar impactos potencialmente graves e ainda imprevisíveis ao meio ambiente (WILLNER *et al.*, 2021).

Outra questão observada é a regionalidade dos casos de contaminação pela utilização de um grupo específico de TCE ou devido à proximidade com fontes naturais de alguns destes elementos. É o que acontece na China, devido a ampla utilização de fertilizantes que possuem REE como aditivos, grande parte dos estudos realizados nesse país relatam casos de contaminação por esses TCE, em consequência, as concentrações determinadas em águas superficiais da região estão acima das relatadas em outras partes do mundo.

Nas águas da Bacia do Lago Chohu, na China, Jiang e colaboradores (2022) observaram uma variação na concentração total de REE de 0,10 a 0,21 $\mu\text{g L}^{-1}$, com uma média de 0,16 $\mu\text{g L}^{-1}$. Essa concentração é superior se comparado a medidas realizadas em países onde o uso desse tipo de fertilizante não é habitual, como é o caso do Brasil. A concentração média de REE determinada no Lago Paranoá (Brasil) por Amorim e colaboradores (2019) foi de 0,033 $\mu\text{g L}^{-1}$.

As concentrações de REE dissolvidos nessa região da China também são preocupantes. Estudos recentes mostram concentrações na faixa de 19,9 ng L^{-1} a 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ no Rio Jiulong (China), o qual fornece água potável a cerca de um terço da população do sul da província de Fujian (MA *et al.*, 2023).

Nos grandes centros urbanos e zonas de circulação de veículos relatam-se casos de contaminação ambiental por PGE, principalmente Pt, devido ao desprendimento deste elemento dos conversores catalíticos dos automóveis, o qual ocorre pelo tempo de uso do catalisador, tipo de motor e das condições do veículo.

Os conversores catalíticos são fabricados usando uma mistura de Pt, Pd e Rh, que é suportada em filmes de alumina sendo então depositados em um material cerâmico poroso. Estima-se que 14,5 ton de Pt, 35 ton de Pd e 3 ton de Rh são emitidos anualmente em todo o planeta (SILVA; VIANA e MOHALLEM 2009; SAVIGNAN *et al.*, 2021).

A contaminação atmosférica é medida através da determinação de PGE em material particulado atmosférico de diferentes tamanhos. Na cidade de Nantes (França) as concentrações máximas determinadas em material particulado de 10 µm, na área urbana, foram de 114 pg m⁻³ para Pd, 14,3 pg m⁻³ para Rh e 3,3 pg m⁻³ para Pt (OMRANI *et al.*, 2021).

2.1.2 Toxicidade de TCE e legislação ambiental

Os elementos do grupo dos PGE e REE possuem um grande número de dados publicados acerca de sua toxicidade, contudo, observa-se a ausência de informações que complementem a interpretação, do ponto de vista ambiental, dos dados publicados. Informações sobre as condições experimentais de realização dos testes; espécies químicas avaliadas; relação entre especiação e biodisponibilidade destes elementos; além da apresentação de dados termodinâmicos incompletos (BATLEY e CAMPBELL, 2022).

Os valores de concentração efetivamente crônica (EC₁₀) determinados em ensaios de toxicidade aquática situam-se geralmente na faixa de mg L⁻¹ para os REE, acima das atuais concentrações relatadas no meio ambiente na faixa de ng L⁻¹. Esses dados indicam que os riscos existentes para a saúde dos ecossistemas são extremamente baixos (BATLEY e CAMPBELL, 2022).

No grupo dos TCE menos estudados (Nb, Ta, Ga, In, Ge e Te) dados sobre a toxicidade destes elementos são escassos. Para Nb o estudo conduzido por Borgmann e colaboradores (2005) relata valores de LC₅₀ na faixa de 26 µg L⁻¹ a 1,98 mg L⁻¹. A mesma situação é descrita para Te, sendo encontrados, até o momento, apenas três estudos que descrevem dados sobre sua toxicidade em meio aquático. Utilizando o crustáceo *Daphnia magna*, a EC₅₀ foi de 5,8 mg L⁻¹ para Te; quando utilizada a truta *Oncorhynchus mykiss* um LC₅₀ > 37 mg L⁻¹ foi determinado e para a alga de água doce *Raphidocelis subcapitata* foi descrita uma EC₁₀ de 2,7 mg L⁻¹. Em conclusão, estes resultados indicam um baixo risco de toxicidade para Te, dado que os efeitos crônicos são observados em concentrações cerca de seis ordens de grandeza acima das concentrações encontradas no meio ambiente (BATLEY e CAMPBELL, 2022).

Até o momento, não há uma legislação, em nível mundial, que regule as concentrações permitidas para TCE no meio ambiente, o que se encontra na literatura

são regulamentações sobre o tratamento de resíduos eletroeletrônicos, como a diretiva da União Europeia 2012/19/EU, legislações reguladoras de atividades de extração de REE e legislações trabalhistas que limitam os níveis seguros de exposição dos trabalhadores aos PGE.

No âmbito do monitoramento ambiental de TCE, a Agência Nacional de Proteção ao Meio Ambiente dos Estados Unidos (EPA, do inglês *United States Environmental Protection Agency*) publica, a cada cinco anos, uma lista com as concentrações de 30 contaminantes que não são regularmente monitorados pelos sistemas públicos de águas no mundo. O programa de Monitoramento de Contaminantes não Regulamentados (UCMR, do inglês *Unregulated Contaminant Monitoring Rule*) coleta dados sobre contaminantes suspeitos de estarem presentes em água potável e que não possuem padrões de saúde definidos pela Lei de Água Potável Segura (SDWA, do inglês *Safe Drinking Water Act*) (EPA, 2023).

A terceira e quarta listas (UCMR 3 e UCMR 4) publicadas em 2012 e 2017, respectivamente, apresentam os níveis de alguns TCE em água potável, dentre estes Sr e Ge $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$, Co $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e V $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ (EPA, 2012; EPA, 2017). Esse programa de monitoramento pode, futuramente, servir como base para o desenvolvimento de legislações e diretrizes que limitam as concentrações de TCE no meio ambiente, uma vez que comprova a presença destes elementos em águas e a relevância do seu controle.

A ausência de diretrizes e leis pode ser atribuída à atual situação dos estudos sobre os TCE, os quais ainda focam no desenvolvimento de técnicas analíticas sensíveis para realização do monitoramento ambiental, bem como a recente relevância destes elementos. No entanto, nota-se claramente que, somente a partir da obtenção de dados relativos à toxicidade destes elementos, será possível desenvolver normas que estabeleçam níveis seguros destes elementos nos diferentes compartimentos ambientais.

Considerando a escassez de dados relativos à remobilização de Ge no meio ambiente, os quais tornam-se precursores para estudos de toxicidade, a realização de estudos nesse âmbito torna-se necessário e relevante.

2.2 TCE: GERMÂNIO

O elemento químico germânio (Ge), atualmente classificado como TCE, foi descoberto no ano de 1886 pelo químico alemão Clemens Winkler, enquanto trabalhava no estudo de um minério rico em prata, encontrado próximo à cidade alemã de Freiberg. Durante a análise da constituição química daquele mineral, chamado argirodita ($\text{GeS}_2 \cdot 4\text{Ag}_2\text{S}$), Winkler percebeu que 7% da constituição não apresentava semelhança com qualquer outro elemento químico conhecido até então. Nesse momento, Winkler percebeu que se tratava de um novo elemento, ao qual deu o nome de germânio. No mesmo ano, Winkler conseguiu produzir germânio elementar através da redução do sulfeto isolado da argirodita (ROSENBERG, 2009).

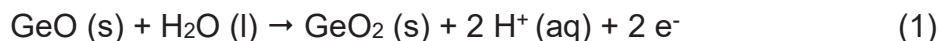
Ge é encontrado na natureza principalmente associado a minerais ou minérios contendo Si, C, Zn, Cu, Fe, Sn e Ag. Grande parte é encontrada em minerais contendo Si, a partir da substituição do Si(IV) por Ge(IV), em razão da semelhança dos seus raios iônicos (Ge(IV): 53 pm e Si(IV): 40 pm) e covalentes (Ge: 122 pm e Si: 117 pm). Dependendo das condições físico-químicas do mineral e da litogênese, o Ge pode exibir comportamento siderófilo, litófilo, calcófilo ou organófilo (ROSENBERG, 2009; KEITH, *et al.*, 2015, página 799; SOBOLEV *et al.*, 2020).

Atualmente o maior extrator mundial de Ge é a China, responsável por cerca de 60% da produção, sendo 60% desse total obtido como subproduto da extração de minérios de Zn e 40% a partir das cinzas volantes de carvão, o restante da produção mundial provém do Canadá, Finlândia, Rússia e Estados Unidos. As principais aplicações de Ge são na fabricação de fibras ópticas e sensores no infravermelho (~30%); catalisadores de polimerização para plásticos PET (politereftalato de etileno) (~25%) e em aplicações eletrônicas e células solares (~15%) (KEITH, *et al.*, 2015, página 802; Critical Raw Materials Alliance, 2023).

2.2.1 A química aquática do Ge

Na natureza o germânio é frequentemente encontrado na forma de compostos inorgânicos associados a rochas ígneas, sua distribuição ao longo dos compartimentos ambientais é resultado de processos naturais, como o intemperismo, atividades geotérmicas e processos antropogênicos, como a queima do carvão (SANTOSA *et al.*, 1997).

Em meio aquoso Ge existe nos estados de oxidação +2 e +4, sendo o último o mais estável. Em águas doces predomina a presença de espécies inorgânicas de Ge, sua oxidação em meio aquoso ocorre pela transformação de GeO em GeO₂, como descrito na reação (1) (FILELLA e MAY, 2023).



Em solução, ocorre a formação de três espécies a partir dos óxidos de Ge (TABELA 4): Ge(OH)₂ a partir do GeO e os ácidos germânicos, H₂GeO₃ e H₄GeO₄, a partir do GeO₂, sendo as duas últimas espécies consideradas as mais termodinamicamente estáveis. A partir de experimentos em laboratório, em condições de saturação de GeO e ausência de GeO₂, relata-se a formação de espécies polinucleares de Ge (H₁₃Ge₈O₂₄³⁻) em meio aquoso, no entanto, as condições aplicadas são consideradas hipotéticas se comparadas às condições naturais (NIKOLAYCHUK, 2023). Na TABELA 4 são apresentadas as equações químicas e constantes de equilíbrio ácido-base e de formação para as espécies de Ge(IV) mencionadas.

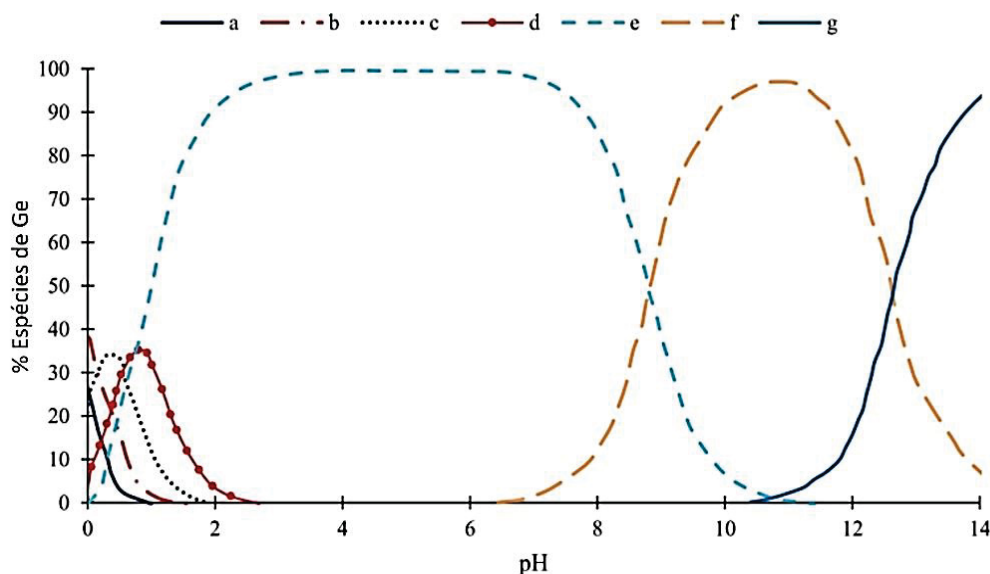
TABELA 4 - CONSTANTES DE EQUILÍBRIO ÁCIDO-BASE E $\Delta_r G^\circ$ DAS ESPÉCIES INORGÂNICAS DE Ge(IV).

<i>Equação química</i>	<i>Log K</i>	<i>$\Delta_r G^\circ$ (kJ mol⁻¹)</i>
GeO ₂ (s) + 2 H ₂ O (l) \rightleftharpoons H ₄ GeO ₄ (aq)	-4,37	-944,67
H ₄ GeO ₄ (aq) \rightleftharpoons H ₃ GeO ₄ ⁻ (aq) + H ⁺ (aq)	-9,31	-892,73
H ₄ GeO ₄ (aq) \rightleftharpoons H ₂ GeO ₄ ²⁻ (aq) + 2 H ⁺ (aq)	-21,9	-819,93
8 H ₄ GeO ₄ (aq) \rightleftharpoons H ₁₃ Ge ₈ O ₂₄ ³⁻ (aq) + 3 H ⁺ (aq) + 8 H ₂ O (l)	-14,24	-

FONTE: Adaptado de NIKOLAYCHUK (2023) e FILELLA e MAY (2023).

Como observado na FIGURA 4, que apresenta a curva de distribuição de espécies inorgânicas de Ge(IV) em meio aquoso, a existência das espécies de Ge é diretamente dependente do pH. Em pH < 2 observa-se a predominância das espécies catiônicas Ge⁴⁺, GeOH³⁺, Ge(OH)₂²⁺ e Ge(OH)₃⁺. Entre pH 2 - 7 a predominância da espécie neutra, o ácido germânico H₄GeO₄, e em pH > 7, em contraste à faixa de pH ácido, a espécie aniônica H₃GeO₄⁻ na faixa de pH de 8 - 12 e a espécie H₂GeO₄²⁻ a partir de pH 12, ambas espécies produtos da desprotonação do ácido germânico (KAMRAN HAGHIGHI e IRANNAJAD, 2022).

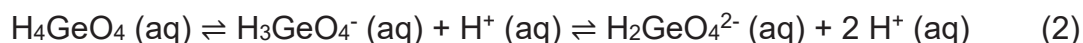
FIGURA 4 - GRÁFICO DE DISTRIBUIÇÃO DE ESPÉCIES INORGÂNICAS DE Ge(IV) EM MEIO AQUOSO.



FONTE: Adaptado de HAGHIGHI e IRANNAJAD (2022).

NOTA: Espécies predominantes em soluções diluídas de Ge, com atividade menor que $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.
 LEGENDA: (a) Ge(IV); (b) GeOH^{3+} ; (c) Ge(OH)_2^{2+} ; (d) Ge(OH)_3^+ ; (e) H_4GeO_4 ; (f) H_3GeO_4^- ; (g) $\text{H}_2\text{GeO}_4^{2-}$.

Do ponto de vista termodinâmico, são observadas variações nos equilíbrios que descrevem a formação de espécies aniônicas de Ge em meio aquoso, sendo essa variação dependente da atividade das espécies. Em soluções diluídas, onde a atividade das espécies está abaixo de $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, nenhum sólido de Ge é formado em $\text{pH} > 6$, observa-se a predominância da espécie H_4GeO_4 até $\text{pH} 9,5$ seguido da desprotonação destas espécies com o aumento do pH, como descrito na reação (2) e apresentado no diagrama de E-pH correspondente (FIGURA 5) (NIKOLAYCHUK, 2023).



Em soluções onde a atividade permanece entre $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ germânio é precipitado na forma de GeO_2 existindo na faixa de pH de 6 - 10,5, dando origem as espécies aniônicas com o aumento do pH, como descrito pela reação (3) e apresentado no diagrama apresentado na FIGURA 6 (NIKOLAYCHUK, 2023).

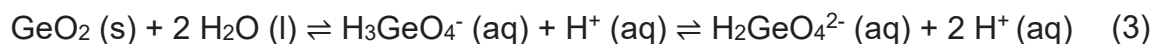
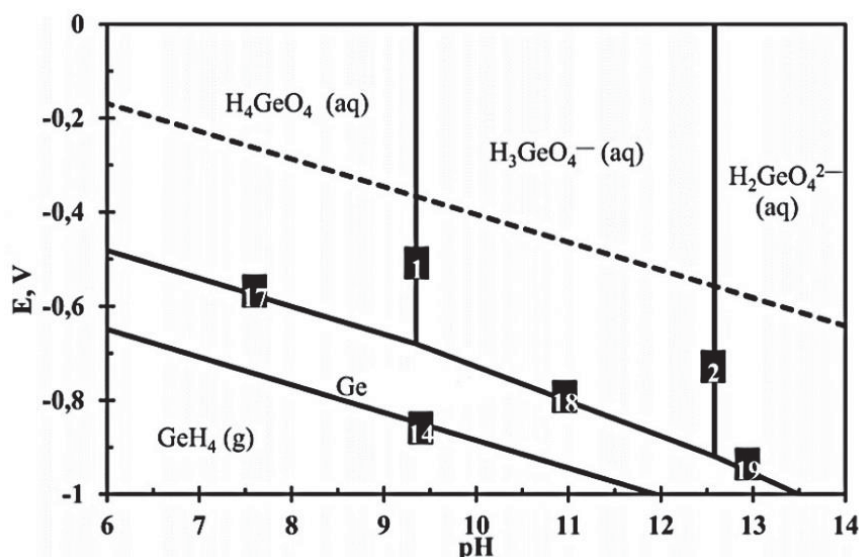


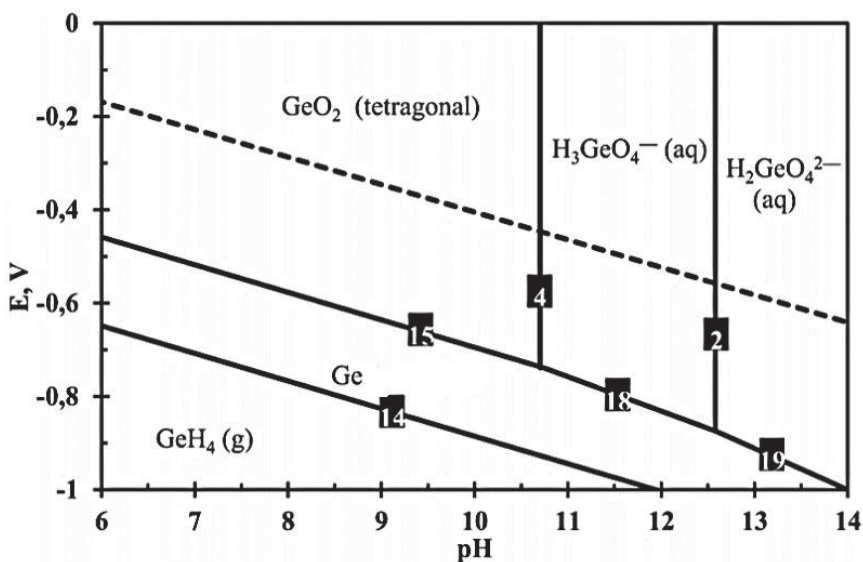
FIGURA 5 - DIAGRAMA DE POTENCIAL-pH DAS ESPÉCIES INORGÂNICAS DE Ge EM MEIO AQUOSO. ATIVIDADE IÔNICA DE 10^{-6} mol L $^{-1}$, A 298 K.



FONTE: Adaptado de NIKOLAYCHUK (2023).

LEGENDA: **(1)** $\text{H}_3\text{GeO}_4^- (\text{aq}) + \text{H}^+ (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_4\text{GeO}_4 (\text{aq})$; **(2)** $\text{H}_2\text{GeO}_4^{2-} (\text{aq}) + \text{H}^+ (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{GeO}_4^- (\text{aq})$; **(14)** $\text{Ge} (\text{s}) + 4 \text{H}^+ (\text{aq}) + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{GeH}_4 (\text{g})$; **(17)** $\text{H}_4\text{GeO}_4 (\text{aq}) + 4 \text{H}^+ (\text{aq}) + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ge} (\text{s}) + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$; **(18)** $\text{H}_3\text{GeO}_4^- (\text{aq}) + 5 \text{H}^+ (\text{aq}) + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ge} (\text{s}) + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$; **(19)** $\text{H}_2\text{GeO}_4^{2-} (\text{aq}) + 6 \text{H}^+ (\text{aq}) + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ge} (\text{s}) + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$.

FIGURA 6 - DIAGRAMA DE POTENCIAL-pH DAS ESPÉCIES INORGÂNICAS DE Ge(IV) EM MEIO AQUOSO. ATIVIDADE IÔNICA DE 10^{-3} mol L $^{-1}$, A 298 K.



FONTE: Adaptado de NIKOLAYCHUK (2023).

LEGENDA: **(2)** $\text{H}_2\text{GeO}_4^{2-} (\text{aq}) + \text{H}^+ (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{GeO}_4^- (\text{aq})$; **(4)** $\text{H}_3\text{GeO}_4^- (\text{aq}) + \text{H}^+ (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{GeO}_2 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$; **(14)** $\text{Ge} (\text{s}) + 4 \text{H}^+ (\text{aq}) + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{GeH}_4 (\text{g})$; **(15)** $\text{GeO}_2 (\text{s}) + 4 \text{H}^+ (\text{aq}) + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{GeH}_4 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$; **(18)** $\text{H}_3\text{GeO}_4^- (\text{aq}) + 5 \text{H}^+ (\text{aq}) + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ge} (\text{s}) + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$; **(19)** $\text{H}_2\text{GeO}_4^{2-} (\text{aq}) + 6 \text{H}^+ (\text{aq}) + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ge} (\text{s}) + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$.

Em soluções concentradas, se a atividade exceder $0,07$ mol L $^{-1}$, não é relatado a presença da espécie H_3GeO_4^- e a formação da espécie $\text{H}_2\text{GeO}_4^{2-}$ ocorre a partir da

dissolução de GeO_2 , de acordo com a reação (4) e o diagrama apresentado na FIGURA 7 (NIKOLAYCHUK, 2023).

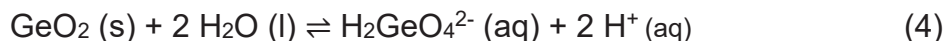
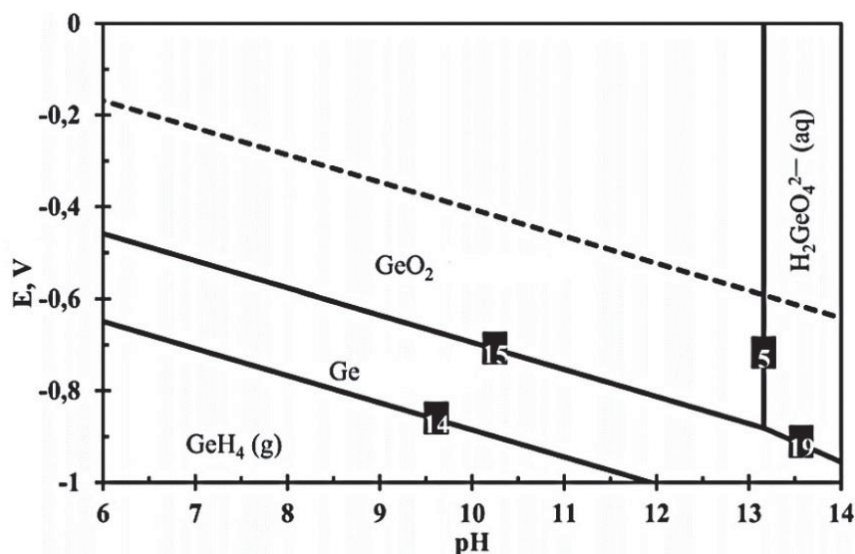


FIGURA 7 - DIAGRAMA DE POTENCIAL-pH DAS ESPÉCIES INORGÂNICAS DE Ge(IV) EM MEIO AQUOSO. ATIVIDADE IÔNICA DE $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, A 298 K.



FONTE: Adaptado de NIKOLAYCHUK (2023).

LEGENDA: **(5)** $\text{H}_2\text{GeO}_4^{2-} (\text{aq}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{GeO}_2 (\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$; **(14)** $\text{Ge} (\text{s}) + 4 \text{H}^+ (\text{aq}) + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{GeH}_4 (\text{g})$; **(15)** $\text{GeO}_2 (\text{s}) + 4 \text{H}^+ (\text{aq}) + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{GeH}_4 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$; **(19)** $\text{H}_2\text{GeO}_4^{2-} (\text{aq}) + 6 \text{H}^+ (\text{aq}) + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ge} (\text{s}) + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$.

Quando se considera os sistemas aquáticos naturais, o comportamento de Ge segue aquele descrito em soluções diluídas, uma vez que as concentrações relatadas na literatura estão na faixa de pmol L^{-1} a nmol L^{-1} , como será discutido posteriormente.

A presença de espécies orgânicas de Ge em meio aquoso é relatada, principalmente, em regiões de água estuarina e oceânica. O monometilgermânio (MMGe) e o dimetilgermânio (DMGe) representam mais de 70% do total das espécies de germânio conhecidas em água oceânica (SANTOSA *et al.*, 1997).

MMGe e DMGe apresentam comportamento conservativo (não reativo) nestas regiões, variando apenas com a salinidade, sem gradientes verticais (LEWIS *et al.*, 1988; LEWIS'; ANDREAE e FROELICH, 1989). As fontes naturais marinhas ainda são desconhecidas, porém, estima-se que a formação destes compostos ocorra a partir de processos mediados microbianamente em sedimentos anóxicos. Essa afirmação baseia-se na constatação da formação de MMGe e DMGe em digestores anaeróbios de esgoto, sugerindo que, no meio ambiente, estas espécies podem ser produzidas

pela biometilação microbiana de espécies de Ge inorgânico durante a metanogênese (LEWIS *et al.*, 1988; SANTOSA *et al.*, 1997).

Em rios as concentrações de MMGe e DMGe permanecem abaixo dos limites de detecção, descrito pelos autores como “quase imperceptíveis”. Porém, em rios localizados próximos a áreas industrializadas, contaminados com Ge inorgânico, foram determinadas concentrações de 3 a 100 vezes maiores que em rios localizados em áreas distantes (LEWIS *et al.*, 1988). Os resultados sugerem que estes locais atuam como fontes antropogênicas de MMGe, resultado dos efeitos do tratamento de esgoto e da contaminação inorgânica por Ge derivado de cinzas de carvão (LEWIS'; ANDREAE e FROELICH, 1989).

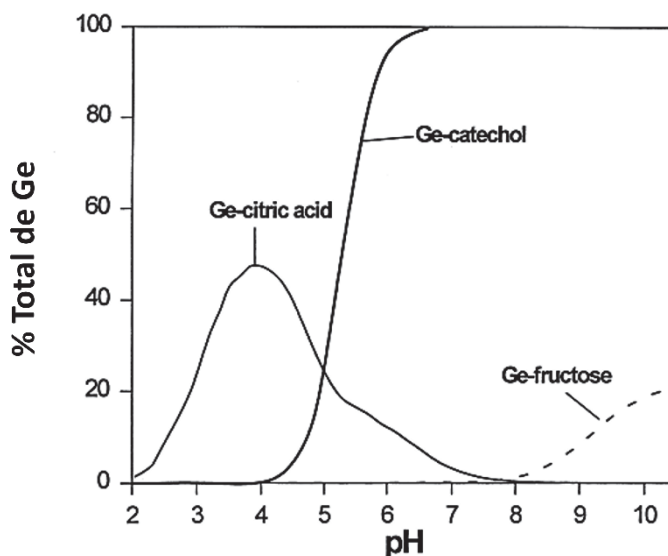
Em conclusão, infere-se que os compostos orgânicos de Ge são produzidos nos continentes por ação antropogênica e então são transportados para os oceanos, uma vez que se observa o enriquecimento de Ge inorgânico em bacias marinhas anóxicas juntamente com a decomposição de MMGe, sugerindo que os processos anaeróbicos marinhos são responsáveis pela desmetilação do organogermânio marinho (LEWIS'; ANDREAE e FROELICH, 1989).

Com relação à complexação de Ge por espécies orgânicas aquosas, como ácidos fúlvico e húmico, existe uma lacuna na literatura que não apresenta dados experimentais determinados em amostras. O que se relata do comportamento de Ge frente à matéria orgânica é baseado em experimentos com complexantes orgânicos que apresentam grupos funcionais semelhantes àqueles presentes nas substâncias húmicas, junto a resultados baseados em simulações matemáticas.

Relata-se que Ge forma complexos do tipo quelato com os seguintes grupos funcionais: (1) carboxílico em soluções ácidas ($1 \leq \text{pH} \leq 6$); (2) hidroxilas difenólicas em soluções neutras e básicas ($\text{pH} \geq 6$) e (3) hidroxilas alcoólicas em soluções muito básicas ($\text{pH} \geq 10$), como apresentado na FIGURA 8.

Como os ácidos húmicos possuem os mesmos grupos funcionais orgânicos, os estudos concluem, com auxílio de softwares de simulação, que a presença de ácidos húmicos pode afetar consideravelmente a especiação de Ge em solução aquosa (POKROVSKI e SCHOTT, 1998). Alguns cálculos mostram que em uma solução, com $\text{pH} \geq 6$, contendo $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ge e 20mg L^{-1} de carbono orgânico dissolvido, os complexos de Ge-ácido húmico representam mais de 95% do Ge aquoso total. A complexação de Ge em matéria orgânica deve, portanto, ser levada em consideração em estudos posteriores (POKROVSKI e SCHOTT, 1998).

FIGURA 8 - CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DE COMPLEXOS DE Ge COM ESPÉCIES ORGÂNICAS EM FUNÇÃO DO pH.



FONTE: Adaptado de POKROVSKI e SCHOTT (1998).

2.2.2 Ge em águas naturais

Os níveis de Ge em águas naturais relatados na literatura variam de acordo com a região de estudo, regiões próximas às fontes de mineração de Ge ou reciclagem apresentam concentrações maiores que em regiões mais distantes. Entretanto, devido à baixa abundância natural deste elemento as concentrações permanecem na faixa de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. Em regiões próximas às fontes naturais de Ge a concentração deste elemento em águas subterrâneas aquecidas e águas termais, com pH ácido ou alcalino, apresentam níveis variando entre $0,025\text{--}50 \mu\text{g L}^{-1}$ (SOBOLEV *et al.*, 2020).

Em águas de minas de extração de Ge encontram-se os maiores níveis, superiores aos valores determinados em águas subterrâneas, caracterizando a mineração e a extração do carvão como as principais vias de remobilização de Ge. Nas minas de carvão De Donbass (Ucrânia) foi determinada uma concentração de $0,44 \text{ mg L}^{-1}$ de Ge (SOBOLEV *et al.*, 2020), já em rios próximos a concentração atinge $100 \mu\text{g L}^{-1}$ (BATLEY e CAMPBELL, 2022).

A principal via de remobilização de Ge para regiões afastadas de suas fontes naturais são os ventos, que carregam a poeira da mineração e das cinzas da queima do carvão que contém Ge. Essas partículas são transportadas e, posteriormente,

depositadas em rios mais distantes, por esse motivo a concentração de Ge nestas águas é geralmente mais baixa.

Em águas superficiais a concentração de Ge é considerada baixa e, na maioria dos casos, conservativa, esse comportamento foi evidenciado através do monitoramento das águas de rios franceses. No primeiro monitoramento, realizado em 2001, a concentração apresentou variação de 8,0 a 12,0 ng L⁻¹, na segunda publicação, em 2013, a variação foi de 6,0 a 16,0 ng L⁻¹ (SOBOLEV *et al.*, 2020).

Em águas doces, estuarinas e salinas as concentrações reportadas variam na faixa de 0,02 a 0,1 µg L⁻¹, já em água de chuva a concentração determinada é de 8,8 ng L⁻¹ (ROSENBERG, 2009). Em águas oceânicas superficiais a concentração de Ge dissolvido é menor que 0,3 ng L⁻¹, com a profundidade a média dos valores permanece na faixa de 0,07 a 8,3 ng L⁻¹ (BATLEY e CAMPBELL, 2022).

A concentração de MMGe em águas de rio variam na faixa de 0,09 a 0,1 ng L⁻¹, muito inferiores aos relatados em água oceânica os quais variam na faixa de 10 a 30 ng L⁻¹, já as concentrações de DMGe estão acima de 0,3 ng L⁻¹. Ambas as espécies apresentam comportamento conservativo em rios de acordo a profundidade, assim como em ambientes oceânicos (FILELLA e MATOUŠEK, 2022).

