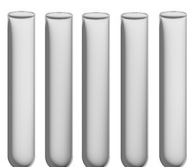




Otimização de Métodos Analíticos para a Determinação de Germânio em Solos e Vegetais por Técnicas Espectrométricas



**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Solos
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**

DOCUMENTOS 235

Otimização de Métodos Analíticos para a Determinação de Germânio em Solos e Vegetais por Técnicas Espectrométricas

*Silvio Roberto de Lucena Tavares
Helga Ribeiro Marinho
Raquel Andrade Donagemma
Ruth Costa Santos de Meireles
Natália Fernandes Rodrigues*

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Solos

Endereço: Rua Jardim Botânico, 1024. Jardim Botânico
CEP: 22460-000 - Rio de Janeiro, RJ
Fone: + 55 (21) 2179-4500
www.embrapa.br
www.embrapa.br/fale-conosco/sac

Comitê Local de Publicações
da Embrapa Solos

Presidente
Silvio Barge Bhering

Secretário-Executivo
Marcos Antônio Nakayama

Membros
*Bernadete da Conceição Carvalho Gomes Pedreira,
David Vilas Boas de Campos, Evaldo de Paiva Lima,
José Francisco Lumbreras, Joyce Maria Guimarães
Monteiro, Lucia Raquel Queiroz Pereira da Luz,
Maurício Rizzato Coelho, Wenceslau Geraldes Teixeira*

Supervisão editorial
Marcos Antônio Nakayama

Projeto gráfico da coleção
Carlos Eduardo Felice Barbeiro

Editoração eletrônica
Natália Fernandes Rodrigues

Normalização bibliográfica
Luciana Sampaio de Araujo

Foto da capa
Natália Fernandes Rodrigues

1ª edição
On-line (2022)

Todos os direitos reservados.

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Embrapa Solos

Otimização de métodos analíticos para a determinação de germânio em solos e
vegetais por técnicas espectrométricas / Silvio Roberto de Lucena Tavares ...
[et al.]. – Rio de Janeiro : Embrapa Solos, 2022.
PDF (33 p.) – (Documentos / Embrapa Solos, ISSN 1517-2627 ; 235).

1. Método de Análise. 2. Análise Química. 3. Análise do Solo. 4. Biomassa. 5.
Espectrometria. I. Tavares, Silvio Roberto de Lucena. II. Marinho, Helga Ribeiro.
III. Donagemma, Raquel Andrare. IV. Meireles, Ruth Costa Santos de. V. Rodri-
gues, Natália Fernandes. VI. Embrapa Solos. VII. Série.

CDD 631.41

Autores

Silvio Roberto de Lucena Tavares

Engenheiro-agrônomo, doutor em Geotecnia Ambiental, pesquisador da Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ.

Helga Ribeiro Marinho

Engenheira-química, mestre em Engenharia de Biosistemas, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ.

Raquel Andrade Donagemma

Química Industrial, doutora em Química Analítica, professora da Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ.

Ruth Costa Santos de Meireles

Química Industrial, mestre em Engenharia de Biosistemas, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ.

Natália Fernandes Rodrigues

Engenheira-agrícola, doutoranda em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.

Apresentação

O Brasil é uma das maiores potências mundiais em dois setores fundamentais para o desenvolvimento econômico e bem-estar da população, tanto para o nosso país como para outros países: O setor agrícola e o setor mineral. Ambos os setores, são reconhecidamente, altamente competitivos, geradores de empregos, de riqueza, e são os setores que mais contribuem para o crescimento do PIB nacional e para o superavit da nossa balança comercial.

Esses setores caminham muito alinhados em vários aspectos. O principal deles é o fornecimento de fertilizantes do setor mineral para uso no setor agrícola e de tecnologias do setor agrícola para uso no setor mineral, como por exemplo a fitomineração em solos e resíduos de mineração de interesse econômico para o país.

O elemento químico germânio (Ge) é classificado mundialmente como um elemento crítico, devido a enorme aplicabilidade dele nas novas tecnologias de ponta para o uso em vários setores, e da grande dificuldade em sua mineração pelos métodos tradicionais, devido as baixíssimas concentrações nos ambientes terrestres. Neste caso, a fitomineração - Uso de plantas e microrganismos associados, é uma alternativa altamente viável para um elemento tão escasso nos solos mundiais e principalmente nos solos brasileiros.

Outra grande dificuldade encontrada atualmente é a carência de metodologias analíticas assertivas para a determinação do germânio em matrizes sólidas, principalmente solos e biomassa vegetal. Praticamente inexistem metodologias testadas e avaliadas para solos tropicais, ficando restrito, as poucas informações de metodologias usadas em solos temperados, que apresentam dinâmicas biogeoquímicas bem diferentes dos solos nacionais.

Este documento tem por objetivo apresentar a comunidade científica os avanços de uma dessas metodologias testadas em matrizes brasileiras, objeto de uma das entregas de resultados do Projeto Geobiodisponibilidade de Germânio e Lítio, realizado em parceria da Embrapa Solos e o Serviço Geológico do Brasil - CPRM.

Maria de Lourdes Mendonça Santos Brefin

Chefe Geral da Embrapa Solos

Sumário

Introdução.....	9
Germânio no Sistema Solo-Planta	10
Métodos de Análise de Germânio na Matriz Solo e Vegetal	16
Métodos de Preparo de Amostras em Matriz Solo e Vegetal.....	17
Decomposição Ácida de Matrizes	18
Metodologia para Determinação de Germânio em Solos e Biomassa Vegetal.....	19
Etapas Comuns Empregadas nas Duas Metodologias	19
Metodologia para Determinação de Germânio em Biomassa Vegetal.....	23
Amostras	23
Decomposição Ácida das Amostras.....	23
Avaliação Preliminar de Ge e Fe nas Amostras de Vegetais por ICP-OES	24
Otimização da Célula de Reação Dinâmica para a Determinação de Ge em Vegetais por ICP-MS.....	24
Otimização da Determinação de Ge em Vegetais Por ICP-MS	25
Metodologia para Determinação de Germânio em Solos.....	26
Amostras	26
Decomposição Ácida das Amostras	26
Otimização da Determinação de Ge em Solos por ICP-MS	26
Parâmetros Analíticos	27
Linearidade.....	27
Precisão e Exatidão	27
Limite de Detecção e Limite de Quantificação	27
Validação da Otimização da Metodologia para Determinação de Germânio em Solos e Vegetais por Técnicas Espectrométricas	28
Referências	30

Introdução

O germânio (Germanium - Ge), juntamente com os elementos terras raras (Rare Earth Elements - REEs), são considerados os elementos mais importantes para aplicações em setores de alta tecnologia em acelerado crescimento como eletrônica comercial (micro e nano eletrônica) e militar (visão noturna infravermelha); tecnologia de comunicação; tecnologias de energia verde (células solares especiais e automóveis elétricos); aplicações sofisticadas em óptica-eletrônica; metrologia; catalizadores de polimerização; uso medicinal e outras áreas de pesquisa e desenvolvimento (Asai, 1981; Rosenberg, 2007; Pillarisetty, 2011; European Commission, 2014; Panda et al., 2014; Curtolo et al., 2017). A demanda global anual para o Ge em 2006 estava estimada em 28 toneladas com previsão de aumento de oito vezes em 2020 (Gunn, 2014).

A determinação de germânio (Ge) em amostras ambientais permanece sendo um grande desafio devido a faixa de trabalho (baixa concentração), complexidade da matriz e presença de interferentes na análise instrumental. Há, ainda, uma grande dificuldade de obtenção de material de referência certificado para calibração dos métodos de forma a conferir acurácia dos resultados e manter o controle da qualidade das análises (Wiche et al., 2018).

Embora o germânio seja o elemento traço mais difundido nos solos, seus teores geralmente não são documentados na maioria dos estudos de campo na área da geoquímica. Isso se deve principalmente à falta de métodos químicos simples para análise de Ge em matrizes sólidas (Rosenberg, 2007; Reimann et al., 2014). Outra causa inerente a escassez na literatura de dados comparativos sobre a concentração de Ge em diversas matrizes, são os diferentes métodos utilizados para a abertura das amostras, particularmente na digestão de solo e material vegetal, bem como na instrumentação analítica (Négre et al., 2016). Assim, mesmo se disponíveis, dados confiáveis de Ge ainda são raros na literatura científica (Reimann et al., 2014). Desta maneira, os dados oriundos de estudos mais antigos devem ser tratados com cuidado, pois dificilmente é possível avaliar a precisão dos resultados gerados a partir de metodologias utilizadas no passado. Logo, diferenças entre estudos independentes podem ter origem em fragilidades analíticas (Onishi, 1956; Wardani, 1957; Burton et al., 1959), que são, no entanto, dificilmente solucionáveis hoje em dia.

Atualmente, os métodos analíticos mais comuns, com confiabilidade e sensibilidade suficientemente alta para determinação de Ge, em níveis traços, são os métodos espectrométricos, sendo o principal deles a absorção atômica em forno de grafite (GF-AAS), seguido pela espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectrometria de massas (ICP-MS) (Rosenberg, 2007).

Portanto, como a literatura científica apresenta uma escassez de dados sobre a avaliação de Ge em amostras ambientais e considerando que o elemento está associado a benefícios para a saúde humana (uso medicinal) e aplicações nos setores industriais de alta tecnologia, é fundamental o desenvolvimento e/ou aprimoramento de métodos para a sua determinação em solos e vegetais (Wiche et al., 2018).

