

FURG

Tese de Doutorado

Estudo de adsorventes alternativos de rádio e dos métodos de determinação de ^{224}Ra em água

Alessandra Gomes da Costa

PPGQTA

Rio Grande, RS - Brasil

2026

Estudo de adsorventes alternativos de rádio e dos métodos de determinação de ^{224}Ra em água

por

Alessandra Gomes da Costa

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande (RS), como requisito parcial para obtenção do título de DOUTORA EM QUÍMICA.

PPGQTA

Rio Grande, RS – Brasil

2026

C837e

Costa, Alessandra Gomes da
Estudo de adsorventes alternativos de rádio e dos métodos de determinação de 224Ra em água / Alessandra Gomes da Costa.- 2026.
101f.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande – Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, 2026.

Orientador: Dr.Carlos Francisco Ferreira de Andrade
Coorientadora: Dra. Cacinele Mariana da Rocha

1. Química Tecnológica e Ambiental. 2. Rádio. 3. Impregnação. 4. Eficiência de retenção. 5. Polímeros. 6. RaDeCC. 7.Tratamento. I. Andrade, Carlos Francisco Ferreira de. II. Rocha, Cacinele Mariana da. III. Título.

CDU 54: 504

Catalogação na fonte: Bibliotecária Brenda Sequeira CRB10/1979

Universidade Federal do Rio Grande - FURG
Escola de Química e Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Defesa de Tese

Estudo de adsorventes alternativos de rádio e dos métodos de determinação de 224Ra em água

Elaborado por

Alessandra Gomes da Costa

Como requisito parcial para obtenção do grau de Doutora em Química

Comissão Examinadora

Documento assinado digitalmente
gov.br
CARLOS FRANCISCO FERREIRA DE ANDRADE
Data: 04/05/2026 12:48:53-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Carlos Ferreira Francisco de Andrade (FURG)
(Presidente-Orientador)

Documento assinado digitalmente
gov.br
FELIPE KESSLER
Data: 05/05/2026 10:08:47-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Felipe Kessler (FURG)

Documento assinado digitalmente
gov.br
KARINA KAMMER ATTISANO
Data: 07/05/2026 13:23:59-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Profª. Dra. Karina Kammer Attisano (FURG)

Documento assinado digitalmente
gov.br
MARIELE LOPES DE PAIVA
Data: 07/05/2026 08:55:53-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Profª. Drª. Profª. Dra. Mariele de Paiva (UFRGS)

Rio Grande, 30 de abril de 2026.

AGRADECIMENTOS

Encerro um ciclo importante da minha formação acadêmica na área da Química, iniciado há 12 anos, quando ingressei, ainda na graduação, nesta universidade pública e de excelência.

A construção desta tese foi marcada por desafios, aprendizados e crescimento. Foram tantos acontecimentos que, por vezes, parece difícil acreditar: a pandemia, ciclones, enchentes, equipamentos estragados, restrições orçamentárias e desafios pessoais relacionados à saúde, que exigiram resiliência e capacidade de adaptação. Em meio a esse cenário, também houve uma grande conquista: a aprovação em concurso público, que transformou e ampliou meu olhar como docente e pesquisadora.

Nesse percurso, contei com o apoio fundamental de pessoas que tornaram possível a realização deste trabalho, às quais manifesto minha sincera gratidão. Esta tese não foi construída de forma solitária, pois, na ciência, ninguém caminha sozinho.

Agradeço a Deus e a todos os seres de luz por me fortalecer nos dias em que eu mais pensava em desistir. À minha família, meu eterno carinho e gratidão, em especial aos meus pais, Dulcinéa e Edir, aos meus tios, Lucas e Rosângela, e à minha avó, Helena e meus filhos pets Thor, Luna e Penélope (*in memoriam*). Agradeço pela paciência com as minhas ausências, impostas pela necessidade de conciliar experimentos, disciplinas e trabalho.

À minha prima-irmã Aline, que sempre foi uma referência para mim. Jamais esquecerei que a escolha pela Química surgiu após uma conversa que tivemos, em um momento de desespero diante da possibilidade de não conseguir ingressar no ensino superior em 2014, já que meu grande sonho era cursar Oceanologia. Hoje reconheço que foi uma das melhores decisões. Além disso, sou grata pela tua disponibilidade em tornar possível a realização da minha primeira coleta, em um momento em que não havia verbas para coletas em decorrência dos cortes de recursos ocorridos em 2022.

Tratando-se de atividades em campo, não posso deixar meu carinho especial ao meu namorado Brendow. Nestes 4 anos e meio não mediu esforços para me apoiar, aprendendo até mesmo coleta em praia com abertura de poços de “aproximadamente” 1 metro de profundidade. Recordo também a noite em que ficamos retidos à beira da

praia devido à subida da maré, sem comunicação para avisar que estávamos bem, momento em que mobilizaste equipes de emergência em busca de notícias e possível resgate, em uma noite fria de junho.

À Hidroquímica, obrigada aos professores, técnicos e colegas que me receberam e acolheram nestes 8 anos. Em especial a velha guarda, Camila, Carlos, Elis e Maria Alice. Sou grata aos alunos de iniciação científica que me acompanharam e que contribuíram com excelência, em especial a Ingrid e a Bruna. Apesar de todos os acontecimentos, agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Carlos F. F. de Andrade.

Um reconhecimento especial à minha coorientadora, Dra. Cacinele da Rocha, por ter me acolhido em um momento em que estava sem Orientador e ainda amadurecendo as ideias sobre o que desejava desenvolver. Mesmo diante dessas incertezas, aceitou o desafio com generosidade e comprometimento, deslocando-se de Porto Alegre a Rio Grande para estar presente tanto na qualificação quanto na defesa.

Ao IFSul – CaVG, que, entre 2023 e 2025, tornou-se minha terceira casa. Nesse período, convivi com profissionais incríveis, presentes com palavras de incentivo, especialmente nos dias em que eu chegava desanimada diante de resultados que não saíam como o planejado. Agradeço também àqueles que assumiram, por vezes, minhas aulas para que eu pudesse participar de congressos, desenvolver atividades do doutorado e qualificar. Aos meus ex-alunos, deixo meu carinho e gratidão.

Aos meus amigos, deixo meu sincero agradecimento pela compreensão nos momentos de estresse, pela paciência diante das minhas ausências e pelo apoio constante ao longo desta trajetória. Sou grata pelos sorrisos compartilhados, pelas palavras de incentivo e pelos conselhos valiosos que tanto contribuíram para que eu chegasse até aqui.

Por fim, meus sinceros agradecimentos à CAPES pela concessão de bolsa de estudos, aos recursos PROAP para compra de insumos, ao CEME-Sul pelas análises de microscopia, ao CIA pelas análises de superfície, ao laboratório LAFQAT por disponibilizar seu espaço físico e equipamentos para a análise de FTIR e molhabilidade, ao projeto de extensão Gurias na Ciência por possibilitar a interação da ciência com a comunidade e a todos que pude conhecer e compartilhar esta trajetória.

“É meu sincero desejo que alguns de vocês deem continuidade a este trabalho científico e mantenham como ambição a determinação de dar uma contribuição permanente à ciência.”

(Marie Curie)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS ix

LISTA DE TABELAS xii

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS xiii

RESUMO xiv

ABSTRACT xv

1. INTRODUÇÃO 1

2. HIPÓTESE 4

3. OBJETIVOS 5

3.1 Objetivo Geral 5

3.1 Objetivos Específicos 5

4. REVISÃO DA LITERATURA 6

4.1 Polímeros 6

4.2 Química do Dióxido de Manganês 11

4.2.1 Caracterização estrutural, morfológica, superficial e química 13

4.3 Impregnação de fibras e cartuchos 17

4.4 Técnicas para medições de atividades de isótopos de rádio (Ra) 22

5. MATERIAIS E MÉTODOS 27

5.1 Reagentes e soluções 27

5.2 Equipamentos 27

5.3 Métodos 28

5.3.1 Impregnação de fibras poliacrilonitrila e cartuchos 31

5.3.2 Estudo morfológico e estrutural das fibras e cartuchos de manganês 33

5.3.3 Amostragem e processamento da amostra 34

5.3.4 Eficiência de retenção em fibras de manganês 36

5.3.5 Otimização da leitura dos cartuchos em sistema RaDeCC 37

5.3.6 Determinação da atividade radiológica 38

5.4 Tratamento de resíduos 40

5.4.1 Desempenho analítico 42

6. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS 44

6.1 Avaliação e comparação da modificação química dos cartuchos e das fibras 44

6.1.1 Caracterização química 44

6.1.2 Caracterização morfológica e composição elementar 50

6.1.3 Caracterização da estrutura porosa e área superficial 58

6.1.4 Avaliação da eficiência de retenção dos polímeros modificados 60

6.2 Otimização das condições operacionais de leitura no sistema RaDeCC 66

6.2.1 Avaliação das condições operacionais 66

6.3 Avaliação dos métodos de tratamento de resíduos 70

6.3.1 Desempenho analítico 71

6.3.2 Comparação entre os métodos de tratamento de resíduos 72

7. CONCLUSÕES 74

8. PERSPECTIVAS FUTURAS 76

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estrutural do polímero de celulose.....7

Figura 2. Fórmula estrutural do polímero de poliacrilonitrila. 8

Figura 3. Fórmula estrutural do polímero de poliéster 8

Figura 4. Esquema do preparo de nanopartículas de dióxido de manganês (MnO_2) em polímero à base de celulose. (A) Representação da reação química entre os grupos hidroxila da cadeia celulósica e o agente oxidante $KMnO_4$; (B) ilustração da reação química com a deposição das nanopartículas de MnO_2 na superfície do polímero.....10

Figura 5. Reação de impregnação da fibra PAN 11

Figura 6. Estruturas tridimensionais dos polimorfos do dióxido de manganês.....12

Figura 7. Esquema do mecanismo de adsorção de íons Ra^{2+} por polímero modificado com $KMnO_4$, mostrando a presença de íons potássio na matriz polimérica e o ambiente básico rico em hidroxilas. A adsorção ocorre por interação eletrostática entre os cátions Ra^{2+} e os sítios ativos de MnO_2 formados na superfície do polímero. 18

Figura 8. Evolução dos métodos de impregnação aplicados a fibras e cartuchos e suas otimizações.....21

Figura 9. Série radioativa do urânio (^{238}U e ^{235}U) e tório (^{232}Th).....23

Figura 10. Equipamento RaDeCC (*Radium Delayed Coincidence Counter*) utilizado para a determinação de isótopos de rádio, com destaque para seus principais componentes visíveis: (A) célula de cintilação; (B) tubo fotomultiplicador; (C) cilindro de gás He; (D) bomba para He e ajuste de fluxo 24

Figura 11. Esquema dos métodos de preparação, caracterização e aplicação das fibras PAN, PES e dos cartuchos de celulose modificados no sistema RaDeCC.....30

Figura 12. Procedimento experimental do método de impregnação de Costa (2021) para fibras de poliacrilonitrila (PAN) e cartuchos de celulose (CEL) 31

Figura 13. Procedimento experimental do método de impregnação de Costa (2021) e Henderson *et al.* (2012) para fibras de poliéster (PES) 32

Figura 14. Teste de grau de molhamento de fibras PES e PAN e cartuchos CEL sem reação e pós-reação.....34

Figura 15. Amostragem de água subterrânea (A) com uso de um coletor de corruptos, (B) vareta *Push Point* e (C) bomba peristáltica 34

Figura 16. Homegeinização e pré-concentração de Ra (A) Sistema *Push Point,* (B) homogeinização e (C) pré-concentração em fibras-Mn PAN e cartuchos-Mn 35