Tal qual as fontes naturais, a atividade antropogênica contribui significativamente na remobilização de Ge, sendo constatado que a concentração deste elemento em águas de rio próximas de áreas urbanas e industriais, que variam entre 0,03 a 0,17 µg L⁻¹, são maiores do que em áreas rurais (SOBOLEV *et al.*, 2020). No Brasil, até o momento, não são encontrados na literatura estudos que realizam o monitoramento da concentração de Ge em águas naturais ou em outros compartimentos ambientais, mesmo o país sendo o segundo maior produtor de lixo eletrônico nas Américas, gerando 1,5 t por ano (NETO; SILVA e SANTOS, 2019).

Na Diretiva 2012/19/UE é descrita a definição mais abrangente de lixo eletrônico, no qual se enquadram resíduos de: eletrodomésticos grandes e pequenos; equipamentos de tecnologia da informação (TI) e telecomunicações; equipamentos de consumo e painéis fotovoltaicos; equipamento de iluminação; ferramentas elétricas e eletrônicas; brinquedos, equipamentos de lazer e esportes; dispositivos médicos; instrumentos de monitoramento e controle e dispensadores automáticos (NETO; SILVA e SANTOS, 2019).

Em conclusão, os dados relativos aos níveis de Ge em águas superficiais são concordantes, apresentando variações a depender da região estudada. No entanto,

observa-se a necessidade de atualização destes dados, uma vez que grande parte dos estudos que monitoram águas doces foram realizados no início do século e em águas oceânicas nas décadas de 1970 e 1980.

2.2.3 Amostragem e preparo de amostras de água para a determinação de Ge

À vista das concentrações de Ge relatadas em águas naturais, do ponto de vista analítico, é necessário a aplicação de métodos de preparo de amostra que visem a concentração das espécies, ou ainda a digestão total das amostras, a fim de garantir a extração total de Ge e a eliminação de interferências decorrentes de componentes da matriz. Em conjunto, é necessário o uso de técnicas analíticas com elevada sensibilidade, garantindo baixos limites de detecção e quantificação.

Considerando estes pontos, as técnicas aplicadas para a separação e concentração de Ge em águas naturais envolvem a extração em fase sólida (SABARUDIN; UMEMURA e MOTOMIZU, 2011; XIANG *et al.*, 2012) SOYLAK e YIGIT, 2015), extração em ponto nuvem (BOYUKBAYRAM, 2000) e a extração líquido-líquido (XIA *et al.*, 2006).

Nos métodos que empregam a técnica de extração em fase sólida utiliza-se, frequentemente, materiais poliméricos. Göktürket e colaboradores (2000) relataram o uso de sílica gel modificada com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano para a concentração de Ge, obtendo uma recuperação >95% e um limite de detecção de 0,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ a partir da técnica de geração de hidreto acoplada à técnica de absorção atômica por chama (HGAAS, do inglês, *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*).

Materiais em escala nanométrica, como nanopartículas de TiO_2 coloidais, também são aplicadas com a mesma finalidade. Xiang e colaboradores (2012) utilizaram nanopartículas coloidais de TiO_2 como adsorvente para Ge. A eficiência de adsorção permaneceu entre 97 – 99%, com um fator de concentração de 20X, obtendo um limite de detecção para o método de 43 ng L^{-1} , com o uso da técnica de absorção atômica por forno de grafite (GFAAS, do inglês *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*).

Com o método de extração em ponto nuvem, Boyukbayran e Volkan (2000) obtiveram um fator de enriquecimento de 200X. Os autores separaram e concentraram Ge a partir da complexação com quercetina em solução aquosa e Triton

X-114 como surfactante, obtendo uma recuperação entre 93 - 105% e um limite de detecção para o método de $0,59 \mu\text{g L}^{-1}$.

Grande parte dos métodos de preparo de amostra desenvolvidos visam a determinação da concentração total de Ge em águas, no entanto, é conhecido que os elementos podem estar presentes de diferentes formas na coluna d'água (livre, complexada ou associada a sólidos em suspensão), sendo a forma livre ou lábil considerada a mais reativa e, frequentemente, a mais tóxica, tornando-se a fração de maior relevância a ser determinada em estudos de distribuição de elementos químicos em águas naturais (MENEGÁRIO *et. al.*, 2017).

Considerando que, para a determinação elementar e especiação é necessário o preparo prévio da amostra, as condições de amostragem, manuseio, transporte e armazenamento, quando realizadas incorretamente, podem maximizar as chances de alteração na distribuição das espécies na amostra, bem como contribuir com possíveis quadros de contaminação das amostras coletadas e perdas do analito. Nesse contexto, os amostradores passivos podem ser considerados alternativas eficazes para a realização da amostragem de Ge em águas naturais, uma vez que as espécies de interesse são amostradas *in situ*, excluindo a necessidade de protocolos de coleta ou preparo de amostras (MENEGÁRIO *et. al.*, 2017).

Diante das técnicas de amostragem passiva exploradas na literatura destaca-se o uso da técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT, do inglês *Diffusive Gradients in thin-films*).

2.3 DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO (DGT)

A técnica DGT foi desenvolvida em 1994, por Hao Zhang e Willian Davison, e foi inicialmente aplicada para a amostragem de espécies metálicas e semimetálicas em águas doces. Em 1998, a gama de aplicações da DGT foi ampliada para incluir a determinação de fluxos metálicos em sedimentos e solos (MENEGÁRIO *et al.*, 2017).

A técnica se diferencia da amostragem convencional pela capacidade de realização do acúmulo seletivo de espécies lábeis (inorgânicas e/ou orgânicas) *in situ*, de forma integrada no tempo, sem a necessidade de calibração prévia (DAVISON e ZHANG, 1994).

O dispositivo é um amostrador passivo simples, amplamente utilizado no monitoramento (concentração média/tempo); fracionamento químico (fração lábil

inorgânica e orgânica); medida do fluxo de espécies metálicas em sedimentos ou solos e a determinação de constantes cinéticas e termodinâmicas (DGT[®] Research, 2023).

Esses atributos tornam o dispositivo DGT uma excelente alternativa à realização de amostragens convencionais, pois elimina problemas de contaminação associados aos procedimentos convencionais de coleta de água (manuseio, transporte e armazenamento); reduz interferências oriundas da matriz e possibilita a quantificação de espécies em concentrações ultra traço ($\mu\text{g L}^{-1}$ ou ng L^{-1}). Essas características proporcionam economia de tempo e recursos financeiros (MENEGÁRIO *et al.*, 2017).

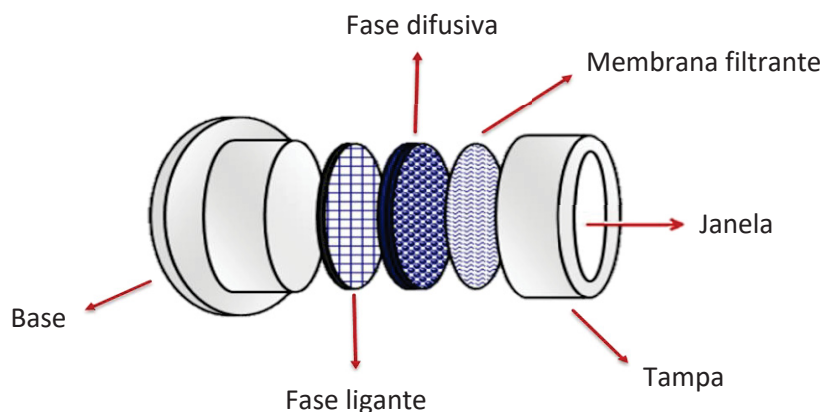
Por acumular a fração metálica biodisponível, que se refere à fração livre ou fracamente complexada a ligantes, a técnica já se consolidou como potencial ferramenta em avaliações toxicológicas e ambientais, comprovado pelas mais de 1261 publicações de 1994 a 2020 (INAP, 2002; WEI *et al.*, 2022).

O dispositivo DGT comercial é composto basicamente por uma base e uma tampa, ambas feitas de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), a base em forma de pistão funciona como suporte para as camadas de gel no interior do dispositivo. A primeira camada é composta por uma fase sortiva ou sorvente, que pode variar de composição de acordo com o método e o analito a ser amostrado, em seguida uma fase difusiva de hidrogel de poliacrilamida e por fim uma membrana filtrante com porosidade de $0,45 \mu\text{m}$.

A base e as fases são então envoltos por uma tampa bem ajustada, que garante que o transporte das espécies do meio amostrado para o dispositivo ocorra especificamente através da janela de exposição de 2,5 cm de diâmetro. O dispositivo DGT descrito é apresentado na FIGURA 9.

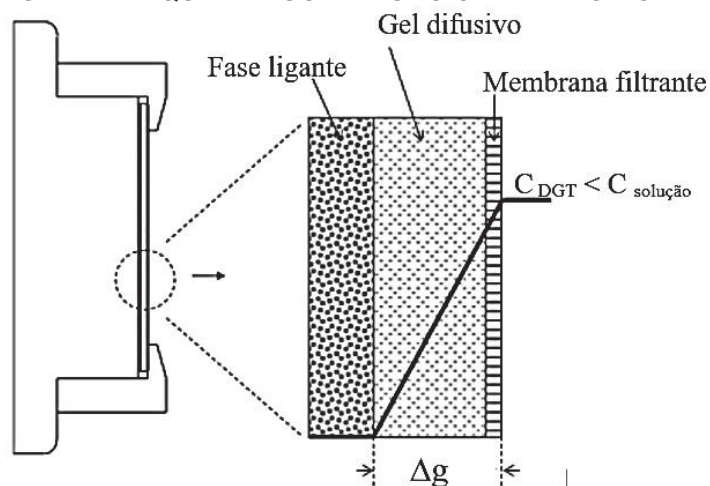
A partir da imersão do dispositivo na região a ser monitorada, se estabelece um gradiente de concentração entre a fase de ligação do dispositivo e a solução amostrada, gerando um fluxo das espécies lábeis que se difundem através da camada difusiva e são acumuladas na fase ligante, como apresentado no esquema da FIGURA 10 (ZHANG e DAVISON, 1999).

FIGURA 9 - COMPONENTES DO DISPOSITIVO DGT COMERCIAL.



FONTE: Adaptada de ZHANG e DAVISON (1994).

FIGURA 10 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE FUNCIONAMENTO DO DISPOSITIVO DGT.



FONTE: Adaptada de DAVISON (2016).
 NOTA: Δg : espessura do caminho difusional.

Assim, a concentração do analito é determinada pela aplicação da Primeira Lei de difusão de Fick, através da equação matemática (1) (ZHANG e DAVISON, 1999).

$$C_{DGT} = (M \Delta g) \cdot (D t A)^{-1} \quad (1)$$

Onde C_{DGT} corresponde à concentração da fração lábil do analito na solução amostrada; M à massa do analito recuperada da fase ligante; Δg à espessura do caminho difusional; D o coeficiente de difusão individual da espécie amostrada; t o tempo de imersão do dispositivo e A à área de amostragem do dispositivo (DAVISON, 2016).

A concentração da espécie acumulada na fase ligante do dispositivo é determinada através da extração dos analitos desta fase com o uso de um solvente adequado, o qual depende das espécies a serem determinadas (inorgânicas ou orgânicas) e da técnica instrumental utilizada para a determinação. A massa acumulada é calculada aplicando-se a equação matemática (2) (ZHANG e DAVISON, 1995).

$$M = C_e (V^{bl} + V_e) \cdot (f_e)^{-1} \quad (2)$$

Onde M corresponde à massa do analito extraída da fase ligante; C_e à concentração do analito determinada instrumentalmente; V^{bl} o volume da fase ligante; V_e o volume de solvente utilizado na extração e f_e o fator de eluição do solvente (DAVISON, 2016). O fator de eluição é calculado pelo quociente entre a concentração do analito extraído da fase ligante e a concentração realmente acumulada.

Em situações onde o fluxo da solução de implantação do dispositivo é estacionário, baixo ou há incapacidade de realizar uma agitação vigorosa uma camada se forma na superfície do dispositivo. Como o transporte das espécies totalmente lábeis nessa camada é restrito à difusão esta é conhecida como camada limite de difusão (DBL, do inglês *Diffusive Boundary Layer*) (DAVISON, 2016).

A espessura da DBL influencia diretamente no processo difusional das espécies metálicas lábeis e complexadas, principalmente àqueles onde a etapa de dissociação destes complexos caracteriza-se como a etapa limitante para o acúmulo da espécie metálica na fase ligante. Nesse caso, a labilidade dos complexos metálicos passa a depender da espessura da DBL, sendo importante sua definição. A espessura típica da DBL varia entre 0,2 - 0,5 mm (DAVISON, 2016).

Logo, C_{DGT} passa a ser definido como C_{DGT_e} e calculado segundo a equação matemática (3).

$$C_{DGT_e} = \frac{M}{A_E t} \left(\frac{\Delta g}{D} + \frac{\delta^{DBL}}{D^w} \right) \quad (3)$$

Onde M é a massa do analito recuperada da fase ligante; A_E área efetiva da fase ligante; t o tempo de imersão do dispositivo; Δg a espessura da camada difusional (fase ligante somada a espessura do filtro); D o coeficiente de difusão da espécie na

solução amostrada; δ^{DBL} a espessura da DBL e; D^w o coeficiente de difusão da espécie amostrada em água (DAVISON, 2016).

A simplicidade da composição do dispositivo flexibiliza a aplicação de fases ligantes alternativas, conferindo maior seletividade. Para espécies metálicas catiônicas são empregados desde materiais naturais, como o argilomineral montmorilonita (CHOSTAK *et al.*, 2015; DOS ANJOS; ABATE e GRASSI, 2017); a levedura *Saccharomyces cerevisiae* (MENEGÁRIO; TONELLO e DURRANT, 2010; TAFURT-CARDONA *et al.*, 2015); biomassa de resíduos agropecuários e de alimentos (MARRUGO-MADRID *et al.*, 2024; YABUKI *et al.*, 2019) e complexantes naturais, como ácido carmínico (POMPEU PRADO MOREIRA *et al.*, 2023). Nanomateriais (WANG *et al.*, 2016; YOU *et al.*, 2019; DENG *et al.*, 2023) e as resinas Chelex-100® e METSORB™ também são aplicadas ao dispositivo (LEÃO *et al.*, 2022).

Para o acúmulo de espécies orgânicas é mais frequente a aplicação de fases ligantes compostas por resinas comerciais, como a HBL®, MAX®, XDA-1 e XAD-18 (LEÃO *et al.*, 2022; LIANG *et al.*, 2023) como também nanomateriais (YOU *et al.*, 2019; LEÃO *et al.*, 2022).

Para espécies aniônicas, os oxiânions (A_xO_y), aplicam-se frequentemente os óxidos e dióxidos de zircônio (SUN *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2016; GORNY *et al.*, 2019); óxidos de ferro (ferrihidrita) (ÖSTERLUND *et al.*, 2010; STOCKDALE, DAVISON e ZHANG, 2010; IWAI e HASHIMOTO, 2017; ZHANG *et al.*, 2017; MAIMULYANTI *et al.*, 2019) e dióxido de titânio comercialmente chamado de Metasorb® (BENNETT *et al.*, 2010; PANTHER *et al.*, 2010; PRICE, TEASDALE e JOLLEY, 2013), visando a pré-concentração de $H_2AsO_4^-/HASO_4^{2-}$, $HCrO_4^-/CrO_4^{2-}$, MoO_4^- , $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$, $Sb(OH)_6^-$, SeO_4^{2-} e WO_2^{2-} , por exemplo (GAO *et al.*, 2022).

A primeira aplicação do DGT para oxiânions em sistemas aquáticos foi realizada por Zhang e Davison, em 1998, na medida de oxiânions de P com uma fase ligante de ferrihidrita. No procedimento de confecção das fases, a ferrihidrita foi preparada em laboratório a partir da precipitação do Fe(III) com uma solução de NaOH, sendo posteriormente incorporada a um hidrogel de poliacrilamida (ZHANG *et al.*, 1998). As fases confeccionadas a partir desse procedimento não apresentavam uniformidade, dessa forma, para resolver o problema, passou-se a precipitar a ferrihidrita diretamente no gel após a polimerização (GAO *et al.*, 2022).

Em associação à técnica DGT, as técnicas eletroanalíticas e espectroscópicas, como a espectrometria de massas com plasma indutivamente

acoplado (ICP-MS, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), são amplamente utilizadas (BIVER *et al.*, 2015; MAKOMBE *et al.*, 2016; COBELO-GARCÍA e FILELLA, 2017). Em conjunto, a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *High-performance Liquid Chromatography*) é relatada como uma técnica robusta para realização de análises de especiação e é rotineiramente acoplada ao ICP-MS ou à espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos (HG-AFS, do inglês *Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry*). Como exemplo, HPLC-ICP-MS e HPLC-HG-AFS possuem ampla aplicação na determinação de espécies inorgânicas e orgânicas de As (GAO *et al.*, 2022).

Mesmo diante da aparente necessidade do uso de técnicas robustas e sensíveis e, por consequência, de elevado custo, a técnica de espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES) surge como uma ótima alternativa para atender à demanda de baixos limites de quantificação, em especial quando associadas a estratégias de concentração de analitos em nível traço, como a DGT aplicada no presente trabalho.

2.3.1 Espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

A técnica de ICP OES foi lançada comercialmente em 1974, por Fassel e Kinseley, e desde então, tornou-se uma das técnicas analíticas mais utilizadas no mundo. É considerada uma excelente ferramenta para a determinação de concentrações a nível traço de elementos, de forma multielementar, em uma ampla variedade de amostras, incluindo aplicações no monitoramento ambiental, na composição inorgânica de alimentos, materiais, entre outros (DOUVRIS *et al.*, 2023).

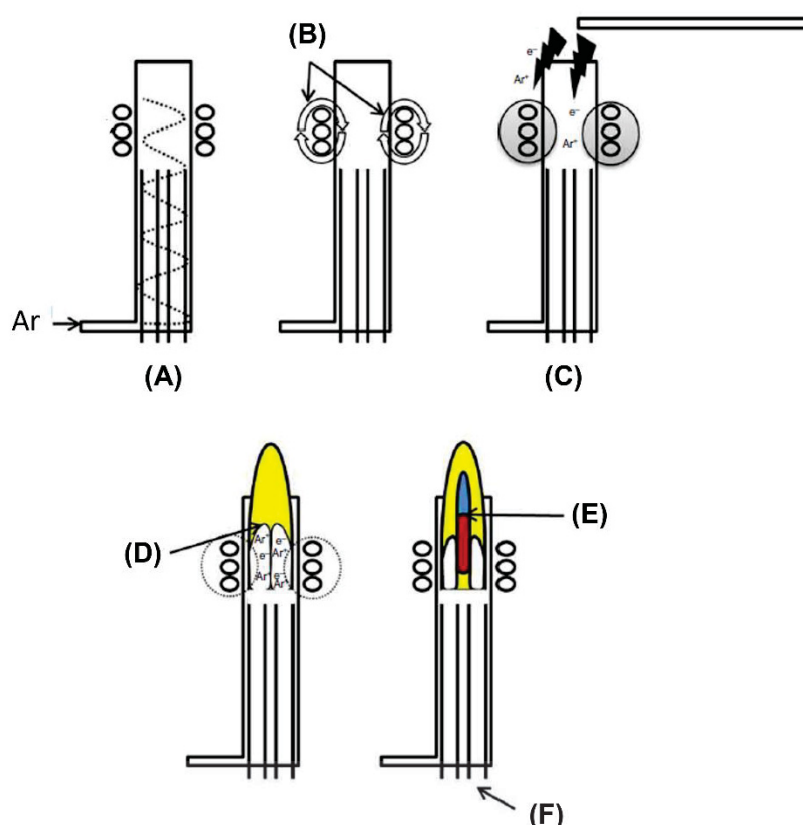
No caso da ICP OES, átomos ou íons tem seus elétrons de valência excitados por uma fonte de plasma e, quando estes retornam ao estado fundamental, emitem fótons com comprimento de onda específico (HOU *et al.*, 2006). O plasma é um gás parcialmente ionizado onde coexistem elétrons livres, íons positivos e átomos, em um processo onde ocorre transferência de energia por radiação, condução e aquecimento. Para transformar um gás em plasma é necessário fornecer energia para produzir as espécies iônicas do gás.

No ICP, o plasma é formado pelo gás argônio (Ar) a partir de uma centelha gerada por uma bobina de tesla e mantida por uma fonte externa geradora de

radiofrequência (RF). O campo magnético oscilante, induzido pela RF, fornece energia aos elétrons acelerando-os para que colidam com os íons e átomos contidos no plasma, gerando a formação de mais íons em um efeito cascata (GUINÉ-ROSÍAS, 1998). O Ar é amplamente utilizado devido a sua alta energia de ionização (15,76 eV) quando comparado a outros gases formadores de plasma.

O efeito cascata continua até que se forme um plasma intenso e brilhante, com alta temperatura. Essa ação de adicionar energia ao plasma por meio de colisões induzidas por RF é conhecido como acoplamento indutivo e, portanto, o plasma é chamado de ICP. O plasma indutivo é gerado dentro de uma tocha de quartzo, enquanto uma energia de RF suficiente for aplicada (HOU *et al.*, 2006). Na FIGURA 11 é apresentado um esquema da formação do plasma.

FIGURA 11 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DA FORMAÇÃO DO PLASMA NA TOCHA.



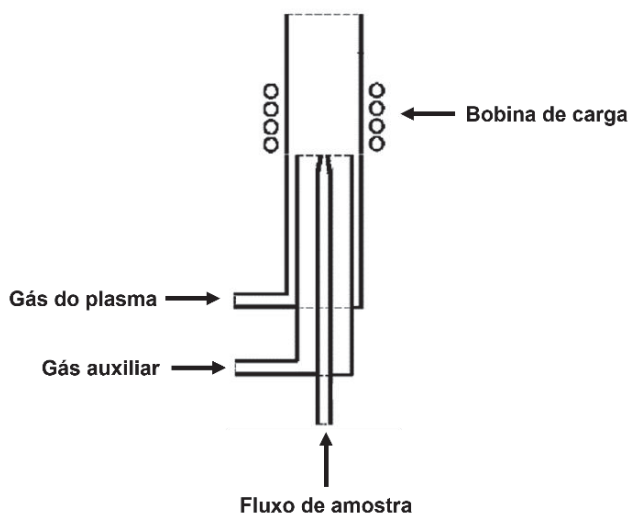
FONTE: MAKONENN e BEAUCHEMIN (2020).

NOTA: Seção transversal de uma tocha representando a sequência de ignição do plasma.

LEGENDA: (A) O gás Ar transita pela tocha. (B) A energia gerada pela RF é aplicada à bobina. (C) Uma centelha induz a formação de alguns elétrons livres no Ar. (D) Os elétrons livres são acelerados pelo campo magnético causando maior ionização, formando o plasma. (E) O plasma formado apresenta formato de lágrima devido ao (F) fluxo do aerossol da amostra que o permeia.

O plasma é formado na tocha (FIGURA 12) à pressão atmosférica, atingindo temperaturas de até 10.000 K e um grau de ionização parcial do gás (GUINÉ-ROSÍAS, 1998).

FIGURA 12 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DE UMA TOCHA.



FONTE: Adaptado de BOSS e FREDEEN (1997).

A amostra em solução é introduzida no plasma na forma de um aerossol, formado em um sistema de nebulização. No plasma, inicialmente, o solvente é evaporado devido às elevadas temperaturas, formando partículas sólidas microscópicas dos analitos. A etapa seguinte envolve a vaporização dos analitos, com a formação de espécies no estado gasoso, para posteriormente serem atomizados e/ou ionizados e excitados no plasma. O mecanismo de excitação é por colisão, no qual a energia cinética das espécies que colidem (íons-átomos da amostra com elétrons-íons do Ar) se transforma em todo ou parte em energia de excitação (BOSS e FREDEEN, 1997).

Quando os elétrons excitados voltam ao seu estado fundamental emitem fótons em comprimento de onda específico e intensidade diretamente proporcional à concentração do analito na amostra. A radiação emitida pela amostra passa através de uma fenda e incide no sistema ótico, monocromador ou policromador, que dispersa a radiação em linhas, e as de interesse, são enviadas ao detector (DOS SANTOS, 2007).

O policromador mais utilizado em equipamentos de ICP é denominado Echelle, constituído de dois dispositivos de dispersão: um prisma e uma rede de difração (echelle) com 120 sulcos/mm. A radiação emitida pelo Ar e pela amostra é

inicialmente separada pela rede de difração, produzindo um espectro complexo de várias ordens de comprimentos de onda sobrepostos. Em seguida, a radiação passa pelo prisma que separa ou dispersa cruzadamente as ordens sobrepostas em um padrão bidimensional denominado echelograma, apresentando os comprimentos de onda da radiação. Em suma, a rede echelle permite separar a radiação nas diferentes ordens e, assim, diminuir a superposição espectral (BOSS e FREDEEN, 1997; GUINÉ-ROSÍAS, 1998).

Inicialmente a técnica de ICP apresentava a tocha em uma configuração radial (posição vertical), onde a radiação emitida pelos analitos era captada a um ângulo de 90° com o espectrômetro. A partir dos anos 90 foram introduzidos comercialmente equipamentos com a tocha em configuração axial (posição horizontal), onde a radiação é captada na extremidade do plasma. Devido às vantagens, se consolidou a comercialização de equipamentos que combinam as duas configurações, chamada de visualização dupla (*dual view*) (BOSS e FREDEEN, 1997).

A variação da configuração da tocha influencia diretamente a sensibilidade. Na vista axial o caminho óptico é mais extenso, ocasionando o aumento da sensibilidade pelo aumento da intensidade de emissão do analito. No entanto, se torna relevante a atenção ao aumento de interferências espectrais e aquelas induzidas por matriz (BOSS e FREDEEN, 1997).

Por ser uma técnica versátil, a ICP OES é amplamente empregada em estudos ambientais, os quais focam no monitoramento de espécies metálicas em corpos aquáticos. No entanto, a realização de um estudo ambiental pode envolver elevados custos, o que tem levado os cientistas a desenvolverem sistemas que reproduzem o ambiente natural em laboratório ou em locais menores. Estes sistemas são chamados de microcosmos.

2.4 MICROCOSMOS

Grande parte dos estudos de caráter ambiental necessitam da realização de um acompanhamento temporal, ou seja, é necessária a visita, por vezes frequente, ao local de estudo para coleta de amostras ou realização de experimentos. Em decorrência, a logística deste tipo de estudo torna-se complexa, envolvendo a participação de profissionais treinados para a realização das atividades em campo, materiais específicos, além do transporte.

Considerando essa questão e inspirado em estudos ecotoxicológicos, muitos estudos ambientais têm sido realizados dentro dos laboratórios, utilizando sistemas controlados os quais mimetizam o ambiente natural, eliminando grande parte dos custos relacionados à logística dos estudos ambientais. Esses sistemas são chamados de microcosmos.

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*) classifica os microcosmos como “ecossistemas modelo”, definido como um “sistema de teste artificial que simula as principais características do ambiente natural para fins de avaliação ecotoxicológica” (KOTTELAT *et al.*, 2010).

Originalmente, esses sistemas eram utilizados como itens de decoração, porém tornaram-se uma importante ferramenta para a investigação do modo como os ecossistemas funcionam e para o propósito prático de investigar as transformações químicas, transporte e comportamento de substâncias tóxicas e/ou espécies químicas nos ecossistemas e compartimentos ambientais. A partir da construção dos microcosmos é possível mimetizar em laboratório ecossistemas completos de forma simples e a custo reduzido (BEYERS e ODUM, 1993).

Estes sistemas parcialmente isolados podem ser encontrados com facilidade na natureza, chamados de fitotelmos, os buracos em árvores, copos d'água em bromélias, canas ocas de bambu, poças em pedras e poças de marés são sistemas considerados microcosmos, pois podem acumular água pluvial possibilitando o afloramento de microrganismos, constituindo um pequeno sistema natural (BEYERS e ODUM, 1993).

Um microcosmo é, por definição, um sistema natural, pois pode ser constituído de água, sedimento, microrganismos e plantas; pode apresentar diferentes tamanhos, mas tendem a ser subconjuntos compactos dos sistemas naturais de origem; podem ser utilizadas populações mistas e homogêneas de microrganismos e a maioria dos microcosmos constitui-se de um sistema fechado ou parcialmente fechado às trocas de espécies e materiais, sendo observadas mudanças nas propriedades físicas, químicas e biológicas do sistema dependentes do tempo (BEYERS e ODUM, 1993).

Além destas características, um microcosmo deve permitir a padronização e reprodutibilidade dos procedimentos experimentais, a interpretação casual dos resultados e ser de fácil manutenção. O tamanho, desenho e composição são

adaptados para atender às características do ambiente reproduzido e os objetivos do estudo (KOTTELAT *et al.*, 2010).

Grande parte dos estudos realizados em microcosmos ainda se restringe a ensaios ecotoxicológicos, como realizado por Kock e colaboradores (2022) no qual determinaram a toxicidade de dois inseticidas, o diclorodifeniltricloroetano (DDT) e deltametrina (DTM), em diatomáceas com o uso de microcosmos lenticos (KOCK *et al.*, 2022).

Contudo, observa-se a diversificação da aplicação dos microcosmos, como em estudos que investigam a distribuição espaço-temporal de microplásticos (MP) e os efeitos em macrófitas, insetos aquáticos e a combinação com produtos farmacêuticos e disruptores endócrinos (GRGIĆ *et al.*, 2023); na compreensão da geoquímica do Cr(III), Cu, Cd e Pb (KOTTELAT *et al.*, 2010); na ação da ivermectina em invertebrados aquáticos e macrófitas, (MESA *et al.*, 2017) e no desenvolvimento de técnicas de remediação ambiental, como o uso de serragem para a adsorção de fósforo de ambientes eutrofizados (PANTANO *et al.*, 2017).

Diante das características atrativas do sistema e da sua versatilidade, os microcosmos podem ser considerados um excelente método para se atingir o objetivo proposto neste projeto.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 REAGENTES, PADRÕES E MATERIAIS

No preparo de todas as soluções, padrões e nos ensaios experimentais foi utilizada água deionizada (resistividade 18,2 M Ω cm) em sistema Milli-Q Millipore modelo Simplicity; ácido nítrico (HNO₃) 65% v v⁻¹ PA; ácido fluorídrico (HF) 40% v v⁻¹ PA e selenito de sódio (Na₂SeO₃) sólido, todos adquiridos da Merck (Darmstadt, Alemanha); ácido clorídrico (HCl) 37% v v⁻¹ PA marca Reatec (São Paulo, Brasil); peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 35% v v⁻¹ marca Êxodo Científica (São Paulo, Brasil); ácido bórico (H₃BO₃) PA 99,5% m m⁻¹, hidróxido de sódio (NaOH) PA 99% m m⁻¹, dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) e sulfato de sódio (Na₂SO₄), todos adquiridos da Synth (Diadema, Brasil); nitrato de sódio (NaNO₃) PA 99% m m⁻¹; metavanadato de amônio (NH₄VO₃); fosfato de sódio monobásico (NaH₂PO₄) e nitrato de ferro (III) (Fe(NO₃)₃.9H₂O) PA 98% m m⁻¹, todos os reagentes sólidos adquiridos da Neon (Suzano, Brasil); dióxido de titânio (TiO₂) sólido PA 99,5% m m⁻¹ marca Vetec (Duque de Caxias, Brasil); Montmorilonita K-10 sólida e hidróxido de amônio (NH₄OH) 25% v v⁻¹ suprapur, ambos adquiridos de Sigma Aldrich (Darmstadt, Alemanha) e agarose K9-9100 sólida (pureza \geq 98,9% m m⁻¹) marca Kasvi (São José dos Pinhais, Brasil).

Nos experimentos e para a construção das curvas analíticas foram utilizadas soluções padrão monoelementares de Fe (nitrato de Fe(III) nanohidratado, em 5% HNO₃); Ge(IV) (hexafluorogermanato (IV) de amônio, em traços de HF); P (fosfato monobásico de amônio, em água) e; S (enxofre, em água) todos os padrões com concentração de 1000 mg L⁻¹ adquiridos da AccuStandard (New Haven, USA); uma solução padrão multielementar contendo Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na (em 5% HNO₃ 65% v v⁻¹) na concentração de 1000 mg L⁻¹ adquirida da Merck (Darmstadt, Alemanha). Para o ajuste de pH foram utilizadas soluções de NaOH 1,0 mol L⁻¹ e HNO₃ 1,0 mol L⁻¹ ambas preparadas a partir dos reagentes mencionados anteriormente.