Esta publicação atende à meta ODS 9 - Construir infraestrutura resiliente, promover a industrialização inclusiva e sustentável, e fomentar a inovação; Fortalecer a pesquisa científica, melhorar as capacidades tecnológicas de setores industriais em todos os países, particularmente nos países em desenvolvimento, inclusive, até 2030, incentivando a inovação e aumentando substancialmente o número de trabalhadores de pesquisa e desenvolvimento por milhão de pessoas e os gastos público e privado em pesquisa e desenvolvimento.

Germânio no Sistema Solo-Planta

O germânio é um elemento químico muito difundido na crosta terrestre, mas em concentrações muito baixas. Ele pode ser encontrado em minerais como a germanita, ranierita e argirodita. Contudo, até hoje não há um local no mundo para a mineração exclusiva de germânio. Dessa forma, a obtenção do germânio continua ocorrendo como um coproduto obtido a partir da fundição dos minérios de prata, cobre e zinco, e também da combustão de resíduos de carvão com concentrações consideráveis de Ge (Moskalyk, 2004; Rosenberg, 2007; Silva et al., 2017).

A disponibilidade do germânio dissolvido nas frações solúveis do solo se apresenta, na grande maioria dos casos, com um teor muito baixo. Os estudos apontam que em frações solúveis de solos cultivados naturalmente, o teor de Ge fica na faixa de poucos nanogramas por litro e raramente excede 100 ng L^{-1} (Wiche et al., 2018). Tyler e Olsson (2002) analisaram microelementos químicos nas frações solúveis de solo em 30 solos florestais na província de Scania no sul da Suécia (principalmente cambissolos e suas transições para podzóis), e descobriram que os teores de Ge variam entre 10 e 120 ng L^{-1} .

Trabalhos realizados no Brasil pela CPRM/ Serviço Geológico do Brasil, relatam que os solos brasileiros apresentam concentrações de Ge muito baixas (Silva et al., 2017). As distribuições de Ge em solos da região Nordeste apresentam desde concentrações menores do que $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ até maiores do que $0,20 \text{ mg kg}^{-1}$. Já nas regiões Sudeste e Centro-Oeste, as concentrações variam de $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ até $1,7 \text{ mg kg}^{-1}$. Desta maneira, as concentrações de germânio em solos brasileiros, se apresentam dentro da média de alguns países relatados por Kabata-Pendias (2011) (Tabela 1).

No ciclo bioquímico, o Ge apresenta semelhanças geoquímicas, propriedades, bem como comportamento, muito similar ao Silício (Si), que é um elemento cognato, também pertencente ao grupo 14 da tabela periódica. Em grande parte, essa semelhança é devido às suas estruturas eletrônicas externas idênticas e raios iônicos muito semelhantes (Höll, 2007).

Tabela 1. Concentração de Ge em solos de diferentes locais (mg kg^{-1}).

Local	Concentração (mg kg^{-1})
Brasil	0,05 - 2,8
EUA	0,1 - 2,1
Europa	0,02 - 0,26
Suécia	0,05 - 0,64
China	1,2 - 3,2
Portugal	0,1 - 1,3

Fonte: Adaptado de Kabata-Pendias (2011).

A similaridade em relação aos comprimentos das ligações tetraédricas do Ge–O (175 pm) e do Si–O (164 pm), permite que o Ge substitua prontamente o Si no sítio tetraédrico dos minerais silicatados (Martin et al., 1996; Kurtz et al., 2002). Segundo Höll et al. (2007) os germanatos e silicatos são conhecidos por formar compostos isoestruturais.

No que diz respeito ao sistema solo-planta, o Ge se comporta quimicamente como o Si, estando presente principalmente em soluções aquosas, na forma inorgânica do Ge, $\text{Ge}(\text{OH})_4$, similar ao Si, $\text{Si}(\text{OH})_4$ (Wiche et al., 2018; Schwabe et al., 2021).

Wiche et al. (2017) concluíram que o Germânio frequentemente parece estar ligado à rede cristalina de silicatos primários e secundários devido a substituição isomórfica do Si (IV) pelo Ge (IV). Dessa maneira, pode-se inferir que na maioria dos solos, a variação das concentrações de Ge é muito pequena, mesmo que este Ge seja derivado de diferentes tipos de rochas de silicato. Além disso, foi observado que em solos com alto teor de matéria orgânica (MOS) e baixo pH, apresentam altos teores de Ge biodisponível. Em solos neutros ou alcalinos, observou-se baixa mobilidade do Ge devido a interações com óxidos de ferro e manganês, e argilas.

A absorção do Germânio da fração solúvel do solo na forma de $\text{Ge}(\text{OH})_4$ ocorre de forma semelhante a absorção do $\text{Si}(\text{OH})_4$ por parte das plantas. Espécies vegetais do grupo das gramíneas tendem a acumular altos níveis de Si, enquanto as espécies do grupo das herbáceas são incapazes (ineficientes) em acumular silício em folhas. Como não ocorre seletividade na absorção pelo sistema radicular vegetal entre os dois elementos em questão, as plantas não conseguem distinguir entre os elementos Ge e Si na rizosfera. Desta maneira, se observa que as espécies do grupo das gramíneas geralmente apresentam concentrações maiores de Ge na sua biomassa vegetal.

Em revisão sobre o germânio no sistema solo-planta, Wiche et al. (2018) apresentam alguns exemplos de concentrações totais de Ge em solos superficiais e subsuperficiais, junto com os principais fatores genéticos do solo (geologia, material de origem e clima) e a metodologia analítica de aberturas e quantificação das amostras no laboratório. Neste trabalho, a concentração média global de Ge nos solos superficiais foi estimada em $2 \mu\text{g g}^{-1}$ e variou em uma faixa de $< 0,1$ a $15 \mu\text{g g}^{-1}$ considerando uma variedade de solos formados sob condições pedogenéticas fortemente diferentes (Tabela 2).

Diferente do Si, o Ge é mais reativo e forma complexos estáveis com ligantes orgânicos e hidróxidos de ferro, o que confere a ele uma baixa mobilidade nos solos. Ainda, em contraste com o Si, quando o germânio se encontra em altas concentrações disponíveis na solução do solo e nos tecidos vegetais, ele se torna prejudicial para as plantas (Wiche et al., 2017, 2018).

Tabela 2. Concentrações médias de fundo comumente relatadas de Ge na crosta continental e solos superficiais ($\mu\text{g g}^{-1}$).

Área de Estudo	Geologia	Material de origem	Tipo de solo	Clima segundo Koepen	Ge na Rocha	Ge no solo superficial (TOP) e no solo sub-superficial (BOT)	Metodologia	Referência
Média mundial de solo					1,3 - 1,6	2,0		Kabata-Pendias (2011), Höll et al. (2007), Hu e Gao (2008), Wedepohl (1978)
Norte da Europa					n.d.	3,0 (TOP); 2,8 (BOT) < 0,1-7,5 (TOP); < 0,1-15 (BOT) N=740	Digestão em recipiente aberto (placa quente) (HF + HClO ₄) ICP-MS	Reimann et al. (2003)
Estados Unidos					n.d.	< 0,1-2,5 (TOP) Média: 1,2 N=355	Digestão em recipiente aberto (placa quente) (HNO ₃ + HF + HClO ₄) AAS	Shacklette e Boerngen (1984)
Leste da China (Heilongjiang, Jilin, Liaoning, Hebei, Shandong, Jiangsu, Anhui, Zhejiang, Fujian, Taiwan, Guangdong, and Hainan)	Rochas ígneas	Basaltos, riolitos	Argissolos, Gleissolos, Neossolos Litólicos	Cfa, Dfb	-	1,3-3,4 (TOP) Média (n = 50): 1,9	Digestão em microondas (HNO ₃ + HF + HClO ₄) ICP-MS	Yang et al. (2010)
Noruega	Norte: Rochas meta-sedimentares (Filito, mica, gnaisses) Sul: granito ígneo e metamórfico, gnaisses	Norte e Leste: Região costeira Rochas ígneas e metamórficas Sul: Rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, depósitos glaciais	Norte: Neossolo Litólico, Espodossolo Sul: Espodossolo, Cambissolo, Organossolo, Neossolo Litólico	Norte: Dfc-Sudoste: Cfb Sul: Dfb	n.d.	Norte: 3,0-4,5 (TOP); 3,9 ≥ 5,2 (BOT) Sul: 3,0-4,5 (TOP); 3,9 ≥ 5,2 (BOT) Média (n=126): 3,8	Digestão em recipiente aberto (placa quente) (HF + HClO ₄) ICP-MS	Reimann et al. (2003)

(Continua).

Tabela 2. Continuação.