Figura 17. Homogeneização e pré-concentração das fibras modificadas (A) sistema *Push Point,* (B) homogeneização, (C) fibras-Mn PAN (D) fibras-Mn PES 24 horas e (E) fibras-Mn PES 48 horas.....36

Figura 18. Configuração dos suportes de filtração e fixação dos cartuchos para leitura no RaDeCC: (A) suporte impresso em 3D (B) cartucho-Mn acoplado ao suporte (C) suporte de filtração de água (D) conector rápido para gás (E) suporte de filtração com o cartucho-Mn acoplado (F) sistema RaDeCC com o módulo de leitura de cartuchos e (G) agarradeira de alumínio utilizada para a fixação do suporte de filtração.....37

Figura 19. Esquema de combinação de parâmetros avaliados na otimização da determinação de Ra em cartuchos-Mn.....38

Figura 20. Processo de obtenção do resíduo gerado na reação de impregnação e procedimento adotado para seu descarte adequado. 40

Figura 21. Esquema experimental do método I para o tratamento de resíduo de $KMnO_4$ 41

Figura 22. Esquema experimental do método II para o tratamento de resíduo de $KMnO_4$ 41

Figura 23. Esquema experimental do método III para o tratamento de resíduo de $KMnO_4$ 42

Figura 24. Espectro de FTIR de cartucho CEL pré-reação e pós-reação 45

Figura 25. Espectro de FTIR da fibra PAN pré-reação e pós-reação 46

Figura 26. Espectro de FTIR da fibra PES pré-reação e pós-reação.....48

Figura 27. Resultados da análise morfológica por MEV da superfície dos cartuchos CEL (A) pré-reação e (B) após-reação 24 horas 51

Figura 28. Espectros de comparação da composição química por EDS do cartucho CEL (A) pré-reação e (B) pós-reação 24 horas. 52

Figura 29. Resultados da análise morfológica por MEV da superfície de fibras PAN (A) pré-reação e (B) pós-reação 24 horas.....53

Figura 30. Espectros para a comparação da composição química por EDS da fibra PAN (A) pré-reação e (B) pós-reação 24 horas 54

Figura 31. Resultados da análise morfológica por MEV da superfície das fibras PES (A) pré-reação (B) pós-reação 24 horas e (C) pós-reação 48 horas. 55

Figura 32. Espectros para comparação da composição química por EDS da fibra PES (A) pré-reação, (B) pós-reação 24 horas e (C) pós-reação 48 horas 57

Figura 33. Resultados de eficiência de retenção nas fibras PAN, PES e cartuchos CEL impregnados.....61

Figura 34. Curva de calibração externa utilizada para avaliação da linearidade e quantificação.....71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados comparativos do tipo de vibração de grupos funcionais teórico e experimental dos polímeros de celulose (CEL), poliéster (PES) e poliacrilonitrila (PAN). 50

Tabela 2. Dados de porosidade, área superficial e diâmetros dos polímeros obtidos por adsorção física com nitrogênio (N_2).....58

Tabela 3. Atividades radiológicas e contagens das fibras-Mn PAN e fibras-Mn PES impregnadas em laboratório.. 64

Tabela 4. Custos das fibras adquiridas comercialmente, fibras impregnadas em laboratório de poliacrilonitrila (PAN), poliéster (PES) e cartuchos de celulose (CEL). 65

Tabela 5. Avaliação das condições operacionais do sistema RaDeCC após adaptação para análise de isótopos de Ra em cartuchos.....68

Tabela 6. Figuras de mérito avaliadas para a análise por FAAS dos resíduos tratados 71

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

μm – Micrometros

CEL - Celulose

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DPM – Decaimento por minuto

DRX – Difração de raios X

EDS – Espectroscopia de raios X por dispersão de energia

ER – Eficiência de retenção

FAAS – Espectrometria de Absorção Atômica por Chama, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*

FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier, do inglês *Fourier Transform Infrared*

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

nm – Nanômetros

PAN – Poliacrilonitrila

PES – Poliéster, do inglês *polyester*

pH – Potencial hidrogeniônico

Q – Fluxo de percolação da amostra

r^2 – Coeficiente de correlação

RaDeCC – Contador de Coincidências Atrasadas de Rádio, do inglês *Radium Delayed Coincidence Couting*

$t_{1/2}$ – Tempo de meia-vida

α – alfa

β – beta

γ – gama

δ – delta

λ – constante de decaimento ou desintegração

RESUMO

Título: Estudo de adsorventes alternativos de rádio e dos métodos de determinação de ^{224}Ra em água.

Autor: Msc. Alessandra Gomes da Costa
Orientador: Prof. Dr. Carlos Francisco Ferreira de Andrade
Coorientadora: Dra. Cacinele Mariana da Rocha

O rádio (Ra) e seus isótopos são amplamente utilizados em estudos ambientais, sendo necessária a pré-concentração em materiais impregnados com dióxido de manganês (MnO_2) para posterior quantificação. Neste trabalho, foram modificados cartuchos de celulose (CEL), fibras de poliacrilonitrila (PAN) e, de forma inédita, fibras de poliéster (PES) utilizando permanganato de potássio ($KMnO_4$), visando compreender como as características químicas, morfológicas e texturais influenciam a adsorção de ^{224}Ra. Os materiais também foram aplicados e avaliados quanto à adaptação operacional no sistema RaDeCC, além da comparação de tratamentos dos resíduos gerados.
As análises por FTIR evidenciaram a incorporação de grupos oxigenados após a impregnação, indicando interações redox predominantemente superficiais, sem alterações estruturais significativas nas cadeias poliméricas. As análises por MEV/EDS confirmaram a formação de aglomerados contendo manganês na superfície dos materiais, com maior homogeneidade nas fibras-Mn PAN e PES em comparação aos cartuchos-Mn CEL. Em relação à eficiência de retenção (ER) de ^{224}Ra, obtiveram-se valores próximos a 100% para fibras-Mn PAN, 92,9% para cartuchos-Mn CEL e 80,8% para fibras-Mn PES. Apesar da menor ER, as fibras-Mn PES mostraram potencial promissor devido à sua aplicabilidade e ao baixo custo de preparo.
Na adaptação do sistema RaDeCC, observou-se melhor desempenho operacional para cartuchos-Mn com 6,5 cm de altura e umidade de 60%, sem influência significativa do fluxo de gás hélio. Além disso, o tratamento dos resíduos com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em meio ácido foi eficiente na redução das espécies oxidantes, permitindo o descarte ambiental. Dessa forma, os resultados demonstraram a praticabilidade do uso de fibras poliméricas modificadas como adsorventes de Ra, destacando o caráter inovador das fibras-Mn PES, a adequação operacional do sistema RaDeCC e a possibilidade de tratamento dos resíduos.

Palavras-chave: rádio, impregnação, eficiência de retenção, polímeros, RaDeCC, tratamento.

ABSTRACT

Title: Study of alternative radium adsorbents and methods for the determination of ^{224}Ra in water.

Author: Msc. Alessandra Gomes da Costa
Advisor: Prof. Dr. Carlos Francisco Ferreira de Andrade
Co-Advisor: Dra. Cacinele Mariana da Rocha

Radium (Ra) and its isotopes are widely used in environmental studies, requiring preconcentration onto manganese dioxide (MnO_2) impregnated materials before quantification. In this study, cellulose cartridges (CEL), polyacrylonitrile fibers (PAN), and, unprecedentedly, polyester fibers (PES) were modified using potassium permanganate ($KMnO_4$) to investigate how chemical, morphological, and textural characteristics influence the adsorption of ^{224}Ra. The materials were also applied and evaluated regarding their operational adaptation to the RaDeCC system, as well as the comparison of treatments for the generated residues.
FTIR analyses evidenced the incorporation of oxygenated groups after impregnation, indicating predominantly surface redox interactions without significant structural changes in the polymeric chains. SEM/EDS analyses confirmed the formation of manganese-containing agglomerates on the material surfaces, with greater homogeneity observed for Mn-PAN and Mn-PES fibers compared to Mn-CEL cartridges. Regarding the retention efficiency (RE) of ^{224}Ra, values close to 100% were obtained for fibers-Mn PAN, 92.9% for cartridges-Mn CEL, and 80.8% for fibers-Mn PES. Despite the lower RE, fibers-Mn PES showed promising potential due to their applicability and low preparation cost.
For the adaptation of the RaDeCC system, the best operational performance was observed for Mn cartridges with a height of 6.5 cm and 60% moisture content, with no significant influence of helium gas flow. In addition, residue treatment with hydrogen peroxide (H_2O_2) under acidic conditions was efficient in reducing oxidizing species, enabling environmentally suitable disposal. Overall, the results demonstrated the feasibility of using modified polymeric fibers as Ra adsorbents, highlighting the innovative character of fibers-Mn PES, the operational suitability of the RaDeCC system, and the possibility of residue treatment.

Keywords: radium, impregnation, retention efficiency, polymers, RaDeCC, modification, treatment.

1. INTRODUÇÃO

Radionuclídeos são elementos químicos que apresentam a propriedade de emitir radiação de partículas carregadas e de ondas eletromagnéticas, proveniente da desintegração do núcleo. Esses elementos podem pertencer à série cósmica, em que sua produção resulta da interação da radiação cósmica com os compartimentos ambientais (como solo, ar e água), à série antropogênica, originada de atividades humanas no ambiente, ou à série primordial, composta por elementos que existem desde a formação do Universo (SZABO *et al*., 2012; BERNEDO *et al*., 2013; OLIVEIRA, 2014).

O rádio (Ra) é proveniente da série radioativa primordial do urânio (^{235}U e ^{238}U) e do tório (^{232}Th), originado pela desintegração (λ) por emissão de partículas alfa (α) e beta (β). Este elemento possui quatro isótopos naturais que, por apresentarem tempos de meia-vida ($t_{1/2}$) diferentes, são divididos em isótopos de vida curta (^{223}Ra ($t_{1/2}$ = 11,4 dias) e ^{224}Ra ($t_{1/2}$ = 3,6 dias)) e isótopos de vida longa (^{226}Ra ($t_{1/2}$ = 1600 anos) e ^{228}Ra ($t_{1/2}$ = 5,7 anos)) (SZABO *et al*., 2012).

A diversidade nos $t_{1/2}$ dos isótopos de Ra permite sua aplicação em uma variedade de estudos ambientais. Esses isótopos são amplamente utilizados em investigações como a datação, a análise do fluxo de águas subterrâneas e a determinação da idade aparente de massas de água (DULAIOVA *et al.*, 2006; PAIVA, 2018). Contudo, em concentrações superiores aos níveis estabelecidos por órgãos de saúde pública, estes isótopos, especialmente os de maior longevidade, podem atuar como contaminantes em fontes de água destinadas ao consumo humano (SZABO *et al.,* 2012).

Nesse contexto, diversos métodos de pré-concentração e quantificação de isótopos de Ra têm sido desenvolvidos e otimizados na literatura, buscando maior eficiência e agilidade nos processos analíticos. Essas abordagens envolvem o uso de técnicas radioanalíticas não destrutivas, que se destacam por serem portáteis,

economicamente viáveis e acessíveis, além de oferecerem alta precisão na detecção e medição desses isótopos (PETERSON *et al*., 2009; ZHAO *et al.*, 2018).

Estudos pioneiros, como o de Moore (1974), e avanços posteriores relatados por Mann, Surpreant e Casso (1984), Peterson *et al.* (2009), Henderson *et al.* (2012), Diego-Feliu *et al.* (2020), Costa (2021) e Costa *et al.* (2022) demonstraram a eficácia de técnicas radioanalíticas não destrutivas em diversas aplicações ambientais. Essas técnicas não apenas aceleram a etapa de pré-concentração, como também tornam a análise mais prática, permitindo sua execução *in situ* e em laboratórios com recursos limitados.