Em todos os experimentos foram utilizados frascos plásticos de 250 mL do tipo Nalgene[®] (Darmstadt, Alemanha); tubos de centrifuga (Falcon) tipo Corning[®] (Nova Iorque, EUA) de 15 mL e do tipo TPP[®] (Zürich, Suíça) de 15 e 50 mL, ambos de polipropileno.

Para os experimentos com o DGT foram utilizados dispositivos comerciais com base e tampa de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) adquiridos da DGT

Research® (Lancaster, Inglaterra); membrana filtrante hidrofílica de nitrato de celulose e ésteres mistos de celulose de 0,45 μm de porosidade, espessura de 0,12 mm e diâmetro de 47 mm marca Kasvi (São José dos Pinhais, Brasil); agitadores magnéticos; termômetro de mercúrio; pinças de plástico; caixas de polipropileno de 2,0 e 15 L; fios de nylon; garras metálicas e suporte universal.

Na construção dos microcosmos foram utilizadas caixas de 11 L (26 x 18 x 22,5 cm) (comprimento x largura x altura) e pequenos recipientes plásticos (6,0 x 5,7 cm) (diâmetro x altura) ambos de polipropileno e mangueiras de silicone. Para a coleta de água foi utilizado um balde plástico de 10 L; cordas e bombonas de plástico de 5 L com tampa de rosca. A coleta de sedimento foi realizada com um coletor apresentado na FIGURA 13.

FIGURA 13 - COLETOR DE SEDIMENTO EM PERFIL.



FONTE: LEITE (2008).

O aparelho consiste de um tubo de PVC aberto (tubo coletor), com 50 mm de diâmetro interno, com um êmbolo de borracha justamente encaixado na sua base interna. O êmbolo foi montado em um eixo interno que se prolonga até a extremidade superior do tubo coletor, a partir do qual o mesmo é operado. O deslocamento ascendente do êmbolo produz pressão negativa na base do coletor, que permite a coleta do sedimento. Uma vez coletado, o deslocamento descendente do êmbolo produz a extrusão do sedimento para um recipiente adequado (LEITE, 2008). As amostras foram coletadas a uma altura de 10 cm da superfície do sedimento e

transferidas para um saco plástico de 50 L disposto em um balde de 10 L, onde sua extremidade foi fechada com elásticos de borracha.

Para o preparo das amostras de sedimento foi utilizado um liofilizador marca Liotop (São Paulo, Brasil) modelo L101; almofariz e pistilo ambos de cerâmica; peneira de aço inox de 100 μm de porosidade; chapa aquecedora em cerâmica com agitação marca IKA® modelo C-MAG HS7 (São Paulo, Brasil); funil de plástico e papel de filtro faixa preta.

3.2 PROCEDIMENTO DE LIMPEZA E DESCONTAMINAÇÃO

Todos os materiais utilizados nas determinações analíticas, nos experimentos em laboratório e nas coletas de água e sedimento foram previamente submetidos a um procedimento de descontaminação. Os frascos plásticos, vidrarias e demais materiais foram lavados com água e detergente neutro, enxaguados com água destilada e permaneceram por 24 horas em banho de HNO_3 10% v v⁻¹, sendo posteriormente enxaguados com água deionizada e secos à temperatura ambiente. Os frascos e recipientes utilizados na coleta e condicionamento das amostras de água e sedimento e na construção dos microcosmos foram submetidos ao mesmo procedimento de descontaminação, porém, foram completados com solução de HNO_3 10% v v⁻¹ permanecendo pelo mesmo período.

3.3 INSTRUMENTAÇÃO

3.3.1 ICP OES

Para as determinações instrumentais foi utilizado o espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) marca Thermo Scientific, modelo iCAP 6500, com vista axial. Para o transporte das soluções, capilares (Orange/White) 0,64 mm d.i, marca Meinhard Glass Products (USA). Os parâmetros instrumentais são apresentados na TABELA 5.

Curvas analíticas monoelementares de Ge(IV) e Fe, e multielementar de Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn e Na foram preparadas a partir da diluição das soluções padrão analíticas descritas no tópico 3.1. A faixa de trabalho para Ge(IV) foi de 2,0 a 250 $\mu\text{g L}^{-1}$, para Fe de 1,0 a 10 mg L^{-1} e para os demais elementos de 0,01 a 2,0 mg L^{-1} ,

sendo todas as soluções preparadas com água deionizada em meio de HNO₃ 1,0% v v⁻¹ e utilizadas imediatamente após o preparo.

TABELA 5 - PARÂMETROS INSTRUMENTAIS UTILIZADOS NO ICP OES.

Radiofrequência	40 MHz
Potência de radiofrequência (RF)	1,15 kW
Vazão do gás do plasma	12,0 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	0,5 L min ⁻¹
Vazão do gás de arraste	0,7 L min ⁻¹
Tempo de estabilização	15 s
Réplicas	3
Tocha	Quartzo, vista axial
	Al 396,152 (I)
	Ca 393,366 (II)
	Fe 259,940 (II)
	206,855 (I)
	Ge 219,871 (I)
	265,118 (I)
Linhas analíticas (nm)	K 766,490 (II)
	Mg 279,553 (II)
	Mn 257,610 (II)
	Na 588,995 (I)
	P 213,618 (I)
	S 180,754 (I)

FONTE: A autora (2022). NOTA: (I) Linha atômica; (II) Linha iônica.

3.3.2 Demais instrumentos

Para as medidas de massa foi utilizada uma balança analítica de precisão modelo XS205DU, marca Mettler Toledo (Greifensee, Suíça). Na confecção das fases ligantes e durante a avaliação de desempenho do dispositivo DGT foram utilizados um agitador magnético com aquecimento modelo VarioMag Electronicruhrer, marca Precintch (São Paulo, Brasil); incubadora de bancada com agitação orbital modelo SL-222 marca Solab (Piracicaba, Brasil); banho ultrassônico modelo USC-1800A, com frequência ultrassônica de 40 kHz e potência ultrassônica de 132 Watts, marca Unique (São Paulo, Brasil); centrífuga de bancada modelo SL-700 marca Solab (Piracicaba, Brasil); estufa de secagem modelo 402-4D marca Ethik Technology (Vargem Grande, São Paulo) e bloco de aquecimento com agitação Syncore Q-101, 1,5 kW marca Buchi do Brasil (Valinhos, São Paulo). Em todas as medidas de pH foi empregado um potenciômetro marca Thermo modelo Orion Star (Boston, EUA), com eletrodo de vidro combinado com referência interna de Ag/AgCl.

Para as medidas dos parâmetros físico-químicos (salinidade, condutividade, sólidos totais dissolvidos e temperatura) foi utilizado um medidor portátil marca

ExStik® (USA) modelo EC400 e para a medida do oxigênio dissolvido um medidor portátil marca Hanna (São Paulo, Brasil) modelo HI98193. As medidas de carbono orgânico total foram realizadas com um analisador modelo TOC-V_{CPH} marca Shimadzu (São Paulo, BRASIL). A oxigenação dos microcosmos foi realizada a partir do uso de um compressor para aquário, marca Big Air modelo A420 (4,0 L min⁻¹) (São Paulo, Brasil).

No preparo das amostras de água coletadas dos microcosmos foi utilizado um sistema de filtração à vácuo de material plástico e volume de 100 mL, adquirido da Merck (Darmstadt, Alemanha); membrana de filtração estéril de nitrato de celulose de 47 mm de diâmetro e 0,45 µm de porosidade marca Unifil e bomba de vácuo elétrica, modelo TE0581 marca Tecnal (Piracicaba, Brasil).

3.4 FABRICAÇÃO DE FASES LIGANTES COM MATERIAIS ALTERNATIVOS PARA O DISPOSITIVO DGT

3.4.1 Fase ligante de montmorilonita (MMT)

Inicialmente, a MMT foi previamente purificada conforme protocolo descrito por Chostak e colaboradores (2015). Neste procedimento, a uma massa de 20 g de MMT K-10 foi (i) adicionada uma solução de HNO₃ 1,0 mol L⁻¹, a suspensão foi submetida a aquecimento a 90 °C e agitação magnética constante por 60 minutos. Posteriormente, (ii) a suspensão foi centrifugada por 15 minutos a 2706 RCF (RCF, do inglês *Relative Centrifugal Force*) para a separação e descarte da fase líquida, um enxágue foi realizado com (iii) 200 mL de água deionizada por 5 minutos à agitação magnética constante e temperatura ambiente. Ao final, a fase líquida foi novamente retirada por centrifugação como na etapa ii. As etapas i, ii e iii foram realizadas novamente.

Finalizada a descontaminação ácida, foi executado o procedimento de desprotonação da MMT pela adição de (iv) 200 mL de água deionizada, sob aquecimento a 90 °C e agitação magnética constante, durante 60 minutos. Em seguida a fração líquida foi retirada como nas etapas (ii) e (iii). Por fim, a MMT passou por um processo de saturação com íons Na⁺ pela adição de (v) uma solução de NaNO₃ 1,0 mol L⁻¹, submetida novamente a agitação magnética por 60 minutos, em temperatura ambiente, com posterior execução das etapas (ii) e (iii).

Finalizada essa etapa, o argilomineral foi seco em estufa a 80 °C, posteriormente peneirado em malha de nylon de 330 e, em seguida, uma malha de 390 mesh, sendo armazenado em frascos plásticos em temperatura ambiente até o uso.

Para a fabricação da fase ligante a MMT, o argilomineral foi imobilizado em hidrogel de agarose na proporção de 12% m v⁻¹ de MMT e 1,5% m v⁻¹ de agarose. A massa de agarose foi solubilizada em água deionizada, previamente aquecida a 80 °C, sob agitação magnética constante até a obtenção de uma solução translúcida. Em seguida, o argilomineral foi adicionado lentamente ao hidrogel, mantendo-se a agitação e aquecimento, essa condição foi mantida por 10 minutos até a obtenção de uma suspensão homogênea.

Para a moldagem da fase ligante foi utilizado o sistema apresentado na FIGURA 14, composto por placas de vidro com espaçadores de plástico de 1,0 mm de espessura. A suspensão foi vertida no sistema, previamente aquecido a 80 °C em estufa, com auxílio de uma pipeta volumétrica. Para atingir a total solidificação da fase o sistema permaneceu em repouso por 3 horas em temperatura ambiente.

FIGURA 14 - SISTEMA DE MOLDAGEM UTILIZADO NA FABRICAÇÃO DAS FASES LIGANTES.



FONTE: A autora (2017).

NOTA: Duas placas de vidro (11 x 11 cm e 11 x 12 cm); três espaçadores de plástico (12 x 2,0 x 1,0 mm) (comprimento x largura x espessura) e pregadores de papel.

Os discos de fase ligante foram seccionados com um molde cilíndrico de plástico de 2,5 cm de diâmetro, sendo armazenados em recipientes de plástico com solução de NaNO₃ 0,01 mol L⁻¹ sob refrigeração até o uso.

3.4.2 Fase ligante de TiO_2

O procedimento de fabricação da fase ligante foi adaptado de Bennette colaboradores (2010) e Chostak e colaboradores (2015). O TiO_2 foi imobilizado em hidrogel de agarose seguindo o mesmo procedimento descrito para fabricação das fases de MMT, na proporção de 12% m v^{-1} em 1,5% m v^{-1} de agarose. As fases foram moldadas, seccionadas e armazenadas como descrito no tópico 3.4.1.

3.4.3 Fase ligante de ferrihidrita (FeOOH)

O método empregado foi adaptado de Stockdale, Davison e Zhang (2008) e Luo e colaboradores (2010) e consistiu na precipitação da ferrihidrita diretamente na superfície de um disco de hidrogel de agarose.

Inicialmente, foram fabricados discos de hidrogel de agarose na proporção de 1,5% m v^{-1} , diâmetro de 2,5 cm e espessura de 1,0 mm (Chostak *et. al.*, 2015). Para isso, a respectiva massa de agarose foi solubilizada em água deionizada previamente aquecida a 80 °C em chapa de aquecimento e sob agitação magnética constante. Quando translúcida, a solução foi vertida no sistema de moldagem mostrado na FIGURA 14 e aguardou-se a secagem completa por 3 horas. Os discos foram seccionados com molde cilíndrico de plástico, com diâmetro de 2,5 cm e armazenados em solução de NaNO_3 0,01 mol L^{-1} sob refrigeração até o uso.

Posteriormente, três discos de hidrogel de agarose foram imersos em solução de Fe(III), preparada a partir da dissolução de 4,04 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ em 40 mL de água deionizada, onde permaneceram em por 2 horas. Ao término, foram enxaguados com água deionizada e, imediatamente, imersos em solução de NaOH 1,0 mol L^{-1} durante 35 segundos, até observada a alteração de cor nos discos, de laranja para marrom, indicando a formação do FeOOH . As fases ligantes foram então enxaguadas com água deionizada e transferidas para um vidro de relógio, onde permaneceram em repouso por cerca de 10 minutos antes de serem armazenadas em solução de NaNO_3 0,01 mol L^{-1} sob refrigeração até o uso.

3.5 AVALIAÇÃO DA SOLUÇÃO EXTRATORA E DO PROCESSO DE SORÇÃO DAS FASES LIGANTES

Baseado no estudo de Dos Anjos e colaboradores (2014), de forma independente e em triplicata, foram preparadas soluções monoelementares de Ge(IV) de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ em 100 mL de água deionizada, com força iônica de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3 . As soluções foram transferidas para frascos Nalgene® de 250 mL sendo o pH ajustado, gota a gota, até $\text{pH } 6,5 \pm 2$ com soluções de NaOH e HNO_3 .

A fim de se realizar o balanço de massa, foram retiradas alíquotas de 10 mL das soluções (i) após correção do pH (antes da imersão do disco de fase ligante, $\text{tempo}_{[t]}=0$) e (ii) após a exposição do disco de fase ligante ($\text{tempo}_{[t]}=24\text{h}$), sendo acidificadas com HNO_3 em $1,0\% \text{ v v}^{-1}$. Estas soluções foram armazenadas sob refrigeração e analisadas por ICP OES.

As fases ligantes de MMT, TiO_2 e ferrihidrita foram adicionadas as suas respectivas soluções de Ge(IV) sendo os frascos foram fechados com tampas de rosca e levados para agitação em mesa agitadora por 24 horas. Ao final, cada fase ligante foi removida da sua solução e transferida para um tubo Falcon de 15 mL, onde foram adicionados 4,0 mL de água deionizada e 1,0 mL da solução para extração de Ge.

Foram testadas diferentes soluções, sendo estas e suas respectivas concentrações listadas na TABELA 6.

TABELA 6 - SOLUÇÕES AVALIADAS PARA A EXTRAÇÃO DAS ESPÉCIES DE Ge(IV) DAS FASES LIGANTES.

Fase ligante	Solução extratora	Concentração
MMT	HNO_3	$65\% \text{ v v}^{-1a}$
	$\text{HNO}_3:\text{HF}$	Proporção 1:4 v v^{-1a}
	HCl	$6,0 \text{ mol L}^{-1 a}$
TiO_2	HNO_3	$65\% \text{ v v}^{-1a}$
	NaOH	$1,0 \text{ mol L}^{-1 b}$
	HNO_3	$1,0 \text{ mol L}^{-1 c}$
Ferrihidrita	HNO_3	$65\% \text{ v v}^{-1a}$
	NaOH	$1,0 \text{ mol L}^{-1 b}$
	HNO_3	$1,0 \text{ mol L}^{-1 c}$

FONTE: A autora (2022). NOTA: ^aEste estudo; ^bBennett, *et al.*, (2010); ^cDavison (2016).

Nos casos em que a extração foi realizada com solução de NaOH as mesmas foram neutralizadas com solução de HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e a acidez da solução

final corrigida para 1,0% v v⁻¹, antes das análises por ICP OES. Para a extração utilizando a mistura contendo HF as soluções foram neutralizadas com solução de ácido bórico 0,2 mol L⁻¹ e realizada a correção da acidez como descrito anteriormente.

A suspensão constituída de fase ligante mais solução extratora foi sonicada por 5 minutos, levada ao volume de 10 mL com água deionizada e refrigerada até análise por ICP OES. A mesma avaliação foi realizada utilizando discos de hidrogel de agarose sem nenhum material ligante, como provas em branco.

A partir das análises por ICP OES foi determinada a massa de Ge(IV) acumulada na fase ligante e a remanescente em solução, em seguida, o fator de eluição (f_e) para as soluções extradoras foi calculado seguindo a equação matemática (4) (DAVISON, 2016).

$$f_e = \frac{M_e}{M_i - M_f} \quad (4)$$

Onde f_e é o fator de eluição da solução extratora; M_e a massa de Ge acumulada na fase ligante determinada por ICP OES; M_i a massa de Ge inicialmente disponível em solução e M_f a massa de Ge remanescente em solução após 24 horas.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DA FASE LIGANTE DE FERRIHIDRITA

As fases foram secas em temperatura ambiente e caracterizadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), em equipamento Bruker Vertex 70, localizado no Departamento de Química (UFPR). O método utilizado foi o de Reflectância Total Atenuada (ATR do inglês *Attenuated Total Reflectance*) com prisma de germânio. As análises foram realizadas no modo de transmitância, com varredura de 4000 cm⁻¹ a 580 cm⁻¹ com resolução de 2 cm⁻¹ e 16 acumulações.

As análises descritas a seguir foram realizadas pelo Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná (UFPR). As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em Microscópio Raman Confocal Witec alpha 300R utilizando lente objetiva de 50x e laser verde (532 nm), com potência de 1 e 10 mW.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de espectroscopia de energia dispersiva (EDS, do inglês *Energy Dispersive*

Spectroscopy) foram realizadas em Microscópio Eletrônico de Varredura TESCAN VEGA3 LMU, com software AZ Tech (Advanced). As amostras de discos secos foram depositadas em fita dupla face de cobre, colada sobre um suporte de alumínio e, após as análises de EDS, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro para a análise de MEV.

3.7 AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DO DISPOSITIVO DGT COM FASE LIGANTE DE FeOOH

Os experimentos descritos a seguir foram realizados em triplicatas independentes para cada parâmetro estudado. Também foi realizado o balanço de massa como descrito no tópico 3.5. Antes das análises por ICP OES, os extratos ácidos foram diluídos com água deionizada em soluções com acidez final de 1,0% v v⁻¹.

3.7.1 Influência da força iônica e pH

Para a avaliação destes parâmetros foram adaptados os protocolos desenvolvidos por Chostak e colaboradores (2015) e Ding e colaboradores (2016). Para a avaliação da influência do pH foram preparadas soluções de Ge(IV) 20 µg L⁻¹ (100 mL) em água deionizada com força iônica fixa de 0,01 mol L⁻¹ de NaNO₃, o pH destas soluções foi de 5,0; 5,5; 6,0; 6,5; 7,0; 7,5 e 8,0 ± 2 ajustadas com soluções de NaOH e HNO₃ com auxílio de um potenciômetro.

Em cada solução foi adicionado um disco de fase ligante de FeOOH, sendo o frasco fechado com tampa de rosca e levado para agitação em mesa agitadora por 24 horas. Ao final, cada fase foi retirada de sua solução e transferida para um tubo Falcon de 15 mL, adicionado 4,0 mL de água deionizada e 1,0 mL de HNO₃ 65% v v⁻¹ para extração de Ge. A suspensão foi sonicada por 5 minutos e completado o volume para 10 mL com água deionizada, a solução final foi armazenada sob refrigeração até análise por ICP OES.

Para a avaliação da influência da força iônica foi realizado o mesmo procedimento, no entanto, fixou-se o pH em 6,5 ± 2 e variou-se a força iônica em 0,0; 0,005; 0,01; 0,05 e 0,1 mol L⁻¹ com NaNO₃. O cálculo da massa de Ge acumulada nas fases ligantes seguiu a equação matemática (2).

Através da equação (5) o volume da fase ligante foi calculado, considerando o volume de um cilindro de raio 1,25 cm e altura (espessura) de 1,0 mm.

$$V_{bl} = \pi \cdot r^2 \cdot h \quad (5)$$

Onde V_{bl} é volume da fase ligante; π 3,1415; r^2 o raio do disco de fase ligante e h a espessura do disco de fase ligante.

3.7.2 Sorção de Ge(IV) por tempo de exposição

A partir da adaptação do protocolo descrito por Chostak e colaboradores (2015), soluções de Ge(IV) de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ (100 mL) foram preparadas em água deionizada com força iônica de 0,01 mol L^{-1} de NaNO_3 e pH $6,5 \pm 2$, sendo transferidas para frascos Nalgene® de 250 mL. O pH das soluções foi ajustado como mencionado anteriormente.

Em cada frasco um disco de fase ligante foi adicionado, todos os frascos levados à agitação constante em mesa agitadora pelos seguintes tempos: 2,5, 10 e 30 minutos, 4, 6, 18 e 24 horas. Ao final, as fases ligantes foram retiradas da solução e submetidas ao procedimento de extração descrito no tópico 3.7.1. A massa de Ge acumulada em cada fase foi determinada por ICP OES e calculada pela equação matemática (2).

3.7.3 Coeficiente de difusão aparente (D_{DGT})

Os dispositivos DGT foram preparados com fase ligante de ferrihidrita de 1,0 mm de espessura, fase difusiva de hidrogel de agarose de 0,8 mm de espessura e membrana filtrante de ésteres mistos de celulose com porosidade 0,45 μm e espessura de 0,12 mm, como apresentado na FIGURA 15.

Baseado no procedimento descrito por Chostak e colaboradores (2015), uma solução contendo de 10 L de Ge(IV) com concentração de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ foi preparada em uma caixa de polipropileno de 15 L utilizando água deionizada. Essa solução foi ajustada para uma força iônica de 0,01 mol L^{-1} com NaNO_3 e pH $6,5 \pm 2$. Na sequência foram imersos 21 dispositivos em solução, fixados na tampa da caixa por meio de fios de nylon e fita adesiva. Três desses dispositivos foram retirados após os seguintes

tempos de imersão: 1, 5, 8, 24, 48, 72 e 96 horas. A temperatura foi monitorada durante todo o experimento com um termômetro de mercúrio e a agitação magnética manteve-se constante. Após cada período de imersão, os dispositivos removidos foram desmontados e as fases ligantes foram devidamente separadas para serem submetidas ao procedimento de extração de Ge como descrito no tópico 3.7.1.

FIGURA 15 - DISPOSITIVOS DGT COM FASE LIGANTE DE FERRIHIDRITA.



FONTE: A autora (2022).

O cálculo do D_{DGT} ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) foi realizado a partir da equação matemática abaixo (DAVISON, 2016).

$$D_{DGT} = \frac{\text{coeficiente angular} \cdot \Delta g}{C \cdot A} \quad (6)$$

Onde o coeficiente angular considerado foi obtido pela regressão linear entre a massa de Ge acumulada na fase ligante pelo tempo de imersão do dispositivo; Δg é a espessura da fase difusiva somada a espessura da membrana filtrante; C a concentração de Ge disponível inicialmente em solução e A a área da janela de exposição do dispositivo DGT ($3,14 \text{ cm}^2$).

O valor do coeficiente de difusão foi corrigido para a temperatura padrão ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) a partir da equação matemática (7) (DAVISON, 2006).

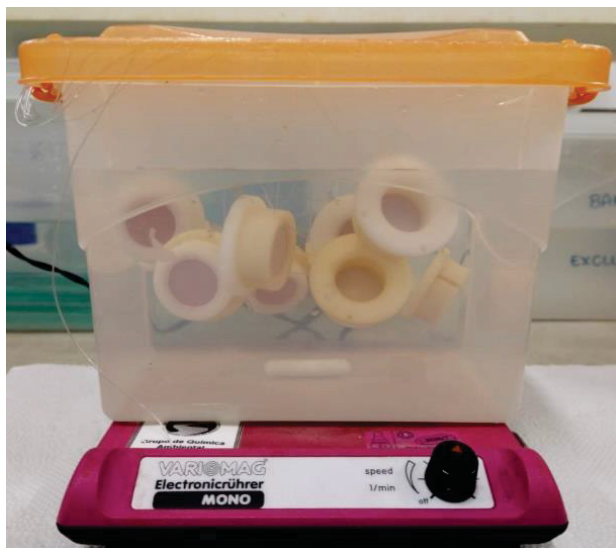
$$\frac{D_1 n_1}{T_1^K} = \frac{D_2 n_2}{T_2^K} \quad (7)$$

Onde D_1 é o coeficiente de difusão e n_1 a viscosidade da água, ambos em 298 K; T_1 298 K; D_2 é o coeficiente de difusão calculado na temperatura de realização do experimento; n_2 a viscosidade da água nesta temperatura e T_2 na temperatura no momento do experimento, em Kelvin.

3.7.4 Limite de detecção do dispositivo DGT (LOD_{DGT})

A partir da adaptação do protocolo descrito por Yabuki e colaboradores (2019) uma prova em branco de 2,0 L foi preparada em água deionizada com força iônica $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3 e pH $6,5 \pm 2$, sendo transferida para uma caixa de polipropileno de 2,0 L como apresentado na FIGURA 16.

FIGURA 16 - APARATO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAÇÃO DO LOD_{DGT} .



FONTE: A autora (2022).

Foram imersos 10 dispositivos DGT, construídos como descrito no item 3.7.3, fixados na tampa da caixa com fios de nylon e fita adesiva. Os dispositivos permaneceram imersos, sob agitação magnética constante durante 24 horas. Ao final, as fases ligantes foram retiradas dos dispositivos e submetidas ao processo de extração de Ge como descrito no tópico 3.7.1.

Para o cálculo foram utilizadas as equações matemáticas (1) e (2), o limite de detecção foi calculado como três vezes o desvio padrão das 10 medidas da concentração de Ge realizadas com DGT na solução em branco.

3.7.5 Ensaio de recuperação com dispositivo DGT

Foram preparadas soluções individuais de Ge(IV) nas concentrações de 20, 50 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ utilizando 1,0 L de água de lago natural coletada no Parque das Águas, na cidade de Pinhais (PR) de pH 7,6, além de uma prova em branco constituída somente da água de lago. As soluções contendo Ge(IV) foram transferidas para béqueres de vidro onde foram imersos três dispositivos DGT, construídos como descrito no item 3.7.3, permanecendo, sob agitação constante em mesa agitadora em temperatura ambiente, durante 24 horas.

Ao final os dispositivos foram desmontados e aplicado o protocolo de extração de Ge como descrito no tópico 3.7.1. A concentração de Ge na solução inicial foi calculada pelas equações matemáticas (1) e (2).

3.7.6 Interferência de oxiânions na sorção de Ge(IV) por DGT

Baseado no procedimento estabelecido por Zhang e colaboradores (2017), soluções contendo 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Ge(IV) foram preparadas, de forma individual, em 1,0 L de água deionizada, com força iônica de 0,01 mol L^{-1} de NaNO_3 e pH $6,5 \pm 2$. Essas soluções foram compostas por V(V), Se(IV) e Cr(VI) com concentrações de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$; $\text{H}_2\text{PO}_4^{3-}$ a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ e concentrações variadas de SO_4^{2-} de 0,1; 1,0; 10 e 100 mmol L^{-1} , além de uma prova em branco. A preparação de todas as soluções envolveu a dissolução dos sais das espécies mencionadas e posterior adição da alíquota do padrão de Ge(IV). As soluções contendo SO_4^{2-} e $\text{H}_2\text{PO}_4^{3-}$ foram preparadas separadamente para cada uma das concentrações. Por outro lado, uma solução multielementar foi preparada para V(V), Se(IV) e Cr(VI).

Três dispositivos DGT com fase ligante de FeOOH foram imersos em cada solução permanecendo, sob agitação magnética constante e temperatura ambiente, durante 24 horas. Ao final, as fases ligantes foram retiradas dos dispositivos e realizado o procedimento de extração de Ge da fase ligante (TÓPICO 3.7.1). A concentração de Ge(IV) na solução inicial determinada por DGT foi calculada através das equações matemáticas (1) e (2).

3.8 DISTRIBUIÇÃO DE Ge(IV) EM ÁGUA SUPERFICIAL EM MICROCOSMOS

3.8.1 Coleta de amostras

Os microcosmos foram construídos com água e sedimento de lago naturais, coletadas no Parque das Águas (25°26'31,5"S 49°08'48,0"O), localizado no município de Pinhais (PR), no mês de junho/2023 (FIGURA 17).

A região é composta por lagos fluviais formados em cavas, originados da extração de areia que ocorria anteriormente no local.

FIGURA 17 - LOCAL DE REALIZAÇÃO DAS COLETAS DE ÁGUA E SEDIMENTO NO PARQUE DAS ÁGUAS (Pinhais, PR).



FONTE: A autora (2023).

Esses lagos são abastecidos pelas águas provenientes do Rio do Meio, que desagua dentro dos limites do parque. O rio, considerado o maior rio da cidade com 40 km², compõem a Bacia Hidrográfica do Rio Iguaçu e está totalmente inserido no território de Pinhais (Prefeitura de Pinhais, 2023).

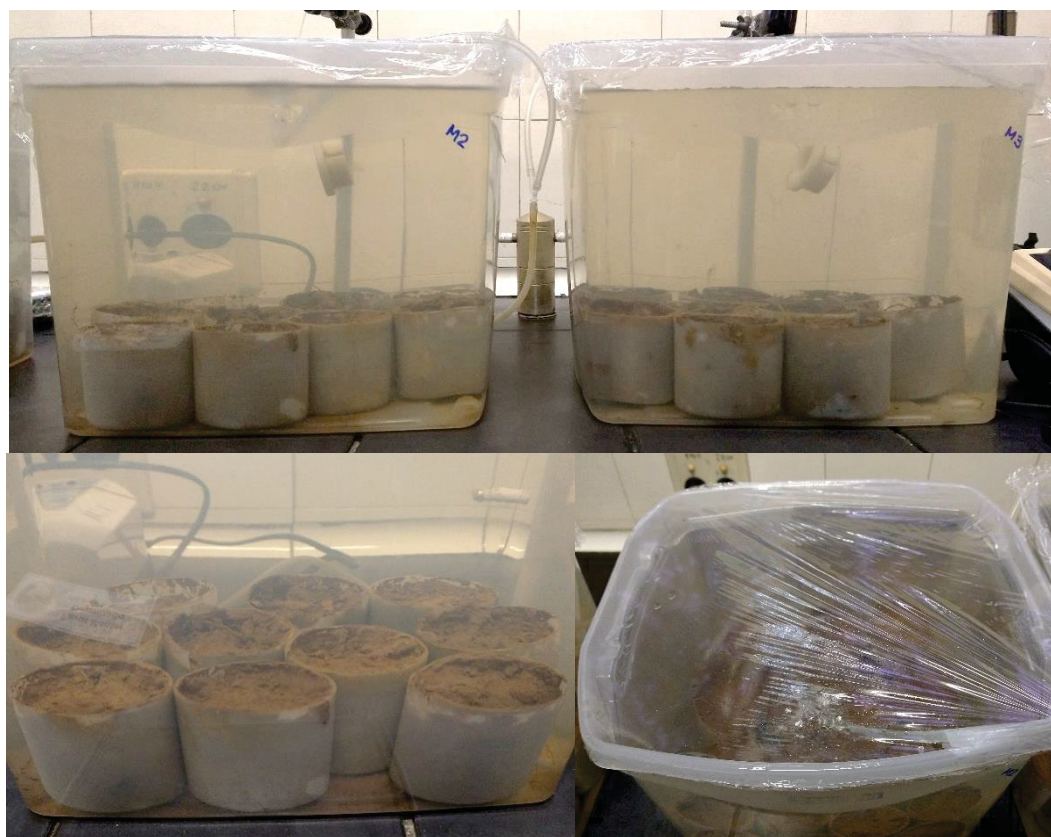
A coleta de água foi realizada com um balde plástico preso em uma corda, o conjunto foi arremessado ao lago e a água coletada transferida para bombonas de 5 L, no total foram coletados 35 L de água. O sedimento foi coletado no mesmo local e data com o uso do coletor apresentado na FIGURA 13, os testemunhos de 10 cm

foram acondicionados em saco plástico de 50 L disposto em um balde de 10 L, a extremidade foi fechada com elásticos de borracha.