Área de Estudo	Geologia	Material de origem	Tipo de solo	Clima segundo Koeppen	Ge na Rocha	Ge no solo superficial (TOP) e no solo sub-superficial (BOT)	Metodologia	Referência
Suécia	Norte: Granito granodurite Central: granito granodurite, Rochas metamórficas Noroeste: Rochas ígneas e metamórficas Nordeste: depósitos glaciais Sul: depósitos glaciais (Filito, mica, gnaisses) Sul: granito, granodurite, gnaisses	Noroeste: Rochas ígneas e metamórficas Nordeste: depósitos glaciais Sul: depósitos glaciais	Noroeste: Neossolo Litólico, espodosolo, Nordeste: Espodosolo, Cambissolo Sul: Espodosolo, Organossolo, Cambissolo, Gleissolo	Norte: Dfc Sul: Dfb	n.d.	Noroeste: 3,9 - 5,2 (TOP); 3,9 - 5,2 (BOT) Nordeste: 3,9 - 5,2 (TOP); 3,0 - 4,5 (BOT) Sul: 3,0 - 4,5 (TOP) 2,0 - 3,9 (BOT) Média (n= 139): 4,2	Digestão em recipiente aberto (placa quente) (HF + HClO ₄) ICP-MS	Reimann et al. (2003)
Finlândia	Norte: Granito, granodurite, gnaisses, quartizito, granulito Central: Rochas ígneas e metamórficas Sul: granito, Rochas ígneas e metamórficas (гнаisses), mica	Depósitos glaciais	Norte: Espodosolo, Neossolo Litólico Central: Organossolo, Espodosolo, Sul: Espodosolo, Cambissolo	Norte e Central: Df Área Costeira: Dfb	n.d.	Norte: 2,5 - 3,9 (TOP) 3,0 - 5,2 (BOT) Central: < 2,0 - 2,5 (TOP) 2,0 - 3,9 (BOT) Sul: 3,0 - 3,9 (TOP) 3,9 - 5,2 (BOT) Média (n= 129): 2,8	Digestão em recipiente aberto (placa quente) (HF + HClO ₄) ICP-MS	Reimann et al. (2003)
Países Bálticos (Estônia, Letônia, Lituânia)	Estônia: Rochas sedimentares Letônia: Rochas sedimentares Lituânia: Rochas sedimentares	Estônia/Lituânia: Depósitos glaciais Letônia: Depósitos glaciais e fluviais	Estônia: Organossolo, Espodosolo, Gleissolo, Luvisso Letônia: Espodosolo, Cambissolo, Gleissolo, Luvisso Lituânia: Gleissolo, Luvisso	Dfb	n.d.	Estônia: 2,0 - 3,0 (TOP) 2,5 - 3,9 (BOT) Média (n=16): 2,4 Letônia: 2,0 - 3,0 (TOP) 2,5 - 3,9 (BOT) Média (n=26): 2,7 Lituânia: 2,0 - 3,0 (TOP) 2,5 - 3,0 (BOT) Média (n=26): 2,4	Digestão em recipiente aberto (placa quente) (HF + HClO ₄) ICP-MS	Reimann et al. (2003)

(Continua)

Tabela 2. Continuação.

Área de Estudo	Geologia	Material de origem	Tipo de solo	Clima segundo Koeppen	Ge na Rocha	Ge no solo superficial (TOP) e no solo sub-superficial (BOT)	Metodologia	Referência
Polónia	Rochas sedimentares (terciário, cretácico, jurássico)	Principalmente depósitos glaciais. Na fronteira sul com a República Checa sedimentos eólicos	Cambissolo, Gleissolo, Luvisolo, Neossolo Quartzarênico, Espodossolo, Luvisolo	Dfb	n.d.	2,0 - 3,0 (TOP) < 2,5 - 2,5 (BOT) Média (n=129): 2,6	Digestão em recipiente aberto (placa quente) (HF + HClO ₄) ICP-MS	Reimann et al. (2003)
Alemanha (Norte)	Rochas sedimentares (Terciário)	Depósitos glaciais	Luvisolo, Gleissolo, Neossolo Quartzarênico, Espodossolo,	Dfb	n.d.	2,0 - 3,0 (TOP) < 2,0 - 2,5 (BOT) Média (n=37): 2,3	Digestão em recipiente aberto (placa quente) (HF + HClO ₄) ICP-MS	Reimann et al. (2003)
Alemanha (Freiberg, Saxónia)	Gnaisses	Gnaisses	Neossolo Flúvico, Gleissolo, Cambissolo	Dfb	n.d.	1,0 - 4,3 (TOP) 0,93 - 2,52 (BOT) Média TOP (n=43): 1,8 Média BOT (n=31): 1,9	Fusão (Li-metaborato e Li-tetaborato) (HG) - ICP-MS	Wiche et al. (2007b)
França (Breuil-Chenu, Nievre-Morvan)	Granito Loess quaternário	Granito Loess quaternário	Cambissolo	Cfb	2,3	1,9 - 2,1 (TOP) 2,0 - 2,3 (BOT)	Fusão (LiBO ₂) ICP-MS	Cornelis et al. (2010)
Estados Unidos	Granito, Gnaisse, Metanorfitosa, e Olivina	Sedimentos glaciais	Cambissolo, Espodossolo	Dfb	n.d.	1,5 - 1,8 (TOP) Média (n=6): 1,6	Digestão em recipiente aberto (placa quente) (HNO ₃ + HF + HClO ₄) AAS	Shacklette & Boergen (1984)
Chile (Vale do Puchuncavi)	Rochas ígneas	Granito e Rochas metamórficas	Andissolo	Csb	n.d.	0,4 - 3,0 (TOP) Média: 1,0 - 2,0	Método de digestão desonhecido	Parra et al. (2014)
Venezuela (Porto Ayacucho, Território amazónico)	Granito	Granito	Latosolo	Aw	1,3	1,3	Digestão em recipiente aberto (placa quente) (HNO ₃ + HF + H ₂ SO ₄) AAS	Murnane & Stallard (1990)

(Continua)

Tabela 2. Continuação.

Área de Estudo	Geologia	Material de origem	Tipo de solo	Clima segundo Koepen	Ge na Rocha	Ge no solo superficial (TOP) e no solo sub-superficial (BOT)	Metodologia	Referência
Porto Rico (Floresta Nacional Caribe)	Quartzo Diorito	Saprolito	Não Classificado	Af	1,5	1,4 (TOP) 1,3 (BOT)		Lugolobi et al. (2010)
África Central	Granodurita, leucocrata, monzogranito	Saprolito	Latosolo, Neossolo Litólico	Aw	0,9	1,1 - 1,6 (TOP) Média (n=11): 1,4 1,0 - 2,4 (BOT) Média (n=13): 1,5	Fusão (Li-tetra-borato) (HG) - ICP-AES	Braun et al. (2012)
Estados Unidos (Califórnia)	Oeste: Rochas Sedimentares aluviais, Material residual de rochas sedimentares ultramáficas Leste: Granito e Rochas residuais ígneas e metamórficas	Oeste: Sedimentos aluviais, Material residual de rochas sedimentares Leste: Rochas residuais ígneas e metamórficas	Oeste: Chernossolos, Gleissolos Leste: Gleissolos, Vertissolos, Argissolos Sul: Gleissolos	Csa/Csb	n.d.	0,64 - 2,0 (TOP) Média (n=33): 1,35	Fusão (LiBO2) ICP-MS	Shacklette & Boerngen (1984)
Estados Unidos (Ilhas Havaianas)	Basalto	Basalto	Neossolos Litólicos	Af/Cfc	1,7	1,3 - 5,2 Média (n=6): 2,0	Digestão em re-cipiente aberto (placa quente) (HNO ₃ + HF + H ₂ SO ₄) AAS	Kurtz et al. (2002)
Panamá (Ilha Colorado)	Basalto	Aglomerado Basáltico	Luvissolo	Aw	1,3	2,1		Murnane & Stallard (1990)
Estados Unidos (Heleakala, Maui)	Basalto	Basalto	Andissolo	Af, Cfb, Csb	1,6	1,9 - 4,2 (TOP) 2,18 - 5,77 (BOT)	Fusão (Li-me-taborato e Li-tetaborato) (HG) - ICP-MS	Scribner et al. (2006)
Espanha (Castilla La Mancha)	Sedimentos do Cretácio-Terciário Rochas metamórficas	Calcário, argilitos, Gnaisses, migmatitas, metasedimentos	Cambissolos, Neossolos Litólicos, Neossolos Regolíticos, Vertissolos, Argissolos	Bsk	n.d.	0,1 - 1,4 (TOP) Média (n=72): 1,0 (TOP)	Digestão em re-cipiente aberto (placa quente) (HNO ₃ + HF + H ₂ SO ₄) n.d.	Ballesta et al. (2010)
Estados Unidos (Missouri)	Dolomita, calcário, arenito	Rochas carbonáticas	Chernossolos, Argissolos, Luvissolos	Dfa	n.d.	0,7 - 1,5 (TOP) Média (n=9): 1,1	n.d.	Shacklette & Boerngen (1984)

Fonte: Adaptado de Wiche et al. (2018).

Métodos de Análise de Germânio na Matriz Solo e Vegetal

A química analítica trata de métodos para a determinação da composição química das amostras. Um método qualitativo fornece informação sobre a identidade das espécies atômicas ou moleculares da matéria; um método quantitativo, em contraste, fornece informações numéricas, tais como as quantidades relativas de um ou mais destes componentes (Skoog et al., 2002).

Atualmente, a comunidade técnico-científica dispõe de um enorme conjunto de ferramentas (métodos instrumentais) para realizar análises químicas das amostras de interesse. Um instrumento para análise química converte a informação armazenada nas características físicas ou químicas do analito em um tipo de informação que pode ser manipulada e interpretada pelo homem.

Para análise quantitativa do germânio em diferentes matrizes ambientais (água, solo, rocha etc.), alguns métodos instrumentais, geralmente associados a medidas das propriedades físicas dos analitos, podem ser utilizados. Como já citado, atualmente, os métodos analíticos mais comuns usados para determinação do germânio, são os métodos espectrométricos, sendo o principal deles a absorção atômica em forno de grafite (GF-AAS), seguido pela espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectrometria de massas (ICP-MS) (Rosenberg, 2007).