A técnica usualmente aplicada na quantificação dos isótopos de Ra é a espectroscopia gama (γ) (Moore; Key; Sarmiento, 1985). Porém, se baseia na decomposição dos meios de pré-concentração, não é portátil e é sofisticada, o que eleva o custo das análises (PETERSON *et al*., 2009). Deste modo, Giffin, Kaufman e Broecker (1963) desenvolveram o Sistema Contador de Coincidências Atrasadas (RaDeCC) que foi aprimorado por Moore e Arnold (1996) para quantificação de ^{223}Ra e ^{224}Ra, sendo uma técnica passível de transporte e com custo menor de análise e manutenção.

Ambas as técnicas consistem na pré-concentração do analito em fibras-Mn ou cartuchos-Mn que são polímeros, naturais ou sintéticos, modificados através da reação de impregnação com permanganato de potássio ($KMnO_4$) 0,5 mol L^{-1} para que as fibras e os cartuchos adquiram sítios ativos de óxido de manganês (MnO_2). Esses sítios são seletivos para adsorção de isótopos de rádio (Ra), tório (Th), actíneo (Ac), a partir de interações intermoleculares, atuando de forma similar a uma resina de troca catiônica (MOORE, 1974; MANN; SURPREANT; CASSO, 1984; KO; LIN, 1988; BASKARAN *et al*.,1993; ZHANG *et al*., 2015; ZHANG *et al*., 2019; DOVHYI *et al*., 2019)

Neste contexto, este trabalho tem por objetivo otimizar os parâmetros analíticos da quantificação de ^{224}Ra em água utilizando cartuchos-Mn no sistema RaDeCC,

possibilitando ampliar o número amostral e a análise *in situ*, contribuindo para projetos parceiros como o INCT – Mar[1], Triatlas[2] e PIRATA[3].

Além disso, pretende-se expandir o estudo de polímero alternativo como adsorvente de Ra, sendo, de forma inédita, testado o uso de fibras de poliéster (PES) impregnadas pelo método de Costa (2021) e comparadas em eficiência de retenção (ER) com as fibras PAN modificadas no Sistema RaDeCC. Essa inovação visa colaborar com a comunidade científica ao promover adsorventes de baixo custo, uma vez que a fibra de poliéster é facilmente obtida no comércio local, minimizando os custos associados à importação de polímeros convencionais, como a fibra de poliacrilonitrila.

[1] Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia com foco em pesquisas marinhas financiado pelo Governo Federal (MCTI e CNPq) que conecta universidades brasileiras de excelência para estudar a biodiversidade, o clima e a preservação dos oceanos.

[2] Do inglês *Tropical and South Atlantic climate-based marine ecosystem predictions for sustainable management*. Esse projeto é financiado pelo programa europeu Horizon 2020, com o objetivo de o conhecimento do estado atual e das alterações futuras dos ecossistemas marinhos do oceano Atlântico.

[3] Projeto de cooperação internacional com Rede de Boias Ancoradas para Previsão e Pesquisa no Atlântico Tropical (PIRATA, na sigla em inglês), realizado pelo Brasil, pelos Estados Unidos e pela França.

2. HIPÓTESE

2.1 A impregnação de dióxido de manganês (MnO_2) em cartuchos de celulose (CEL) e fibras de poliacrilonitrila (PAN) pelo método de Costa (2021) resulta em polímeros com capacidade de adsorção de ^{224}Ra quantitativamente comparável quando analisados pelo Sistema RaDeCC

2.2 A fibra de poliéster impregnada com permanganato de potássio ($KMnO_4$) apresenta capacidade de adsorção de ^{224}Ra com eficiência de retenção comparável à das fibras de poliacrilonitrila.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência de retenção (ER) de rádio (^{224}Ra) em fibras de poliéster e comparar a viabilidade de medição de atividades radiológicas de isótopos de Ra adsorvidos nas fibras de poliéster.

3.2 Objetivos específicos

- Analisar as mudanças na superfície, na estrutura e na composição molecular das fibras de poliéster, de poliacrilonitrila e dos cartuchos de celulose antes e após a reação de impregnação.
- Adaptar o suporte de cartucho no Sistema RaDeCC e avaliar os parâmetros de umidade, fluxo de gás hélio e tamanho de cartucho, a fim de viabilizar a contagem mais precisa dos cartuchos impregnados.
- Comparar via Sistema RaDeCC a eficiência de retenção e a atividade de rádio das fibras de poliéster e fibras de poliacrilonitrila impregnadas.
- Avaliar métodos de tratamento de resíduos de permanganato de potássio.

4. REVISÃO DA LITERATURA

4.1 POLÍMEROS

Os polímeros sintéticos surgem no século XX como um marco para o avanço da indústria têxtil para o desenvolvimento de novos materiais. Essas macromoléculas são constituídas por unidades químicas ligadas por ligações covalentes (meros) que se repetem ao longo da cadeia polimérica. A quantidade de meros presentes em um polímero define seu grau de polimerização (n) (MANO, 2004; BARBOSA, 2011).

Dentre as classificações dos polímeros, essas macromoléculas podem ser classificadas de acordo com a composição dos meros em sua estrutura. Quando constituídas por um único tipo de mero, por exemplo, polietileno, poliéster (PES) ou poliacrilonitrila (PAN) são denominadas de homopolímero. No entanto, se apresentarem dois ou mais meros, como o Poli(butadieno-co-acrilonitrila-co-estireno) que é composto por acrilonitrila, eritreno e estireno, são classificados como copolímeros (BARBOSA, 2011).

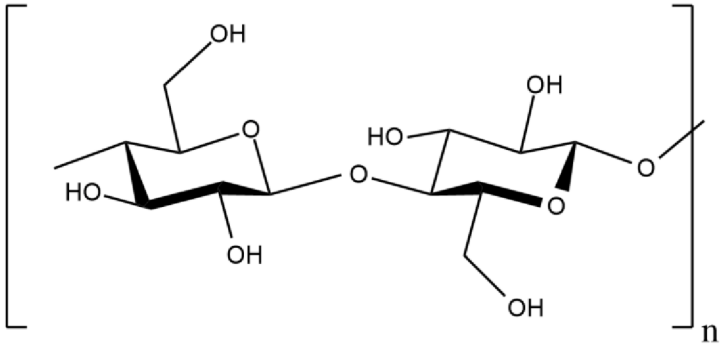
Além desta classificação, os polímeros podem ser distribuídos em dois grandes grupos: os sintéticos ou naturais. Os polímeros naturais podem ter origem animal ou vegetal como a celulose (CEL), os polissacarídeos e as proteínas, sendo todas as fibras vegetais de origem celulósica. Já os polímeros sintéticos são obtidos a partir de derivados do petróleo e possuem ampla aplicação industrial. Entre eles destacam-se poliéster (PES), poliestireno, policloreto de vinila e polimetacrilato de metila, com ênfase especial para o uso das fibras PAN e CEL (MANO, 2004; BARBOSA, 2011; CASTRO; CAVALCANTE; PEDROSA, 2019).

Ambas as classes de polímeros se destacam por suas propriedades de resistência mecânica, baixa densidade, alta durabilidade e custo reduzido, tornando-se indispensáveis para diversas aplicações tecnológicas e industriais. Os polímeros naturais possuem como propriedades favoráveis baixo custo, fácil disponibilidade, baixa densidade e reciclabilidade. Por outro lado, os polímeros sintéticos, apresentam desafios ambientais significativos, pois sua elevada persistência no meio ambiente

favorece a bioacumulação em diferentes compartimentos, incluindo água, sedimentos e organismos vivos, o que pode gerar impactos ecológicos consideráveis (MANO, 2004; RUDNIK, 2019, MUKESH; GODARA, 2019).

A celulose (CEL) é um biopolímero mais abundante na Terra formado por biogênese. Ele é um homopolímero linear formado por unidades de glicose que se ligam por ligações glicosídicas β-(1→4) também denominadas de β-D-glicose. Os grupos -CH_2OH são alternados na parte superior e inferior do plano da molécula deste polissacarídeo, portanto, fabricando cadeias longas e sem ramificações existentes dentro da parede celular, conforme ilustrado na Figura 1 (MANO, 2004; ABDERRAHIM *et al*., 2015, MUKESH; GODARA, 2019).

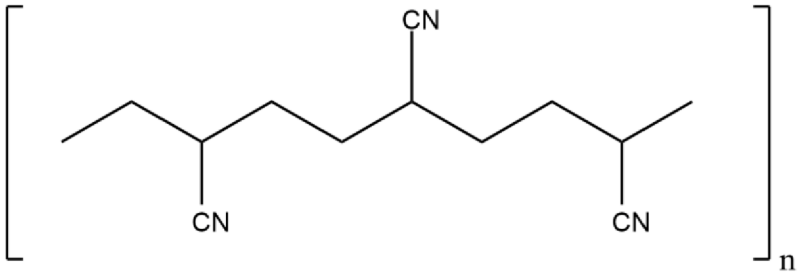
Figura 1. Fórmula estrutural do polímero celulose.



Fonte: autoria própria (2025)

A poliacrilonitrila (PAN), representada na Figura 2, é um homopolímero sintético produzido por poliadição, descoberta na década de 50. Este polímero apresenta baixa densidade, peso leve, alta resistência e domina cerca de 90% do mercado das fibras de carbono, sendo considerado um polímero valioso no século XXI por apresentar alta resistência mecânica e boa estabilidade térmica e química (MANO, 2004; ZHANG *et al*., 2019).

Figura 2. Fórmula estrutural do polímero poliacrilonitrila.

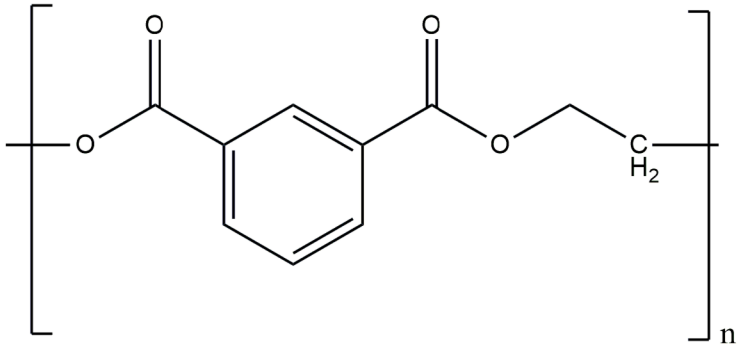


Fonte: autoria própria (2025)

O poliéster (PES), Figura 3, é um polímero sintético formado pela reação de policondensação do ácido 1,4-benzoldicarboxílico ($C_6H_4(COOH)_2$) com o etilenoglicol ($C_2H_6O_2$), podendo ser denominado de resina sintética.

Esse homopolímero possui alto peso molecular, boa resistência mecânica e secagem muito rápida (atrativo este para a indústria têxtil) devido à sua baixa hidrofilicidade. Além disto, o poliéster, ao ser aquecido, apresenta comportamento característico de resinas, como amolecimento e moldabilidade, permitindo sua conformação em diferentes formas e aplicações (SILVA, 2002; MANO, 2004).

Figura 3. Fórmula estrutural do polímero poliéster



Fonte: autoria própria (2025)

A partir dos anos 2000, estudos na literatura aumentaram sobre a modificação da camada estrutural mais externa dos polímeros, destacando-se a inserção de grupos funcionais, a oxidação ou a redução de funções químicas já presentes na molécula (FABBRI; MESSORI, 2017). Existem diferentes tratamentos na literatura para modificação da superfície de fibras sintéticas, PAN e PES, e naturais como a CEL. O

tratamento é determinado de acordo com o objetivo e a aplicação (CHOE *et al.*, 2005; LI; DANG, 2018; MUKESH; GODARA, 2019; ZHANG *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2022).