3.8.2 Construção dos microcosmos

A construção dos sistemas em microcosmos baseou-se no estudo de Hua e colaboradores (2019), onde 10 pequenos recipientes de polipropileno (área de 164 cm²) foram distribuídos no fundo de uma caixa de 11 L (área de 585 cm²) de mesmo material. Para o estudo foram construídos 4 microcosmos, sendo um sistema controle (prova em branco) e três réplicas contendo Ge(IV), como apresentado na FIGURA 18.

FIGURA 18 - MICROCOSMOS CONSTRUÍDOS PARA O EXPERIMENTO.



Fonte: A autora (2023).

Inicialmente, foram dispostos os recipientes com sedimento. Em cada pequeno recipiente foram adicionados, aproximadamente, 250 g de sedimento úmido previamente homogeneizado e ausente de materiais estranhos (pedras e vegetação). Todos os 10 recipientes com sedimento foram dispostos no fundo do microcosmo (FIGURA 18). Posteriormente, um volume de 9,0 L da água coletada, previamente

homogeneizada, foi transferida lentamente aos microcosmos com o auxílio de um béquer de plástico. Depois de prontos, os quatro microcosmos foram organizados sobre uma bancada em laboratório, em local arejado e com ventilação e luz naturais.

A oxigenação diurna dos microcosmos ocorreu a partir da construção de um sistema interligado de oxigenação, construído com o uso de um adaptador de vidro na forma de T, utilizando-se um compressor de aquário, onde em sua saída foi conectada uma mangueira de plástico e um adaptador. Foram acopladas outras duas mangueiras de plástico no mesmo adaptador, uma em cada saída, posicionada cada uma de forma que as mesmas permanecessem imersas nos microcosmos. Foram construídos dois sistemas onde cada um oxigenava dois microcosmos simultaneamente.

Como apresentado na FIGURA 18, durante os 30 dias de monitoramento os microcosmos permaneceram recobertos com plástico filme, sendo retirado somente no momento da coleta das amostras de água e sedimento e das medidas dos parâmetros físico-químicos dos sistemas.

Nas medidas realizadas com DGT o dispositivo foi preso à um suporte metálico a partir de um fio de nylon, de forma a mantê-lo submerso e posicionado ao centro do microcosmo, como pode ser visto na FIGURA 18. O suporte metálico utilizado foi constituído com uma garra metálica presa a um suporte universal.

3.8.3 Análises adicionais realizadas na água e sedimento coletados

Antes da construção dos microcosmos, a água e sedimento coletados foram levados imediatamente ao laboratório onde foram determinados instrumentalmente os parâmetros físico-químicos da água (pH, temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido (OD), condutividade e sólidos totais dissolvidos (STD)) e retiradas alíquotas para análise posterior de carbono orgânico total (COT), sólidos totais em suspensão e metais totais. Todas as amostras permaneceram condicionadas sob refrigeração até o momento da construção dos microcosmos, no dia posterior.

As análises descritas a seguir foram realizadas na água de lago logo após a coleta e na água contida nos microcosmos após os 30 dias de monitoramento. Para a determinação do material particulado em suspensão foram filtrados, à vácuo em filtro estéril de 0,45 µm de nitrato de celulose, 150 mL de água. O material retido no filtro foi seco em estufa por 1 hora a 105 °C e a massa de material particulado determinada

pela diferença entre a massa do filtro antes e após a filtração. Para a determinação de COT foram filtrados, em sistema de filtração similar, 100 mL de água, sendo as amostras congeladas até posterior análise.

Para a determinação do teor de metais totais foi retirada uma alíquota de 50 mL das amostras de água, acidificadas a 1,0% v v⁻¹ com HNO₃ 65% v v⁻¹ e armazenado sob refrigeração.

As análises descritas a seguir foram realizadas no sedimento de lago, logo após a coleta, e no sedimento da camada superficial (2,0 cm) contido nos recipientes dos microcosmos após os 30 dias de monitoramento, onde foram retirados um recipiente por sistema. Para as análises uma massa de, aproximadamente, 25 g de sedimento úmido foi centrifugada em dois ciclos de 15 minutos à 1096 RCP, sendo a água intersticial retirada com uma pipeta de Pasteur. A massa foi liofilizada, macerada em almofariz e peneirada em peneira de 100 µm, sendo armazenada em tubos plásticos ao abrigo da luz.

Para a análise de metais foi realizada uma extração à quente, onde foram pesados, aproximadamente 1,0 g de sedimento seco em béquer de vidro, adicionados 5,0 mL de HNO₃ 65% v v⁻¹, homogeneizado manualmente, e levado a chapa de aquecimento a 75 °C. Aguardado cessar a ebulição, foi adicionado 1,0 mL de H₂O₂ 35% v v⁻¹ em duas etapas, totalizando 2,0 mL, sendo a suspensão homogeneizada manualmente neste período. Ao final, após a suspensão atingir temperatura ambiente, a mesma foi filtrada em filtro de papel faixa preta e o extrato transferido para tubo de 50 mL e completado o volume com água deionizada.

3.8.4 Coleta e preparo das amostras de água dos microcosmos para análise de Ge(IV)

A cada período de coleta, estabelecido no cronograma apresentado no APÊNDICE A, foram retiradas duas alíquotas de 25 mL de cada microcosmo e transferidas para tubos plásticos de 50 mL. Imediatamente após a coleta, para a determinação a fração total de Ge(IV), as amostras de água foram acidificadas a 1,0% v v⁻¹ com HNO₃ 65% v v⁻¹. Já para a determinação da fração dissolvida as alíquotas foram imediatamente filtradas em sistema de filtração à vácuo com filtro de 0,45 µm de nitrato de celulose e o filtrado acidificado a 1,0% v v⁻¹ com HNO₃ 65% v v⁻¹, sendo armazenadas em tubos plásticos de 50 mL.

Para as análises em ICP OES as amostras de água passaram por um procedimento de digestão em bloco de aquecimento, baseado no método 3030E (APHA, 2017). Uma alíquota de 5,0 mL de amostra foi transferida para um tubo de vidro e adicionado 0,5 mL de HNO_3 65% v v⁻¹, sendo levados para digestão em bloco por 2 horas à 100 °C, sob agitação constante. Após resfriadas, as soluções foram transferidas para tubos plásticos de 15 mL e armazenadas sob refrigeração.

3.8.5 Determinação da fração lábil de Ge(IV) nos microcosmos

A fração lábil de Ge foi amostrada em tempos diferentes das coletas de água (APÊNDICE B), a partir da aplicação do dispositivo DGT com fase ligante de FeOOH, desenvolvido anteriormente. A cada período estabelecido um dispositivo DGT foi imerso em cada microcosmo, permanecendo por 24 h. Ao final, retirou-se o dispositivo, a fase ligante era separada e o protocolo de extração do Ge era realizado (TÓPICO 3.7.1). A concentração de Ge na fase ligante foi determinada por ICP OES e a fração lábil nos sistemas calculada pelas equações matemáticas (1) e (2).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 VALIDAÇÃO DO MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE Ge POR ICP OES

O método para determinação de Ge por ICP OES foi desenvolvido e validado, foram avaliados os seguintes parâmetros: seletividade, linearidade, limites de quantificação e detecção, assim como a precisão e exatidão do método. Os valores tabelados utilizados nos testes estatísticos foram retirados das tabelas apresentadas por Miller e Miller (2010). Os resultados da validação são apresentados e discutidos a seguir.

4.1.1 Seleção do comprimento de onda de emissão para Ge

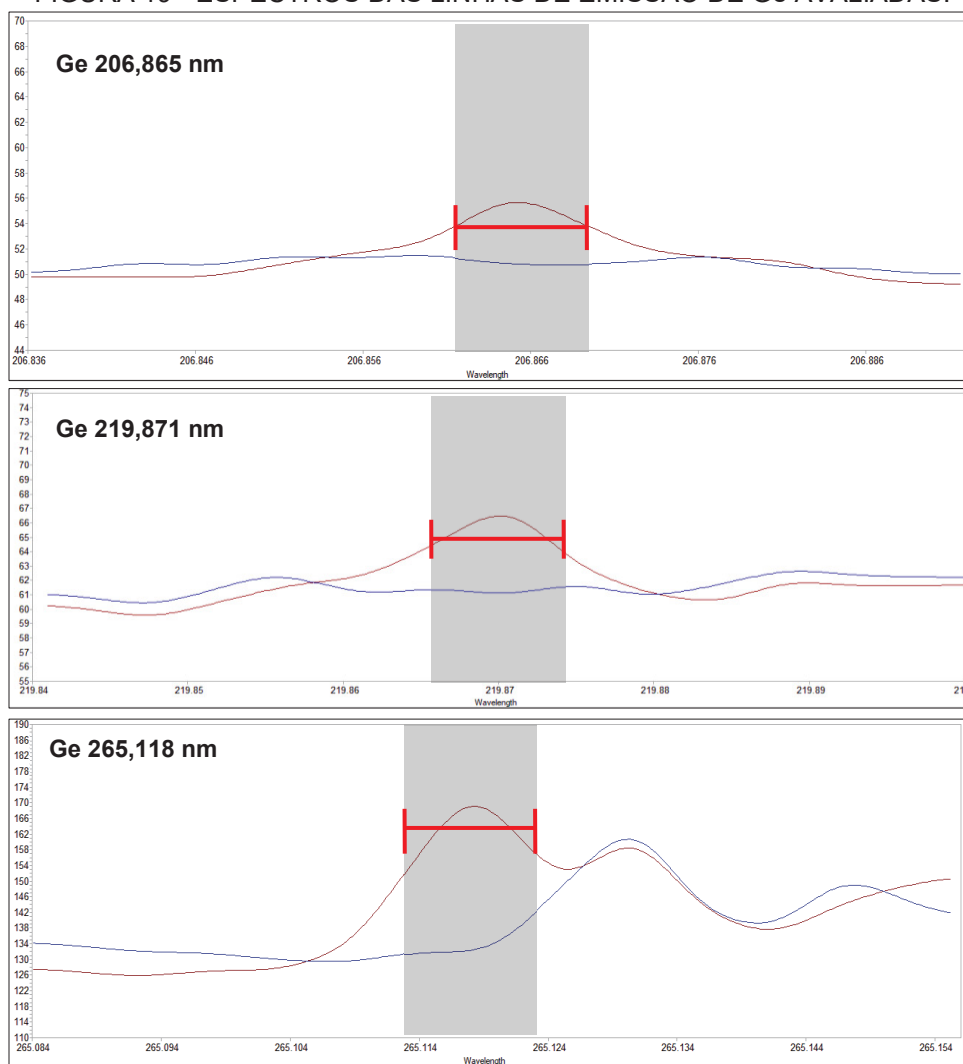
Os parâmetros instrumentais utilizados nesta etapa foram aqueles já estabelecidos em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa, apresentados na TABELA 5. A seleção do comprimento de onda de emissão considerou aqueles recomendados pelo software do equipamento. Para a seleção do comprimento de onda mais adequado foram avaliados: a intensidade da banda de emissão, a ausência de interferências espectrais e a sensibilidade da linha.

Foram avaliados os espectros gerados nos comprimentos de onda de emissão em: 206,865 nm (I), 219,871 nm (I) e 265,118 nm (I) apresentados na FIGURA 19, a partir da análise de uma solução de Ge de 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ em meio de HNO_3 1,0% v v⁻¹.

Como observado nos espectros da FIGURA 19, as linhas de emissão 206,865 nm e 219,871 nm não apresentaram interferências espectrais, ao contrário do observado na linha 265,118 nm, onde observa-se a ocorrência de uma sobreposição parcial de bandas.

A sensibilidade foi avaliada através do coeficiente angular das curvas analíticas construídas na faixa de 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ em meio de HNO_3 1,0% v v⁻¹ em cada comprimento de onda avaliado, apresentadas na FIGURA 20, sendo as respectivas equações apresentadas na TABELA 7.

FIGURA 19 - ESPECTROS DAS LINHAS DE EMISSÃO DE Ge AVALIADAS.

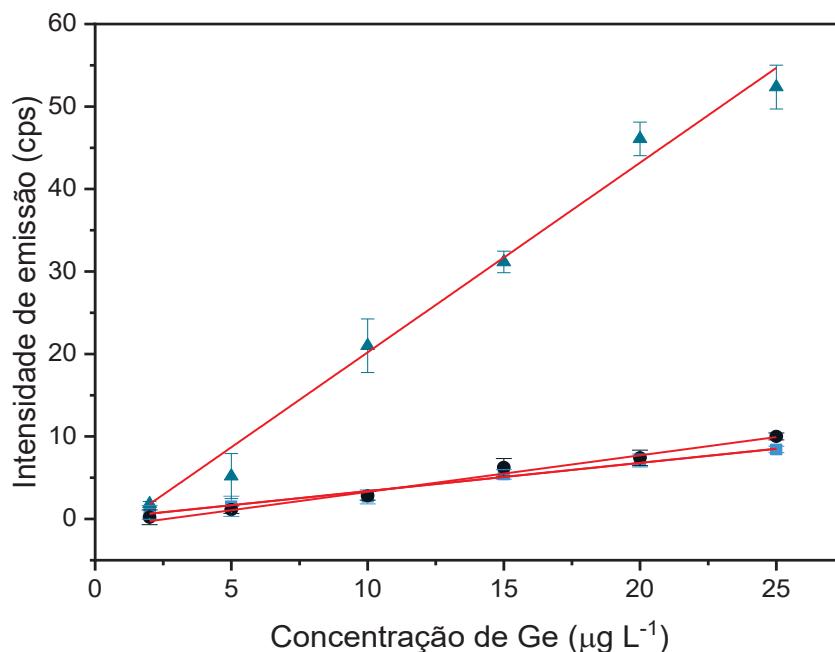


FONTE: A autora (2019).

NOTA: Eixo Y: intensidade de emissão em contagens por segundo (cps) e eixo X: comprimento de onda em nm.

LEGENDA: Linhas em vermelho: espectro de emissão da solução padrão de Ge e linhas em azul: espectro de emissão correspondente a prova em branco.

FIGURA 20 - CURVAS ANALÍTICAS NOS COMPRIMENTOS DE ONDA DE EMISSÃO AVALIADOS.



FONTE: A autora (2019).

LEGENDA: (▲) Curva analítica em 265,118 nm; (●) em 219,871 nm e (■) em 206,865 nm. As barras representam o desvio padrão (n=3).

TABELA 7 - PARÂMETROS DAS CURVAS ANALÍTICAS DE Ge, AVALIAÇÃO DA SENSIBILIDADE.

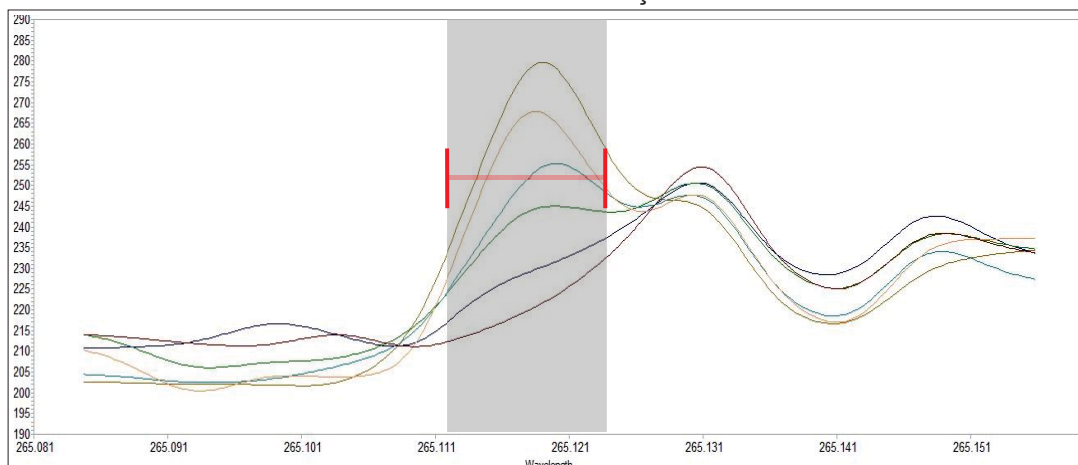
Linha de emissão (nm)	Equação da reta	R ²
206,865	$y = -0,0423 + 0,342x$	0,9861
219,871	$y = -1,155 + 0,443x$	0,9921
265,118	$y = -2,799 + 2,299x$	0,9954

FONTE: A autora (2019).

Os dados obtidos mostram a maior sensibilidade da linha 265,118 nm em comparação as demais, devido ao seu maior valor de coeficiente angular. A existência de correlação linear entre o sinal de Ge e a concentração das soluções foi evidenciada pelo valor de $R^2 > 0,99$. Diante dos resultados, a linha de emissão 265,118 nm foi a escolhida como a mais adequada para a determinação do elemento por ICP OES.

Em vista da interferência espectral observada à direita da linha de emissão 265,118 nm (FIGURA 19), optou-se por monitorar a intensidade da banda interferente por meio dos espectros de emissão da curva analítica de Ge no referido comprimento de onda. Os espectros são apresentados na FIGURA 21.

FIGURA 21 - ESPECTROS DE EMISSÃO DAS SOLUÇÕES DA CURVA ANALÍTICA DE Ge.



FONTE: A autora (2019).

NOTA: Espectros de emissão obtidos à partir da análise das soluções da curva analítica de Ge, na faixa de trabalho de 2,0 a 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ em HNO_3 1,0% v v⁻¹, em 265,118 nm.

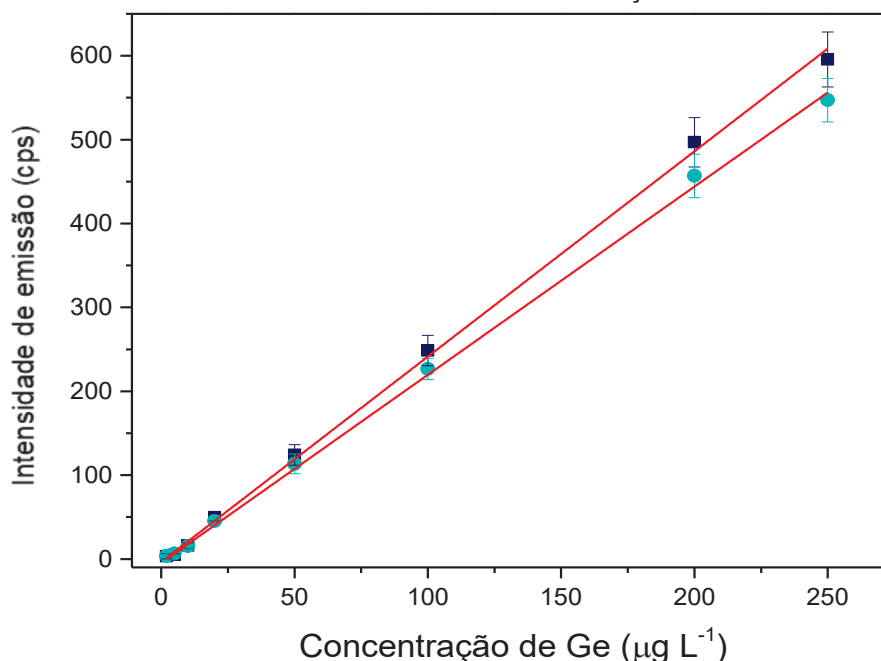
LEGENDA: Eixo Y: intensidade de emissão em contagens por segundo (cps); eixo X: comprimento de onda em nm.

Os espectros apresentados na FIGURA 21 confirmam a ausência de variações significativas na intensidade de emissão da banda interferente mesmo diante do aumento da concentração de Ge, demonstrando que a interferência espectral observada não afeta diretamente as medidas de concentração do analito no comprimento de onda avaliado. A partir desta avaliação foi confirmada a escolha da linha de emissão.

4.1.2 Seletividade

A seletividade foi avaliada observando-se o efeito matriz sobre o sinal gerado pelas soluções da curva analítica de Ge. Foram preparadas duas curvas analíticas na faixa de 2,0 a 250 $\mu\text{g L}^{-1}$, com triplicata por nível de concentração, sendo a primeira em meio de HNO_3 1,0% v v⁻¹ e a segunda contendo a matriz a ser avaliada. A matriz considerada nestas soluções constitui-se da solução final de extração de Ge da fase ligante de FeOOH em meio de HNO_3 1,0% v v⁻¹. A FIGURA 22 apresenta as curvas analíticas do estudo.

FIGURA 22 - CURVAS ANALÍTICAS DE Ge PARA AVALIAÇÃO DO EFEITO DE MATRIZ.



FONTE: A autora (2021).

NOTA: cps: contagens por segundo. As barras representam o desvio padrão para $n=3$.

LEGENDA: (■) Dados da curva analítica com matriz composta por FeOOH e (●) Dados curva analítica em meio ácido.

Ambas as curvas apresentaram elevada correlação entre a intensidade de sinal e a concentração do analito, comprovado a partir dos dados da curva analítica apresentados na TABELA 8, com $R^2 = 0,9971$ para a curva analítica em meio de HNO_3 1,0% v v⁻¹ e $R^2 = 0,9986$ para a curva analítica com adição de matriz.

TABELA 8 - PARÂMETROS DAS CURVAS ANALÍTICAS DE Ge, AVALIAÇÃO DO EFEITO DE MATRIZ.

Curva analítica	Equação da reta	R^2
Com adição de matriz	$y = -3,485 + 2,447x$	0,9986
HNO_3 1,0% v v ⁻¹	$y = -4,716 + 2,243x$	0,9971

FONTE: A autora (2021).

Os valores de coeficiente angular das curvas também não diferiram significativamente, sendo possível observar graficamente pelo paralelismo aproximado das duas retas.

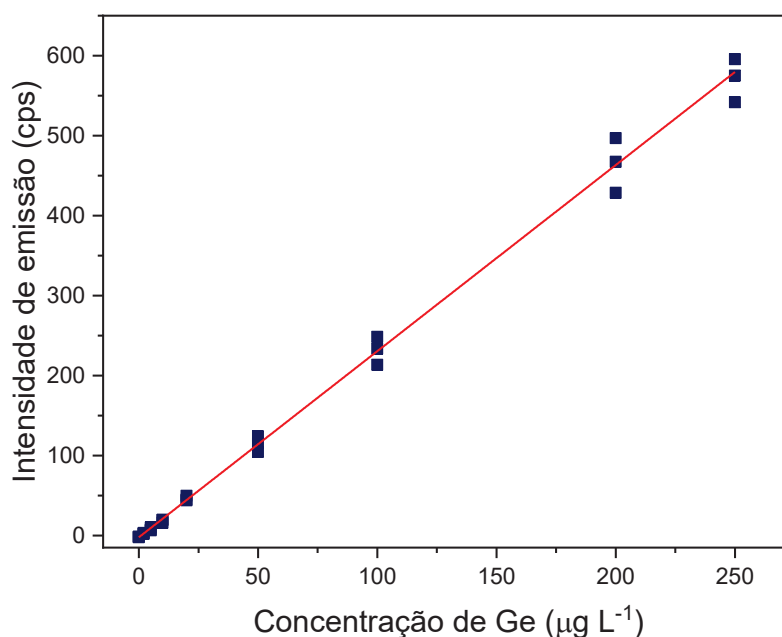
O teste F bicaudal apontou a ausência de diferenças significativas entre a variância do conjunto de dados de cada curva analítica, em um nível de confiança de 95% ($F_{\text{calculado}} = 1,09$; $F_{\text{crítico}} = 4,99$). Um teste t bicaudal também foi realizado em um nível de confiança de 95%, indicando não haver diferenças significativas entre as

médias ($t_{\text{calculado}} = 0,14$; $t_{\text{tabelado}} = 2,14$). A partir dos resultados, comprovou-se que a matriz não causa efeito significativo sobre o sinal de Ge medido por ICP OES em cada nível de concentração, confirmando a seletividade do método.

4.1.3 Linearidade

Comprovada a seletividade do método, a linearidade foi avaliada a partir da análise da curva analítica em meio de HNO_3 1,0% v v⁻¹, construída em triplicada em cada nível de concentração, na faixa de 2,0 a 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ e apresentada na FIGURA 23.

FIGURA 23 - CURVA ANALÍTICA DE Ge PARA AVALIAÇÃO DA LINEARIDADE DA FAIXA DE TRABALHO.



FONTE: A autora (2021).

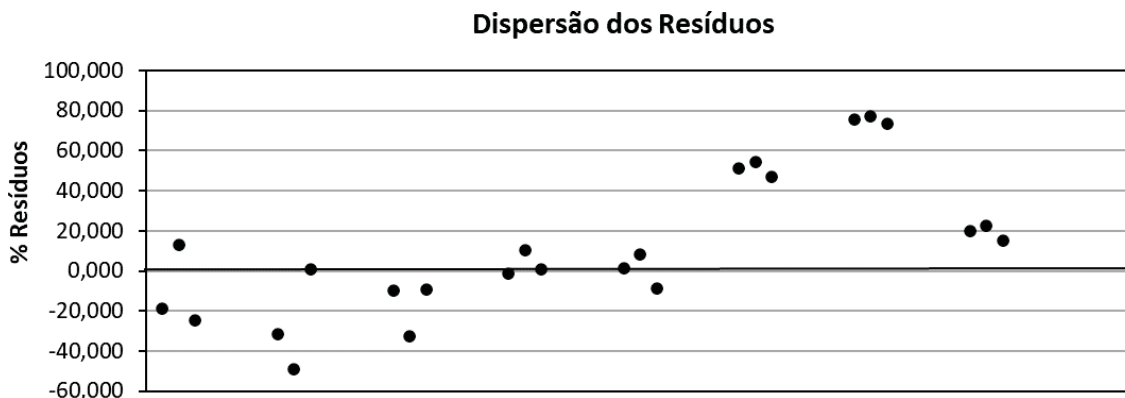
NOTA: Faixa de trabalho 2,0 a 250 $\mu\text{g L}^{-1}$, em meio de HNO_3 1,0% v v⁻¹ (n=3).

Através do teste de Grubbs ($G_{\text{tabelado}} = 2,127$) verificou-se a ausência de outliers em cada nível de concentração e comprovou-se a homocedasticidade dos dados através do teste de Cochran ($C_{\text{calculado}} = 0,5028$; $C_{\text{tabelado}} = 0,5157$), ambos os testes realizados com nível de 95% de confiança. A curva analítica apresentou correlação linear entre a intensidade de emissão de Ge e o aumento da concentração das soluções em toda a faixa de trabalho, comprovado a partir do teste de análise de

variância (ANOVA do inglês, *Analysis of variance*) com 95% de confiança ($F_{\text{calculado}} = 4688,20$; $F_{\text{tabelado}} = 2,30$) e $R^2 = 0,9969$.

Os resíduos apresentaram distribuição aleatória, como apresentado na FIGURA 24, indicando boa qualidade de ajuste do modelo matemático aplicado.

FIGURA 24 - GRÁFICO DE DISPERSÃO DE RESÍDUOS DA CURVA ANALÍTICA DE Ge PARA AVALIAÇÃO DA LINEARIDADE.



FONTE: A autora (2022).

NOTA: Gráfico da porcentagem de dispersão dos resíduos pelo valor de Y teórico.

Diante dos resultados, comprovou-se a linearidade do método na faixa de trabalho avaliada de 2,0 a 250 $\mu\text{g L}^{-1}$.

4.1.4 Limites de quantificação e detecção

O limite de detecção do método instrumental (LOD, do inglês *Limit of detection*) foi calculado como 3,3 vezes a estimativa do desvio padrão de 7 medidas do branco analítico, divididos pelo coeficiente angular da curva analítica de Ge. Por sua vez, o limite de quantificação instrumental (LOQ, do inglês *Limit of Quantification*) foi calculado e determinado experimentalmente, sendo calculado como 10 vezes a estimativa do desvio padrão de 7 medidas do branco analítico, divididos pelo coeficiente angular da curva analítica de Ge e determinado em 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, concentração onde observou-se um sinal instrumental de maior intensidade que aquele gerado pelo branco analítico (INMETRO, 2020).

O LOD calculado foi posteriormente confirmado a partir da análise de 10 soluções independentes na concentração calculada, obtendo-se o valor de $0,20 \pm 0,01 \mu\text{g L}^{-1}$, com RSD de 14%. O valor de LOQ calculado foi de $0,51 \mu\text{g L}^{-1}$, contudo não foi possível realizar a confirmação do valor devido à ausência de precisão e

exatidão dos dados de intensidade de emissão obtidos durante as análises das 10 soluções nesta concentração. Por este motivo, o LOQ instrumental foi determinado a partir da análise de 10 soluções independentes na concentração $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$, obtendo-se um valor de $2,1 \pm 0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ com RSD de 11%. Considerando os níveis de concentração aplicados neste trabalho, os valores de RSD (do inglês, *Relative Standard Deviation*) obtidos estão abaixo de 20% estipulado pelo órgão de acreditação (INMETRO, 2020).

Os estudos que descrevem a determinação de Ge em águas naturais evidenciam concentrações em níveis traço deste elemento. A concentração de espécies inorgânicas de Ge(IV) em águas oceânicas reportadas por Filella e Rodushkin (2018) é de $2,8 \text{ ng L}^{-1}$. García-Figueroa, Filella e Matoušek (2021) reportaram a concentração de MMGe e DMGe na faixa de 20 - 28 e 5 - 9 ng L^{-1} respectivamente.

Diante das concentrações reportadas, é frequente a aplicação de técnicas de elevada sensibilidade e seletividade, como ICP-MS e a técnica de geração de hidretos (HG, do inglês *Hydride Generation*) as quais são amplamente aplicadas em estudos de especiação e determinação de Ge em matrizes ambientais. Um exemplo é o LOQ obtido por García-Figueroa, Filella e Matoušek (2021) de $0,10 \text{ ng L}^{-1}$ para espécies inorgânicas de Ge com a aplicação do ICP-MS.

Mesmo diante das vantagens da técnica de ICP-MS, os valores de LOD e LOQ obtidos neste trabalho através da aplicação da técnica de ICP OES com nebulização convencional expressam a eficiência, sensibilidade e robustez conferidas pela técnica, possibilitando a determinação de concentrações de Ge a nível traço com seletividade e sensibilidade.

4.1.5 Precisão e exatidão

A exatidão e precisão do método foram avaliados a partir da leitura de soluções de Ge(IV) nos níveis de concentração de 2,0; 20 e $250 \mu\text{g L}^{-1}$, em matriz composta pelo extrato da fase ligante de FeOOH, com 10 réplicas independentes para cada nível de concentração. Os resultados são apresentados na TABELA 9.

TABELA 9 – RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO E PRECISÃO DO MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE Ge POR ICP OES.

Nível de concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração determinada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	%Recuperação	%RSD
2,0	2,3 \pm 0,2	115	9
20	19 \pm 1	90	5
250	244 \pm 1	97	1

FONTE: A autora (2022).

Os resultados de recuperação obtidos entre 97 - 115% demonstram uma adequada exatidão, bem como precisão com base nos valores de RSD inferiores à 20%.

4.2 FASES LIGANTES ALTERNATIVAS PARA O DISPOSITIVO DGT

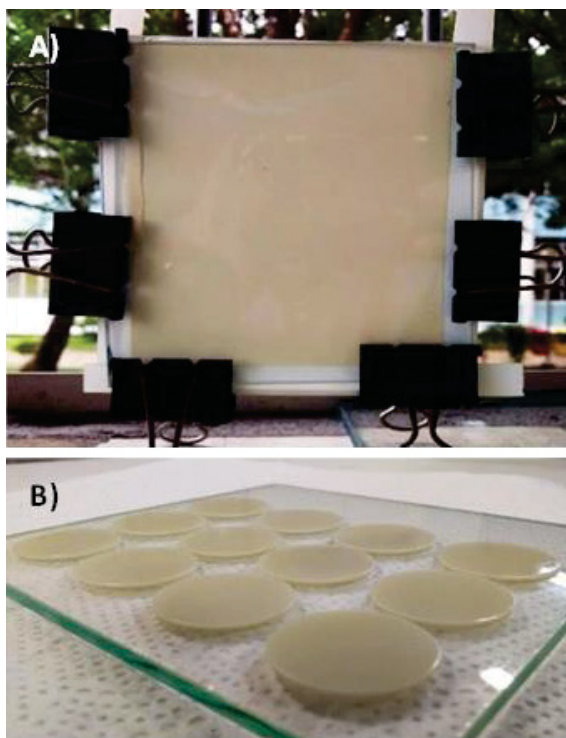
Os materiais avaliados neste trabalho foram escolhidos considerando sua capacidade de interação química e/ou física com as espécies H_4GeO_4 e H_3GeO_4^- presentes em meio aquoso na faixa de pH 6 - 8, indicadas pelo gráfico de distribuição de espécies (FIGURA 4).