Outras metodologias têm sido avaliadas para a determinação de Ge em amostras ambientais (solos e águas), como por exemplo: Cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (LC-ICP-MS), com limite de detecção de 13, 14 e 38 ng L⁻¹ para o dimetilgermânio, o monometilgermânio e o germânio inorgânico (Ge(OH)₄) (Lehmann et al., 2019); Geração de hidreto acoplado a um método de espectrometria de emissão atômica de descarga luminosa de catodo de solução de pressão atmosférica (HG-SCGD-AES), com limite de detecção de 0,5 µg L⁻¹ (Huang et al., 2016); Espectrofotometria com pré-concentração-separação usando filtro de membrana de polissulfona, com limite de detecção de 2,1 µg L⁻¹ (Soylak; Yigit, 2015); e, Espectrometria de absorção atômica eletrotérmica (ETAAS) assistida por ultrassom, com limite de detecção de 0,015 µg g⁻¹ (López-García et al., 2005).

Segundo a compilação da dissertação de Marinho (2021), o que se pode observar nestes estudos é que, de acordo com López-García et al. (2005), o ETAAS não é recomendado para a determinação de Ge em amostras de solos, devido ao efeito de matriz. No entanto, a ação do ácido fluorídrico concentrado, que foi empregado na decomposição das amostras, em conjunto com um tratamento por ultrassom permitiu que o Ge fosse completamente lixiviado das amostras de solos.

Já no estudo de Soylok e Yigit (2015), o filtro de membrana de polissulfona se mostrou eficiente para a pré-concentração, separação e determinação de Ge em amostras de solos. Além disso, a membrana de polissulfona pode ser reutilizada quinze vezes. O método desenvolvido por Lehmann et al. (2019) é robusto e aplicável a soluções de lixiviação ácida com altas concentrações de metal e sulfato. Neste estudo, as espécies são separadas usando cromatografia de troca aniônica com tartarato adicionado como agente complexante. Cabe ressaltar que o hélio foi empregado como gás de colisão para remover as interferências poliatômicas.

Por meio do uso de um gerador de hidretos, Huang et al. (2016) alcançaram uma melhora significativa na seletividade e sensibilidade, refletindo em um menor limite de detecção com três ordens de magnitude. Os limites de detecção, excepcionalmente baixos obtidos usando essa metodologia, indicam que o dispositivo pode ser aplicado para a detecção de elementos de nível ultra traço, como o Ge, em amostras ambientais. A vantagem deste método é que não foi empregado nenhum processo de pré-tratamento de amostra. O método é simples, sensível, seletivo e econômico.

Métodos de Preparo de Amostras em Matriz Solo e Vegetal

Segundo Meireles (2021), apesar de serem métodos para determinação de alta sensibilidade, a determinação de baixos teores (ng L^{-1}) de Ge por técnicas espectrométricas em amostras ambientais complexas, requer o pré-tratamento da amostra. Para tal, é possível realizar a pré-concentração ou separação da matriz, conseguidas a partir de técnicas de sorção, extração líquido-líquido, coprecipitação e filtração por membrana (Mahmudov et al., 2012; Soylak; Yigit, 2015), ou instrumentalmente pelo método do ponto de nuvem (Boyukbayram; Volkan, 2000), geração de hidreto (HG) e aprisionamento criogênico.

Tao et al. (2021) apontam em seu trabalho que a extração por solvente é um método promissor, podendo ocorrer de forma sustentável e eficaz, sendo necessário para tal observar as características de diferentes soluções extratoras, propriedades dos diferentes extratantes (parâmetros físicos e químicos), a espécie química do germânio em solução, e vantagens e desvantagens, mecanismos e desafios dos sistemas extratores.

Por sua vez, o método da diluição de isótopos HG-ICP-MS com aprisionamento criogênico pode ser considerado hoje um dos mais sensíveis e precisos para a determinação de Ge em amostras ambientais (Mortlock; Froelich, 1996). Algumas amostras ambientais sólidas, como solo e material vegetal, muitas vezes contêm Ge em concentrações na faixa de mg g^{-1} e, portanto, um único pré-tratamento aplicado a amostra já será suficiente para obter boa sensibilidade com GF-AAS ou ICP-OES (Wiche et al., 2018).

Devido às interferências espectrais, no passado, a espectroscopia de massas nunca foi a primeira escolha para a determinação de Ge, contudo, com o avanço do ICP-MS e o uso das células de colisão (CCT), ela tem sido amplamente difundida para a determinação desse elemento. Entre suas vantagens estão a detecção em baixas concentrações (ng L^{-1}) e a possibilidade da análise simultânea de vários elementos em níveis traço (Delvigne et al., 2017 citado por Wiche et al., 2018), incluindo a possibilidade de determinar as razões de isótopos quando os espectrômetros de massas de alta resolução são usados.

No entanto, segundo Wiche et al. (2018), mesmo em dispositivos com resoluções $\leq 0,7$ a.m.u. (unidade de massa atômica, também conhecida como Daltons (D)), a tecnologia de uma célula de colisão/reação moderna consegue diminuir significativamente a maioria das interferências espectrais causadas por interferências moleculares como $^{16}\text{O} + ^{58}\text{Ni}$ (abundância 68,1%), $^{14}\text{N} + ^{66}\text{Ni}$ (abundância 26,0%) ou $^{57}\text{Fe} + ^{16}\text{O} + ^1\text{H}$ (abundância 2,2%), quando o Ge é medido no isótopo ^{74}Ge . A afirmação de Wiche et al. (2018) foi corroborado no estudo de Marinho (2021).

Enquanto ICP-OES e ICP-MS representam métodos para amostras líquidas que requerem uma digestão da amostra sólida antes da análise, a espectrometria de absorção atômica eletrotérmica (ET-AAS) ou forno de grafite (GF-AAS) oferece métodos diretos para leitura em amostras sólidas, sendo o primeiro especialmente de grande valia, uma vez que solucionaria os problemas associados à etapa de dissolução. Contudo, com relação ao Ge, esta técnica foi pouco estudada e mais pesquisas são necessárias (Wiche et al., 2018).

Segundo Mortlock e Froelich (1996), a diluição isotópica HG-ICP-MS com crio-trapagem associada pode ser um dos métodos mais sensíveis e precisos para a determinação de Ge em amostras ambientais. No entanto, quando se analisa amostras ambientais sólidas, como solo e material vegetal, que geralmente contêm Ge em níveis de microgramas por grama, a geração de hidretos sem crio-aprisionamento, como por exemplo, sistemas de injeção de fluxo, muitas vezes é suficiente para atingir excelente sensibilidade (Rosenberg, 2007).

Decomposição Ácida de Matrizes

Segundo Riemann et al. (2014), os métodos analíticos comumente usados para a determinação dos metais de transição ou outros metaloides mais estudados, normalmente levam a uma subestimação significativa do Ge (total). A literatura sobre métodos analíticos para a determinação de Ge em amostras ambientais é extensa (uma revisão é dada por Rosenberg, 2007), embora muito pouco aborde os métodos para a preparação de amostras, o que na verdade é uma das etapas analíticas mais importantes para produzir dados confiáveis para o Ge em amostras sólidas.

A maioria das técnicas analíticas utilizadas para a determinação de elementos traço e ultra-traço em amostras sólidas necessita de uma digestão prévia da amostra, envolvendo tratamentos com ácidos, em frascos abertos ou fechados (Chakraborty et al., 1996). A finalidade da digestão ácida é a determinação de elementos em diferentes tipos de amostras, pois essa digestão quebra a matriz da amostra deixando os elementos de interesse para a análise espectroscópica.

A dissolução da amostra é considerada a parte mais crítica para a análise de Ge em amostras ambientais sólidas, uma vez que o Ge se encontra ligado a estruturas de sílica (rede cristalina de minerais de silicato geogênico), requerendo uma destruição completa das estruturas minerais antes da determinação. A digestão assistida por microondas do solo e material vegetal, normalmente requer o uso de ácido fluorídrico (HF) associado a outros ácidos, como ácido clorídrico, ácido nítrico ou ácido perclórico, pois a mistura desses ácidos é capaz de desassociar a sílica biogênica contendo Ge nas amostras, fornecendo concentrações quase totais de Ge na maioria das amostras.

Deve-se também observar que para uma série de elementos metálicos de baixas concentrações no solo, o ataque de HF sozinho, ou em combinação com outros ácidos, é insuficiente para a dissolução total, e a medida obtida pode representar uma falsa medida do teor total de Ge. Isso ocorre, principalmente, em amostras com altos níveis de silicatos de zircônio (Alloay, 1995 citado por Wiche et al., 2018).

A maioria dos métodos de digestão aplicados, como a água régia, geralmente levam a uma subestimação do teor real de Ge (total), uma vez que o Ge extraível da água régia normalmente representa menos de 5% do Ge total nos solos (Reimann et al., 2014 citado por Wiche et al., 2018; Wiche et al., 2017). Normalmente, os métodos de digestão em sistema fechado são frequentemente utilizados, devido às perdas de GeCl_4 ou GeF_4 volátil em digestão aberta que pode afetar até 70% do teor original de Ge (Abbasl et al., 2001 citado por Wiche et al., 2018).

Segundo Wiche et al. (2018), o alto teor de sal das amostras, frequentemente, requer alta diluição das amostras ou a utilização de técnicas adicionais de pré-concentração ou separação da matriz antes da determinação., sendo este o caso quando o ICP-OES é utilizado para análise, isso devido ao aumento da emissão de fundo causado pela presença dos sais. Dessa forma, o uso de métodos de espectrometria de massas pode ser mais indicado para obtenção de resultados mais precisos, por conta da diluição necessária para a normalização dos sais e a baixa concentração do germânio em amostras ambientais, conforme Marinho (2021).