Em fibras de poliéster na indústria têxtil, é aplicado tratamento de caustificação e de saponificação para torná-las mais hidrofílicas e fornecer mais maciez. Para a celulose reportam-se tratamentos alcalinos que agem na quebra de ligações de hidrogênio atribuindo ao polímero maior rugosidade. O uso de silanos (SiH_4) em celulose remove os grupos hidroxila (-OH) através do acoplamento do silano, gerando uma estrutura reticulada ligada por ligações covalentes. O tratamento com peróxido, a partir da sua decomposição, faz com que radicais livres fiquem entre a matriz e a fibra de celulose. Mukesh e Godara (2019) reportam o uso do permanganato para copolimeração da celulose. Para fibra PAN, Zhang *et al.* (2019) relatam o uso de agentes oxidantes como $KMnO_4$, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e clorato de potássio ($KClO_3$) para estabilização do polímero, controle da ciclização, molhabilidade e propriedades mecânicas (FABBRI; MESSORI, 2017; LI; DANG, 2018; SILVA, 2002; CHOE *et al.*, 2005; MUKESH; GODARA, 2019; ZHANG *et al*., 2019; COSTA *et al.*, 2022).

Além disso, o uso deste tratamento para polímeros à base de poliacrilonitrila e celulose com $KMnO_4$ trata-se de modificação estrutural para adsorção de Ra, na qual sítios ativos de MnO_2 são depositados no polímero a partir da reação redox em insaturações ou partes da molécula passíveis de oxidação. Esses adsorventes são os mais utilizados na pré-concentração dos isótopos de Ra sendo denominados pós-reação de fibras-Mn (MOORE, 1976) e cartuchos-Mn. Entretanto, não há registros na literatura sobre a reação de impregnação e modificação da fibra de poliéster para esta finalidade (MANN; SURPREANT; CASSO, 1984; MUKESH; GODARA, 2019; ZHANG *et al*., 2019; COSTA *et al.*, 2022).

De forma genérica, esses tratamentos podem ser representados em macromoléculas à base de polietileno, celulose, poliacrilonitrila ou outros polímeros orgânicos que podem atuar como agentes redutores (R) na presença do íon permanganato (MnO_4^-), promovendo a formação de cristais de MnO_2 adsorvidos ou

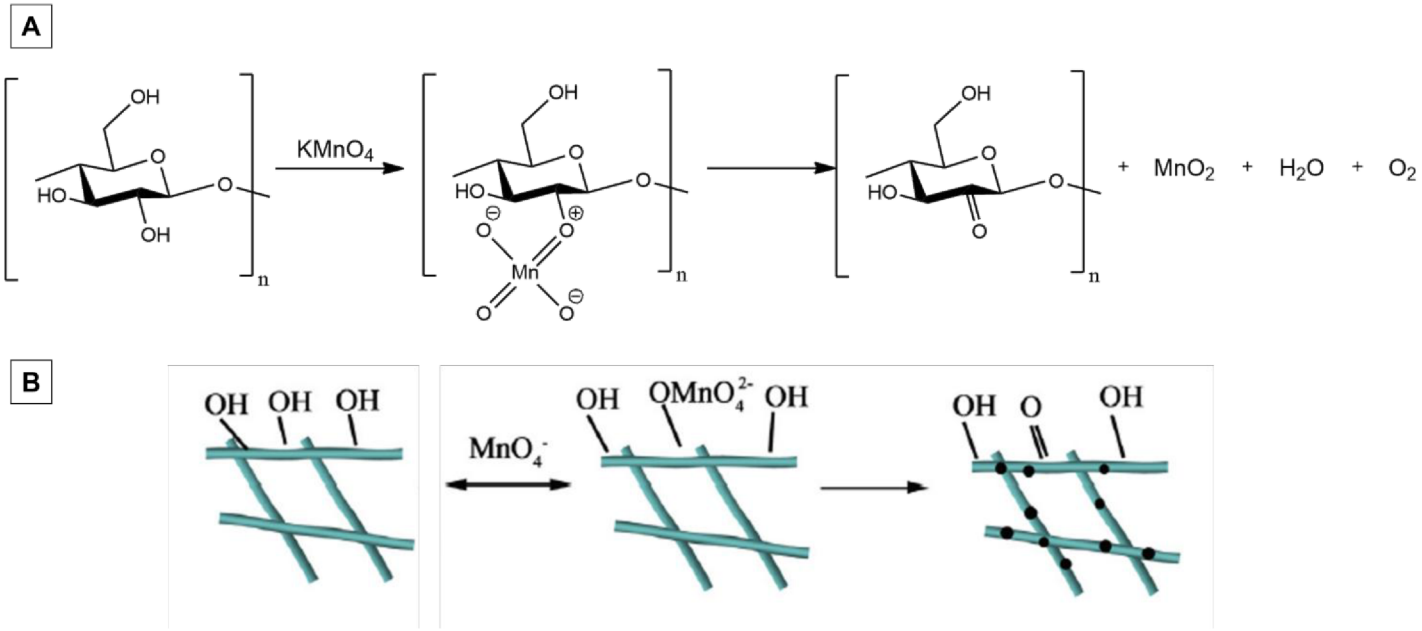
ancorados à superfície do material polimérico. Esse mecanismo é esquematizado nas Equações 1 e 2 (NORISUYE *et al.,* 2000).

$$MnO_4^- + 3/n\ R + 4H^+ \rightarrow MnO_2 + 3/n\ Rn + 2\ H_2O \text{ (Equação 1)}$$

$$2\ MnO_4^- + 3\ Mn^{2+} + 2\ H_2O \rightarrow MnO_2 + 4\ H^+ \text{ (Equação 2)}$$

Wang *et al*. (2014) propuseram que o íon MnO_4^- oxida a hidroxila da celulose que posteriormente com o aumento da concentração de Mn (+4), ocorre uma decomposição lenta do intermediário, produzindo nanopartículas de MnO_2 e os oxigênios da celulose foram convertidos em cetonas, conforme ilustrado na reação química da Figura 4 A. Neste caso, as nanopartículas de MnO_2 ficam depositadas na superfície do polímero, conforme ilustrado na Figura 4 B.

Figura 4. Esquema do preparo de nanopartículas de dióxido de manganês (MnO_2) em polímero à base de celulose. (A) Representação da reação química entre os grupos hidroxila da cadeia celulósica e o agente oxidante $KMnO_4$; (B) ilustração da reação química com a deposição das nanopartículas de MnO_2 na superfície do polímero.

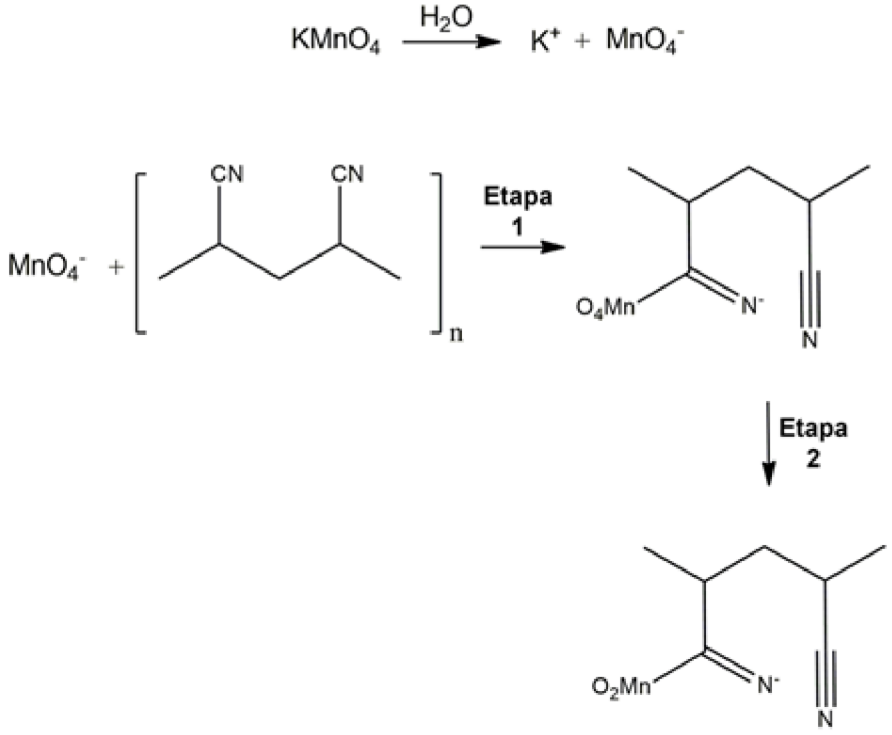


Fonte: adaptado de Wang *et al.* (2014).

Para a fibra PAN, Zhang *et al.* (2019) com o controle de temperatura obtiveram a semiciclização da molécula PAN com o MnO_2 ligado ao polímero conforme ilustrado na Figura 5. A impregnação da PAN por $KMnO_4$ inicia-se com a dissociação do sal em meio aquoso, originando íons K^+ e permanganato (MnO_4^-), sendo este último o agente

oxidante ativo do sistema. O íon MnO_4^- interage preferencialmente com os carbonos α adjacentes aos grupos nitrila (–C≡N) presentes na cadeia polimérica da PAN, regiões caracterizadas por maior densidade eletrônica e suscetibilidade à oxidação, formando grupos $C=N^-$ capazes de ficarem com os contra-íons K^+ e interagir com os íons Ra^{2+}.

Figura 5. Reação de impregnação da fibra PAN.



Fonte: adaptado de Li e Dang (2018); Zhang *et al.* (2019) e Costa *et al.* (2022).

Em relação à fibra de poliéster não há proposto na literatura a impregnação com $KMnO_4$ para modificação das propriedades físico-química, sendo reportado, por exemplo, mudanças a partir da reação de saponificação e modificação por radiação ultravioleta (CHOE *et al.*, 2005, FABBRI; MESSORI, 2017; MUKESH; GODARA, 2019).

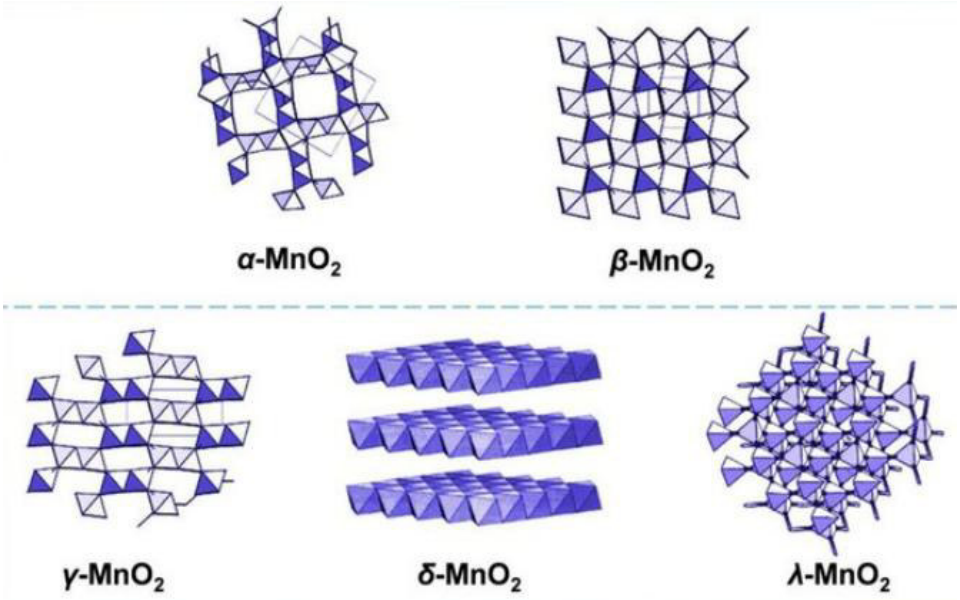
4.2 QUÍMICA DO DIÓXIDO DE MANGANÊS

O manganês é um metal de transição, localizado na tabela periódica no grupo 7, sendo um metal de transição com estados de oxidação que variam de -3 a +7. Dentre os estados de oxidação, o Mn (+2) é o mais estável e o Mn (+7) um dos oxidantes mais fortes, presente no permanganato de potássio ($KMnO_4$) (AFONSO, 2019).