A avaliação iniciou-se na etapa de confecção das fases ligantes, durante a imobilização em hidrogel de agarose 1,5% m v^{-1} . O hidrogel foi escolhido como material de suporte devido sua elevada estabilidade após o preparo, mantendo suas características químicas e físicas mesmo quando submetido a variações de pH (2 - 12), força iônica (0 - 1,0 mol L^{-1}) e temperatura (4 - 40 °C) (ZHANG e DAVISON, 1999; SHIVA *et. al.*, 2015; WANG *et. al.*, 2016).

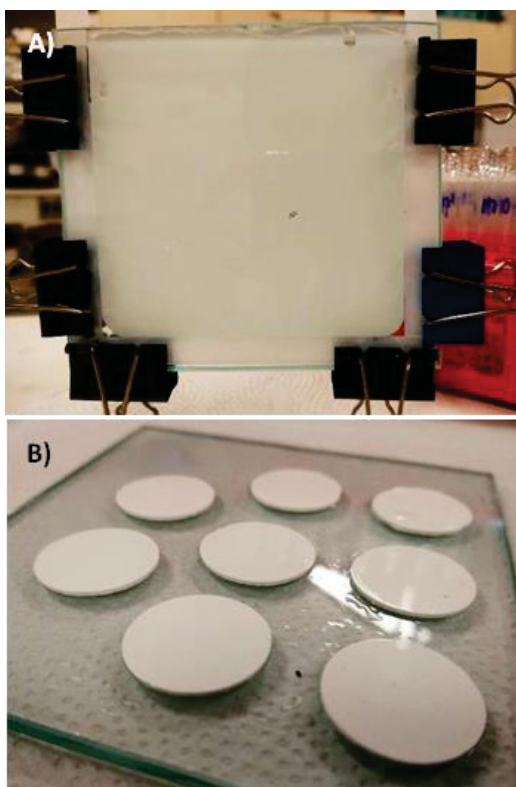
A fase ligante de MMT (12% m v^{-1}) em hidrogel de agarose foi considerada neste trabalho devido sua capacidade de acumular espécies catiônicas e aniônicas, mesmo sendo constituída por grupos funcionais Si-O⁻ e Al-O⁻ os quais conferem sítios de ligação negativos em sua estrutura (DOS ANJOS *et. al.*, 2014). A confecção das fases não apresentou maiores dificuldades, a suspensão em hidrogel de agarose apresentou elevada homogeneidade e rigidez, como apresentado na FIGURA 25.

Assim como a fase ligante de MMT, as fases de TiO_2 12% m v^{-1} foram confeccionadas sem maiores dificuldades, o material foi facilmente incorporado ao hidrogel de agarose e a suspensão pôde ser moldada no sistema proposto. A FIGURA 26 apresenta as fases confeccionadas com elevada homogeneidade e rigidez.

FIGURA 25 - FASE LIGANTE DE MMT IMOBILIZADA EM HIDROGEL DE AGAROSE.



FONTE: A autora (2019).

LEGENDA: **(A)** Suspensão de MMT em hidrogel de agarose durante a secagem e, **(B)** Discos de fase ligante de MMT com 1,0 mm de espessura e 2,5 cm de diâmetro.FIGURA 26 - FASE LIGANTE DE TiO₂ IMOBILIZADO EM HIDROGEL DE AGAROSE.

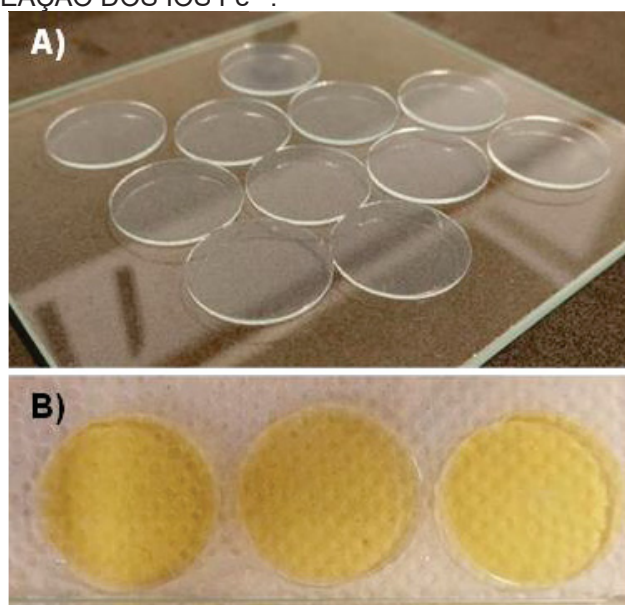
FONTE: A autora (2020).

LEGENDA: **(A)** Suspensão de TiO₂ em hidrogel de agarose durante a secagem e, **(B)** Discos de fase ligante de dióxido de titânio com 1,0 mm de espessura e 2,5 cm de diâmetro.

Ao contrário da MMT, a fase ligante de TiO_2 (anatase) tem sido utilizada especificamente na sorção de espécies aniônicas, mesmo demonstrando eficiência para acumulação de espécies catiônicas dependendo do pH. As principais aplicações deste material como fase ligante no dispositivo DGT são na acumulação de HPO_4^{2-} e H_2PO_4^- em águas superficiais; As(III) e As(V) em sedimento e Se(IV), Se(VI) e V(V) em águas oceânicas (PANTHER *et. al.*, 2011; PRICE *et. al.*, 2013; GORNY *et. al.*, 2019).

A confecção da fase ligante de ferrihidrita baseou-se no método de precipitação do material diretamente no disco de hidrogel de agarose, promovendo a obtenção de fases de maior homogeneidade. Após a confecção do disco de hidrogel com espessura referente à da fase ligante (1,0 mm), o mesmo foi imerso em solução de Fe(III) com o intuito de promover a permeação dos íons de Fe^{3+} através do hidrogel e em sua superfície, como apresentado na FIGURA 27.

FIGURA 27 - FASES LIGANTES DE FeOOH EM HIDROGEL DE AGAROSE: RESULTADO DO PROCESSO DE PERMEAÇÃO DOS ÍONS Fe^{3+} .



FONTE: A autora (2022).

LEGENDA: (A) Discos de hidrogel de agarose com 1,0 mm de espessura e 2,5 cm de diâmetro ($1,5\% \text{ m v}^{-1}$) e (B) Discos de hidrogel de agarose após imersão em solução de Fe(III) durante 2 horas.

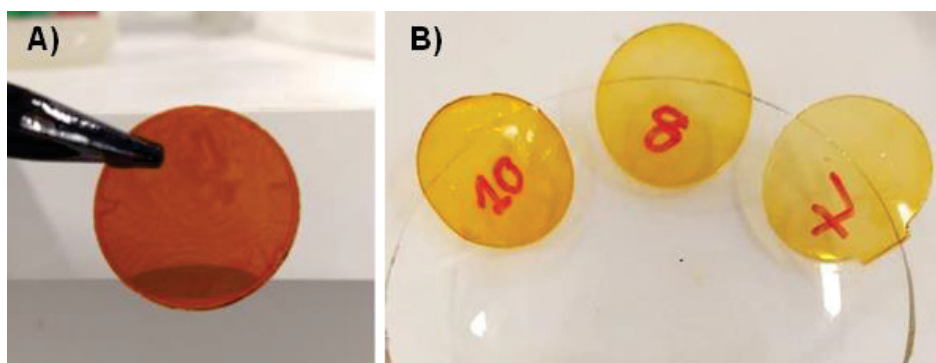
Posteriormente a essa etapa os discos foram adicionados a solução de NaOH para precipitação da ferrihidrita. Nesse processo o material foi formado, majoritariamente, na superfície do hidrogel devido ao curto tempo de imersão em

solução, que foi de 35 segundos (STOCKDALE, DAVISON e ZHANG, 2010). A massa média de Fe em cada disco foi de $0,37 \pm 0,03 \text{ mg cm}^{-2}$.

O método utilizado baseou-se nos estudos de Stockdale, Davison e Zhang (2008), no qual a precipitação da ferrihidrita foi realizada com o uso da solução tampão do ácido 2-etanossulfônico (2-(N-morpholino)ethanesulfonic acid), em pH 6,7. No entanto, devido à indisponibilidade do referido reagente em laboratório, neste trabalho, foram avaliadas soluções de NaOH em pH 7; 8; 10 e 14 para a realização da precipitação. A verificação da precipitação da ferrihidrita na superfície do hidrogel foi feita de modo visual, baseada na alteração de cor do hidrogel, de laranja para marrom avermelhado.

Em pH 14 (NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$) a alteração de cor do disco de hidrogel foi observada em apenas 35 segundos após a imersão em solução de NaOH (FIGURA 28A). Nas demais soluções não foi observada alteração de cor no hidrogel após o mesmo tempo de imersão. A FIGURA 28B apresenta as fases após 2 horas de imersão em solução de NaOH em pH 7; 8 e 10, mesmo após esse tempo não foi observada a formação da FeOOH como em pH 14.

FIGURA 28 - FASES LIGANTES DE FeOOH PRECIPITADAS EM HIDROGEL DE AGAROSE: PRECIPITAÇÃO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH.



FONTE: A autora (2022).

LEGENDA: (A) Fases ligantes de FeOOH após precipitação em solução de NaOH em pH 14 e, (B) Fases ligantes de ferrihidrita após imersão durante 2 horas em solução de NaOH em pH 7; 8 e 10.

Diante dos resultados, optou-se por manter a utilização da solução de NaOH em pH 14 para precipitação da FeOOH, obtendo-se fases ligantes visualmente homogêneas em um tempo curto de precipitação. Como apresentado na FIGURA 28A, a fase ligante apresentou elevada homogeneidade e rigidez sendo esta considerada nas etapas posteriores do trabalho.

A escolha da FeOOH como fase ligante para as espécies inorgânicas de Ge(IV) baseou-se em sua elevada eficiência de acumulação de espécies aniônicas, relatada na literatura. Estudos relatam o acúmulo de espécies inorgânicas Ge em solo e sedimento à base de óxidos de Fe, embasando sua aplicação como fase ligante no dispositivo DGT (POKROVSKY *et. al.*, 2006; SANTNER *et. al.*, 2010; PANTHER *et. al.*, 2011; PRICE *et. al.*, 2013).

4.2.1 Avaliação da sorção de Ge(IV) pelas fases ligantes e do agente extrator

4.2.1.1 Fase ligante de MMT

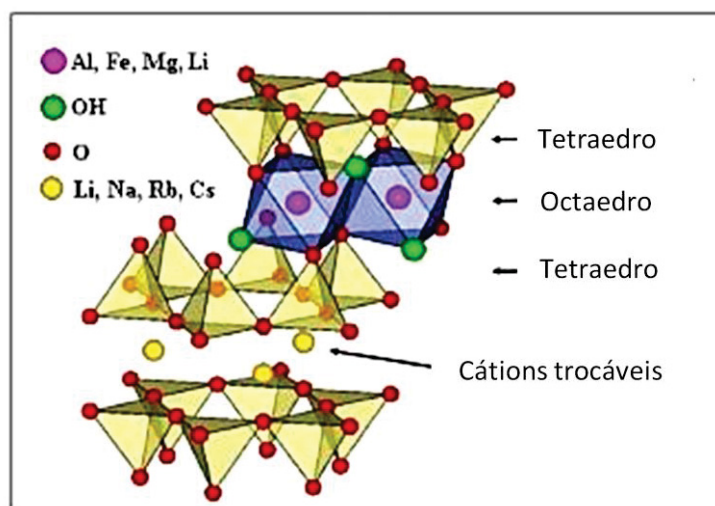
As fases ligantes confeccionadas anteriormente foram avaliadas com relação ao processo de sorção das espécies inorgânicas de Ge(IV) em soluções com condições similares a de águas naturais, de modo a escolher a fase mais adequada para ser empregada no dispositivo DGT. O agente extrator foi avaliado em conjunto a partir do cálculo do fator de eluição (f_e) obtido, segundo a equação matemática (4), para cada conjunto de fase ligante e solvente avaliado.

A porcentagem de sorção de Ge(IV) foi inferida a partir do balanço de massa, onde $17 \pm 2\%$ da concentração de Ge disponível em solução foi sorvida pela fase ligante de MMT. A baixa porcentagem pode estar correlacionada ao caráter das interações eletrostáticas entre as espécies inorgânicas de Ge predominantes em meio aquoso e a estrutura da MMT. De acordo com o gráfico de distribuição de espécies de Ge (FIGURA 4) em meio aquoso, em pH 6 - 8, as principais espécies presentes são o H_4GeO_4 ($pK_a = 9,3$) e seu produto de dissociação $H_3GeO_4^-$, nesta mesma faixa de pH a MMT possui sítios ligantes de carga negativa em sua estrutura devido à desprotonação dos grupos $Al-O^-$ e $Si-O^-$ em pH 6,5, conferindo ao material uma carga superficial negativa.

Dessa maneira, as interações eletrostáticas entre estas espécies e a MMT são de caráter, majoritariamente, repulsivas as quais impedem a sorção pela formação de complexos de esfera externa. Mesmo com este impeditivo, espécies aniônicas podem ser sorvidas pela MMT pela formação de complexos de esfera interna, por meio de interações eletrostáticas fracas entre os oxinânios e os átomos de Al e Si presentes nas lamelas octaédricas da MMT (FIGURA 29), sendo este um dos mecanismos responsáveis pela sorção de espécies metálicas no argilomineral

(CARROL, 1959; XI, HE e LIN, 2011; DOS ANJOS *et. al.*, 2014; DOS ANJOS, ABATE e GRASSI 2017).

FIGURA 29 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DA ESTRUTURA CRISTALINA DO ARGILOMINERAL MONTMORILONITA.



FONTES: MAGALHÃES *et. al.* (2013).

Estudos na literatura, como o de Peak, Saha e Huang (2006) mostram que espécies aniônicas de Se (SeO_3^{2-} e SeO_4^{2-}) são sorvidas em MMT pela formação de complexos de esfera interna, a partir de interações eletrostáticas fracas diretamente com Al das lamelas octaédricas. Dos Anjos e colaboradores (2017) também relataram que espécies de vanádio (HVO_4^{2-}) e arsênio (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-}) são sorvidas pelo argilomineral pelo mesmo mecanismo.

Os resultados obtidos para Ge(IV) neste trabalho são similares aos reportados por Dos Anjos e colaboradores (2017), que utilizaram a mesma fase ligante para sorção de arsênio e vanádio (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , HVO_4^{2-} , $\text{VO}_2(\text{OH})^{3-}$) em águas naturais. A sorção destas espécies permaneceu na faixa de 15 a 50%.

Em conclusão e diante dos resultados e dos relatos na literatura, pode-se inferir que a sorção das espécies inorgânicas de Ge(IV) em MMT siga o mesmo mecanismo, justificando a baixa porcentagem de sorção observada.

Com relação aos agentes extratores, para a fase ligante de MMT, foram avaliadas três soluções ácidas: HNO_3 65% v v⁻¹, HCl 6,0 mol L⁻¹ e uma solução de HNO_3 :HF (1:1). Os resultados obtidos permaneceram abaixo do LOQ instrumental (Ge: $2,1 \pm 0,2 \mu\text{g L}^{-1}$) quando utilizado os três extratores, impossibilitando o cálculo do fator de eluição.

Segundo Davison (2016) o fator de eluição/extração varia tipicamente entre 0,75 - 1,0. No dispositivo comercial com fase ligante de Chelex-100 utiliza-se uma solução de HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para a extração das espécies metálicas, o fator de eluição descrito é de 0,8. Dos anjos e colaboradores (2017) obtiveram resultados diferentes do obtido neste trabalho para a fase de MMT, os autores utilizaram uma solução de HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e um tempo de extração de 24 horas e relataram um fator de eluição para As(V) e V(V) de 0,85 e 0,80, respectivamente.

Diante dos resultados do trabalho de Dos anjos e colaboradores (2017), a ineficiência na extração de Ge(IV) da fase pode estar relacionada ao reduzido tempo de contato da solução ácida com a fase ligante, impossibilitando a extração eficiente do analito.

Na etapa de eluição foi empregada a técnica de extração assistida por ultrassom, o qual teve como objetivo promover o aumento da eficiência do processo de dessorção das espécies de Ge(IV) a partir da fragmentação da fase ligante. As bolhas de cavitação, geradas pela ação do ultrassom, favoreceram a fragmentação das fases ligantes aumentando a área superficial em contato com o HNO_3 concentrado, conseqüentemente, intensificando a extração das espécies. O uso do HNO_3 concentrado no processo promoveu a obtenção de uma solução compatível com o ICP OES e, ao mesmo tempo, a preservação da amostra.

A ação do ultrassom também aumentou a frequência analítica do processo, uma vez que diminuiu o tempo para eluição das espécies. Pela técnica DGT sugere-se um tempo de 24 horas para a extração, com o uso de uma solução de HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, já pelo método empregado neste trabalho em apenas 5 minutos a extração é realizada.

4.2.1.2 Fase ligante de TiO_2

A porcentagem de sorção de Ge(IV) utilizando a fase ligante de TiO_2 foi de $24 \pm 2\%$, maior que a obtida com o uso da fase ligante de MMT. O processo de sorção nesta fase está relacionado ao ponto de carga zero do material (PCZ), o qual corresponde ao pH em que o material possui carga superficial nula. Quando o $\text{pH} < \text{PCZ}$ o material possui os sítios ligantes protonados em sua superfície, conferindo uma carga positiva, do contrário, quando o $\text{pH} > \text{PCZ}$ o material possui carga superficial negativa (PANTHER *et. al.*, 2010; CHOSTACK *et. al.*, 2015).

Considerando que próximo a pH 6,5 o dióxido de titânio apresenta carga superficial zero, devido seu PCZ localizar-se entre pH 5,5 - 6,5, a sorção das espécies de Ge(IV) na fase ligante pode ser atribuída a ausência de cargas negativas na superfície do TiO₂ facilitando a sorção de espécies neutras e aniônicas de Ge(IV) na fase ligante.

A justificativa para o uso deste material no presente trabalho baseia-se em estudos na literatura que mostram a elevada eficiência de TiO₂ na sorção de elementos que formam espécies aniônicas em águas naturais. Bennett e colaboradores (2010) reportaram porcentagens de adsorção de As(III), As(V) e Se(IV) na faixa de 96 - 100%. Por sua vez, Panther e colaboradores (2013) mostraram que a fase ligante de TiO₂ apresentou uma adsorção na faixa de 88 - 113% para Mo(VI), V(V), Sb(V) e W(VI) em experimentos realizados sob condições de águas naturais. Em comparação com resultados reportados por estes autores a sorção de Ge(IV) pela fase ligante de TiO₂ não foi eficiente.

Entre os agentes extratores avaliados para esta fase, a solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ apresentou o maior fator de eluição, com valor de 0,55. No entanto, o resultado obtido permaneceu abaixo de aplicações descritas na literatura para a eluição de As(III), As(V) e Se(IV) com a mesma fase, onde obteve-se um fator acima de 0,75 para esses elementos (BENNETT *et. al.*, 2010; PANTHER *et. al.*, 2010).

4.2.1.3 Fases ligantes de FeOOH

A aplicação da fase ligante de ferrihidrita para a sorção das espécies de Ge(IV) proporcionou o melhor resultado dentre todas as fases ligantes avaliadas. O percentual de sorção do analito na fase foi de 86 ± 2%.

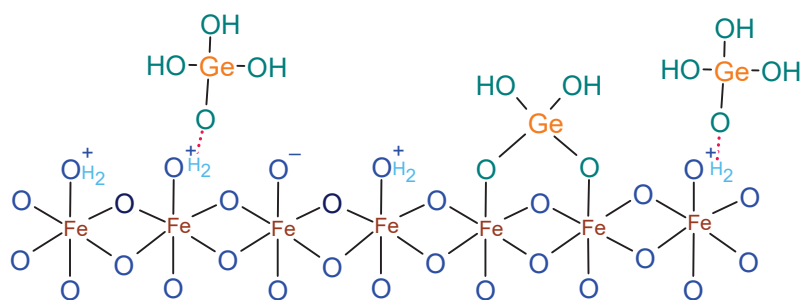
A elevada acumulação pode ser atribuída ao caráter siderófilo de Ge e a homogeneidade da fase ligante constatada de forma visual, sendo esta última característica de elevada importância na confecção de fases ligantes para o dispositivo DGT, a qual assegura um número maior de sítios ligantes (FeOH₂⁺) disponíveis na superfície do gel, conseqüentemente, aumentando as interações entre a fase e analito e a formação dos complexos responsáveis pela sorção das espécies de Ge(IV), como H₃GeO₄⁻ (LUO *et. al.*, 2010).

Em conjunto, a protonação dos sítios de complexação da ferrihidrita observada até pH 8 (PCZ = 8,1) proporciona o estabelecimento de interações

eletrostáticas atrativas entre o material e as espécies de carga negativa de Ge(IV), aumentando a sorção na fase ligante (IWAI e HASHIMOTO, 2017).

Com base nessas considerações e nos mecanismos de sorção propostos para outros oxianions em FeOOH, propôs-se neste trabalho um mecanismo de sorção das espécies de Ge(IV) na fase ligante de ferrihidrita apresentado na FIGURA 30.

FIGURA 30 - PROPOSTA DE MECANISMO DE SORÇÃO DAS ESPÉCIES H_4GeO_4 E $H_3GeO_4^-$ NA FASE LIGANTE DE FERRIHIDRITA.



FONTE: Adaptado de BÖRSIG *et al.*, 2017.

Nesse mecanismo, as espécies H_4GeO_4 e $H_3GeO_4^-$ podem ser sorvidas em sítios ligantes positivos ($FeOH_2^+$) através de interações eletrostáticas, formando complexos de esfera externa. Além disso, a sorção pode ocorrer por meio de interações com o Fe da estrutura, resultando na formação de complexos de esfera interna.

Com relação aos solventes avaliados para extração, a escolha baseou-se em estudos na literatura (BENNETT *et al.*, 2010) e no mecanismo de sorção Ge(IV) pela FeOOH, o qual ocorre por meio de interações eletrostáticas. O uso de HNO_3 concentrado proporcionou o maior fator de extração, com $f_e = 0,91$, ao contrário do obtido com uso da solução de NaOH de $f_e = 0,08$ e com a solução de HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de $f_e = 0,23$. O elevado valor de f_e deve-se à quebra, em pequenos pedaços, da maioria das fases no momento da adição do ácido, liberando as espécies em solução e, conseqüentemente, aumentando a recuperação de Ge.

O valor de f_e obtido utilizando a solução ácida foi similar ao descrito na literatura para a fase de FeOOH e outros oxianions, de 0,9 - 1,0 (MASON *et al.*, 2005; ZHANG *et al.*, 1998) e maiores do que quando utilizadas soluções de HCl, H_2SO_4 e HNO_3 a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de 0,80; 0,74 e 0,74, respectivamente (PANTHER *et al.*, 2010; BENNETT *et al.*, 2011).

Mesmo com o aumento da concentração de Fe na solução extratora não foram observadas interferências espectrais significativas nas medidas de Ge nos extratos por ICP OES, como comprovado e discutido no tópico 4.1.2. O uso do HNO₃ em ICP OES também contribuiu para a ausência de interferências instrumentais no momento das medidas. Diante disso, o HNO₃ concentrado foi escolhido como solvente de extração para a fase de FeOOH.

A avaliação da sorção de Ge(IV) somente em hidrogel de agarose, na ausência de qualquer material ligante, também foi realizada. Os resultados mostraram que nenhuma espécie de Ge(IV) é sorvida pelo hidrogel, confirmando que a sorção ocorre exclusivamente devido à presença de FeOOH. A ausência de interações é explicada pelo fato do hidrogel de agarose ser formado por um emaranhado de polissacarídeos que possuem sítios de ligação de carga zero em pH < 7, justificando a ausência de interações eletrostáticas capazes de promover a sorção das espécies de Ge(IV) (GOLMOHAMADI; DAVIS e WILKINSON, 2012; WHANG, *et al.*, 2016).

Em conclusão aos resultados obtidos através da avaliação das fases ligantes, a fase de FeOOH foi escolhida como a fase mais adequada para a aplicação no dispositivo DGT, devido a sua elevada capacidade de sorção frente às demais fases ligantes avaliadas. Assim, perante a definição da fase ligante os estudos de caracterização da fase e performance do dispositivo DGT foram realizados. Os resultados são discutidos a seguir.

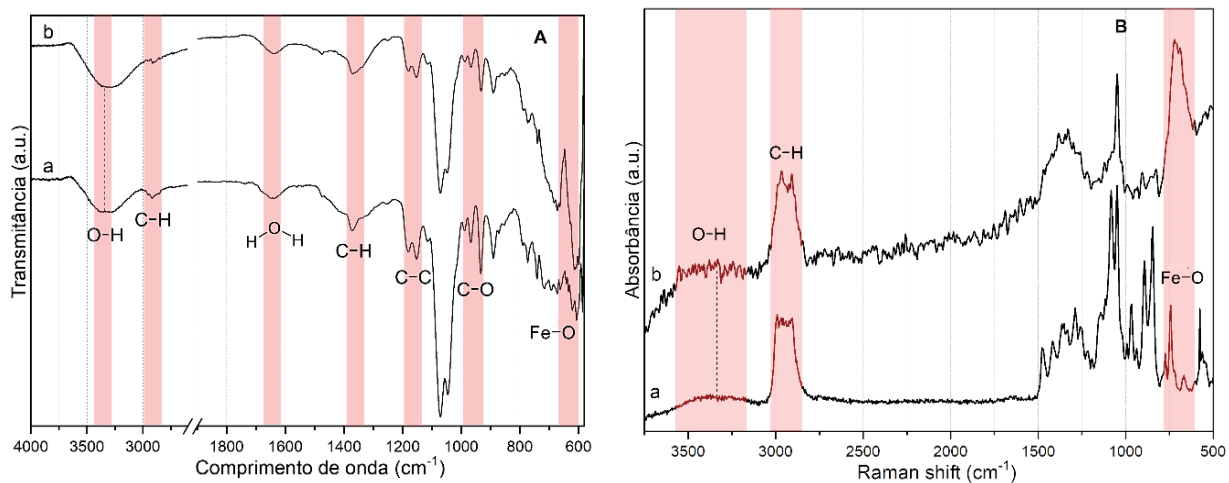
4.3 CARACTERIZAÇÃO DA FASE LIGANTE DE FeOOH

A caracterização da fase ligante foi realizada através de técnicas de caracterização de sólidos, a fim de se verificar a homogeneidade da fase para além da constatação visual. As análises foram realizadas nos discos de hidrogel de agarose antes e após a precipitação da ferrihidrita, sendo estes secos em temperatura ambiente antes das análises.

A escolha das técnicas de caracterização baseou-se nos seguintes objetivos: (i) verificar a distribuição das partículas de FeOOH no hidrogel de agarose, de forma a comprovar a homogeneidade da fase e (ii) investigar o possível mecanismo de interação das partículas de FeOOH com o hidrogel.

Os espectros FTIR-ATR dos discos de hidrogel de agarose antes e após a precipitação da FeOOH, apresentados na FIGURA 31, são muito similares.

FIGURA 31 - ESPECTROS DE FTIR-ATR E RAMAN DOS DISCOS DE HIDROGEL DE AGAROSE E DA FASE LIGANTE DE FeOOH.



FONTE: A autora (2022).

LEGENDA: **(A)** Espectros de FTIR-ATR e **(B)** Raman dos discos de hidrogel de agarose antes (a) e após precipitação da ferridrita (b). As faixas em vermelho evidenciam as bandas encontradas nos espectros.

No geral, as bandas situadas na região de $3000 - 3650 \text{ cm}^{-1}$ e em 1640 cm^{-1} correspondem ao estiramento da ligação O-H e à flexão da molécula de água, respectivamente (CAO e LI, 2021).

Quando os dois espectros são comparados, é possível observar que há um deslocamento do ponto central da banda de estiramento O-H para números de ondas menores, passando de 3340 cm^{-1} (agarose) para 3315 cm^{-1} após a precipitação da FeOOH. Resultados similares foram observados por Rafi e colaboradores (2015) e por Serenjuh, Hashemi, Rasoolzadeh (2015) ao associarem agarose com partículas contendo ferro, sugerindo a formação de ligações de hidrogênio entre agarose e o grupo hidroxila (O-H) ligado ao Fe.

As demais bandas observadas nos espectros podem ser atribuídas à estrutura do hidrogel de agarose. As bandas na região de $2800 \text{ a } 3000 \text{ cm}^{-1}$ correspondem aos estiramentos simétrico e assimétrico das ligações C-H, enquanto bandas das vibrações de flexão simétrica e assimétrica destas ligações estão em 1370 cm^{-1} e 1474 cm^{-1} (RAJASULOCHANA e GUNASEKARAN, 2009; RESAEI; NASIRPOUR e TAVANAI, 2016; CAO *et al.*, 2018).

Na região de 1260 cm^{-1} a 1180 cm^{-1} estão as bandas referentes às ligações C-C enquanto entre 1150 cm^{-1} e 920 cm^{-1} são observados os sinais das vibrações das ligações C-O, características de polissacarídeos (FREITAS *et al.*, 2009; CAO *et al.*, 2018; CAO e LI, 2021). Importante ressaltar que o hidrogel de agarose é formado por

uma estrutura emaranhada de polissacarídeos, confirmando as bandas identificadas nos espectros.

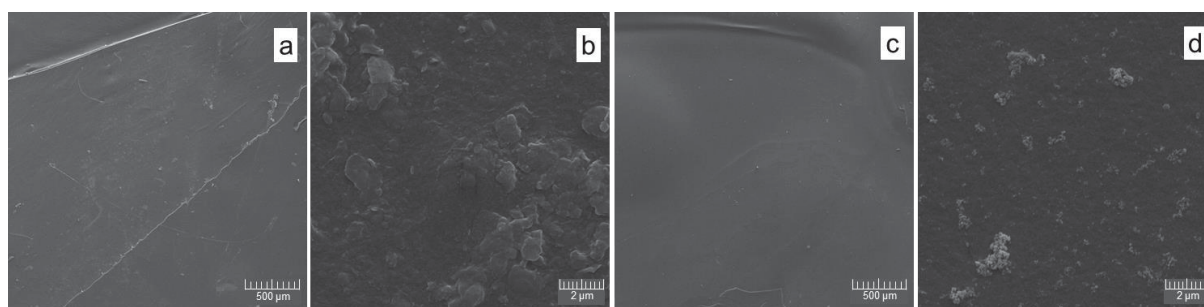
No espectro do disco de hidrogel agarose após a precipitação da FeOOH (FIGURA 31A-b), houve um aumento na intensidade dos sinais na região de 700 a 600 cm^{-1} , que pode estar relacionado com a sobreposição das bandas de vibração da ligação Fe-O que se situam nesta mesma região (SUN *et al.*, 2022).

Na análise onde se empregou a espectroscopia Raman (FIGURA 31B), os espectros obtidos foram similares aos de FTIR-ATR (FIGURA 31A), com a banda atribuída à ligação O-H na região de 3100 a 3600 cm^{-1} e da ligação C-H nas regiões de 2800 a 3050 cm^{-1} e de 1300 a 1500 cm^{-1} (YUEN *et al.*, 2009).

Assim como nos espectros de FTIR, os resultados da espectroscopia Raman mostram um deslocamento da banda da ligação O-H após a precipitação da FeOOH, possivelmente devido às interações de hidrogênio entre a ferridrita e o hidrogel de agarose (RAFI *et al.*, 2015; SERENJEH; HASHEMI e RASOOLZADEH, 2015). Ademais, as bandas presentes no hidrogel de agarose na região de 700 a 500 cm^{-1} , são sobrepostas por uma banda mais alargada quando ocorre a precipitação do material devido à presença das bandas de Fe-O.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fases, apresentadas na FIGURA 32, não indicaram diferenças na superfície do hidrogel de agarose antes e após a precipitação da ferrihidrita.

FIGURA 32 - IMAGENS DE MEV DO DISCO DE HIDROGEL DE AGAROSE E DA FASE LIGANTE DE FeOOH.