Metodologia para Determinação de Germânio em Solos e Biomassa Vegetal

Estas metodologias foram desenvolvidas e otimizadas no Laboratório de Análise de Solos, Água e Plantas (LASP) da Embrapa Solos; no Laboratório de Análises Mineraias (LAMIN) da CPRM/Serviço Geológico do Brasil e no Laboratório de Espectrometria Atômica (LABSPECTRO) da PUC-Rio.

Estes estudos fazem parte do projeto em convênio SEG EMBRAPA/CPRM (10.21.00.132.00.00), intitulado: Investigação da Geobiodisponibilidade de Germânio e Lítio em Áreas do Sudeste, Centro Oeste e nordeste Brasileiro, Visando sua Aplicação nas Áreas Médica e Agrônômica.

Entre as atividades executadas para as entregas das soluções do projeto, foi desenvolvida e defendida, em 2021, a dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biosistemas (PGEB) da Universidade Federal Fluminense (UFF) em Niterói/RJ, de autoria de Helga Ribeiro Marinho que teve como orientadores a Professora Dra. Raquel Andrade Donagemma da UFF e do pesquisador Dr. Silvio Roberto de Lucena Tavares da Embrapa Solos.

O objetivo geral da dissertação foi:

Otimizar uma metodologia visando a determinação de germânio em amostras de solos e vegetais por técnicas espectrométricas.

Os objetivos específicos foram:

- Otimizar as condições operacionais por ICP-MS para determinação de germânio em amostras de solos e vegetais;
- Avaliar a utilização do gás metano e hélio na célula de reação dinâmica para a correção de interferências espectrais sobre o ^{72}Ge e ^{74}Ge em ICP-MS;
- Avaliar os parâmetros de mérito de linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção e limite de quantificação do método;
- Aplicar a metodologia EPA3051 A para extração de germânio em amostras de solos coletadas em São Paulo e no Mato Grosso do Sul;
- Aplicar a metodologia de decomposição por via úmida com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio para extração de germânio em amostras de vegetais coletadas em São Paulo e no Mato Grosso do Sul.

Etapas Comuns Empregadas nas Duas Metodologias

As etapas descritas a seguir, são relacionadas ao uso dos reagentes e soluções; instrumentação e locais de coleta de amostras foram as mesmas para as ambas as metodologias testadas e aprimoradas.

Reagentes e Soluções

Todas as soluções foram preparadas com água purificada por um sistema contendo uma coluna de troca iônica, e em seguida, purificada por deionização em um sistema Milli-Q (Millipore, EUA).

As soluções para a construção das curvas de calibração feitas para os testes e para a otimização do método foram preparadas com: HNO_3 de grau P.A. (VETEC, Brasil), purificado adicionalmente no LABSPECTRO por sub-bidestilação, Padrão analítico de Ge mono elementar 1000 mg L^{-1} (InorganicVentures, EUA) e padrão analítico de Fe mono elementar 10000 mg kg^{-1} (Merck, EUA).

Nos procedimentos de decomposição ácida para as amostras foram utilizados HNO_3 65% (Neon, Brasil), purificado adicionalmente no LABSPECTRO por sub-bidestilação, HCl de grau PA (VETEC, Brasil) e H_2O_2 30% (Merck).

Para a determinação de Ge no ICP-OES as soluções da curva analítica das amostras de vegetais foram preparadas com um padrão analítico de Germânio monoelementar 1000 mg L^{-1} (InorganicVentures, EUA) e para a determinação do interferente Fe, foi utilizado um padrão de Fe 1000 mg L^{-1} (InorganicVentures, EUA). As soluções para a construção da curva analítica no ICP-MS para a determinação de Ge nas amostras de solos e vegetais foram preparadas com o padrão analítico PE-12 10 mg L^{-1} (PerkinElmer, EUA).

Com o intuito de corrigir as possíveis interferências não espectrais, em todas as análises no ICP-MS, foi empregado Rh como padrão interno (Krachler et al., 2002 citado por Wiche et al., 2017) em concentração de $40,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ introduzido em linha através de uma peça em T a todas as soluções analíticas, brancos e amostras na calibração externa aquosa. As soluções analíticas aquosas foram preparadas para uma solução final com teor ácido de 10%.

Para a verificação dos parâmetros operacionais por meio da daily performance no ICP-MS, foi utilizada uma solução set up (PerkinElmer, EUA) contendo In, U, Mg, Be e Ce na concentração de $1,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Para a realização das análises em ICP-MS foram empregados argônio 99,99% (Linde Gás, Brasil), metano 6.0 grau científico (Linde Gás, Brasil) e hélio 6.0 grau científico (Linde Gás, Brasil).

Instrumentação

No presente trabalho a determinação de Ge foi feita utilizando duas técnicas multielementares, a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.

O ICP OES modelo Optima 7300DV produzido pela PerkinElmer (EUA), pertencente ao LAMIN da CPRM, está representado na Figura 1. Este equipamento permite a configuração do plasma no modo axial e radial, proporcionando assim um modo de observação mais sensível para o elemento analisado.

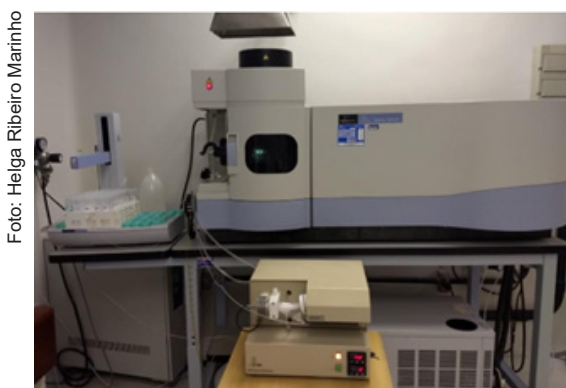


Foto: Helga Ribeiro Marinho

Figura 1. ICP OES

Tabela 3. Condições operacionais do ICP OES.

Parâmetro	Condição Operacional
Potência de Radio Frequência	1300 W
Vazão de Argônio do Plasma	15 L min ⁻¹
Vazão auxiliar	0,2 L min ⁻¹
Vazão de Argônio de Nebulização	0,7 L min ⁻¹

O ICP-MS utilizado, modelo Nexlon 300X produzido pela PerkinElmer (EUA), apresentado na Figura 2, é equipado com uma célula universal capaz de ser operada no modo normal, no modo de célula de reação dinâmica TM (DRC TM) ou no modo KED (discriminação de energia cinética). A introdução de amostras aquosas foi feita utilizando um nebulizador Meinhard e câmara de nebulização do tipo Twister (PerkinElmer, EUA), pertencente ao LABSPECTRO da PUC-Rio. A solução do padrão interno foi introduzida online no fluxo da amostra através de um tubo T.

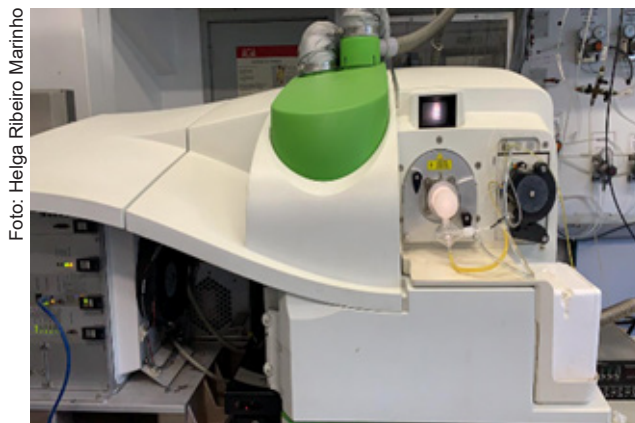


Foto: Helga Ribeiro Marinho

Figura 2. ICP MS**Tabela 4.** Condições operacionais do ICP MS.

Parâmetro	Condição Operacional
Potência direta	1100 W
Vazão de gás de Argônio do Plasma	17 L min ⁻¹
Vazão auxiliar de gás Argônio	1,0 L min ⁻¹
Vazão de Argônio de Nebulização	0,96 L min ⁻¹
Modo de leitura	PeakHopping
Varreduras/ Leituras	1
Número de Replicatas	10

Para a moagem das amostras de vegetais foi utilizado um moinho de aço inoxidável de bancada (tipo Wiley), com peneira 1,0 mm (20 - 40 mesh), da marca IKA, modelo 11.

Todas as pesagens das amostras foram realizadas em balança analítica, com precisão 0,1 mg, da marca TECNAL (Brasil).

A decomposição ácida das matrizes das amostras de solos e vegetais foi efetuada na Embrapa Solos em forno de microondas da marca Anton Paar, modelo Multiwave 3000, mostrado na Figura 3. O equipamento possui rotor 48MF50 com 48 frascos de PFA que possuem capacidade de 50 mL, com uma jaqueta de pressão de Poliéter-éter-cetona (PEEK). A temperatura máxima é de 200 °C e pressão 20 bar (Anton Paar, 2009). O equipamento foi empregado para as metodologias EPA 3051A e decomposição via úmida, conforme os parâmetros de potência, pressão, temperatura e tempo requerido para cada método (Anton Paar, 2022).



Figura 3. Forno micro-ondas

Amostras

O estudo foi conduzido com amostras de vegetais e solos obtidas através do Projeto Germânio-Lítio (Embrapa/CPRM). Todas as amostras foram preparadas na Embrapa Solos e na CPRM e coletadas nos locais identificados como hot spots de Ge, de acordo com um estudo prévio realizado por Silva et al. (2017), em comunidades rurais no estado do Mato Grosso do Sul (MS) e no estado de São Paulo (SP), sendo todas as regiões de coleta apresentavam predominância de solo do tipo latossolo vermelho.