Esse elemento químico constitui nanopartículas de manganês, predominantemente encontradas na forma de óxidos (MnO_x). Essas nanopartículas são materiais versáteis com uma vasta gama de aplicações devido à sua diversidade estrutural, propriedades redox e baixa toxicidade (YADAV; BHADURI; THAKUR, 2023).

Dentre os MnO_x, destaca-se o dióxido de manganês (MnO_2) devido à sua multiplicidade estrutural. As fases cristalinas do MnO_2 incluem as formas α-MnO_2 (criptomelana), β-MnO_2 (pirolusita) e γ-MnO_2 (ramsdelita ou MnO_2 defeituoso), associadas a estruturas unidimensionais; a δ-MnO_2 (birnessita), de estrutura bidimensional lamelar; e a λ-MnO_2, que apresenta uma estrutura tridimensional do tipo espinélio, os quais se originam da conexão de arestas ou vértices da unidade estrutural fundamental, o octaedro de óxido de manganês (MnO_6) (BANDAR; ANBIA; SALEHI, 2021, YADAV; BHADURI; THAKUR, 2023, MICHEL *et al*., 2023, HE *et al.*, 2023). A Figura 6 ilustra as estruturas dos polimorfos α, β, γ, δ e a λ do MnO_2.

Figura 6. Estruturas tridimensionais dos polimorfos do dióxido de manganês.



Fonte: He *et al.* (2023)

O MnO_2 pode ser obtido a partir de fontes naturais, sintéticas ou residuais, as quais influenciam diretamente suas propriedades físico-químicas, como cristalinidade, área superficial, pureza e comportamento redox (AFONSO, 2019, ZHANG *et al*., 2019, MA *et al*., 2021, YADAV; BHADURI; THAKUR, 2023).

Em função desta diversidade e rotas de síntese do MnO_2 e de seus polimorfos, diferentes técnicas de caracterização têm sido empregadas e abordadas na literatura com o objetivo de correlacionar propriedades estruturais, morfológicas e texturais com o desempenho adsortivo, catalítico e eletroquímico desses materiais (AFONSO, 2019, MA *et al*., 2021, ZHANG *et al.,* 2022, ZHANG *et al.,* 2023).

4.2.1 Caracterização estrutural, morfológica, superficial e química

A difração de raios X (DRX) é utilizada para a identificação das fases cristalinas e avaliação do grau de cristalinidade. Já as microscopias eletrônicas de varredura e transmissão (MEV/MET) permitem analisar a morfologia, o tamanho e a organização das partículas. O MEV fornece informações sobre a superfície e a topografia do material, enquanto o MET possibilita a investigação da estrutura interna, permitindo observar a organização das fases e a distribuição dos constituintes em escala nanométrica.

Adicionalmente, as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (BET) são empregadas para a determinação da área superficial específica, do volume e da distribuição de poros, parâmetros fundamentais para compreender a acessibilidade aos sítios ativos do MnO_2. Essas propriedades estão diretamente relacionadas à capacidade de difusão do fluido e do rádio pela estrutura do material, influenciando o contato com as fases ativas de MnO_2 e, consequentemente, a eficiência de adsorção do radionuclídeo. Além disto, permite compreender se a adsorção acontece no interior dos poros, na superfície do material ou pela combinação de ambos os mecanismos.

De forma complementar, técnicas térmicas e espectroscópicas são aplicadas para investigar a estabilidade, a composição química e os estados eletrônicos do manganês. A calorimetria diferencial de varredura (DSC) permite avaliar alterações térmicas associadas a transições de fase e interações com matrizes poliméricas. Técnicas espectroscópicas, como espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e espectroscopia Raman, são empregadas para identificar grupos funcionais de superfície, composição elementar, estados de oxidação do

manganês e possíveis interações entre o MnO_2, suportes poliméricos e contaminantes-alvo.

A aplicação conjunta dessas técnicas tem permitido compreender de forma abrangente as modificações estruturais, morfológicas e químicas promovidas pela incorporação de MnO_2 em diferentes matrizes poliméricas.

Wang *et al.* (2014) fabricaram um híbrido de MnO_2 e nanofibras de celulose (CNFs) com $KMnO_4$ para a descoloração eficiente do corante azul de metileno. As diferentes técnicas de caracterização empregadas permitiram uma análise abrangente da estrutura e composição do material híbrido. O DRX confirmou a formação de MnO_2 do tipo birnessita estratificada, com estrutura turbostrática, evidenciada pelos planos cristalográficos (001), (100) e (110) e a redução do índice de cristalinidade das nanofibras de celulose após o tratamento. A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) revelou o estado de oxidação do Mn (+4), bem como a presença de diferentes ambientes de oxigênio, incluindo oxigênio de rede, grupos Mn–OH e água residual.

As análises por microscopia eletrônica de varredura por transmissão (MET) mostraram que as nanofibras mantiveram sua morfologia fibrosa, enquanto o MnO_2 cresceu sobre sua superfície na forma de nanofolhas ultrafinas. O *FTIR* confirmou a presença da matriz celulósica e a formação de MnO_2, evidenciada por bandas características de vibração Mn–O e interações com grupos hidroxila.

Li e Dang (2018) impregnaram fibras de poliacrilonitrila (PAN) com $KMnO_4$ para reduzir a energia de ativação da ciclização e moderar a liberação de calor durante a estabilização das fibras. Após a reação, a análise por DRX mostrou que a modificação ocorre na região amorfa e na região cristalina das fibras, enquanto calorimetria diferencial de varredura (DSC) constatou que fibras de pequeno diâmetro (10,2 μm) apresentaram menor temperatura inicial de ciclização e menor energia de ativação (88,98 kJ mol^{-1}), o que acelerou a produção de fibras de carbono de alta qualidade.

Zhang *et al.* (2019) também impregnaram fibras PAN na presença de $KMnO_4$, com o objetivo de otimizar a concentração e o tempo de reação para melhorar as estruturas químicas e cristalinas das fibras pré-oxidadas. Para a caracterização dos

materiais, os autores empregaram técnicas de *FTIR*, MEV, EDS e DRX. Os resultados evidenciaram alterações nas bandas espectrais, mudanças morfológicas marcantes, com o surgimento de rachaduras longitudinais ao longo das fibras, além de variações na composição química ao longo do processo reacional. As análises de DRX indicaram ainda uma redução da organização cristalina da fibra PAN após a reação. De forma conjunta, esses resultados confirmam que o tratamento oxidativo promoveu modificações significativas na estrutura do material polimérico.

Vetrivel *et al.* (2019) incorporaram nanopartículas de dióxido de manganês hidratado (HMO) a membranas de ultrafiltração de celulose para aumentar a hidrofilicidade e a permeação de água, reduzindo a incrustação. A caracterização por *FTIR* das nanopartículas de HMO evidenciou bandas associadas às vibrações O–H e à presença de octaedros de MnO_6. Já a análise por DRX revelou picos bem definidos, indicativos de elevada cristalinidade, atribuídos aos planos característicos da estrutura tetragonal das nanopartículas de HMO. As análises por MEV revelaram que as membranas CA/HMO apresentam estrutura assimétrica típica, com subcamada superficial porosa, observando-se um aumento da porosidade com a incorporação das nanopartículas.

No estudo de Zhang *et al*. (2022), investigou-se o aumento da eficiência na remoção de corantes catiônicos por meio do controle morfológico do adsorvente, com ênfase na formação de estruturas ocas, evitando modificações químicas complexas. Embora o material estudado seja de natureza inorgânica, os autores discutem, de forma comparativa, o uso de polímeros, como derivados de celulose e poliacrilamida aniônica, em estudos prévios para intensificar a adsorção de espécies catiônicas. A estratégia experimental baseou-se no método de *template* duro de sílica ($dSiO_2$), envolvendo etapas de hidrólise, revestimento com $KMnO_4$ e corrosão ácida, resultando em cavidades internas que favorecem o desempenho adsortivo.

Posteriormente, os autores realizaram a caracterização do dióxido de manganês mesoporoso oco (H-MnO_2), contemplando aspectos morfológicos, estruturais, texturais e químicos. As análises por MET e MEV confirmaram a formação de partículas esféricas com estrutura oca, apresentando diâmetro médio entre 70 e 80 nm e

espessura de casca na faixa de 18 a 20 nm, sendo esta constituída por nanopartículas menores, característica típica de materiais mesoporosos. Por BET foram obtidos área superficial específica de 99,13 m^2 g^{-1} e tamanho médio de poros de 9,37 nm, corroborando a classificação do material como mesoporoso. Adicionalmente, DRX revelou que o H-MnO_2 é predominantemente composto pela fase δ-MnO_2 (birnessita), com picos largos e de baixa intensidade, indicativos de baixa cristalinidade.

Devido às propriedades estruturais, redox e morfológicas discutidas, o MnO_2 tem despertado crescente interesse não apenas como material adsorvente isolado, mas também como fase ativa incorporada a matrizes poliméricas. Essa estratégia visa combinar a elevada afinidade do MnO_2 por espécies metálicas com as vantagens mecânicas, processuais e de manuseio dos polímeros, especialmente em aplicações ambientais que demandam materiais robustos e de fácil recuperação, como a adsorção de elementos radioativos em sistemas aquosos (MA *et al*., 2021).

Nesse contexto, a obtenção do MnO_2 a partir do $KMnO_4$ destaca-se como uma rota sintética versátil e amplamente empregada, especialmente quando se considera sua aplicação em sistemas poliméricos. Trata-se de uma fonte residual baseada na redução direta do agente oxidante. Essa redução pode ser induzida em meio ácido, na presença de peróxido de hidrogênio, por síntese verde, síntese hidrotérmica ou ainda em sistemas contendo polímeros sintéticos e naturais que atuem como agentes redutores, permitindo a formação de MnO_2 à temperatura ambiente e em tempos reacionais reduzidos (NORISUYE *et al*., 2000, WANG *et al*., 2014; MA *et al*., 2021, Tan *et al*., 2021, YADAV; BHADURI; THAKUR, 2023).

A incorporação de MnO_2 em matrizes poliméricas tem sido explorada em aplicações voltadas à remoção de elementos radioativos, em especial o rádio, devido à elevada afinidade do MnO_2 por esses íons, pois ocorre uma ligação do Ra aos grupos funcionais de MnO_2 presentes no polímero (SELZER; ANNETT; HOMOKY, 2021). Costa (2021) avaliou a morfologia de cartuchos de celulose e fibras de poliacrilonitrila (PAN) antes e após a impregnação com $KMnO_4$ com variação de tempo reacional, observando a formação de rachaduras superficiais e o crescimento de aglomerados de MnO_2. Esses efeitos foram diretamente relacionados à eficiência de retenção de ^{224}Ra.

De forma complementar, Ma *et al*. (2021) destacam que a formação de compósitos entre MnO_2 e polímeros orgânicos promove uma dispersão mais homogênea das nanopartículas, prevenindo sua aglomeração e mantendo, ou até ampliando, a área superficial disponível para adsorção dos radionuclídeos, incluindo o Ra. Esses resultados corroboram que a combinação entre a química do MnO_2 e as matrizes poliméricas constitui uma estratégia promissora para o desenvolvimento de adsorventes aplicáveis a estudos radioambientais.