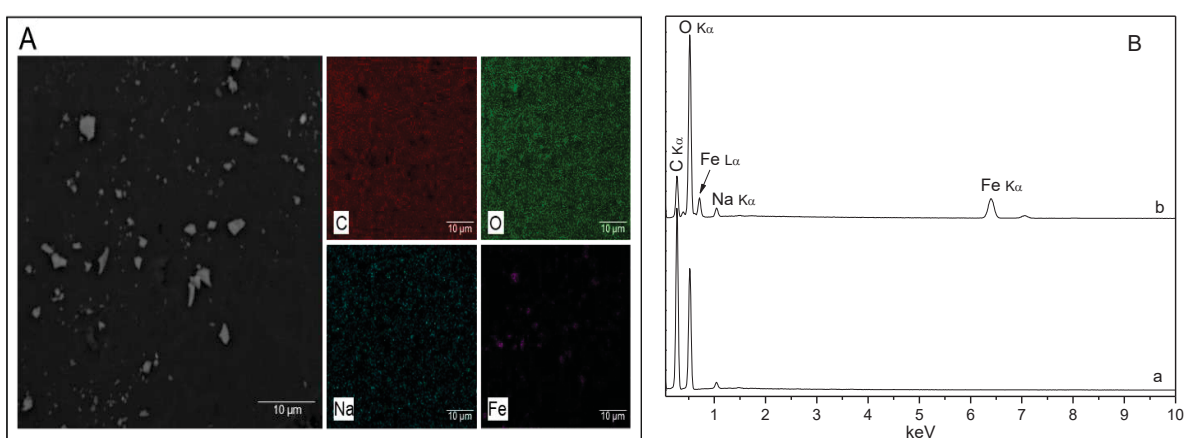
FONTE: A autora (2022).

LEGENDA: Imagens de MEV dos discos de agarose antes (a, b) e após (b, c) a incorporação da ferridrita, obtidas com ampliações de 500x (a, c) e 20kx (b, d).

Ambas as fases apresentaram uma superfície uniforme e lisa quando observada com ampliação de 500 vezes (FIGURA 32 a,c). Com o aumento da resolução (FIGURA 32 b,d), foi possível observar a rugosidade da superfície dos

discos de hidrogel de agarose e a presença de partículas aderidas à superfície do hidrogel após a precipitação da FeOOH (FIGURA 32d). Essas partículas são visualizadas com uma coloração mais clara na imagem e correspondem as partículas de FeOOH formadas na superfície do hidrogel de agarose, que foi comprovada pelo mapeamento realizado na análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS, do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*) (FIGURA 33A).

FIGURA 33 - ANÁLISE DE EDS DAS FASES DE HIDROGEL DE AGAROSE E DA FASE DE FeOOH.



FONTE: A autora (2022).

LEGENDA: Mapeamento de EDS do disco de agarose após a precipitação da FeOOH (A) e espectros de EDS (B) dos discos de agarose antes (a) e após (b) a precipitação da FeOOH.

Estes resultados indicam que a FeOOH é precipitada na superfície do hidrogel, como mencionado anteriormente, não havendo a formação de precipitados no interior do disco de agarose, resultado da rápida precipitação da fase em solução de NaOH, constatada visualmente em 35 segundos.

Resultados similares foram observados por técnicas microscópicas, quando da incorporação de nanopartículas de ouro e de prata, indicando que as partículas permaneceram aderidas na superfície dos discos de hidrogel de agarose (MA *et al.*, 2014; ONOFRE-CORDEIRO *et al.*, 2018). Diferentemente dos resultados obtidos no trabalho de Luo e colaboradores (2016), que imobilizaram a FeOOH em hidrogel, os quais relataram a presença de ferro tanto na superfície como no interior das redes do gel.

Os resultados de EDS (FIGURA 33) indicaram a presença dos elementos esperados para ambas as fases, com elevados teores de C e O, além do Fe que foi observado no hidrogel de agarose após precipitação da FeOOH. Na imagem do

mapeamento realizado (FIGURA 33A), é possível observar que os pontos mais claros correspondem ao Fe, com detalhamento na imagem de coloração púrpura, evidenciando a formação da FeOOH na superfície do hidrogel de agarose.

A presença de Na nos espectros de ambos os discos de hidrogel (FIGURA 33B) é justificada pelo armazenamento dos discos que é realizado em solução de NaNO₃ e a maior intensidade do sinal referente ao Na no disco de hidrogel após a precipitação do ferro (FIGURA 33B-b) é oriundo da reação de precipitação da ferrihidrita com NaOH.

4.4 DESEMPENHO DO DISPOSITIVO DGT COM FASE LIGANTE DE FeOOH

4.4.1 Influência da força iônica e pH

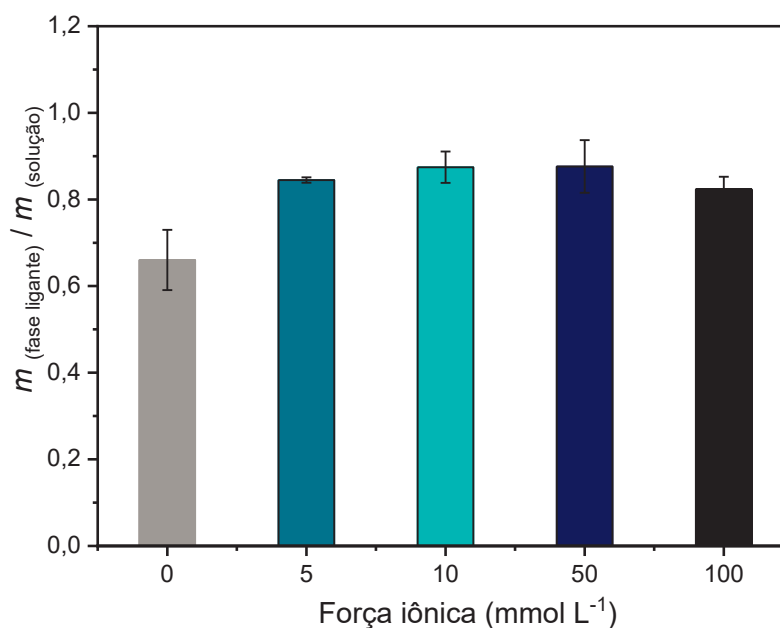
A força iônica e o pH são parâmetros relevantes na avaliação da adsorção/sorção de espécies elementares em fases ligantes aplicadas à técnica DGT. O aumento da população de íons em solução e o pH podem alterar as interações eletrostáticas responsáveis pelo mecanismo de retenção dos analitos na fase ligante, diminuindo ou aumentando o acúmulo de massa.

A influência da força iônica da solução na sorção de H₄GeO₄ e H₃GeO₄⁻ foi avaliada e os resultados apresentados na FIGURA 34.

Da ausência de força iônica à solução de 5 mmol L⁻¹, os resultados apontaram um aumento de 66 ± 1% para 84 ± 1% na sorção. O aumento do acúmulo de massa na fase ligante foi promovido pela presença dos íons Na⁺ na interface fase ligante-solução, as cargas presentes na interface aumentam a atração eletrostática entre as espécies inorgânicas de Ge(IV) e a fase ligante de ferrihidrita, aumentando a massa acumulada na fase.

Na faixa de 5 - 10 mmol L⁻¹ a sorção média de H₄GeO₄ e H₃GeO₄⁻ nas fases ligantes foi de 85 ± 1%, com RSD de 9%. A estabilidade do acúmulo de massa evidencia que o aumento da concentração de íons em solução não interfere na sorção das espécies de Ge(IV) pela fase ligante.

FIGURA 34 - VARIAÇÃO DA MASSA DE Ge ACUMULADA NA FASE LIGANTE DE FeOOH EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DE pH DA SOLUÇÃO: INFLUÊNCIA DA FORÇA IÔNICA NA SORÇÃO DE H_4GeO_4 e $H_3GeO_4^-$.



FONTE: A autora (2022).

NOTA: As barras representam o desvio padrão (n=3).

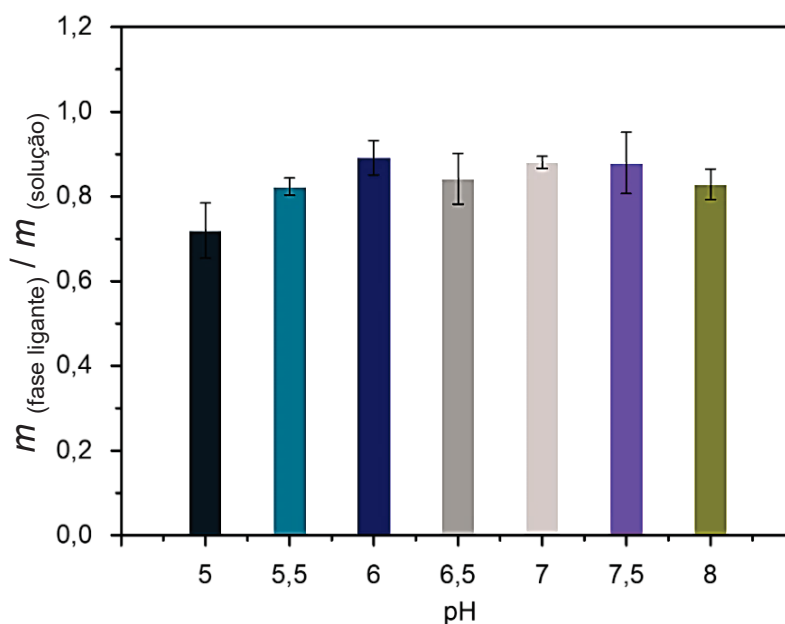
LEGENDA: $m_{(fase\ ligante)}$: massa de Ge (μg) acumulada na fase ligante; $m_{(sol)}$: massa de Ge (μg) disponível em solução.

Comportamento similar foi observado por Luo e colaboradores (2010), que utilizaram a fase de ferrihidrita para adsorção de espécies aniônicas de V(V), As(V), Se(VI) e Sb(V). A concentração dos analitos determinados na fase ligante permaneceram inalteradas perante o aumento da força iônica da solução.

A avaliação da influência do pH foi realizada na faixa de 5,0 a 8,0, os resultados desta avaliação são apresentados na FIGURA 35. Na faixa entre pH 5,5 a 8 a porcentagem de sorção de Ge(IV) não apresentou variações significativas, com média de $85 \pm 2\%$ e RSD de 2%. Este resultado indica que, na faixa de pH avaliada, não ocorrem alterações significativas de carga na fase ligante capazes de modificar as interações eletrostáticas que contribuem para a sorção de H_4GeO_4 e $H_3GeO_4^-$ na fase.

Nesta faixa de pH a FeOOH possui seus sítios ligantes ($FeOH_2^+$) protonados, conferindo uma carga superficial positiva ao material, justificando a interação atrativa pelas espécies de Ge(IV) presentes nesta faixa de pH (FIGURA 4). Comportamento similar foi observado para As(V), As(III) e Se(IV) na faixa de pH 4-8 quando adsorvidas pela FeOOH (PRICE; TEASDALE e JOLLEY, 2013).

FIGURA 35 - VARIAÇÃO DA MASSA DE Ge ACUMULADA NA FASE LIGANTE DE FeOOH EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DE pH DA SOLUÇÃO: INFLUÊNCIA DO pH NA SORÇÃO DE H_4GeO_4 E $H_3GeO_4^-$.



FONTE: A autora (2022).

NOTA: As barras representam o desvio padrão (n=3).

LEGENDA: $m_{(fase\ ligante)}$: massa de Ge (μg) acumulada na fase ligante; $m_{(sol)}$: massa de Ge (μg) disponível em solução.

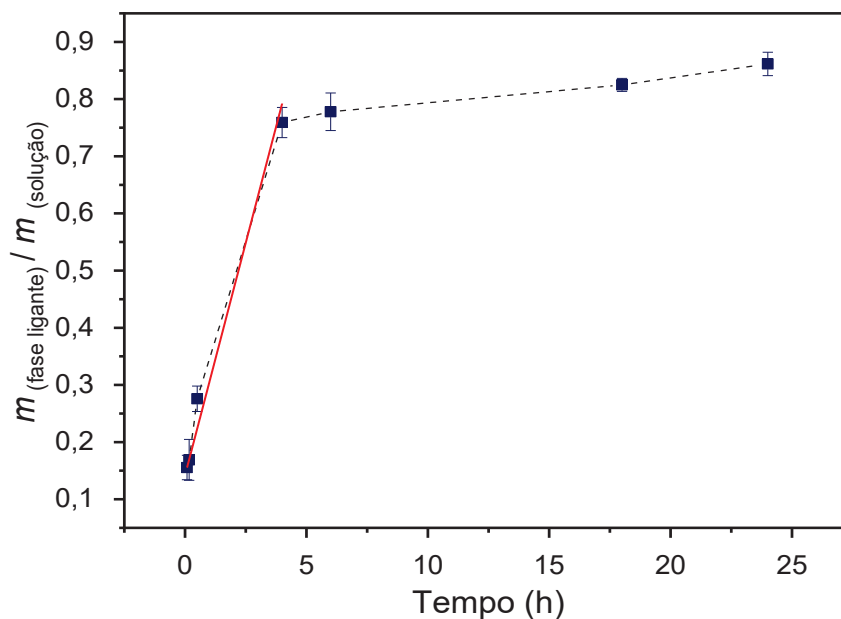
Com base nos resultados da FIGURA 35 foi observada a redução da sorção de Ge(IV) em pH 5,0, com uma taxa de $72 \pm 6\%$, queda de 15% com relação à média de sorção observada anteriormente. Esse desfavorecimento pode ser atribuído à predominância de espécies de H_4GeO_4 , eletrostaticamente neutras, em meio mais ácido (FIGURA 4), proporcionando a diminuição da sorção de Ge(IV) na fase ligante.

4.4.2 Sorção de H_4GeO_4 e $H_3GeO_4^-$ por tempo de imersão da fase ligante de FeOOH

A técnica DGT é fundamentada no acúmulo linear da massa do analito ao longo do tempo de imersão do dispositivo, sendo assim, para garantir o uso correto da equação que rege a técnica e, conseqüentemente, determinações com adequada precisão e exatidão dos analitos uma correlação (R^2) acima de 0,95 entre a massa acumulada e o tempo de imersão da fase ligante é requerida.

Diante disso, realizou-se a avaliação da cinética de sorção das espécies de Ge na fase ligante de ferrihidrita, com os resultados apresentados na FIGURA 36.

FIGURA 36 – VARIACÃO DA MASSA DE Ge ACUMULADA NA FASE LIGANTE DE FeOOH POR TEMPO DE IMERSÃO.



FONTE: A autora (2022).

NOTA: As barras representam o desvio padrão (n=3).

LEGENDA: $m_{(fase\ ligante)}$: massa de Ge (μg) acumulada na fase ligante; $m_{(solução)}$: massa de Ge (μg) disponível em solução.

A sorção exibe um aumento progressivo e linear até um período de imersão de 4 horas, mantendo a tendência até as 24 horas subsequentes. A correlação obtida foi de $R^2 = 0,9747$ acima do valor requerido pela técnica ($R^2 = 0,95$), dessa forma conclui-se que a fase ligante avaliada pode ser aplicada no dispositivo DGT. Por meio dos resultados é possível observar ainda que a formação dos complexos na superfície do material é rápida, alcançando 70% de sorção após 5 horas de imersão da fase ligante, aspecto que pode ser atribuído à homogeneidade da fase.

Resultados similares também foram demonstrados por Price, Teasdale e Jolley (2013) para a adsorção de espécies aniônicas de As(V), As(III), V(V) e Se(IV), cuja a porcentagem de adsorção foi acima de 90% para os elementos após 4 horas de imersão.

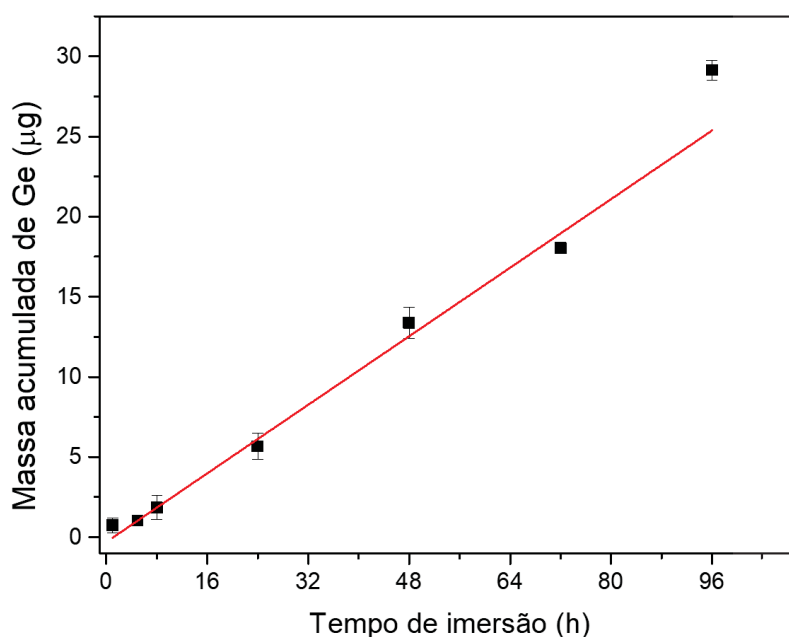
4.4.3 Determinação do coeficiente de difusão aparente de Ge(IV) (D_{DGT})

De acordo com a equação matemática (1) a concentração das espécies lábeis determinada pelo uso do dispositivo DGT é dependente do coeficiente de difusão destas espécies. O coeficiente de difusão de Ge(IV) em hidrogel de agarose foi

determinado pela primeira vez neste trabalho, sob condições de pH e força iônica similares à de água doce natural.

O cálculo do coeficiente foi realizado através da avaliação do acúmulo da massa de Ge(IV) no dispositivo em função do tempo de imersão deste, apresentado na FIGURA 37 e aplicando as equações (2) e (6).

FIGURA 37 - MASSA DE Ge(IV) ACUMULADA NO DISPOSITIVO DGT EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO.



FONTE: A autora (2022).

NOTA: As barras representam o desvio padrão (n=3).

O gráfico evidencia o acúmulo linear da massa de Ge(IV) após 96 horas de imersão do dispositivo DGT, apresentando um $R^2 = 0,9797$, concordando com a previsão teórica da técnica na qual a regressão deve apresentar $R^2 > 0,95$. O valor calculado para o coeficiente de difusão de Ge(IV) foi de $8,28 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, para a aplicação de um dispositivo com fase difusiva de hidrogel de agarose de espessura de 0,8 mm e membrana filtrante de 0,12 mm.

O valor de D_{DGT} calculado é próximo ao descrito para outros elementos que predominam como espécies aniônicas em meio aquoso, como As(III), Se(IV) e Cr(VI), com valores de 7,45; 7,05 e $8,50 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente (PRICE; TEASDALE e JOLLEY, 2013; DGT[®] Research, 2023). Este valor evidencia a ausência de interferências durante o fluxo das espécies de Ge(IV) pela fase difusiva de agarose, geralmente ocasionadas por interações eletrostáticas repulsivas entre as espécies

amostradas e as cargas presentes no hidrogel, ou limitações físicas ocasionadas pelo tamanho das espécies que dificultam sua passagem pelos poros do hidrogel.

Como o dispositivo DGT é um amostrador passivo cinético, este não foi projetado para alcançar um estado de equilíbrio na acumulação dos analitos durante a implantação, por essa razão, o conhecimento prévio da capacidade de acumulação das espécies com o tempo é necessário também para se determinar o tempo de amostragem do dispositivo, a fim de se atender aos requisitos da técnica (DAVISON, 2016). Diante disso, os resultados apontaram que, para garantir uma amostragem eficiente de Ge(IV) aplicando o dispositivo DGT e o coeficiente calculado, o tempo de amostragem deve ser de até 96 horas.

4.4.4 Determinação do LOD para o dispositivo DGT (LOD_{DGT})

O limite de detecção determinado para o dispositivo DGT foi de $0,025 \pm 0,008$ nmol L⁻¹ a 25 °C ($1,8 \pm 0,8$ ng L⁻¹), com RSD de 2%. Os valores de LOD reportados na literatura para espécies aniônicas não apresentam uma similaridade, no entanto, são descritos à nível traço assim como o valor determinado para Ge(IV).

Price, Teasdale e Jolley (2013) reportaram um limite detecção para As(III) de 0,18 nmol L⁻¹. Já Luo, Santer e Davison (2010) obtiveram valores de LOD para Se(VI) e Sb(V) de 2,61 e 1,78 nmol L⁻¹, respectivamente. O dispositivo utilizado por estes autores era composto pela mesma fase ligante do presente estudo.

Diante dos resultados, pode-se concluir que o dispositivo DGT avaliado pode ser utilizado para a amostragem de Ge(IV) em água doce atendendo aos requisitos da técnica.

4.4.5 Ensaio de recuperação com dispositivo DGT

O dispositivo com fase ligante de FeOOH apresentou recuperação próxima a 100% em três diferentes níveis de concentração, os resultados são apresentados na TABELA 10.

TABELA 10 – RESULTADOS DE RECUPERAÇÃO DE Ge COM DISPOSITIVO DGT.

Concentração de Ge ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)	%RSD
20	105 \pm 11	10
50	98 \pm 6	6
100	95 \pm 3	4

FONTE: A autora (2023).

Os resultados evidenciam uma adequada eficiência de acumulação H_4GeO_4 e H_3GeO_4^- pelo dispositivo quando aplicado em matriz aquática natural, apresentando recuperações próximas ao 100% em todas as concentrações avaliadas. Resultados similares foram obtidos por Bennett e colaboradores (2010) com o uso do DGT com a mesma fase ligante, recuperações entre 96 - 100% foram obtidas para As(III), As(V) e Se(IV).

Pela TABELA 11 é possível verificar que a eficiência do dispositivo desenvolvido neste trabalho se assemelha a outros que utilizaram fases ligantes diferentes, ou a FeOOH, para a sorção de espécies aniônicas.

TABELA 11 - EFICIÊNCIA DOS DISPOSITIVOS DGT DESCRITOS NA LITERATURA PARA O ACÚMULO DE ESPÉCIES ANIÔNICAS.

Fase ligante	Espécies metálicas	Sorção	Referência
FeOOH (PF) (FH-DGT)	As(III), As(V), Se(IV), Se(VI)	93-99%	PRICE, TEASDALE e JOLLEY, 2013
FeOOH (PF) e TiO_2 (Metasorb [®])	As(III), As(V), Se(IV)	96-100%	BENNETT <i>et al.</i> , 2010
FeOOH (PF) e TiO_2	HPO_4^{2-} e H_2PO_4^-	>96%	PANTHER <i>et al.</i> , 2010
FeOOH (PF)	H_2PO_4^-	100%	ZHANG <i>et al.</i> , 1998
FeOOH + Chelex-100	Cd, Cu, Mn, Mo, P e Zn	>98%	MASON <i>et al.</i> , 2005
Óxido de zircônio hidratado (Zr-oxide)	As(III) e As(V)	102-104%	SUN <i>et al.</i> , 2014
Mercaptosílica (3- mercaptopropil)	As(III)	>99%	BENNETT <i>et al.</i> , 2011
FeOOH (PF) (FH-DGT)	As(V), Mo(VI), Sb(V), V(V)	85; 95; 60 e 99%	ÖSTERLUND <i>et al.</i> , 2010
FeOOH	Ge(IV)	115%	Este trabalho

FONTE: A autora (2023).

LEGENDA: PF (*precipitated ferrihydrite*): fase ligante de ferrihidrita precipitada em hidrogel. FH (*ferrihydrite*).

4.4.6 Interferência de oxiânions na sorção de H_4GeO_4 e H_3GeO_4^- por DGT

O dispositivo DGT com fase ligante de FeOOH é extensivamente empregado na amostragem de diferentes oxiânions, como evidenciado até o momento durante a discussão dos resultados. Nesse contexto, oxiânions de Se, V e Cr em águas naturais, juntamente com espécies de Ge(IV), pode resultar na acumulação concomitante no

dispositivo, acarretando uma competição pelos sítios de ligação da FeOOH (PANTHER *et al.*, 2011).

Entre as espécies classificadas como potenciais interferentes, encontram-se aquelas que apresentam maior prevalência em ambientes aquáticos e que são frequentemente monitoradas com o dispositivo DGT, assim como espécies que são comuns nesse ambiente. É o caso dos oxianions de Cr, V, Se, P e S. As concentrações documentadas para essas espécies em ambientes aquáticos oscilam entre 10 - 100 mg L⁻¹ para Cr(VI) (VUNAIN *et al.*, 2021); de 0,2 a > 100 µg L⁻¹ para V (ARENA *et al.*, 2015) e entre 7 - 14 µg L⁻¹ para Se (LI *et al.*, 2020).

Os sulfatos e fosfatos são ânions comuns na natureza, ambos têm ocorrência natural na coluna d'água devido a lixiviação de rochas e minerais e, no caso dos fosfatos, por fontes antropogênicas pelo uso frequente de fertilizantes e a ineficiência dos processos de tratamento de águas residuais (VASCONCELOS e OLIVEIRA, 2018).

Baseado nesse critério e na disponibilidade dos reagentes em laboratório, foram escolhidas as espécies aniônicas de V(V), Se(IV), Cr(VI) (VO₃⁻, SeO₃²⁻ e Cr₂O₇²⁻), SO₄²⁻ e H₂PO₄⁻ para avaliar a possível interferência destas espécies na sorção de H₄GeO₄ e H₃GeO₄⁻ no dispositivo DGT com fase ligante de FeOOH.

Os resultados da avaliação comprovaram a existência de interferência na acumulação de Ge(IV) pelo dispositivo quando na presença de V(V), Se(IV) e Cr(VI), com um decréscimo de 32% na porcentagem de recuperação de Ge(IV). Na mesma concentração avaliada, na ausência de interferentes, a recuperação de Ge(IV) foi de 105 ± 11%, diminuindo para 74 ± 9% na presença dos interferentes.

Na presença de SO₄²⁻ também foi observada uma diminuição na recuperação das espécies de Ge(IV), na faixa de 21 a 38% em todos os níveis estudados, simultaneamente ao aumento da massa de SO₄²⁻ acumulada no dispositivo, como apresentado na TABELA 12.

TABELA 12 - PORCENTAGEM DE SORÇÃO DE H₄GeO₄ e H₃GeO₄⁻ NO DISPOSITIVO DGT COM FASE LIGANTE DE FeOOH NA PRESENÇA DE SULFATO.

Concentração de SO ₄ ²⁻ (mmol L ⁻¹)	Recuperação de Ge(IV) (%)	%RSD	SO ₄ ²⁻ acumulado (10 ⁻³ mmol)
0,1	62±1	1,0	1,2
1,0	69±2	3	2,0
10	79±2	2	5,3
100	68±6	10	40,3

FONTE: A autora (2023).

NOTA: Quantidade de matéria acumulada em 24 horas de imersão do dispositivo.

Comportamento similar foi observado na avaliação realizada na presença de H_2PO_4^- , onde na presença do íon houve uma diminuição de 18% na recuperação de Ge(IV) pelo dispositivo, obtendo-se uma recuperação de $72 \pm 2\%$ e RSD de 3%. A quantidade de matéria de PO_4^{3-} acumulada no dispositivo em 24 horas foi de $5,7 \times 10^{-5}$ mmol.

A partir destes resultados, é possível realizar inferências sobre o mecanismo de sorção das espécies de Ge(IV) na fase ligante. A constância da estabilidade de sorção destas espécies, mantendo-se em torno de 70% em todas as avaliações, mesmo diante do aumento da concentração de íons sulfato, sugere que a sorção tende a ocorrer predominantemente por meio de interações eletrostáticas. No entanto, é evidente que há uma predominância na formação de ligações diretas com o Fe da estrutura da FeOOH, como é inferido na FIGURA 30.

Considerando que, em pH 6,5, predomina a presença de H_4GeO_4 (FIGURA 4) e que a competição entre os oxianions em solução se dá pelos sítios ligantes positivos da ferrihidrita, a formação de ligações diretas entre H_4GeO_4 o Fe tende a ser o mecanismo de sorção preferencial para a retenção das espécies de Ge(IV). Este processo, possivelmente, deve ser o responsável pela retenção média de 70% das espécies de Ge(IV) na FeOOH (TABELA 12).

Avaliação similar para Ge ainda não foi documentada na literatura, porém, a competição entre estas e outras espécies aniônicas é observada para a maioria dos oxianions. A competição pelos sítios de sorção de FeOOH depende da concentração das espécies e do pH do meio, como observado para Se(VI), onde a sequência de competição em pH 7 observada foi ortofosfatos>molibdato>sulfato>Se(IV) (ALISTRIERI e CHAO, 1990).

A afinidade das espécies pela fase ligante também é um fator que influencia a existência de interferência, segundo Price e colaboradores (2013) a afinidade de PO_4^{3-} e As(V) pela FeOOH é maior que a de $\text{V(V)} \sim \text{As(III)} > \text{Se(IV)} \gg \text{Se(VI)}$. Bang e Meng (2004) observaram a existência de relação entre a taxa de adsorção e a presença de determinadas espécies, como na adsorção de As(III) que diminui quando a concentração de PO_4^{3-} e HCO_3^- são menores.

Diante dos resultados obtidos para Ge(IV), em ambientes aquáticos naturais deve-se levar em consideração a diminuição da eficiência de retenção do dispositivo quando na presença dos oxianions avaliados neste trabalho, uma vez que há grande possibilidade destas espécies estarem em maior concentração que Ge(IV). Para

melhor compreensão dos fatores que colaboram para a interferência observada (concentração e afinidade dos analitos), novos estudos devem ser realizados.

4.5 COMPORTAMENTO DE H_4GeO_4 E $H_3GeO_4^-$ EM MICROCOSMOS

4.5.1 Área de coleta e montagem dos microcosmos

A construção dos microcosmos teve como objetivo reproduzir um ambiente de água doce natural, pouco impactado por atividades humanas, a fim de investigar a distribuição de H_4GeO_4 e $H_3GeO_4^-$ nesse sistema. Para alcançar tal objetivo, foi fundamental que os microcosmos contivessem água e sedimento provenientes do ecossistema natural que se pretendia reproduzir. Para atender a essa exigência e devido à facilidade de acesso, o local escolhido para a coleta foi o Parque das Águas, localizado na cidade de Pinhais, região metropolitana de Curitiba (PR).

Após a coleta, em laboratório, foram determinados os parâmetros físico-químicos e a concentração total de metais na água antes da montagem dos microcosmos, apresentados nas TABELAS 13 e 14. Em comparação aos valores preconizados pelo CONAMA N° 357 de 17 de março de 2005, para alguns parâmetros físico-químicos, a água coletada nessa região se enquadra como uma água doce.

TABELA 13 - PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA ÁGUA COLETADA, COMPARAÇÃO COM CONAMA 357.

<i>Parâmetros</i>		<i>CONAMA 357 Águas doces</i>
pH	7,2±0,1	6 - 9
Temperatura	21,0±0,1	
Oxigênio dissolvido	9,8±0,1 mg L ⁻¹	6,0 mg L ⁻¹
Salinidade	54,6 mg L ⁻¹	
Condutividade	116,7 µS	
Sólidos totais dissolvidos	81,8 mg L ⁻¹	máximo 500 mg L ⁻¹
Carbono orgânico total	6,0 mg L ⁻¹	
Sólidos totais em suspensão	0,012 mg mL ⁻¹	

FONTE: A autora (2023).

TABELA 14 – METAIS TOTAIS DETERMINADOS POR ICP OES NA ÁGUA COLETADA.

Elementos	Concentração (mg L⁻¹)
Al	0,26±0,02
Ca	7,3±0,3
Fe	0,20±0,01
Ge	<LOQ
K	1,3±0,5
Mg	2,82±0,01
Mn	0,0084±0,0001
Na	2,7±0,1
P	0,04±0,02
S	0,93±0,05

FONTE: A autora (2023).