Metodologia para Determinação de Germânio em Biomassa Vegetal

Amostras

As espécies de vegetais avaliadas foram: banana (fruto), café (grãos), cana-de-açúcar (colmo), capim, capim folha, capim raiz, cebolinha, laranja (fruto) e milho, que fazem parte da dieta diária da população. Foram realizadas coletas de quatro amostras simples para compor uma amostra composta.

Transcorrido o procedimento de coleta e após a devida identificação, as amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Análises de Solos e Plantas - LASP da Embrapa Solos. Inicialmente, as amostras foram rapidamente lavadas com água de torneira e posteriormente enxaguadas com água destilada.

Em seguida, foram acondicionadas em sacos de papel e secas em estufas de circulação forçada de ar, com temperatura máxima de 60 °C, até atingir massa constante. Depois de secas, as amostras foram submetidas ao processo de moagem, com o moinho previamente limpo e seco e depois passadas em peneiras de malha 1,0 mm (20 mesh). Por fim, as amostras limpas e moídas foram armazenadas em recipiente de polietileno e direcionadas para as análises.

Decomposição Ácida das Amostras

O procedimento para a extração dos vegetais foi baseado no procedimento metodologia da digestão por via úmida para análise vegetal em forno micro-ondas utilizando ácido nítrico e peróxido de hidrogênio (Souza, 2021).

Foi pesada uma massa de aproximadamente $0,250 \pm 0,005$ g de amostra de tecido vegetal moído, utilizando uma balança analítica com precisão de 0,1 mg. A massa foi transferida para um tubo de micro-ondas TFM, descontaminado. Na capela, foi adicionado a cada tubo 5 mL de HNO_3 , que então pernoitaram para uma prévia reação à frio. Após o pernoite, foi acrescentado a cada tubo 2 mL de H_2O_2 , seguido de repouso por 15 minutos. Subsequentemente, os tubos foram acomodados no rotor que foi então colocado dentro da cavidade do micro-ondas.

O equipamento foi programado de acordo com a metodologia requerida, com potência de 1400 W e pressão 12,5 bar, com uma rampa de 5,5 minutos até alcançar a temperatura de 180 °C, com a permanência desta temperatura por 9,5 minutos. Após esse período de 15 minutos, o gerador do micro-ondas foi desligado e o rotor mantido dentro do equipamento por 20 minutos, a fim de que as amostras fossem resfriadas. Após o término do esfriamento no equipamento, as amostras foram conduzidas a uma capela de exaustão e avolumadas a 30 mL com água ultra pura.

Por fim, as amostras permaneceram em repouso para a decantação de possíveis partículas suspensas, a exemplo da sílica. Ao final do procedimento o extrato apresentou uma aparência translúcida e levemente amarelada, sendo mantido conservado em geladeira. Todas as extrações foram feitas em triplicata. Depois, foi realizada a análise dos extratos no ICP OES e no ICP-MS com o intuito de quantificar o teor de Ge nas amostras.

Avaliação Preliminar de Ge e Fe nas Amostras de Vegetais por ICP-OES

Na determinação de Ge, as amostras foram introduzidas por meio do nebulizador ultrassônico, modelo U6000AT+ produzido pela CETAC TECHNOLOGIES (EUA). As soluções de calibração foram preparadas utilizando padrão analítico mono elementar de Ge 1000 mg L⁻¹, água ultra pura e HNO₃. As concentrações utilizadas para a construção da curva, foram: 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 e 25,0 µg L⁻¹.

Na determinação do interferente Fe, as amostras foram introduzidas por meio do nebulizador Meinhard (PerkinElmer, EUA). As soluções de calibração foram preparadas utilizando padrão analítico mono elementar de Fe 1000 mg L⁻¹, água ultra pura e HNO₃. As concentrações utilizadas para a construção da curva, foram: 10,0; 50,0; 100,0 e 1000,0 µg L⁻¹.

Otimização da Célula de Reação Dinâmica para a Determinação de Ge em Vegetais por ICP-MS

Para garantir a obtenção da melhor sensibilidade no método, com o mínimo de interferências espectrais geradas pela formação de espécies interferentes como íons de óxidos refratários, íons dupla carga e íons poliatômicos, foi realizada uma otimização no ICP-MS com diferentes gases utilizando a célula universal no modo de reação e no modo de colisão.

O gás metano foi avaliado no modo DRC e o gás hélio, no modo KED. Esses modos foram usados para investigar e identificar qual gás apresentaria melhor redução das possíveis interferências espectrais (especialmente da espécie ⁵⁶Fe¹⁶O sobre o isótopo ⁷²Ge e da espécie ⁵⁶Fe¹⁸O sobre o isótopo ⁷⁴Ge) que possam ser causadas nas amostras de solos e vegetais para a determinação e quantificação de ⁷²Ge e ⁷⁴Ge, que são os isótopos mais abundantes do Ge.

As condições de utilização da célula foram otimizadas para cada análise. Além disso, as intensidades do In, CeO/Ce e Ce²⁺/Ce foram monitoradas durante todo o procedimento de otimização.

Nesta etapa foi preparada uma curva analítica de Ge com o padrão analítico

mono-elementar de Ge 1000 mg L⁻¹, água ultra pura e HNO₃. As concentrações utilizadas para a construção da curva foram: 1,0; 5,0; 10,0; 20,0 e 50,0 µg L⁻¹. O branco da curva foi preparado com água ultrapura e HNO₃. Foram preparadas soluções contendo padrão analítico mono-elementar de Ge 1000 mg L⁻¹ e padrão analítico mono-elementar de Fe 10000 mg kg⁻¹. Posteriormente foi feita a análise das soluções no ICP-MS, monitorando-se o comportamento do sinal do ⁷²Ge e ⁷⁴Ge gerado pelo Fe, em função da variação do aumento gradual da vazão do gás em cada análise.

Foram avaliados os gases metano e hélio nas condições apresentadas nas Tabelas 5 e 6. Na otimização do método usando o gás metano foram avaliadas três condições descritas na Tabela 5.

Na otimização do método utilizando o gás hélio foram avaliadas as condições apresentadas na Tabela 6.

Tabela 5. Condições experimentais para o uso do gás metano.

Condição	Fe	Ge	Vazão do Gás Metano
	mg L ⁻¹	µg L ⁻¹	mL min ⁻¹
1	0	0	0 - 2
	0	5	
2	10	0	0 - 1
	10	10	
3	500	0	0 - 2
	500	5	

Tabela 6. Condições experimentais para o uso do gás metano.

Condição	Fe	Ge	Vazão do gás hélio
	mg L ⁻¹	µg L ⁻¹	mL min ⁻¹
1	500	0	0,1 - 2,5
	10	10	

Otimização da Determinação de Ge em Vegetais Por ICP-MS

De acordo com a otimização realizada, o uso do ICP-MS no modo DRC, com o gás metano, e KED, com o gás hélio, não foi eficiente para reduzir a interferência de Fe nos isótopos ⁷²Ge e ⁷⁴Ge. Dessa forma, a solução para a correção das interferências espectrais e não-espectrais se deu de forma indireta para cada isótopo, para o ⁷²Ge foi empregada a otimização por meio da construção e análise de uma curva analítica de Fe no modo standard do equipamento e posteriormente foi realizada a avaliação com o uso do padrão interno, no entanto, para o ⁷⁴Ge foi empregada somente a otimização com a aplicação do padrão interno.

A curva analítica de Fe foi preparada com o padrão analítico mono-elementar de Fe 10000 mg kg⁻¹, com água ultrapura e HNO₃. As concentrações utilizadas para a construção da curva de Fe foram: 50,0; 100,0; 200,0; 300,0; 500,0; 1000,0; 10000,0; 50000,0; 100000,0; 300000,0 e 500000,0 µg L⁻¹. O branco da curva foi preparado com água ultrapura e HNO₃.

A curva analítica de Ge foi preparada com o padrão analítico PE-12 10 mg L⁻¹, com água ultrapura e HNO₃. As concentrações utilizadas para a construção da curva foram: 1,0; 5,0; 10,0; 20,0 e 50,0 µg L⁻¹. O branco da curva foi preparado com água ultrapura e HNO₃. A análise das amostras foi realizada no modo standard do equipamento.

As intensidades do In, CeO/Ce e Ce²⁺/Ce foram novamente monitoradas durante todo o procedimento de otimização do método.

Metodologia para Determinação de Germânio em Solos

Amostras

Primeiramente, para cada ponto de amostragem, a cobertura vegetal morta e o material grosseiro da superfície do terreno (como galhos, paus e pedras) foram removidos com o auxílio de uma enxada, tomando-se o devido cuidado para não retirar a camada superficial do solo. Em seguida, para cada ponto de coleta, com o auxílio de um trado foram coletadas quatro amostras simples que foram homogeneizadas para compor uma amostra composta.

Após a coleta, as amostras de solos foram identificadas e enviadas ao LASP para o preparo para a análise química. Primeiramente, as amostras foram secas em estufa de ventilação forçada de ar a 40 °C, destorroadas manualmente e passadas em peneira de nylon de 20 cm de diâmetro e malha de 2 mm (terra fina seca ao ar – TFSA), para a separação do material mais grosseiro do solo com dimensões acima dessa malha pré- estabelecida. Para a determinação analítica, foi selecionada apenas a fração < 2 mm.

Decomposição Ácida das Amostras

Com o intuito de avaliar o teor de Ge presente nos solos, as amostras foram submetidas ao procedimento de extração tendo como base a metodologia EPA 3051A, que utiliza a água régia invertida que é composto de uma parte de ácido clorídrico para três de nítrico (Krug; Rocha, 2016).