4.3 IMPREGNAÇÃO DE FIBRAS E CARTUCHOS

Polímeros impregnados com $KMnO_4$ vêm sendo aplicados como adsorventes de elementos radioativos, tal como o rádio (Ra). A adsorção deste elemento, na forma catiônica, ocorre através da interação eletrostática com sítios ativos de MnO_2.

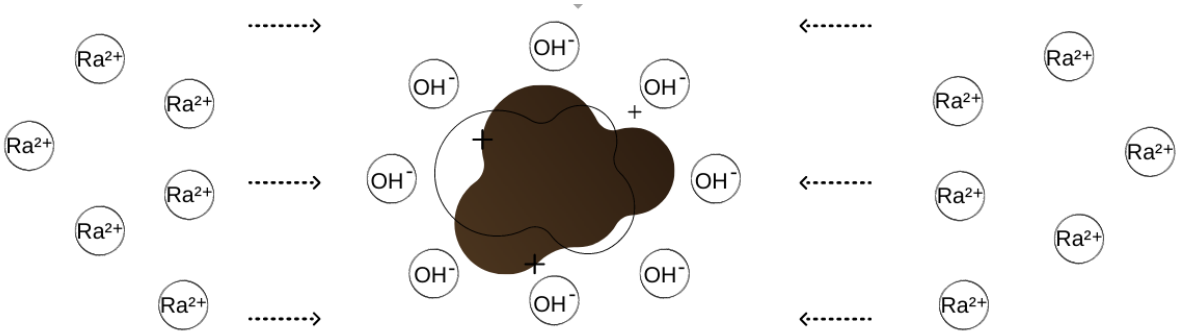
Para que isso ocorra, a matriz polimérica deve estar acondicionada a pH 7 – 8,5, devido ao caráter anfótero do MnO_2. Dessa forma, alterações no pH modificam a carga superficial do material, afetando características como seletividade e capacidade de adsorção dos íons de rádio (EIKENBERG *et al*., 2001; MOON *et al*., 2003; THAKUR; WARD; GONZÁLEZ-DELGADO, 2021).

Em meios com pH < 4, ocorre protonação da superfície dos adsorventes, resultando em carga superficial positiva. Essa condição dificulta a aproximação e difusão de espécies alcalino-terrosas positivamente carregadas, como Ra^{2+} (MOON *et al*., 2003; KARAMANIS; IOANNIDES; STAMOULIS, 2006). Além disso, em sistemas de troca catiônica sob condições mais ácidas, a maior concentração de íons hidrônio favorece a competição pelos sítios ativos, podendo promover a redução e lixiviação do MnO_2. Esse processo é frequentemente utilizado para justificar a diminuição da eficiência de adsorção. Entretanto, Karamanis, Ioannides e Stamoulis (2006) destacam que o efeito inibidor dos íons hidrônio pode não ser tão significativo quanto proposto em outros estudos.

Com o aumento do pH, observa-se o desenvolvimento de grupos OH^- na superfície das fibras e dos cartuchos (Figura 7). Nessas condições, a superfície passa a apresentar carga negativa, favorecendo a atração eletrostática de espécies catiônicas

(EIKENBERG *et al*., 2001; TONKIN; BALISTRIERI; MURRAY, 2004; KHEDR, 2013; THAKUR; WARD; GONZÁLEZ-DELGADO, 2021).

Figura 7. Esquema do mecanismo de adsorção de íons Ra^{2+} por polímero modificado com $KMnO_4$, mostrando a presença de íons potássio na matriz polimérica e o ambiente básico rico em hidroxilas. A adsorção ocorre por interação eletrostática entre os cátions Ra^{2+} e os sítios ativos de MnO_2 formados na superfície do polímero.



Fonte: adaptado de Costa *et al.* (2022).

Inicialmente, os cátions são atraídos pelo gradiente eletrostático negativo, formado pelos íons hidroxilas, quando os polímeros são acondicionados em meio básico conforme ilustrado na Figura 7 (MOORE, 1976; DOVHYI *et al*., 2019; ZHANG *et al.,* 2019; MA *et al*., 2021; SELZER; ANNETT; HOMOKY, 2021; COSTA *et al*., 2022).

Após isso, os íons potássio (K^+) provenientes da reação de impregnação são trocados com os íons de Ra^{2+}, atuando de forma similar a uma resina de troca catiônica (MOORE, 1976; DOVHYI *et al*., 2019; ZHANG *et al.,* 2019; COSTA *et al*., 2022). A presença dos K^+ é evidenciada em estruturas do tipo unidimensional α-MnO_2 e bidimensional δ-MnO_2 (YADAV; BHADURI; THAKUR, 2023).

Com base nesse comportamento de adsorção e troca iônica, iniciou-se o estudo da reação de impregnação para o preparo desses adsorventes. Moore e Reid (1973) desenvolveram fibras de poliacrilonitrila (PAN) e fibras de polietileno impregnadas, visando sua aplicação no tratamento de águas com alta atividade radiológica que posteriormente passaram a ser utilizadas na pré-concentração de isótopos de Ra.

O método que desenvolveram baseia-se na imersão das fibras em solução concentrada de NaOH sob aquecimento, seguida da exposição a soluções de $MnCl_2$ e

NaOH, promovendo a formação de $Mn(OH)_2$. Esse hidróxido durante a etapa de secagem se oxidava a MnO_2 hidratado e MnO_2. Após o escurecimento característico do material, as fibras eram armazenadas e, antes da utilização, lavadas para remoção do excesso de reagentes e subprodutos não impregnados.

Apesar da eficiência inicial do método, o grande número de etapas favorecia perdas significativas de MnO_2 ao longo do processo, especialmente durante as etapas de lavagem. Em função disso, Moore (1976) propôs a imersão das fibras em solução saturada de $KMnO_4$ aquecida entre 70 e 80 °C por curto período, seguida de lavagem com água deionizada e secagem parcial. Posteriormente, Moore (1978) aprimorou o protocolo ao indicar o uso de água deionizada livre de Ra durante a lavagem após a reação e secagem controlada em estufa a 40 °C.

Mann, Surpreant e Casso (1984) propuseram o desenvolvimento de cartuchos acrílicos impregnados para amostragem de grandes volumes de água. A reação era obtida a partir da recirculação de solução contendo $KMnO_4$ e $MnCl_2$ com ajuste de pH alcalino. Entretanto, como a impregnação ocorria predominantemente por adsorção superficial, observou-se desprendimento de MnO_2 durante a percolação das amostras, evidenciado pela coloração marrom do efluente.

Posteriormente, Buesseler *et al.* (1992) verificaram que a natureza hidrofóbica dos polímeros empregados nos cartuchos dificultava a permeação da solução oxidante e, consequentemente, a adsorção do MnO_2. Dessa forma, os autores propuseram um pré-tratamento por saponificação utilizando detergente, NaOH e HCl, seguido da impregnação em solução saturada de $KMnO_4$ com pH alcalino. Esse procedimento permitiu aumentar a hidrofilicidade da superfície polimérica e melhorar a deposição do MnO_2.

Com o objetivo de reduzir o tempo reacional e otimizar as condições de preparo, Baskaran *et al.* (1993) utilizaram aquecimento das soluções e a diminuição das concentrações de NaOH e HCl utilizadas no pré-tratamento. Além disso, elevaram a temperatura da solução de $KMnO_4$, permitindo reduzir o tempo necessário para a impregnação dos cartuchos.

Essas otimizações nos métodos fazem parte de uma série de estudos voltados à compreensão da reação de impregnação, abrangendo aspectos relacionados ao mecanismo químico, ao processo de adsorção e à otimização de parâmetros experimentais, como tempo de reação, temperatura de reação e condições de secagem. Tais fatores influenciam diretamente a degradação polimérica e contribuíram para a ampliação da aplicação da técnica em diferentes materiais, incluindo cartuchos de celulose e resinas (MOORE, 1976; BASKARAN *et al*., 1993; SCHOLTEN *et al*., 2010; HENDERSON *et al*., 2012; ZHANG *et al*., 2019; DOVHYI *et al*., 2019, COSTA *et al*., 2022).

A Figura 8 apresenta uma linha temporal dos principais avanços nos métodos de impregnação de fibras de PAN e acrílicas, bem como de cartuchos acrílicos e de celulose, aplicados à pré-concentração de elementos radioativos para análises químicas.

Observa-se a evolução dos procedimentos de pré-tratamento e impregnação ao longo das décadas, culminando no método proposto por Costa (2021), que possibilitou não apenas a impregnação de cartuchos, mas de fibras otimizando as condições reacionais previamente descritas por Henderson *et al.* (2012).

Nesse contexto, a reação proposta por Henderson *et al*. (2012) para cartuchos acrílicos e de celulose mostrou-se promissora por evitar defeitos microestruturais na superfície do polímero que podem influenciar a eficiência de retenção e hidromecânica. Além disto, como a reação com $KMnO_4$ é aplicável a qualquer material orgânico fibroso (MOORE, 1976) ou polímero com propriedades redutoras (NORISUYE *et al.*, 2000), permite a extensão deste método para fibras PAN, reduzindo o tempo reacional em 24 horas (50%) (COSTA, 2021), e para materiais alternativos de baixo custo, como fibras de poliéster utilizadas para enchimento de almofadas e travesseiros.

Figura 8. Evolução dos métodos de impregnação aplicados a fibras e cartuchos e suas otimizações.

Fibras	Fibras	Fibras	Cartuchos	Cartuchos	Cartuchos	Fibras	Fibras	Cartuchos	Cartuchos e fibras
									
Moore e Reid (1973)	**Moore (1976)**	**Moore (1978)**	**Mann, Surpreant e Casso (1984)**	**Buesseler *et al.* (1992)**	**Baskaran *et al.* (1993)**	**Moore (2008)**	**Scholten *et al.* (2010)**	**Henderson *et al.* (2012)**	**Costa (2021)**
Pré-processamento com NaOH Reação em $MnCl_2$ (5 mol L^{-1}) pH da solução 1 - 2 Processamento com NaOH Lavar antes do uso	Reação em $KMnO_4$ (5 mol L^{-1}) Tempo de reação 10 min Temperatura reação 70 - 80°C Lavar com água deionizada	Temperatura de secagem 40°C	Solução saturada de MnO_2 ($KMnO_4$ e $MnCl_2$) pH da solução 8 - 9 Sistema de bombeamento com recirculação da solução	Reação de saponificação Pré-lavagem com detergente (*overnigth*) Pré-lavagem alcalina 10 mol L^{-1} (overnigth) Pré-lavagem ácida 0,5 mol L^{-1} (8h) Reação em solução saturada de $KMnO_4$ Temperatura de reação 35°C Tempo de reação 24 - 36h	Pré-lavagem com detergente (8h) Pré-lavagem alcalina 0,1 mol L^{-1} (8h) Pré-lavagem ácida 0,1 mol L^{-1} (8h) Reação em solução saturada de $KMnO_4$ Temperatura de reação 50°C Tempo de reação 12h	Ajuste com NH_3 (10%) do pH da água de lavagem	Ajuste com NH_3 (25%) do pH da água de lavagem	Pré-lavagem com água ultrapura (pH 8,5) Temperatura da reação ambiente Solução $KMnO_4$ (0,5 mol L^{-1}) Tempo de reação 48h Secagem temperatura ambiente (12h) Lavagem com água ultrapura (pH 8,5) Secagem em temperatura ambiente	Pré-lavagem com água ultrapura (pH 8,5) Temperatura da reação ambiente Solução $KMnO_4$ (0,5 mol L^{-1}) Tempo de reação 24h Secagem temperatura ambiente (12h) Lavagem com água ultrapura (pH 8,5) Secagem em temperatura ambiente

Fonte: adaptado de Costa *et al.* (2022)

Além dos cuidados relacionados ao pH e às condições reacionais durante a preparação das fibras-Mn, Scholten *et al.* (2010), além de introduzirem a lavagem com água de pH ajustado após a reação, observaram que a etapa de lavagem após a pré-concentração do analito também exerce influência significativa sobre a estabilidade do adsorvente, evitando a lixiviação dos sítios ativos de adsorção (MnO_2) e interferências na quantificação radioanalítica. Isso ocorre porque a presença de sais pode favorecer a retenção de umidade nas fibras, interferir na permeabilidade do material e dificultar a difusão e o transporte dos gases radioativos gerados pelo decaimento do Ra, comprometendo a eficiência de detecção do sistema.