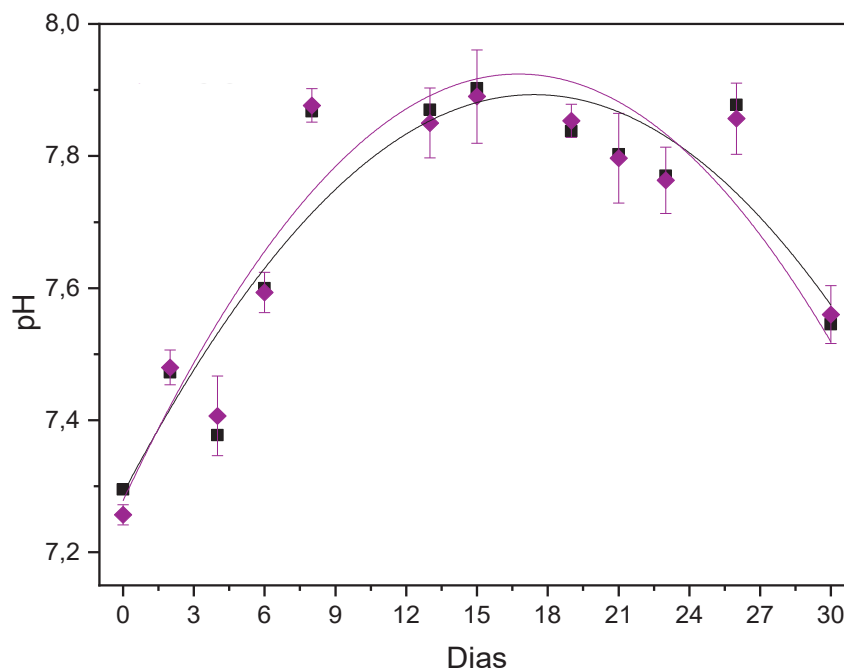
4.5.2 Variação dos parâmetros físico-químicos dos microcosmos durante 30 dias

Durante o monitoramento da distribuição de H_4GeO_4 e $H_3GeO_4^-$ nos microcosmos, os parâmetros físico-químicos dos sistemas (pH, temperatura, oxigênio dissolvido, condutividade, salinidade e sólidos totais dissolvidos) foram continuamente monitorados, como apresentado nas tabelas dos APÊNDICES C e D.

Conforme apresentado na FIGURA 38, nos microcosmos com Ge(IV), foi observado um pequeno aumento do pH durante o período, atingindo o valor máximo de $7,9 \pm 1$ no 15º dia, seguido por uma tendência de retorno ao valor inicial após este período.

A salinidade e a condutividade dos microcosmos apresentaram aumento até o 30º dia, apresentado na FIGURA 39. Esse aumento na população de íons em solução pode estar associado à migração de Al, Ca, Fe, Na, P e S do sedimento para a coluna d'água ao longo do período, constatada pela redução da massa destes elementos na camada superficial do sedimento dos microcosmos e o aumento na coluna d'água dos sistemas.

FIGURA 38 - VARIAÇÃO MÉDIA DE pH NOS MICROCOSMOS DURANTE 30 DIAS.

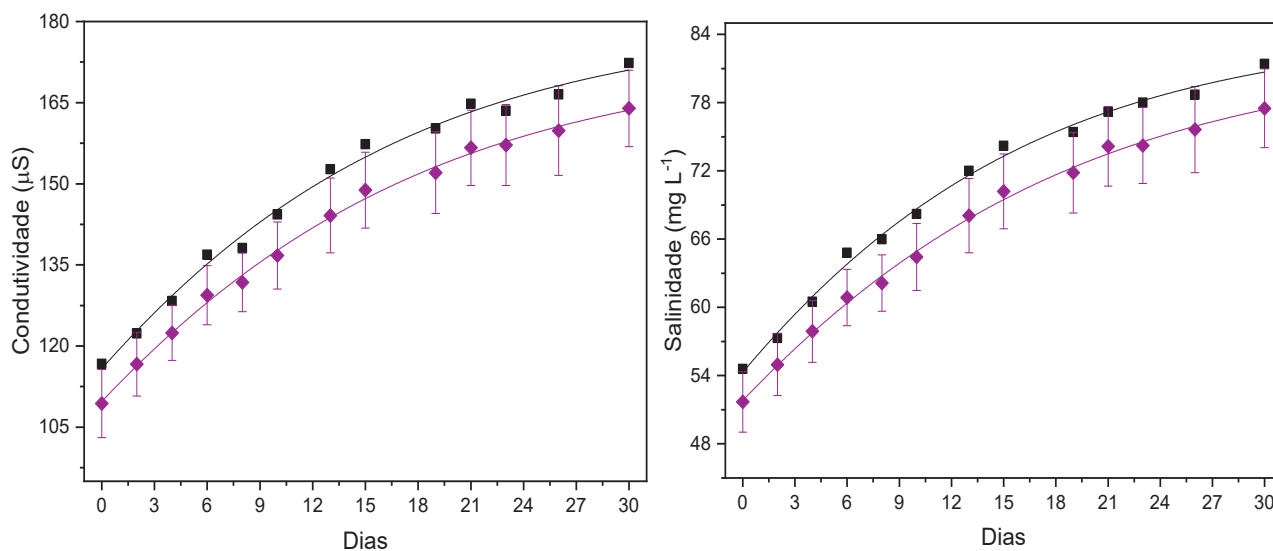


FONTE: A autora (2023).

NOTA: As barras representam o desvio padrão para n=3.

LEGENDA: (◆) Variação média do pH nos microcosmos com Ge(IV) (n=3) e, (■) variação de pH no microcosmo controle.

FIGURA 39 - VARIAÇÃO MÉDIA DA SALINIDADE E CONDUTIVIDADE NOS MICROCOSMOS DURANTE 30 DIAS.



FONTE: A autora (2023).

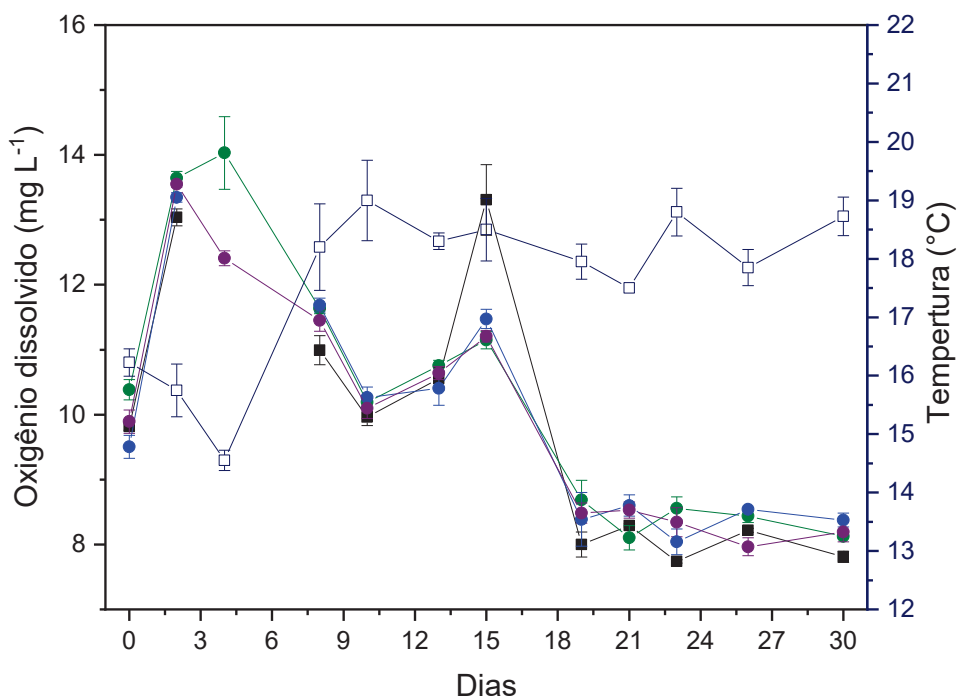
NOTA: As barras representam o desvio padrão para n=3.

LEGENDA: (◆) Variação média nos microcosmos com Ge(IV) (n=3) e, (■) variação no microcosmo controle.

O teor de oxigênio dissolvido nos sistemas, conforme apresentado na FIGURA 40, variou em resposta às mudanças de temperatura, apresentando uma

concentração final próxima ao determinado no momento da coleta (TABELA 13). Esse resultado indica a ausência de florações nos sistemas durante os 30 dias e que a aeração mecânica realizada nos microcosmos não ocasionou alterações significativas nesse parâmetro.

FIGURA 40 - VARIAÇÃO MÉDIA DO TEOR DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO E TEMPERATURA NOS MICROCOSMOS DURANTE 30 DIAS.



FONTE: A autora (2023).

NOTA: As barras representam o desvio padrão para n=3.

LEGENDA: (●) Variação nos microcosmos com Ge(IV); (■) variação no microcosmo controle e (□) variação média de temperatura nos microcosmos.

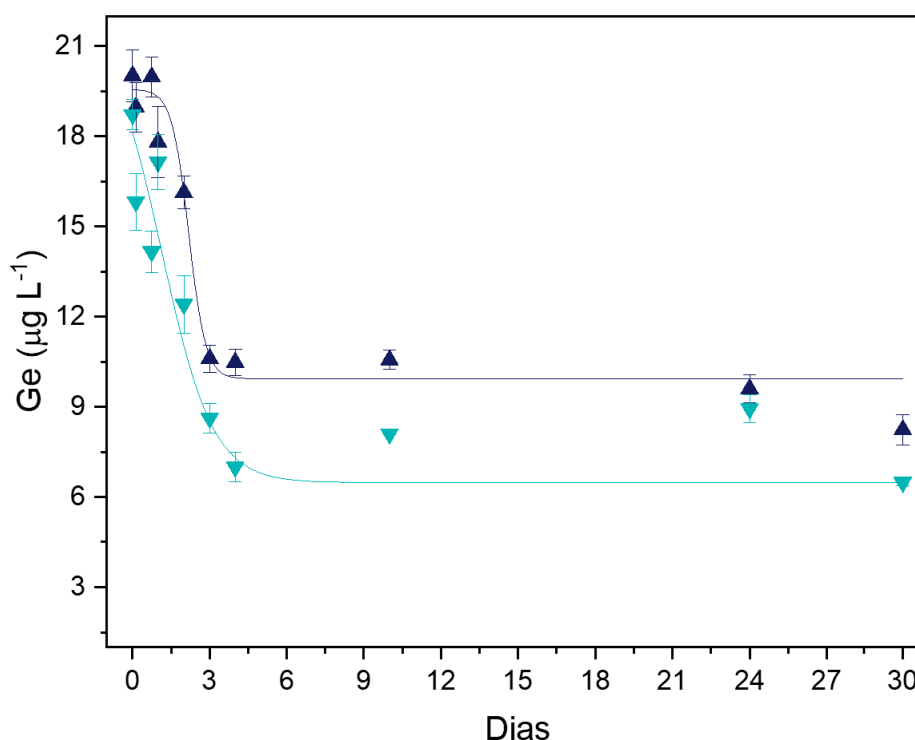
As variações nos parâmetros discutidos seguiram a mesma tendência observada no microcosmo controle, indicando que tais parâmetros não foram influenciados pela presença de H_4GeO_4 e $H_3GeO_4^-$ nos sistemas.

O teor de carbono orgânico dissolvido, que inicialmente foi de $6,0 \text{ mg L}^{-1}$, não apresentou variação significativa ao longo dos 30 dias, mantendo-se em $5,6 \text{ mg L}^{-1}$ ao término desse período. Em contrapartida, o material particulado em suspensão apresentou uma redução devido à sedimentação do material no leito dos sistemas. Inicialmente, a concentração medida foi de 12 mg L^{-1} , diminuindo para $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ ao final dos 30 dias.

4.5.3 Avaliação do comportamento de H_4GeO_4 e H_3GeO_4^- em água doce nos microcosmos

A FIGURA 41 apresenta os resultados de variação da concentração de Ge(IV) no intervalo de 30 dias no ambiente dos microcosmos.

FIGURA 41 - VARIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES DE Ge(IV) NA COLUNA D'ÁGUA DOS MICROCOSMOS DURANTE 30 DIAS.



FONTE: A autora (2023).

NOTA: As barras representam o desvio padrão para n=3.

LEGENDA: (▲) Fração total e; (▼) Fração dissolvida de Ge(IV) nos microcosmos durante os 30 dias de experimento.

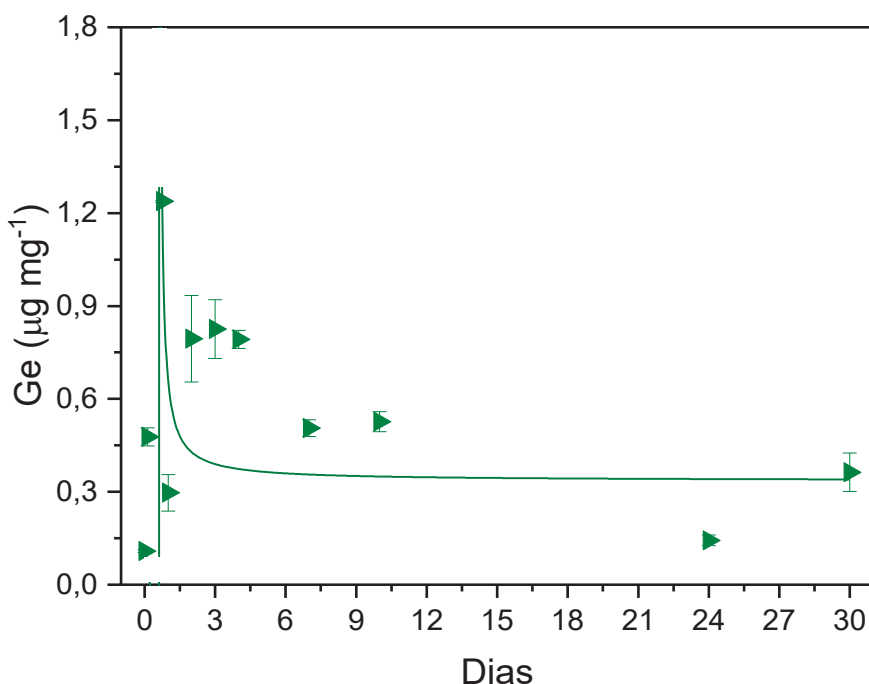
Os resultados mostram claramente a elevada interação entre as espécies de Ge(IV) e o sedimento, observada através da diminuição linear da concentração de Ge(IV) na coluna d'água nos primeiros dias. A elevada interação pode ser justificada pela presença majoritária de Fe e Al nesse sedimento, com concentrações de $23,8 \pm 0,4$ g kg^{-1} e $25,2 \pm 0,3$ g kg^{-1} , respectivamente. Esses elementos predominam no sedimento na forma de oxi-hidróxidos, justificando a elevada interação observada pelas espécies de Ge(IV). Tanto os oxi-hidróxidos de Fe quanto os de Al possuem carga superficial positiva até pH 8,0 (PCZ 8 – 9,5), isso se deve à formação dos grupos Fe-OH_2^+ e Al-OH_2^+ . Ambos os óxidos metálicos também possuem elevada área superficial e densidade considerável de grupos funcionais na superfície propícias para

reações de troca de ligantes. Em decorrência das espécies de Ge(IV) disponíveis nessas condições (H_4GeO_4 e H_3GeO_4^-) pode-se inferir que interações eletrostáticas atrativas podem ocasionar a sorção das espécies de Ge(IV) nesse sedimento. Comportamento similar foi observado com oxianions de Se e As sorvidos em sedimentos ricos em óxido de Al e Fe (REDMAN, MACALADY e AHMANN, 2002; PEAK, 2006).

A FIGURA 41 também evidencia uma significativa interação entre as espécies de Ge(IV) e as partículas em suspensão, observada pela diferença de concentração entre Ge_{total} (fração total) e $\text{Ge}_{\text{dissolvido}}$ (fração dissolvida) desde as primeiras horas.

Após 18 horas a concentração de $\text{Ge}_{\text{particulado}}$ (fração particulada) medida foi de $1,2 \pm 0,3 \text{ mg g}^{-1}$ (pH 7,3), demonstrando uma queda exponencial (FIGURA 42) ao longo dos 30 dias, culminando uma concentração final de $0,3 \pm 0,1 \text{ mg g}^{-1}$ (pH 7,5).

FIGURA 42 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Ge(IV) SORVIDA NO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO NOS MICROCOSMOS DURANTE 30 DIAS.



FONTE: A autora (2023).

NOTA: As barras representam o desvio padrão para $n=3$.

LEGENDA: (►) Fração de Ge(IV) sorvida no material particulado em suspensão dos microcosmos durante os 30 dias.

Como os sistemas permaneceram recobertos durante todo o período, a constituição do material em suspensão tende a ser similar ao do sedimento dos sistemas contendo, possivelmente, oxi-hidróxidos de Fe e Al. Essa constituição

poderia justificar a elevada interação observada. A diminuição indicada na FIGURA 42 provém da sedimentação do material particulado suspensão.

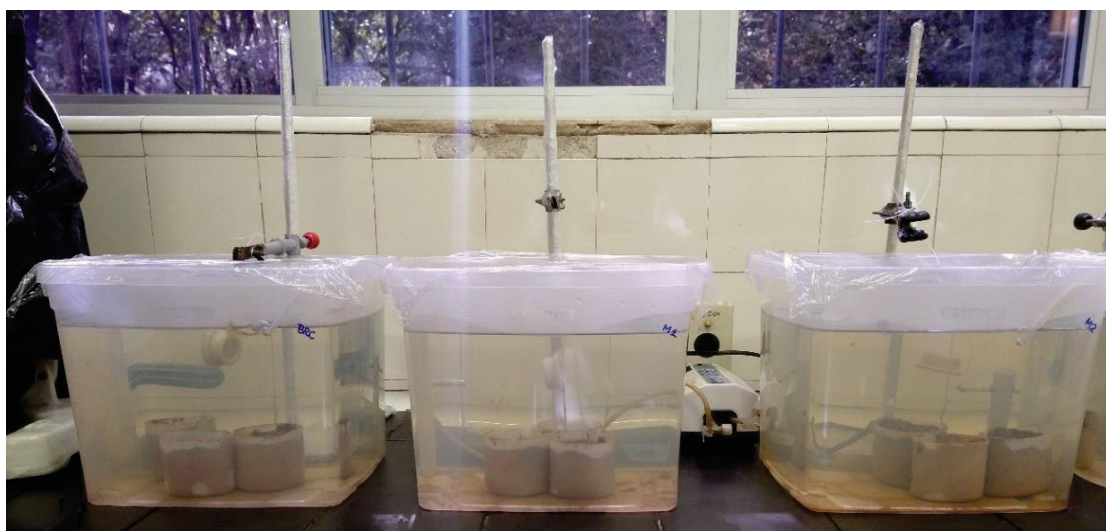
A afinidade das espécies de Ge(IV) pelo material particulado mostrou ser superior à fração equivalente de Sb, As e V determinada em águas naturais, relatado por Masson e colaboradores (2011). Os níveis documentados pelos autores foram de 2,1 - 3,3 mg kg⁻¹ para Sb, 26 - 26 mg kg⁻¹ para As e 110 - 130 mg kg⁻¹ para V (pH 7,9 - 8,4).

Outro resultado, observado a partir do 4º dia de monitoramento, foi a aparente estabilidade da concentração das espécies de Ge(IV) (FIGURA 41), não evidenciando variações significativas nos sistemas até o 30º dia, indicando uma tendência conservativa destas espécies na coluna d'água.

4.5.4 Avaliação do comportamento de H₄GeO₄ e H₃GeO₄⁻ em água doce nos microcosmos com DGT

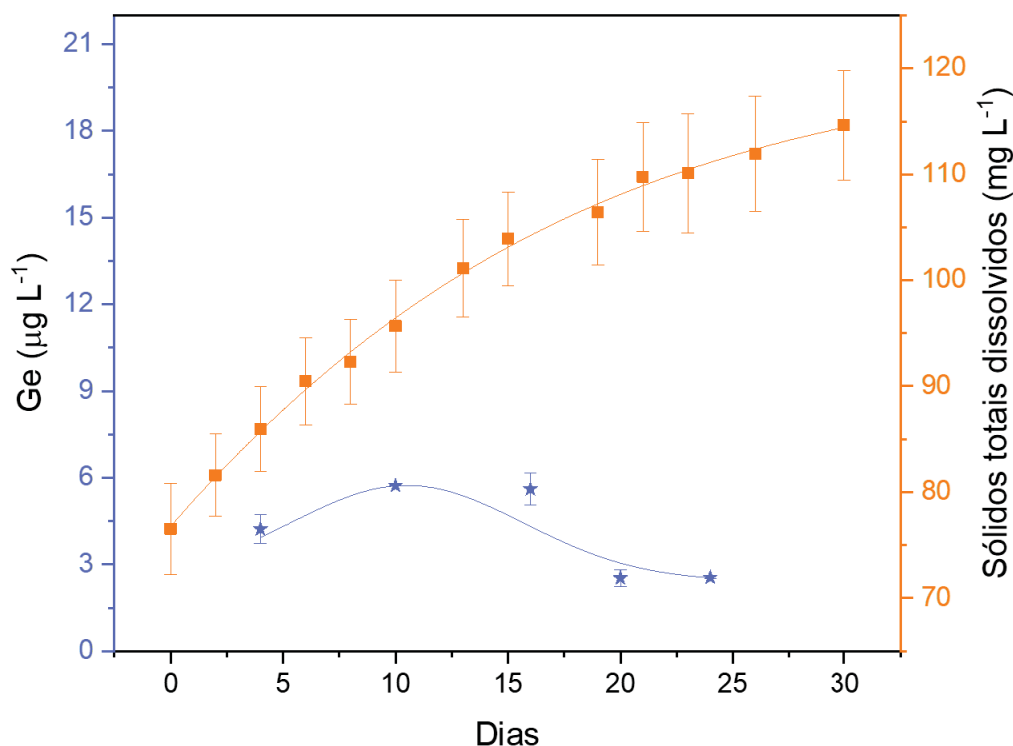
A fração biodisponível de Ge(IV) foi determinada nos microcosmos pelo uso do amostrador passivo DGT com fase ligante de FeOOH. Em períodos inicialmente estipulados (APÊNDICE B), um dispositivo foi imerso em cada sistema, como na FIGURA 43. A concentração medida nos sistemas durante os 30 dias é apresentada na FIGURA 44.

FIGURA 43 - APARATO PARA REALIZAÇÃO DA AMOSTRAGEM COM DISPOSITIVO DGT NOS MICROCOSMOS.



FONTE: A autora (2023).

FIGURA 44 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA FRAÇÃO BIODISPONÍVEL DE Ge(IV) NOS MICROCOSMOS VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS DISSOLVIDOS NOS SISTEMAS, DURANTE 30 DIAS.



FONTE: A autora (2023).

NOTA: As barras representam o desvio padrão para n=3.

LEGENDA: (★) Fração biodisponível de Ge nos microcosmos e; (■) variação do teor de sólidos totais dissolvidos, ambos durante os 30 dias.

A FIGURA 44 mostra a presença de espécies biodisponíveis de Ge(IV) ($Ge_{l\acute{a}bil}$) nos microcosmos após 4 dias de monitoramento. O gráfico revela ainda um aumento na concentração até o 10º dia, com a determinação de $5,72 \pm 0,01 \mu g L^{-1}$, seguido por uma redução subsequente, atingindo o valor de $2,54 \pm 0,04 \mu g L^{-1}$ no 30º dia.

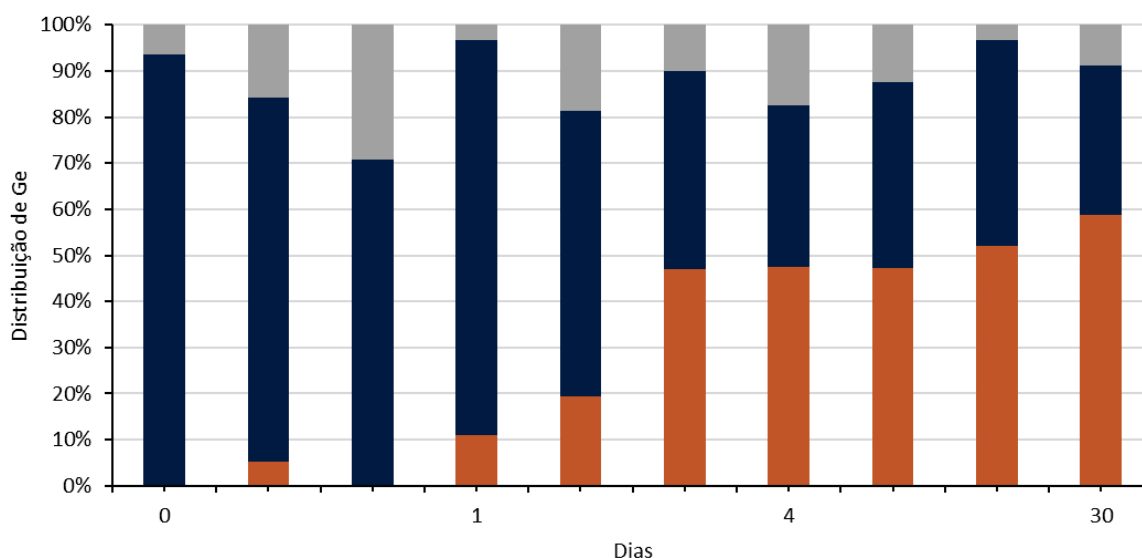
Quando o perfil da curva da fração biodisponível é comparado a curva de concentração de sólidos totais dissolvidos nos microcosmos (FIGURA 44), é possível identificar uma relação entre os parâmetros. A concentração de espécies biodisponíveis (caracterizada pela fração da espécie metálica livre, fracamente complexada a ligantes inorgânicos e/ou orgânicos e a coloides em suspensão) diminui quando a concentração de sólidos dissolvidos aumenta. Esse comportamento mostra uma tendência das espécies de Ge(IV) interagirem com os sólidos e substâncias e permanecerem dissolvidos na coluna d'água, em concordância com a tendência observada na FIGURA 41, na qual as espécies de Ge(IV) tendem a permanecer dissolvidas atingindo um equilíbrio.

O aumento da população de cátions em solução, indicado pelo aumento da salinidade e condutividade na FIGURA 39, pode ter induzido o aumento da interação de H_4GeO_4 e H_3GeO_4^- com os sólidos e substâncias dissolvidas. A complexação e/ou sorção de cátions pode ter ocasionado o aumento da interação eletrostática dos sólidos e substâncias dissolvidas com os oxinânios de Ge(IV) em solução, mantendo as espécies dissolvidas na coluna d'água.

Outra tendência observada foi que nos dias em que a amostragem de água coincidiu com a amostragem com DGT a fração $\text{Ge}_{\text{dissolvido}}$ era composta de 60 a 70% por $\text{Ge}_{\text{biodisponível}}$. Esse resultado sugere que as espécies de Ge(IV) em água doce apresentam a tendência de permanecer na coluna d'água nos primeiros 30 dias após seu aporte, estando fracamente complexadas a colóides, sólidos dissolvidos ou na forma biodisponível. Esse comportamento pode ser comparado ao observado para As e Se, que permanecem na coluna d'água complexados à ácidos húmicos, favorecidos pela complexação de Fe(III) na matéria orgânica (PEEL; MARTIN e BEDNAR, 2017).

Em resumo, na FIGURA 45, é possível observar de maneira geral a tendência do comportamento das espécies de Ge(IV) em água doce.

FIGURA 45 - PORCENTAGEM DE DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES DE Ge(IV) NOS MICROCOSMOS DURANTE 30 DIAS.



FONTE: A autora (2023).

LEGENDA: Azul: Fração de Ge(IV) dissolvido; cinza: Fração de Ge(IV) sorvida em material particulado em suspensão e, marrom: Fração de Ge(IV) sorvida no sedimento, durante os 30 dias.

Mesmo perante a limitação metodológica para a determinação da concentração de Ge(IV) sorvida no sedimento, foi possível estimar esta fração através

da diferença entre a fração sorvida no material particulado em suspensão e a fração dissolvida. Os resultados mostram que H_4GeO_4 e H_3GeO_4^- apresentam elevada tendência em permanecer sorvidos no sedimento, como também apresenta comportamento conservativo na coluna d'água, majoritariamente na fração dissolvida.

5 CONCLUSÃO

A aplicação da técnica de ICP OES proporcionou o desenvolvimento de um método instrumental para determinação de Ge à nível traço. O método validado apresentou seletividade, sensibilidade, exatidão e precisão, com valores de LOD de $0,20 \pm 0,01 \mu\text{g L}^{-1}$, RSD de 14%, e LOQ de $2,1 \pm 0,2 \mu\text{g L}^{-1}$, RSD de 11%. Com estes parâmetros, o método e a técnica de ICP OES foram aplicados em todas as etapas do presente estudo.

A fração biodisponível de Ge(IV) foi monitorada nos microcosmos, pela primeira vez, com o uso do dispositivo DGT com fase ligante de ferrihidrita. Um novo método de precipitação da FeOOH foi proposto para a fabricação desta fase ligante, no qual o material foi precipitado diretamente em hidrogel de agarose com solução de NaOH em apenas 35 segundos. A caracterização da fase revelou que esse método promove a formação de pequenas partículas de FeOOH dispersas na superfície do hidrogel, conferindo à fase homogeneidade e indicando que sua imobilização ocorre por meio de ligações de hidrogênio entre a agarose e os grupos hidroxila ligados ao Fe.

A fase ligante apresentou eficiência significativa na sorção de H_4GeO_4 e H_3GeO_4^- , alcançando uma taxa de $86 \pm 2\%$ e um aumento linear na massa acumulada com o tempo de imersão ($R^2 = 0,9709$), atendendo aos requisitos estabelecidos pela técnica DGT. O coeficiente de difusão foi determinado em laboratório pela primeira vez, apresentando valor de $8,28 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, próximo aos valores descritos para outros oxiânions em solução aquosa determinados com um dispositivo DGT similar ao proposto neste trabalho.

Para investigar o comportamento de H_4GeO_4 e H_3GeO_4^- em matriz aquosa, foi proposta a reprodução de um ambiente de água doce natural em laboratório através da construção de sistemas em microcosmos. Durante um período de 30 dias, a distribuição destas espécies na coluna d'água foi monitorada mediante a aplicação de protocolos analíticos apropriados para o preparo das amostras, assim como o uso das técnicas de ICP OES e DGT.

Os resultados do monitoramento mostraram que H_4GeO_4 e H_3GeO_4^- tendem a interagir rapidamente com o material em suspensão e sedimento, esse comportamento pode estar relacionado a elevada afinidade das espécies aos oxi-hidróxidos de Fe e Al, constituintes majoritários deste sedimento.

Após 4 dias as espécies tendem a permanecer dissolvidas na coluna d'água, possivelmente complexas a sólidos e substâncias dissolvidas, dado a diminuição da fração biodisponível de Ge(IV) e o aumento da concentração de sólidos totais dissolvidos e salinidade do meio. A presença de cátions pode ter induzido o aumento das interações eletrostáticas entre os sólidos e substâncias dissolvidas, colaborando para a complexação e manutenção da fração dissolvida de Ge(IV) até o 30º dia de monitoramento. Diante dos resultados, prevê-se que H_4GeO_4 e H_3GeO_4^- apresentem um comportamento conservativo no ambiente de água doce, possivelmente sendo encontrado no sedimento, em maior concentração, e dissolvido na coluna d'água.

REFERÊNCIAS

American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Lipps WC, Braun-Howland EB, Baxter TE, eds. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, Edição 23. Washington DC: APHA Press. 2017.

ALI, S. KATIMA, J. Technology critical elements and their relevance to the global environment facility. A STAP Background Document. **Scientific and Technical Advisory Panel to the Global Environment Facility**, Washington, DC. 2020.

AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (ACS). Endangered Elements. 2019. Disponível em: <https://www.acs.org/greenchemistry/research-innovation/endangered-elements.html>. Acessado em: 13 out. 2023.

AMORIM, A. M.; SODRÉ, F. F.; ROUSSEAU, T. C. C.; MAIA, P. D. Assessing rare-earth elements and anthropogenic gadolinium in water samples from an urban artificial lake and its tributaries in the Brazilian Federal District. **Microchemical Journal**. 148, 27–34, 2019.

ARENA, G.; COPAT, T.; DIMARTINO, A.; GRASSO, A.; FALLICO, R.; SCIACCA, S.; FIORE, M.; FERRANTE, M. Determination of total vanadium and vanadium(V) in groundwater from Mt. Etna and estimate of daily intake of vanadium(V) through drinking water. **Journal of Water and Health**. 13, 2, 522–530, 2015.

BATLEY, G. E.; CAMPBELL, P. G. C. Metal contaminants of emerging concern in aquatic systems. Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation Publishing (CSIRO). **Environmental Chemistry**, 19, 1, 23-40, 2022.

BALISTRERI, L. S.; CHAO, T. T. Adsorption of selenium by amorphous iron oxyhydroxide and manganese dioxide. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 54, 739-751, 1990.

BANG, S.; MENG, X. A review of arsenic interections with anions and iron hydroxides. **Environmental Engineering Research**, 9, 4, 184-192, 2004.

BENNETT, W. W.; TEASDALE, P. R.; PANTHER, J. G.; WELSH, D. T.; JOLLEY, D. F. New Diffusive Gradients in a Thin Film Technique for Measuring Inorganic Arsenic and Selenium (IV) Using a Titanium Dioxide Based Adsorbent. **Analytical Chemistry**, 82, 7401-7407, 2010.

BENNETT, W. W.; TEASDALE, P. R.; Panther, J. G.; WELSH, D. T.; JOLLEY, D. F. Speciation of dissolved inorganic arsenic by diffusive gradients in thin films: selective binding of AsIII by 3-mercaptopropyl-functionalized silica gel. **Analytical Chemistry**, 83, 21, 8293-8299, 2011.

BEYERS, R. J.; ODUM, H. T. **Ecological microcosms**. Springer-Verlag New York Inc. Ed. 1. 1993.

BIVER, M.; QUENTEL, F.; FILELLA, M. Direct determination of tellurium and its redox spe-ciation at the low nanogram level in natural Waters by catalytic cathodic stripping voltam-metry. **Talanta**, 144, 1007-1013, 2015.

BORGMANN, U.; COUILLARD, Y.; DOYLE, P.; DIXON, G. Toxicity of sixty-three metals and metalloids to hyalella azteca at two levels of water hardness. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 24, 3, 641-652, 2005.

BOSS, C. B.; FREDEEN, K.J. **Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry**. 2 ed. USA, Perkin Elmer Corporation. 1997.

BOYUKBAYRAM, A. E.; VOLKAN, M. Cloud point preconcentration of germanium and determination by hydride generation atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, 55, 1073-1080, 2000.

BUECHLER, D. T.; ZYAYKINA, N. N.; SPENCER, C. A.; LAWSON, E.; PLOSS, N. M. HUA, I. Comprehensive elemental analysis of consumer electronic devices: Rare Earth, precious, and critical elements. **Waste Management**, 103, 67-75, 2020.

CAO, Q.; ZHANG, Y.; CHEN, W.; MENG, X.; LIU, B. Hydrophobicity and physicochemical properties of agarose film as affected by chitosan addition. **International Journal of Biological Macromolecules**, 106, 1307-1313, 2018.

CAO, L.; LI, N. Activated-carbon-filled agarose hydrogel as a natural medium for seed ger-mination and seedling growth. **International Journal of Biological Macromolecules**, 177, 383-391, 2021.

CARROLL, D. Ion exchange in clays and other minerals. **Bulletin of the Geological Society of America**, 70, 749-780, 1959.

CHEN, Y.; ZHU, R.; QIANG, H.; JI, F. GU, X. Determination of trace germanium by spectrophotometry after preconcentration on an organic solvent-soluble membrane. **Microchemical Journal**, 64, 93-97, 2000.

CHOSTAK, C. L.; CAMPOS, M. S. de; SILVA, S. B. de; ABATE, G.; GRASSI, M. T. Dispositivos DGT modificados com materiais alternativos para uso na especiação de elementos traço. **Química Nova**, 38, 3, 356–363, 2015.

COBELO-GRACÍA, A.; FILELLA, M.; CROOT, P.; FRAZZOLI, C.; LAING, G. D.; OSPINA-ALVAREZ, N.; RAUCH, S.; SCHAFER, J.; ZIMMERMANN, S. COST action TD1407: network on technology-critical elements (NOTICE) – from environmental processes to human health threats. **Environmental Science and Pollution Research**, Research and Education Highlights, 2015.

COBELO-GARCÍA, A.; FILELLA, M. Review article electroanalytical techniques for the quantification of technology-critical elements in environmental samples. **Current Opinion in Electrochemistry**, 2017.

COST – **Cooperation European in Science and Technology**. Disponível em: www.costnotice.net/. Acessado em: 21 dez. 2019.

DA COSTA, A. R. B.; ROSSEAU, T. C. C.; MAIA, P. D.; AMORIM, A. M.; SODRÉ, F. F.; TEIXEIRA, C. E. P. Anthropogenic gadolinium in estuaries and tropical Atlantic coastal waters from Fortaleza, Northeast Brazil. **Applied Geochemistry**, 127, 1049008, 2021.

DANG, D. H.; FILELLA, M.; OMANOVIĆ, D. Technology-Critical Elements: a emerging and vital resource that requires more in-depth investigation. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, 81, 571-520, 2021.

DAVISON, W. **Diffusive gradients in thin-films for environmental measurements**. Cambridge University Press, 2016.

DAVISON, W., ZHANG, H. In-situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. **Nature**, 367, 546-548, 1994.

DENG, H.; LIU, M.; LIU, Z.; SU, M.; GAO, Y.; YANG, D.; LIU, Y.; MA, L. YU, Z.; XIAO, T.; LUO, J. Development and evaluation of diffusive gradients in thin-films technique with a novel titanium peroxide binding gel for in situ measurement of TI in natural waters and sediments. **Journal of Hazardous Materials**, 458, 131976, 2023.

DING, S.; XU, D.; WANG, Y.; LI, Y.; GONG, M.; ZHANG, C. Simultaneous Measurements of Eight Oxyanions Using High-Capacity Diffusive Gradients in Thin Films (Zr-Oxide DGT) with a High-Efficiency Elution Procedure. **Environmental Science & Technology**, 50, 7572-7580, 2016.

DOS ANJOS, V. E.; ROHWEDDER, J. R.; CADORE, S.; ABATE, G.; GRASSI, M. T. Montmorillonite and vermiculite as solid phases for the preconcentration of trace elements in natural waters: Adsorption and desorption studies of As, Ba, Cu, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sr, V, and Zn. **Applied Clay Science**, 99, 289-296, 2014.

DOS ANJOS, V. E.; ABATE, G.; GRASSI, M. 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**, 409, 7, 1963–1972, 2017.

DOS SANTOS, E. J. **Determinação de elementos formadores de hidretos e Hg em amostras ambientais e biológicas com amostragem em suspensão por geração química de vapor acoplada à espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado**. 123 páginas. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2007.

DOUVRIS, C.; VAUGHAN, T.; BUSSAN, D.; BARTZAS, G.; THOMAS, R. How ICP-OES changed the face of trace element analysis: Review of the global application landscape. **Science of The Total Environment**, 905, 167242, 2023.

DGT® RESEARCH. **Background and Theory of the DGT Passive Sampler.** Disponível em: <https://www.dgtresearch.com/background-and-theory-of-dgt/>. Acessado em: 12 out. 2023.

European Commission. Study on the EU's list of Critical Raw Materials – Final Report. 2023.

FILELLA, M.; RODUSHKIN, I. A concise guide for the determination of less-studied technology-critical elements (Nb, Ta, Ga, In, Ge, Te) by inductively coupled plasma mass spectrometry in environmental samples. **Spectrochimica Acta Part B**, 141, 80-84, 2018.

FILELLA, M.; MATOUŠEK, T. Germanium in Lake Geneva (Switzerland/France) along the spring productivity period. **Applied Geochemistry**, 143, 2022.

FILELLA, M.; MAY, P. M. The aqueous solution chemistry of germanium under conditions of environmental and biological interest: Inorganic ligands. **Applied Geochemistry**, 155, 2023.

FREITAS, F.; ALVES, V. D.; PAIS, J.; COSTA, N.; OLIVEIRA, C.; MAFRA, L.; HILLIOU, L.; OLIVEIRA, R.; REIS, M. A. M. Characterization of an extracellular polysaccharide produced by a *Pseudomonas* strain grown on glycerol. **Bioresource Technology**, 100, 859-865, 2009.

GAO, Y.; ZHOU C.; GALCERAN, J.; REY-CASTRO, C.; PUY, J.; BAEYENS, W.; LEERMAKERS, M. Developments in the diffusive gradients in thin-films technique for the speciation of oxyanions and platinum group elements in aquatic systems. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, 147, 116513, 2022.

GARCÍA-FIGUEROA, A.; FILELLA, M.; MATOUŠEK, T. Speciation of germanium in environmental water reference materials by hydride generation and cryotrapping in combination with ICP-MS/MS. **Talanta**, 1, 225, 121972, 2021.

GERMANIUM. **Critical Raw Materials Alliance.** Disponível em: <https://www.crmalliance.eu/germanium>. Acessado em: 30 set. 2023.

GÖKTÜRK, G.; DELZENDEH, M.; VOLKAN, M. Preconcentration of germanium on mercapto-modified silica gel. **Spectrochimica Acta Part B**, 55, 1063-1071, 2000.

GOLMOHAMADI, M.; DAVIS, T. A.; WILKINSON, K. Diffusion and partition of cations in an agarose hydrogel. **The Journal of Physical Chemistry A**, 116, 25, 605-10, 2012.

GONÇALVES, M. A.; RAMALHO, C. T. Contrast agents for magnetic resonance imaging: A review. **Revista Virtual de Química**, 9, 4, 1511–1524, 2017.

GORNY, J.; DUMOULIN, D.; ALAIMO, V.; LESVEN, L.; NOIRIEL, C.; MADÉ, B.; BILLON, G. Passive sampler measurements of inorganic arsenic species in environmental waters: A comparison between 3-mercapto-silica, ferrihydrite,

Metsorb®, zinc ferrite, and zirconium dioxide binding gels. **Talanta**, 198, 518–526, 2019.

GRAEDEL, T. E.; GUNN, G.; ESPINOZA, L. T. **Metal resources, use and criticality**. Capítulo 1, p. 1-19. *In* GUNN, G. *Critical Metals Handbook*. John Wiley & Sons, Ltd. 2014.

GRGIĆ, I.; CETINIC, K. A.; KARACAIC, Z. PREVISIC, A.; ROZMAN, M. Fate and effects of microplastics in combination with pharmaceuticals and endocrine disruptors in freshwaters: Insights from a microcosm experiment. **Science of the Total Environment**, 859, 160387, 2023.

GUINÉ-ROSÍAS, M. F. **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente. (icp-aes)**. Universidade de São Paulo. 1ª Ed. São Paulo. 1998.

HAGHIGHI, H.K.; IRANNAJAD, M. Roadmap for recycling of germanium from various resources: reviews on recent developments and feasibility views. **Environmental Science and Pollution Research**, 29, 48126–48151, 2022.

HOFMANN, M.; HOFMANN, H.; HAGELUKEN, C.; HOOL, A. Critical raw materials: A perspective from the materials science community. **Sustainable Materials and Technologies**, 17, 2018.

HOU, X.; AMAIS, R. S.; JONES, B. T.; DONATI, G. L. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, 2006.

HUA, X. HUANG, X.; TIAN, J.; DONG, D.; LIANG, D.; GUO, Z. Migration and distribution of cadmium in aquatic environment: The important role of natural biofilms. **Science of the Total Environment**, 670, 478-485, 2019.

INMETRO. DOC-CGECRE-008. Orientação sobre validação de métodos analíticos. Insti-tuto Nacional de Metrologia. Revisão 8, 2020.

INTERNATIONAL NETWORK FOR ACID PREVENTION (INAP). Diffusive Gradients in Thin-films (DGT): A technique for Determining Bioavailable Metal Concentrations. p.145. 2002. Disponível em: www.inap.com.au. Acessado em 17 out. 2023.

IWAI, T.; HASHIMOTO, Y. Adsorption of tungstate (WO_4) on birnessite, ferrihydrite, gibbsite, goethite and montmorillonite as affected by pH and competitive phosphate (PO_4) and molybdate (MoO_4) oxyanions. **Applied Clay Science**, 143, 372–377, 2017.

JIANG, C.; LI, Y.; ZHENG, L.; ZHENG, L. Distribution, source and behavior of rare earth elements in surface water and sediments in a subtropical freshwater lake influenced by human activities. **Environmental Pollution**, 313, 2022.

KAMRAN HAGHIGHI, H.; IRANNAJAD, M. Roadmap for recycling of germanium from various resources: reviews on recent developments and feasibility views. **Environmental Science and Pollution Research**, 29, 48126-48151, 2022.

KEITH, S. L.; FAROON, O. B.; MAPLES-REYNOLDS, N.; FOWLER, B. Germanium. *In* NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. **Handbook on the toxicology of metals**. Quarta edição. Vol. II. Academic Press, Inc., 799-816. 2015.

KOCK, A.; SMIT, N. J.; TAYLOR, J. C.; WOLMARANS, N. J.; WEPENER, V. A lentic microcosm approach to determine the toxicity of DDT and deltamethrin on diatom communities. **Environmental Pollution**, 312, 2022.

KOTTELAT, R.; VIGNATI, D. A. L.; GARCIA-BRAVO, A.; DOMINIK, J.; FERRARI, B. J. D. Characterization of trace element geochemistry in continuous flow-through microcosms: A preliminary step to environmentally meaningful ecotoxicological experiments. **Chemosphere**, 81, 11, 1407–1415, 2010.

KOUHAIL, Y.; ABDU, M.; GIL-DÍAZ, T. Technology Critical Elements in groundwater resources -knowledge and gaps in the early 2020's. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, 100329, 2022.

KHANNA, R.; ELLAMPARUTHY, G.; CAYUMIL, R.; MISHRA, S. K.; MUKHERJEE, P. S. Concentration of rare earth elements during high temperature pyrolysis of waste printed circuit boards. **Waste Management**, 78, 602-610, 2018.

LEÃO, M. B.; GRASSI, M. T.; JAURIS, C. F. M.; FERNANDES, A. N. Recent nanomaterials development and application in diffusive gradients in thin-film devices. **Chemical Papers**, 77, 1923-1938, 2022.

LEITE, N. F. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e Bifenilas Policloradas (PCBs) em sedimentos: desenvolvimento analítico e diagnóstico ambiental**. 144 páginas. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2008.

LEWIS, B. L.; ANDREAE, M. O.; FROELICH, P. N.; MORTLOCK, R. A. A review of the biogeochemistry of germanium in natural waters. **The Science of the Total Environment**, 73, 107-120, 1988.

LEWIS', B. L.; ANDREAE, M. O.; FROELICH, P. N. Sources and Sinks of Methylgermanium in Natural Waters. **Marine Chemistry**, 27, 179-200, 1989.

LI, J.; LOI, G.; OTERO-GONZALEZ, L.; LAING, G. D.; FERRER, I.; LENS, P. N. L. Selenate and selenite uptake, accumulation and toxicity in *Lemna minuta*. **Water Science and Technology**, 81, 9, 1852–1862, 2020.

LIANG, Y.; LI H.; LI, S.; CHEN, S. Organic diffusive gradients in thin films (o-DGT) for determining environmental behaviors of antibiotics: A review. **Journal of Hazardous Materials**, 459, 132279, 2023.

LUO, J. et al. Performance characteristics of diffusive gradients in thin films equipped with a binding gel layer containing precipitated ferrihydrite for measuring arsenic(V), Selenium(VI), Vanadium(V), and Antimony(V). **Analytical Chemistry**, 82, 21, 8903–8909, 2010.

MA, S.; HAN, G.; YANG, Y.; LI, X. Dissolved rare earth elements distribution and fractionation in a subtropical coastal river: a case study from Jiulong River, Southeast China. **Aquatic Ecology**, 57, 765-781, 2023.

MAGALHÃES, A. S. G.; ALMEIDA NETO, M. P.; BEZERRA, M. N.; FEITOSA, J. P. A. Superabsorbent hydrogel composite with minerals aimed at water sustainability. **Journal of the Brazilian Chemical Society** 24, 2, 2013.

MAIMULYANTI, A.; BUDIAWAN; SAEFUMILLAH, A.; SUSENO, H. Quantification of phosphate ions by diffusive gradients in thin films technique using ferrihydrite as a binding gel and application to marine sediments. **IOP Conference Series: Material Science Engineering**, 496, 012057, 2019.

MARRUGO-MADRID, S.; MARRUGO-NEGRETE, J.; QUERALT, I.; PALET, C.; DÍEZ, S. Evaluation of novel biomass-derived materials as binding layers for determining labile mercury in water by diffusive gradient in thin-films technique. **Talanta**, 267, 125007, 2024.

MASON, S.; HAMON, R.; NOLAN, A.; ZHANG, H.; DAVISON, W. Performance of a mixed binding layer for measuring anions and cations in a single assay using the diffusive gradients in thin films technique. **Analytical Chemistry**, 77, 19, 6339–6346, 2005.

MASSON, M.; LANCELEUR, L.; TERCIER-WAEBER, M-L.; SCHAFER, J., HEZARD, T.; LARROSE, A.; BOSSY, C.; BLANC, G. Distribution and reactivity of oxyanions (Sb, As, V, Mo) in the surface freshwater reaches of the Gironde Estuary (France). **Applied Geochemistry**, 26, 1222-1230, 2011.

MAKOMBE, M.; VAN DER HORST, C.; SILWANA, B.; IWUOHA, E. SOMERSET V. Anti-mony film sensor for sensitive rare earth metal analysis in environmental samples. **Journal of Environmental Science Health Part A**, 51, 597-606, 2016.

MAKONNEN, Y.; BEAUCHEMIN, D. The inductively coupled plasma as a source for optical emission spectrometry and mass spectrometry. *In* BEAUCHEMIN, D. **Sample Introduction Systems in ICPMS and ICPOES**. Elsevier B. V. 2020. 2-55.

MENEGÁRIO, A. A.; YABUKI, L. N. M.; LUKO, K.; WILLIAMS, P. N.; BLACKBURN, D. M. Use of diffusive gradient in thin films for in situ measurements: A review on the progress in chemical fractionation, speciation and bioavailability of metals in waters. **Analytica Chimica Acta**, 983, 54-66, 2017.

MENEGÁRIO, A. A.; TONELLO, P. S.; DURRANT, S. F. Use of *Saccharomyces cerevisiae* immobilized in agarose gel as a binding agent for diffusive gradients in thin films. **Analytica Chimica Acta**, 683, 1, 107–112, 2010.

MESA, L. M.; LINDT, I.; NEGRO, L.; GUTIERREZ, M. F.; MAYORA, G.; MONTALTO, L.; BALLENT, M.; LIFSCHITZ, A. Aquatic toxicity of ivermectin in cattle dung assessed using microcosms. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 144, 422–429, 2017.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**, 6^o Edição. England: Pearson Education Limited. 2010.

NIKOLAYCHUK, P. A. The potential–pH diagram for germanium. **Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements**, 198, 09, 0705-714, 2023.

NUSS, P.; BLENGINI, G. A. Towards better monitoring of technology critical elements in Europe: Coupling of natural and anthropogenic cycles. **Science of the total Environment**, 613-614, 569-578, 2018.

OMRANI, M.; GORIAUX, M.; JEANS-SORO, L.; RUBAN, V. Platinum group elements in atmospheric PM 10 particles and dry deposition in France. **Environmental Science and Pollution Research**, 28, 33231-33240, 2021.

ONOFRE-CORDEIRO, N. A.; SILVA, Y. E. O.; SOLIDÔNIO, E. G.; SENA, K. X. F. R.; SILVA, W. E.; SANTOS, B. S.; AQUINO, K. A. S. LIMA, C. S. A.; YARA, R. Agarose-silver particles films: Effect of calcium ascorbate in nanoparticles synthesis and film properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, 119, 701-707, 2018.

ÖSTERLUND, H.; CHLOT, S.; FAARINEN, M.; WIDERLUND, A.; RODUSHKIN, I.; INGRI, J.; BAXTER, D. C. Simultaneous measurements of As, Mo, Sb, V and W using a ferrihydrite diffusive gradients in thin films (DGT) device. **Analytica Chimica Acta**, 682, 1–2, 59–65, 2010.

PANT, B. D. NEUPANE, D.; PAUDEL, D. R.; LOHANI, P. C.; GAUTAM, S. K.; POKHEL M. R.; PODEL, B. R. Efficient biosorption of hexavalent chromium from water by modified arecanut leaf sheath. **Heliyon**, 8, 4, 2022.

PANTANO, G.; FERREIRA, J. S.; AQUINO, F. W. B.; PEREIRA-FILHO, E. R.; MOZETO, A. A.; FADINI, P. S. Biosorbent, a promising material for remediation of eutrophic environments: studies in microcosm. **Environ Science Pollution Research**, 24, 2685–2696, 2017.

PANTHER, J. G.; TEASDALE, P. R.; BENNETT, W. W.; WELSH, D. T.; ZHAO, H. Titanium dioxide-based DGT technique for in situ measurement of dissolved reactive phosphorus in fresh and marine waters. **Environmental Science and Technology**, 44, 9419-9424, 2010.

PANTHER, J. G.; TEASDALE, P. R.; BENNETT, W. W.; WELSH, D. T.; ZHAO, H. Comparing dissolved reactive phosphorus measured by DGT with ferrihydrite and titanium dioxide adsorbents: Anionic interferences, adsorbent capacity and deployment time. **Analytica Chimica Acta**, 698, 20-26, 2011.

PEAK, D. Adsorption mechanisms of selenium oxyanions at the aluminum oxide/water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, 303, 2, 337–345, 2006.

PEEL, H. R.; MARTIN, D. P.; BEDNAR, A. J. Extraction and characterization of ternary complexes between natural organic matter, cations, and oxyanions from a natural soil. **Chemosphere**, 176, 125–130, 2017.

POKROVSKI, G. S.; SCHOTT, J. Experimental study of the complexation of silicon and germanium with aqueous organic species: Implications for germanium and silicon transport and Ge/Si ratio in natural waters. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 62, 21/22, 3413–3428, 1998.

POKROVSKY, O. S.; POKROVSKY, G. S.; SCHOTT, J.; GALY, A. Experimental study of germanium adsorption on goethite and germanium coprecipitation with iron hydroxide: X-ray absorption fine structure and macroscopic characterization. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 70, 3325-3341, 2006.

POMPEU PRADO MOREIRA, L. F. et al. Use of carminic acid immobilized in agarose gel as a binding phase for DGT: A new approach for determinations of rare earth elements. **Analytica Chimica Acta**, 1263, 2023.

Prefeitura de Pinhais. Disponível em:
<https://pinhais.atende.net/cidadao/pagina/caracteristicas-do-municipio>. Acessado em: 07 nov. 2023.

PRICE, H. L.; TEASDALE, P. R.; JOLLEY, D. F. An evaluation of ferrihydrite- and MetsorbTM-DGT techniques for measuring oxyanion species (As, Se, V, P): Effective capacity, competition and diffusion coefficients. **Analytica Chimica Acta**, 803, 56–65, 2013.

RAFI, M. M.; ZAMEER AHMED, K. S.; PREM NAZEER, K.; KUMAR, D. S.; THAMILSE-VAN, M. Synthesis, characterization and magnetic properties of hematite(α -Fe₂O₃) nano-particles on polysaccharide templates and their antibacterial activity. **Applied Nanoscience**, 5, 515-520, 2015.

RAJASULOCHANA, N.; GUNASEKARAN, S. Fourier Transform Infrared Spectral Analysis of Agars of Gelidium micropterum and Gracilaria fergusonii. **Asian Journal of Chemistry**, 21, 6, 4543-4546, 2009.

REDMAN, A. D.; MACALADY, D. L.; AHMANN, D. Natural organic matter affects Arsenic speciation and sorption onto hematite. **Environmental Science and Technology**, 36, 13, 2889–2896, 2002.

RESAEI, A.; NASIRPOUR, A.; TAVANAI, H. Fractionation and some physicochemical properties of almond gum (*Amygdalus communis* L.) exudates. **Food Hydrocolloids**, 60, 461-469, 2016.

ROSENBERG, E. Germanium: Environmental occurrence, importance and speciation. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, 8, 29-57, 2009.

SABARUDIN, A.; UMEMURA, T.; MOTOMIZU, S. Chitosan functionalized with di-2-propanolamine: Its application as solid phase extractant for the determination of germanium in water samples by ICP-MS. **Microchemical Journal**, 99, 1, 34–39, 2011.

SANTOSA, S. J.; WADA S.; MOKUDAI, H.; TANAKA, S. The Contrasting Behaviour of Arsenic and Germanium Species in Seawater. **Applied Organometallic Chemistry**, 11, 5, 403–414, 1997.

SANTNER, J.; PROHASKA, T.; LUO, J.; ZHANG, H. Ferrihydrite Containing Gel for Chemical Imaging of Labile Phosphate Species in Sediments and Soils Using Diffusive Gradients in Thin Films. **Analytical Chemistry**, 82, 7668-7674, 2010.

SAVIGNAN, L.; FAUCHER, S.; CHÉRY, P.; LESPEDES, G. Platinum group elements contamination in soils: Review of the current state. **Chemosphere**, 271, 129517, 2021.

SERENJEH, F. N.; HASHEMI, P.; RASOOLZADEH, F. A simple method for the preparation of spherical core-shell nanomagnetic agarose particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, 465, 47-53, 2015.

SILVA, R. A.; VIANA, M. M.; MOHALLEM, N.D. S. Textural, morphological and structural characterization of new and used automotive catalysts. **Cerâmica**, 55, 170-176, 2009.

SOBOLEV, O. I.; GUTYJ, B. V.; SOBOLIEVA, S. V.; BORSHCH, O. O.; KUSHNIR, I. M.; PETRYSHAK, R. A.; NAUMYUK, O. S.; KUSHNIR, V. I.; PETRYSHAK, O. Y.; ZHELAVSKYI, M. M; TODORIUK, V. B.; SUS, H. V.; LEVKIVSKA, N. D.; VYSOTSKIY, A. O.; MAGRELO; N. V. A Review of germanium environmental distribution, migration and accumulation Bila Tserkva Institute of continuous professional training. **Ukrainian Journal of Ecology**, 2020, 2, 200–208, 2020.

SOYLAK, M.; YIGIT, S. Preconcentration-separation of germanium at ultra trace levels on polysulfone membrane filter and its determination by spectrophotometry. **Journal of industrial and Engineering Chemistry**, 24, 322–325, 2015.

SUN, Z.; ZHU, R.; DING, T.; ZHANG, X.; LI, C. Induced morphology orientation α -FeOOH by kaolinite for enhancing peroxydisulfate activation. **Journal of Colloid and Interface Science**, 626, 494-505, 2022.

SHIVA, A. H.; TEASDALE, P. R.; BENNETT, W. W.; WELSH, D. T. A systematic determination of diffusion coefficients of trace elements in open and restricted diffusive layers used by the diffusive gradients in a thin-film technique. **Analytica Chimica Acta**, 888, 146-154, 2015.

STOCKDALE, A., DAVISON, W.; ZHANG, H. High-resolution two-dimensional quantitative analysis of phosphorus, vanadium and arsenic, and qualitative analysis of sulfide, in a freshwater sediment. **Environmental Chemistry** 5, 143–149, 2008.

STOCKDALE, A.; DAVISON, W.; ZHANG, H. 2D simultaneous measurement of the oxyanions of P, V, As, Mo, Sb, W and U. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 12, n. 4, 981–984, 2010.

SUN, Q., CHEN, J.; ZHANG, H.; DING, S.; LI, Z.; WILLIAMS, P. N.; CHENG, H.; HAN, C.; WU, L.; ZHANG, C. Improved diffusive gradients in thin films (DGT) measurement of total dissolved inorganic arsenic in waters and soils using a hydrous zirconium oxide binding layer. **Analytical Chemistry**, 86, 6, 3060–3067, 2014.

TAFURT-CARDONA, M. EISMANN, C. E.; SUÁREZ, C. A.; MENEGÁRIO, A. A.; LUKO, K. S.; JUNIOR, É. S. In situ selective determination of methylmercury in river water by diffusive gradient in thin films technique (DGT) using baker's yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) immobilized in agarose gel as binding phase. **Analytica Chimica Acta**, 887, 38–44, 2015.

YUEN, S.-N.; CHOI, S.-M.; PHILLOPS, D. L.; MA, C. -Y. Raman and FTIR spectroscopic study of carboxymethylated non-starch polysaccharides. Food Chemistry. **Food Chemistry**, 114, 1091-1098, 2009.

United States Environmental Protection Agency (EPA). **The Third Unregulated Contaminant Monitoring Rule (UCMR 3)**. Estados Unidos. 2012. Fact sheet for assessment monitoring (List 1 Contaminants).

United States Environmental Protection Agency (EPA). **The Forth Unregulated Contaminant Monitoring Rule (UCMR 4)**. Estados Unidos. 2017.

United States Environmental Protection Agency (EPA). Disponível em: <https://www.epa.gov/dwucmr>. Acesso em: 28 setembro 2023.

VASCONCELOS, M. A.; DE OLIVEIRA, I. B. Especificação Química do Sulfato em Águas Subterrâneas do Domínio Hidrogeológico Sedimentar do Estado da Bahia - Brasil, Utilizando o Método Tableau. **Águas Subterrâneas**, 32, 2, 256–266, 2018.

VUNAIN, E.; NJEWA, J. B.; BISWICK, T. T.; IPADEOLA, A. K.; Adsorption of chromium ions from tannery effluents onto activated carbon prepared from rice husk and potato peel by H₃PO₄ activation. **Applied Water Science**, 11, 150, 2021.

XI, J.; HE, M.; LIN, C. Adsorption of antimony(III) and antimony(V) on bentonite: Kinetics, thermodynamics and anion competition. **Microchemical**, 97, 85-91, 2011.

WANG, Y. et al. Simultaneous measurements of eight oxyanions using high-capacity diffusive gradients in thin films (Zr-Oxide DGT) with a high-efficiency elution procedure. **Environmental Science and Technology**, 50, 14, 7572–7580, 2016.

WATARI, T.; NANSAI, K.; NAKAJIMA, K. Review of critical metal dynamics to 2050 for 48 elements. **Resources, Conservation and Recycling**, 155, 2020.

WEI, T. J.; GUAN, D. X.; LI, X. Y.; HAO, Y. L.; TENG, H. H.; YANG, J. F.; XU, Y. Y.; LI, G. Analysis of studies on environmental measurements using diffusive gradients in thin-films (DGT) from 1994 to 2020. **Journal of Soils and Sediments**, 22, 4, 1069–1079, 2022.

WILLNER, J.; FORMALCZYK, A.; JABLONSKA-CZAPLA, M.; GRYGOYC, K.; RACHWAL, M. Studies on the content of selected technology critical elements (Germanium, tellurium and thallium) in electronic waste. **Materials**, 14, 13, 2021.

XIA, Z.; LI, Z.; RUI, Y.; HUIZHEN, L. A novel room temperature ionic liquid extraction spectrophotometric determination of trace germanium in natural water with methybenzeneazosalicylfluorone. **Analytical Letters**, 39, 5, 863–877, 2006.

XIANG, L.; ZHANG, X.; LU, M.; QIAN, S.; MO, S. Preconcentration of ultra-trace germanium in water samples with nano-sized TiO₂ colloid and determination by GFAAS with colloid sampling. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 27, 2, 359–363, 2012.

YABUKI, L. N. M.; Menegário, A. A.; Gemeinerb, H.; Rolisolab, A. M. C. M.; Gastmansb, D.; Williams, P. N. 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**, 205, 2019.

YOU, N., YAO, Y.; WANG, Y.; FAN, H. T.; WANG, C. S.; SUN, T. Development and evaluation of diffusive gradients in thin films based on nano-sized zinc oxide particles for the in situ sampling of tetracyclines in pig breeding wastewater. **Science of the Total Environment**, 651, 1653–1660, 2019.

ZANOLETTI, A.; CORNELIO, A.; BONTEMPI, E. A post-pandemic sustainable scenario: What actions can be pursued to increase the raw materials availability? **Environmental Research**, 202, 2021.

ZHANG, H.; DAVISON, W.; Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. **Analytical Chemistry**, 67, 19, 3391-3400, 1995.

ZHANG, H.; DAVISON, W.; GADI, R.; KABAYASHI T. In situ measurement of dissolved phosphorus in natural waters using DGT. **Analytica Chimica Acta**, 370, 29-38, 1998.

ZHANG, H.; DAVISON, W. Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques. **Analytica Chimica Acta**, 398, 2-3, 329-340, 1999.

ZHANG, S.; WILLIAMS, P. N.; ZHOU, C. Y.; MA, L. Q.; LUO, J. Extending the functionality of the slurry ferrihydrite-DGT method: Performance evaluation for the measurement of vanadate, arsenate, antimonate and molybdate in water. **Chemosphere**, 184, 2017.

ZHOU, Z.; LU, Z. R. Gadolinium-based contrast agents for magnetic resonance cancer imaging. Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology. **WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology**, 5, 1-18, 2013.