Foi pesada uma massa de aproximadamente $0,5 \pm 0,005$ g de amostra do solo homogeneizado, utilizando uma balança analítica com precisão de 0,1 mg. Em seguida, a massa foi transferida para um tubo de micro-ondas TFM. Na capela de exaustão, foram adicionados a cada tubo 9 mL de HNO_3 e 3 mL de HCl .

Posteriormente, os tubos foram alocados no micro-ondas, com potência de 1400 W e pressão 17,5 bar, programado com uma rampa de 5,5 minutos até atingir a temperatura de 175 °C, com a manutenção desta temperatura por 4,5 minutos. Após esse período de 10 minutos, o gerador do micro-ondas foi desligado e o rotor mantido dentro do equipamento por 20 minutos para que as amostras fossem resfriadas. Após o término da digestão no equipamento, as amostras foram conduzidas a uma capela, onde o extrato foi filtrado e avolumado para 30 mL com água ultrapura.

Ao final do procedimento o extrato apresentou uma aparência translúcida e amarelada, sendo mantido conservado em geladeira. Todas as extrações foram feitas em triplicata. Por fim, foi realizada a leitura do extrato no ICP-MS, com o intuito de determinar e quantificar o teor de Ge nas amostras.

Otimização da Determinação de Ge em Solos por ICP-MS

Para as amostras de solos foi avaliado somente o isótopo ^{74}Ge , pelo fato de apresentar um menor número de espécies interferentes Perkin Elmer (2020). A correção das interferências não-espectrais foi avaliada com a aplicação do padrão interno.

A curva analítica de Ge foi preparada com o padrão analítico PE-12 10 mg L^{-1} , com água ultrapura e HNO_3 . As concentrações utilizadas para a construção da curva foram: 1,0; 5,0; 10,0; 20,0 e 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. O branco da curva foi preparado com água ultrapura e HNO_3 . A análise das amostras foi realizada no modo standard do equipamento.

As intensidades do In , CeO/Ce e Ce^{2+}/Ce foram novamente monitoradas durante todo o procedimento de otimização do método.

Parâmetros Analíticos

De acordo com o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), alguns parâmetros analíticos visam garantir, por meio de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados. Portanto, para o método proposto foram avaliados a linearidade, precisão, exatidão e limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) (Inmetro, 2020).

Linearidade

A linearidade do método proposto foi avaliada por meio da construção de curvas analíticas em diferentes faixas de concentração. Sendo a curva analítica do Ge no ICP OES variando de 5,0 a 25,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e no ICP-MS variando de 1,0 a 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Posteriormente, o parâmetro foi avaliado matematicamente, visto que a relação entre a intensidade do sinal e a concentração do elemento representa uma equação de primeira ordem expressa abaixo:

$$Y = \alpha x + b$$

(Equação 1)

Em que;

y = variável dependente (intensidade do sinal obtido)

α = coeficiente angular da reta

x = variável independente (concentração do elemento)

b = coeficiente linear da reta

O coeficiente de correlação (R^2) da equação da reta obtida próximo a 1 indica que o modelo matemático se aproxima de uma situação real. Assim, o valor de R^2 mais próximo de 1 sugere a linearidade do modelo.

Precisão e Exatidão

Limite de Detecção e Limite de Quantificação

Na análise por ICP-OES não foi empregado o limite de detecção (LD) e para o limite de quantificação experimental (LQ experimental) foi adotado o primeiro ponto das curvas analíticas. Para a análise por ICP-MS com o emprego do padrão interno, o LD foi calculado como 3 vezes o desvio padrão da medida da razão do sinal do analito pelo sinal do padrão interno (R_h) dividido pelo coeficiente angular da curva analítica do referido analito, entretanto, o limite de quantificação (LQ) foi estimado como 10 vezes essa razão.

Validação da Otimização da Metodologia para Determinação de Germânio em Solos e Vegetais por Técnicas Espectrométricas

Como já exposto neste trabalho, o germânio é muito mais difundido em solos, se comparado a outros elementos traço. Apesar dessa distribuição do Ge nos solos, os teores de Ge geralmente não são documentados na maioria dos estudos de campo. Isso se deve principalmente à falta de métodos químicos simples para análise de Ge em matrizes sólidas (Rosenberg, 2007; Reimann et al., 2014). Diferenças em métodos analíticos, particularmente procedimentos de digestão de solo e material vegetal, bem como o uso de várias instrumentações, dificultam a determinação e comparação das concentrações do Ge estudados em diferentes matizes ambientais.

Assim, mesmo se disponíveis, dados confiáveis de Ge ainda são raros na literatura científica (Reimann et al., 2014). A determinação de Ge em amostras ambientais sólidas é analiticamente desafiadora devido às suas concentrações tipicamente baixas, suas peculiaridades geoquímicas, especialmente sua ocorrência em minerais de silicato bio ou geogênicos, e as potenciais interferências da matriz da amostra durante a medição.

As técnicas mais comumente utilizadas para a determinação de metais e elementos-traço em matrizes ambientais são baseadas na espectrometria atômica. Dessa forma, as concentrações dos analitos são determinadas pela medida da absorção ou da emissão da radiação em estipulados comprimentos de onda característicos dos átomos dos elementos, sendo possível determinar concentrações na faixa de partes por milhão (mg L^{-1}) a partes por trilhão (ng L^{-1}). A espectrometria atômica apresenta alta sensibilidade, capacidade de distinguir elementos em uma amostra complexa, possibilidade de análise de vários elementos simultaneamente e, por fim, facilidade de diversas amostras serem analisadas automaticamente (Oliveira, 2012).

Como já comentado, atualmente, os métodos analíticos mais comuns/confiáveis com sensibilidades suficientemente altas para a determinação de Ge em níveis traço são os métodos de espectrometria atômica (principalmente absorção atômica em forno de grafite (GF-AAS)), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), e espectrometria de massa (ICP-MS) (Rosenberg, 2007).

Praticamente inexistente no Brasil literatura para determinação de Ge em amostras ambientais. Este trabalho teve por objetivo otimizar a metodologia para determinação do germânio em amostras sólidas de solos tropicais e vegetais pelas técnicas de ICP-OES e ICP-MS, visando amenizar as interferências de fundo nestes equipamentos, principalmente para as amostras de solos brasileiros bastante intemperizados e com altas concentrações relativas de ferro em sua matriz, bem como, otimizar o processo de abertura (dissolução) dessas amostras que é considerado como a etapa mais crítica para a análise de Ge em amostras ambientais sólidas.

Desta maneira, apesar da escassez de dados na literatura sobre métodos para a determinação de Ge, principalmente nos vegetais e solos brasileiros, por meio deste estudo foram avaliados métodos para a correção da interferência de Fe.

Neste trabalho foi realizada a quantificação de Germânio em amostras de vegetais e solos oriundas dos levantamentos da Embrapa Solos e Serviço Geológico do Brasil, em solos e vegetação, oriundas, teoricamente de locais com elevados teores de Ge (Hot Spot) nas quadrículas dos mapeamentos geológicos dos estados do Mato grosso do Sul e de São Paulo.

A técnica de espectrometria atômica multielementar, ICP-OES, não apresentou sensibilidade suficiente para determinar o elemento Ge nas amostras de vegetais, no entanto, a técnica ICP-MS, apresentou boa sensibilidade com baixos limites de detecção e quantificação, podendo ser empregada nas análises de vegetais acima de $0,009 \text{ mg kg}^{-1}$ e solos acima de $0,046 \text{ mg kg}^{-1}$, valores correspondentes ao limite de quantificação para a determinação de Ge.

Além disso, o método apresentou baixo desvio padrão e recuperações adequadas. Cabe ressaltar que o parâmetro de linearidade avaliado a partir das curvas analíticas ficou próximo de 1, indicando a linearidade do modelo empregado.

O uso do gás metano não foi eficaz para a correção da interferência espectral de Fe em m/z 72 e 74. Entretanto, o gás hélio se mostrou promissor para a correção da interferência em m/z 72. O uso da curva de Fe também não foi eficiente para a correção da interferência espectral de Fe em m/z 72.

Por razões de dificuldades operacionais para o uso do ácido fluorídrico (HF) nas aberturas dessas matrizes sólidas (principalmente da matriz solo,) visando a otimização dessas metodologias, boa parte das insensibilidades instrumentais podem ser creditadas ao não uso do HF no processo de dissolução das matrizes.

Em futuros trabalhos poderiam ser testados outros métodos de decomposição em amostras de vegetais e solos, incluindo o HF, bem como o uso do gerador de hidretos nos equipamentos que eliminaria a interferência do ferro além de aumentar a sensibilidade da instrumentação ICP- OES e ICP-MS.

Melhores detalhes dessa otimização da determinação do germânio em solos tropicais e vegetais por técnicas espectrométricas podem ser extraídos da dissertação de mestrado de Marinho (2021) que teve a participação efetiva de três autores desta Série Documentos disponibilizada pela Embrapa Solos à sociedade brasileira.

Referências

- AANTON PAAR. **Application note**: EPA 3015A, 3051A and 3052. Disponível em: <http://www.hanon.cc/uploads/image/20170718/1500348090.pdf>. Acesso em: 23 nov. 2022.
- ANTON PAAR. **Reference manual Multiwave 3000**. Graz, AT, 2009.
- ASAI, K. **Miracle cure**: organic germanium. Tokyo: Japan Publications, 1981. 84 p.
- BOYUKBAYRAM, A. E.; VOLKAN, M. Cloud point pre-concentration of germanium and determination by hydride generation atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 55, n. 7, p. 1073-1080, 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(00\)00233-0](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(00)00233-0).
- BURTON, J. D.; CULKIN, F.; RILEY, J. P. The abundances of gallium and germanium in terrestrial materials. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 16, n. 1/3, p. 151-180, 1959. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(59\)90052-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(59)90052-3).
- CHAKRABORTY, R.; DAS, A. K.; CERVERA, M. L.; DE LA GUARDIA, M. Literature study of microwave-assisted digestion using electrothermal atomic absorption spectrometry. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 355, n. 2, p. 99-111, 1996. DOI: <https://doi.org/10.1007/s0021663550099>.
- CURTOLO, D. C.; FRIEDRICH, S.; FRIEDRICH, B. High purity germanium, a review on principle theories and technical production methodologies. **Journal of Crystallization Process and Technology**, v. 7, n. 4, p. 65-84, 2017. DOI: <https://doi.org/10.4236/jcpt.2017.74005>.
- EUROPEAN COMMISSION. **Report on critical raw materials for the EU**: report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials. Brussels, 2014. Disponível em: <https://ec.europa.eu/docsroom/documents/10010/attachments/1/translations/en/renditions/pdf>. Acesso em: 23 nov. 2022.
- GUNN, G. (ed.). **Critical metals handbook**. Hoboken: American Geophysical Union: Wiley, 2014.
- HÖLL, R.; KLING, M.; SCHROLL, R. Metallogenesis of germanium: a review. **Ore Geology Reviews**, v. 30, n. 1/4, p. 145-180, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2005.07.034>.
- HUANG, C.; LI, Q.; MO, J.; WANG, Z. Ultratrace determination of tin, germanium, and selenium by hydride generation coupled with a novel solution-cathode glow discharge-atomic emission spectrometry method. **Analytical Chemistry**, v. 88, n. 23, p. 11559-11567, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b02807>.
- INMETRO. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**: DOQ-CGCRE-008. 2020. Documento de caráter orientativo. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_09.pdf. Acesso em: 23 nov. 2022.
- KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4th ed. Boca Raton: CRC Press, 2011. 533 p.
- KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. (ed.). **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. São Paulo: EditSBQ, 2016. 572 p.
- KURTZ, A. C.; DERRY, L. A.; CHADWICK, O. A. Germanium-silicon fractionation in the weathering environment. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 66, n. 9, p. 1525-1537, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00869-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00869-9).
- LEHMANN, F.; DAUS, B.; REEMTSMA, T. Germanium speciation using liquid chromatography-inductively coupled plasma-triple quadrupole mass spectrometry: germanium in biological and chemical leaching solutions of fine-grained residues from copper smelting. **Journal of Chromatography A**, v. 1593, p. 47-53, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.01.061>.
- LÓPEZ-GARCÍA, I.; CAMPILLO, N.; ARNAU-JEREZ, I.; HERNÁNDEZ- CORDOBA, M. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of germanium in soils using ultrasound-assisted leaching. **Analytica Chimica Acta**, v. 531, n. 1, p. 125-129, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.10.010>.
- MAHMUDOV, K. T.; ALIYEVA, R. A.; HAMIDOV, S. Z.; CHYRAGOV, F. M.; MARDANOVA, S. R.; KOPYLOVICH, M. N.; POMBEIRO, A. J. L. Preconcentration of germanium(IV) on styrene-maleic anhydride copolymer modified with aminobenzoic acids and its spectrophotometric determination with bis (2,3,4-trihydroxyphenylazo) benzidine. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 3, n. 12, p. 790-799, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.4236/ajac.2012.312105>.
- MARINHO, H. R. **Otimização de métodos para determinação de germânio em solos e vegetais por técnicas espectrométricas**. 2021. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biosistemas) – Universidade Federal Fluminense, Niterói. Disponível em: <https://sucupira.capes.gov.br/sucupira/public/consultas/coleta/trabalhoConclusao/viewTrabalhoConclusao.jsf?cid=1>. Acesso em: 23 nov. 2022.

MARTIN, F.; ILDEFONSE, P.; HAZEMANN, J.-L.; PETIT, S.; GRAUBY, O.; DECARREAU, A. Random distribution of Ge and Si in synthetic talc: and EXAFS and FTIR study. **European Journal of Mineralogy**, v. 8, n. 2, p. 289-299,

MEIRELES, R. C. S. de. **Avaliação da espécie Vetiveria zizanioides na fitoextração de germânio em solo**. 2021. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biosistemas) – Universidade Federal Fluminense, Niterói. Disponível em: <https://sucupira.capes.gov.br/sucupira/public/consultas/coleta/trabalhoConclusao/viewTrabalhoConclusao.jsf?cid=2>. Acesso em: 23 nov. 2022.

MORTLOCK, R. A.; FROELICH, P. N. Determination of germanium by isotope dilution-hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 332, n. 1/2, p. 277-284, 1996. DOI: [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(96\)00230-9](https://doi.org/10.1016/0003-2670(96)00230-9).

MOSKALYK, R. R. Review of germanium processing worldwide. **Minerals Engineering**, v. 17, n. 3, p. 393-402, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.11.014>.

NÉGREL, P.; LADENBERGER, A.; REIMANN, C.; BIRKE, M.; SADEGHI, M. GEMAS: source, distribution patterns and geochemical behaviour of Ge in agricultural and grazing land soils at European continental scale. **Applied Geochemistry**, v. 72, p. 113-124, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.07.004>.

OLIVEIRA, B. R. de. **Avaliação dos metais ambientalmente disponíveis em amostras de sedimento de pontos de captação de água para abastecimento público de Palmas**, TO. 2012. 137 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012. DOI: <https://doi.org/10.11606/D.85.2012.tde-08032013-144635>.

ONISHI, H. Notes on the geochemistry of germanium. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 29, n. 6, p. 686-694, 1956. DOI: <https://doi.org/10.1246/bcsj.29.686>.

PANDA, R.; KUMARI, A.; JHA, M. K.; HAIT, J.; KUMAR, V.; RAJESH KUMAR, J.; LEE, J. Y. Leaching of rare earth metals (REMs) from Korean monazite concentrate. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 2035-2042, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.028>.

PERKIN ELMER. **Atomic spectroscopy: a guide to selecting the appropriate technique and system**. Waltham, MA, 2020. Disponível em: https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/BRO_WorldLeaderAAICPMSICPMS.pdf. Acesso em: 7 mar. 2020.

PILLARISSETTY, R. Academic and industry research progress in germanium nanodevices. **Nature**, v. 479, p. 324-328, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature10678>.

REIMANN, C.; BIRKE, M.; DEMETRIADES, A.; FILZMOSE, P.; O'CONNOR, P. (ed.). **Chemistry of Europe's agricultural soils, part A: methodology and interpretation of the GEMAS data set**. Hannover: German Geological Survey BGR, 2014. 523 p.

ROSENBERG, E. Environmental speciation of germanium. **Ecological Chemistry and Engineering**, v. 14, n. 7, p. 707-732, 2007.

SCHWABE, R.; DITTRICH, C.; KADNER, J.; HELMUT, C.; SENGES, C.; BANDOW, J.; TISCHLER, D.; SCHLÖMANN, M.; LEVICÁN, G.; WICHE, O. Secondary metabolites released by the rhizosphere bacteria *Arthrobacter oxydans* and *Kocuria rosea* enhance plant availability and soil-plant transfer of germanium (Ge) and rare earth elements (REEs). **Chemosphere**, v. 285, 131466, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131466>.

SILVA, C. R.; VIGLIO, E. P.; CUNHA, F. G.; MAPA, F. B.; LIMA, E. A. M.; FRANZEN, M.; CALADO, B. Distribuição de germânio em solo no Sudeste e partes do Nordeste e Centro-Oeste do Brasil e sua importância a saúde humana. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 16., 2017, Armação dos Búzios. **Programa final e livro de resumos**. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Geoquímica, 2017. p. 69. Disponível em: https://www.sbgq.org.br/_files/ugd/33bad3_92679fdca33642eca44489d5e9fb2f98.pdf. Acesso em: 23 nov. 2022.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOUZA, A. **Digestão de amostra de tecido vegetal em sistema fechado**. Rio de Janeiro: Embrapa, 2021. 7 p. (Procedimento operacional padrão).

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**, v. 24, p. 322-325, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.10.003>.

TAO, J.; TAO, Z.; ZHIHONG, L. Review on resources and recycling of germanium, with special focus on characteristics, mechanism and challenges of solvent extraction. **Journal of Cleaner Production**, v. 294, 126217, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126217>.

TYLER, G.; OLSSON, T. Conditions related to solubility of rare and minor elements in forest soils.

Journal of Plant Nutrition and Soil Science, v. 165, n. 5, p. 594-601, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1002/1522-2624\(200210\)165:5%3C594::AID-JPLN594%3E3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1522-2624(200210)165:5%3C594::AID-JPLN594%3E3.0.CO;2-K).

WARDANI, S. A. On the geochemistry of germanium. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 13, n. 1, p. 5-19, 1957. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(57\)90054-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(57)90054-6).

WICHE, O.; SZÉKELY, B.; MOSCHNER, C.; HEILMEIER, H. Germanium in the soil-plant system: a review.

Environmental Science and Pollution Research, v. 25, n. 32, p. 31938-31956, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3172-y>.

WICHE, O.; TISCHLER, D.; FAUSER, C.; LODEMANN, J.; HEILMEIER, H. Effects of citric acid and the siderophore desferrioxamine B (DFO-B) on the mobility of germanium and rare earth elements in soil and uptake in *Phalaris arundinacea*.

International Journal of Phytoremediation, v. 19, n. 8, p. 746-754, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1080/15226514.2017.1284752>.



MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO