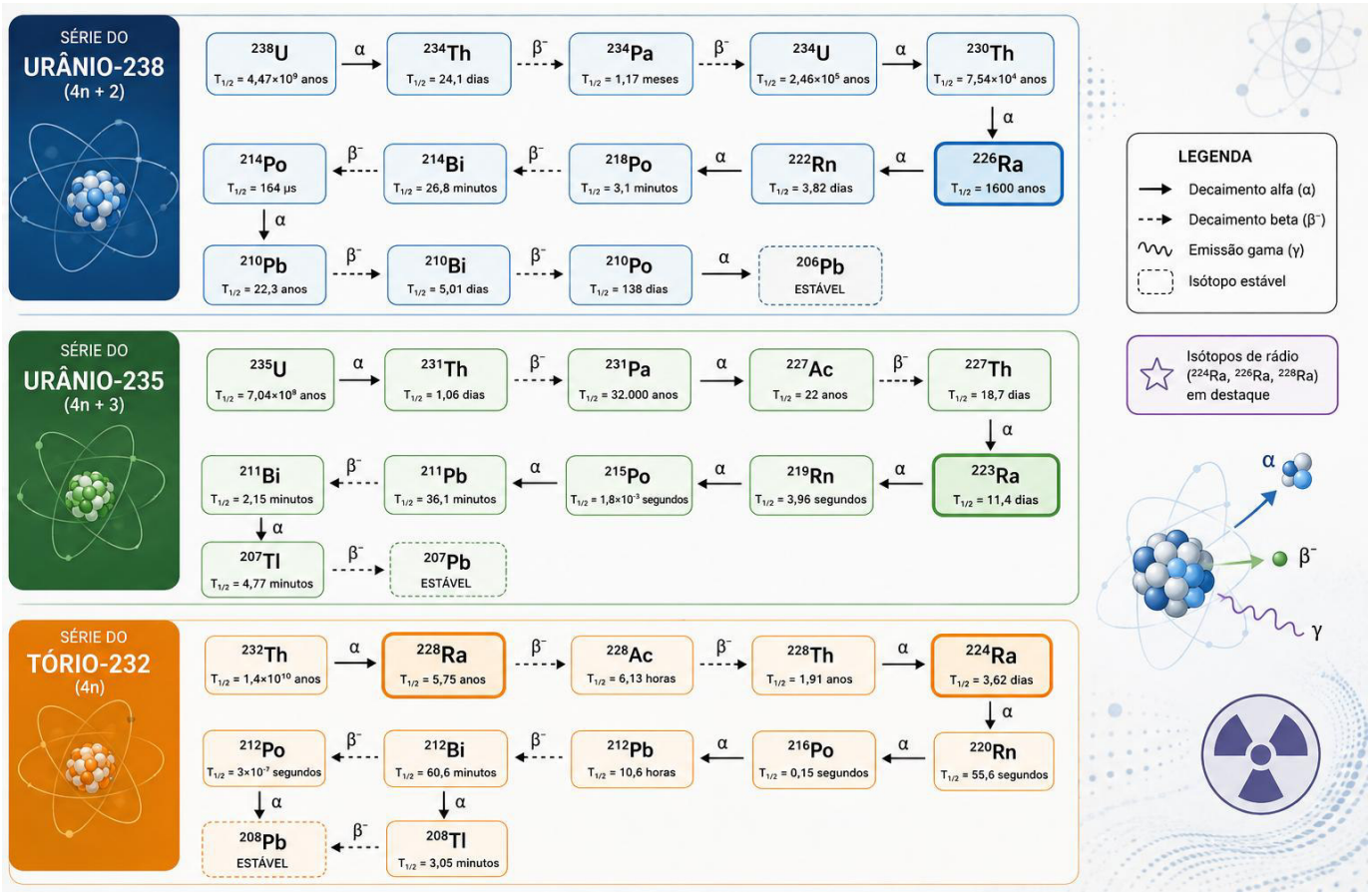
Os autores notaram que ao utilizar 1 L de água com pH ajustado a aproximadamente 8 para lavagem de fibras-Mn e cartuchos-Mn, favorecia a remoção de isótopos de ^{232}Th (isótopo progenitor do Ra) adsorvidos no polímero impregnado. Desta forma, utilizaram a refratometria para reduzir o volume de lavagem utilizado, o qual se mostrou mais adequado para o volume de 0,5 L.

4.4 Técnicas para medições de atividades de isótopos de rádio (Ra)

O rádio (Ra) é um elemento químico radioativo descoberto no ano de 1898 pelos cientistas Marie Curie e Pierre Curie quando ambos estudavam os minerais pechblenda (ou uraninita) e outro chamado calcolita. Porém, este elemento na sua forma metálica só foi isolado na sua forma pura em 1910 (MARQUEZ, 2021).

Este elemento químico pode ser oriundo da série do urânio (^{235}U e ^{238}U) e do tório (^{232}Th) (Figura 9) a partir da emissão de radiação por partículas alfa (α) e beta (β). Esse elemento possui quatro isótopos de ocorrência natural, sendo ^{223}Ra ($t_{1/2}$ = 11,4 dias) e ^{224}Ra ($t_{1/2}$ = 3,6 dias) denominados de isótopos de vida curta e ^{226}Ra ($t_{1/2}$ = 1600 anos) e ^{228}Ra ($t_{1/2}$ = 5,7 anos) denominados de isótopos de vida longa (SZABO *et al*., 2012).

Figura 9. Séries radioativas primordiais de urânio (^{238}U e ^{235}U) e tório (^{232}Th).



Fonte: Imagem adaptada por inteligência artificial, Chat GPT versão 5.2, a partir das séries radioativas de Lannunziata (2020) e Costa (2021).

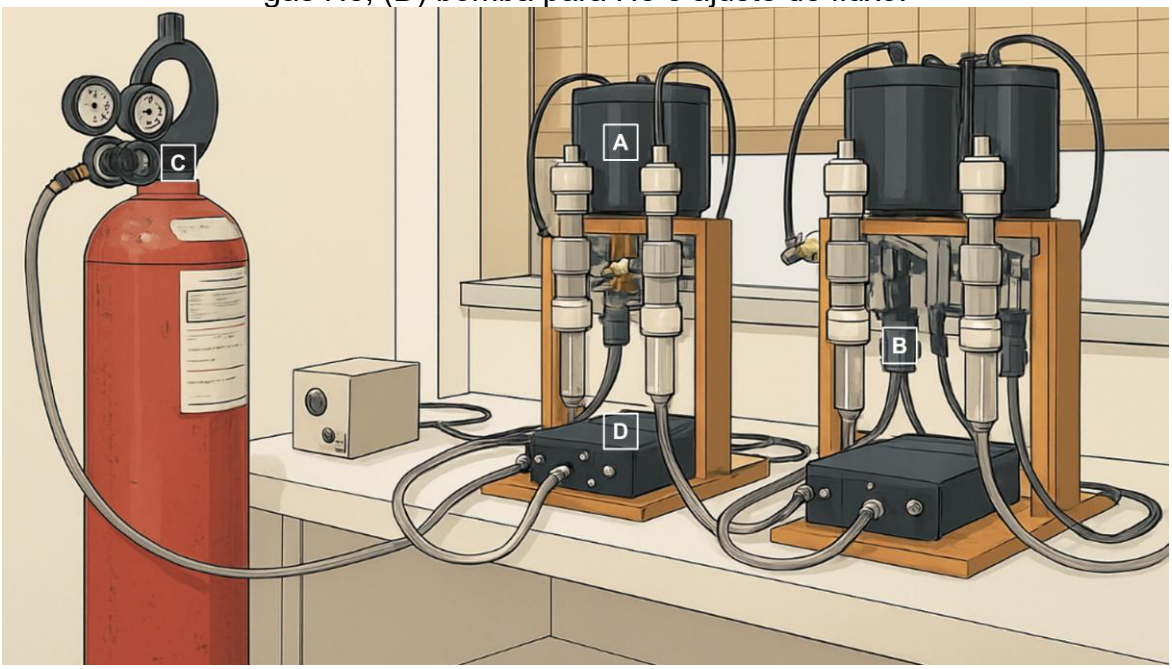
Estes isótopos podem ser distinguidos e quantificados por técnicas radioanalíticas destrutivas ou conservativas. As técnicas destrutivas baseiam-se na decomposição ou lixiviação ácida seguida de precipitação dos isótopos pré-concentrados nos adsorventes, por exemplo, empregando espectroscopia gama (γ), beta (β) e alfa (α) (COSTA *et al.*, 2022). Já técnicas conservativas, como o Sistema de Contador de Coincidências Atrasadas (RaDeCC), o monitor de Rn no ar (RAD-7) e o sistema de linha de emanação de Rn, utilizam a emanação dos isótopos filhos do Ra (radônio – Rn) para sua quantificação indireta. Isto permite a conservação do adsorvente que pode ser usado para análises complementares (PETERSON *et al.,* 2009; ZHAO *et al.*, 2018; SELZER; ANNETT; HOMOKY, 2021; COSTA *et al.*, 2022).

Em relação ao sistema RaDeCC, este equipamento foi projetado por Giffin, Kaufman e Broecker (1963) e aprimorado por Moore e Arnold (1996) para medida de

isótopos de ^{223}Ra e ^{224}Ra pré-concentrados em fibras-Mn dentro de suportes em formato cilíndrico de policloreto de vinila (coluna PVC).

Ele é constituído, essencialmente, por 4 partes: célula de cintilação com sulfeto de zinco ativado com prata (ZnS (Ag)) depositado, que permite a emissão dos fótons; o tubo fotomultiplicador (TFM), responsável por converter os fótons em corrente elétrica; o sistema eletrônico *gateway,* que registra e separa as contagens em seus respectivos canais; e o sistema de bombeamento de gás hélio (He), que carreia o Rn emanado das fibras-Mn ou cartuchos-Mn para a célula de cintilação, conforme ilustrado na Figura 10 (DIEGO-FELIU *et al*., 2020; SELZER; ANNETT; HOMOKY, 2021).

Figura 10. Equipamento RaDeCC (*Radium Delayed Coincidence Counter*) utilizado para a determinação de isótopos de rádio, com destaque para seus principais componentes visíveis: (A) célula de cintilação; (B) tubo fotomultiplicador; (C) cilindro de gás He; (D) bomba para He e ajuste de fluxo.



Fonte: autoria própria (2026) (imagem adaptada por inteligência artificial, Chat GPT versão 5.2, a partir de fotografia original do equipamento).

Durante a operação do sistema, o He é conduzido a uma vazão de aproximadamente 6 L min^{-1}, percorrendo inicialmente a coluna de policloreto de vinila (PVC), seguindo para uma célula de cintilação alfa com volume de 1,15 L, denominada célula de Lucas, descrita originalmente por Lucas (1957). A necessidade de o gás de carreamento ser o He deve-se a suas propriedades (gás leve e nobre), aumentando a

probabilidade das partículas α colidirem nas paredes da célula de cintilação. Isto aumenta a eficiência das medições (WASKA *et al.,* 2008).

O material utilizado para a pré-concentração do rádio é mantido em condição levemente úmida, de modo a favorecer a retenção temporária do radônio em um filme extremamente fino de água, com espessura da ordem de micrômetros (μm), por um intervalo de poucos milissegundos (ms), antes de sua liberação e difusão para o fluxo gasoso de He (SCHOLTEN *et al*., 2010, COSTA, 2021, COSTA *et al*., 2022).

A recirculação contínua do He permite o transporte do Rn e seus produtos de decaimento até a célula de cintilação, onde são detectados pelo TMF acoplado ao sistema quando decaem e emitem a partícula alfa. Como a transferência do Rn até a célula de contagem ocorre rapidamente, é possível utilizar os intervalos de tempo característicos entre cada par Rn–Po para identificar o isótopo de radônio presente, conforme descrito por Moore e Arnold (1996).

No interior das células de cintilação, quando a partícula α atinge essa superfície, ocorre a emissão de fótons como resultado da interação entre a radiação e o material cintilador. Essas células possuem, em sua base, uma janela de *Plexiglass* transparente à luz emitida, que se encontra ópticamente acoplada ao TMF, permitindo a conversão dos fótons em sinais elétricos (LOEFF; MOORE, 1999).

Dessa forma, toda partícula α detectada na célula de cintilação gera um pulso elétrico que pode ser medido em três canais, denominados 219, 220 e o canal total. O canal 219 refere-se às emissões α do ^{223}Ra e dos isótopos ^{219}Rn e ^{215}Po, o canal 220 de emissões α do ^{224}Ra dos isótopos ^{220}Rn e ^{216}Po e o canal de contagens totais registra, basicamente, todos os eventos de emissão α.

Porém, os canais 219 e 220 apresentam atrasos temporais de 10 μs e 5,6 ms, respectivamente. A partir desses atrasos, cada canal ativa uma janela eletrônica de contagem, que permanece aberta por 5,6 ms no circuito 219, o que corresponde a aproximadamente três vezes o $t_{1/2}$ do ^{215}Po, enquanto no circuito 220 é de 600 ms, valor equivalente a cerca de quatro vezes o $t_{1/2}$ do ^{216}Po. Qualquer segundo evento α que ocorra nesses intervalos temporais é registrado no canal correspondente. Como o

sistema exige a ocorrência de dois eventos durante o período em que a janela permanece aberta para que uma contagem seja efetivada, os níveis de fundo associados a esses canais são extremamente baixos.

Assim, a discriminação isotópica baseia-se nas diferenças entre as constantes de desintegração dos isótopos do Po e nos intervalos característicos entre cada par Rn–Po, possibilitando a identificação das partículas α provenientes do ^{219}Rn e do ^{220}Rn (MOORE; CAI, 2013). O decaimento do ^{223}Ra origina ^{219}Rn ($t_{1/2}$= 3,96 s) e ^{215}Po ($t_{1/2}$= 1,78 ms), enquanto o decaimento do ^{224}Ra produz ^{220}Rn ($t_{1/2}$= 55,6 s) e ^{216}Po ($t_{1/2}$= 145 ms).

Como resumo desta técnica radioanalítica, tem-se que a análise ocorre *in situ*, desde que todos os aparatos sejam passíveis de transporte. A interação entre o analista e o equipamento é constante, sendo necessário o acompanhamento do fluxo do gás He para que possa identificar possíveis vazamentos que potencialmente impliquem em erros analíticos na determinação da atividade, a purga do sistema para a realização do branco entre as leituras das amostras e o monitoramento das contagens, a fim de definir o tempo necessário para a análise de cada amostra. Além disso, trata-se de um equipamento com elevado custo de manutenção e operação, principalmente em função do uso do gás He e do fato de que seus insumos precisam ser importados da empresa RaDeCC.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados foram de grau analítico. Para todas as diluições utilizou-se água (H_2O) purificada em sistema direto de água MILLI-Q® (resistividade < 18,2 MΩ cm^{-1}). Para o preparo da solução de permanganato de potássio ($KMnO_4$) (0,5 mol L^{-1}), utilizou-se $KMnO_4$ com grau de pureza de 99,9% (Synth). Para ajuste de pH, hidróxido de amônio (NH_4OH) 25% (MERCK). Para verificar a eficiência dos detectores do equipamento RaDeCC, empregaram-se padrões de ^{227}Ac (*Fiber* B3), ^{232}Th (*Fiber* B4) e mistura de ^{227}Ac, ^{232}Th e ^{226}Ra (*Fiber* D3+4) para análise das fibras apresentando atividades de 7,24 dmp; 14,65 dpm e 7,39, 14,14 e 15,07 dpm, respectivamente. Para análise de cartucho, padrão ^{232}Th (CTh232), com atividade de 4 dpm.

No tratamento de resíduos, a curva analítica e o padrão de adição padrão foram preparados a partir de solução multielementar 1000 mg L^{-1} (MERCK) e da solução de HNO_3 5% (MERCK). Nos métodos de tratamento foram utilizados NaOH 99,9% (MERCK), H_2SO_4 95% - 98% (MERCK), $NaHSO_4$ 97% (Synth), HCl 37% (MERCK), $CaCO_3$ 99,5% (Synth), $Na_2C_2O_4$ ≥ 99% (Synth), H_2O_2 30% (MERCK) e $Na_2S_2O_3$ ≥ 99% (Synth).

5.2 Equipamentos

Na impregnação dos polímeros usou-se balança analítica OHAUS modelo PA214CP. Na amostragem, para o estudo de eficiência de retenção e otimização dos cartuchos-Mn no sistema RaDeCC, empregou-se bomba peristáltica automática (SOLINST).

Para a análise quantitativa para determinação da eficiência de retenção dos polímeros usou-se o Sistema Contador de Coincidências Atrasadas de Rádio (RaDeCC). Para a análise quantitativa dos isótopos de ^{224}Ra em fibras PES modificadas e da avaliação dos parâmetros de leitura dos cartuchos-Mn foi usado o

RaDeCC. Nas medidas dos parâmetros físico-químicos das amostras coletadas, utilizaram-se pHmetro (MP 120-Toledo®) e termosalinômetro (COND 3110-WTW®).

Na caracterização dos polímeros, utilizaram-se o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), operado em modos de alto e baixo vácuo (JEOL, JSM-6610LV), acoplado a uma microssonda de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), e a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), modelo IR Prestige-21 (Shimadzu). O tratamento de dados foi realizado no software OriginPro 2018.

Para analisar a área específica e a porosidade dos polímeros antes e após a impregnação, utilizou-se o equipamento Analisador de Área Superficial Gemini VII 2390A – Micromeritics (BET).

Para a avaliação da concentração de manganês (Mn) nos resíduos tratados, utilizou-se a espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS, Shimadzu modelo AA7000), equipada com queimador, lâmpada de cátodo oco de manganês (corrente de trabalho de 3,3 mA, largura de fenda de 0,20 nm e linha analítica de 279,5 nm) e uma lâmpada de deutério. Os gases empregados para produzir uma chama para o processo de atomização do analito foram realizados em mistura com acetileno (pureza > 99,6 %, White Martins, Brasil) / ar.

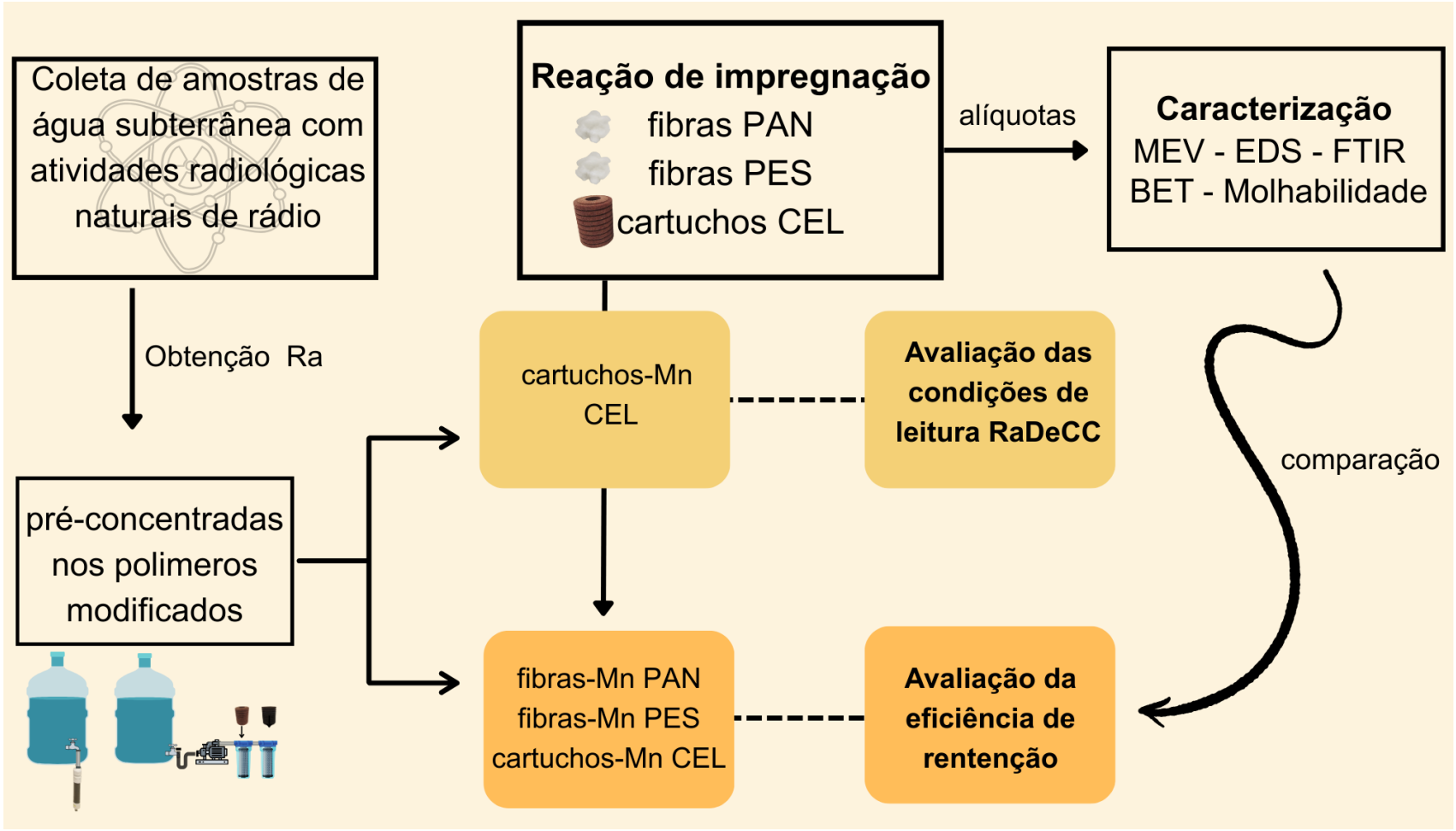
5.3 Métodos

Os métodos empregados para alcançar os objetivos propostos são apresentados na Figura 11. Como a pesquisa envolve múltiplas abordagens experimentais, a figura atua como um guia para ilustrar a estrutura metodológica que teve procedimentos correlacionados e aqueles que ocorreram de forma independente.

No esquema, estão representados os processos de preparação das fibras PAN, da fibra PES e dos cartuchos CEL modificados, que posteriormente foram submetidos a caracterizações físico-químicas e texturais. Também se destaca que os cartuchos-Mn que foram aplicados na etapa de otimização da leitura dos cartuchos pelo sistema RaDeCC, além do estudo da eficiência de retenção dos três polímeros impregnados, a partir da comparação entre seus resultados de caracterização. Para todas as

avaliações realizou-se a pré-concentração usando água subterrânea com atividade radiológica natural de Ra.

Figura 11. Esquema dos métodos de preparação, caracterização e aplicação das fibras PAN, PES e dos cartuchos de celulose modificados no sistema RaDeCC.

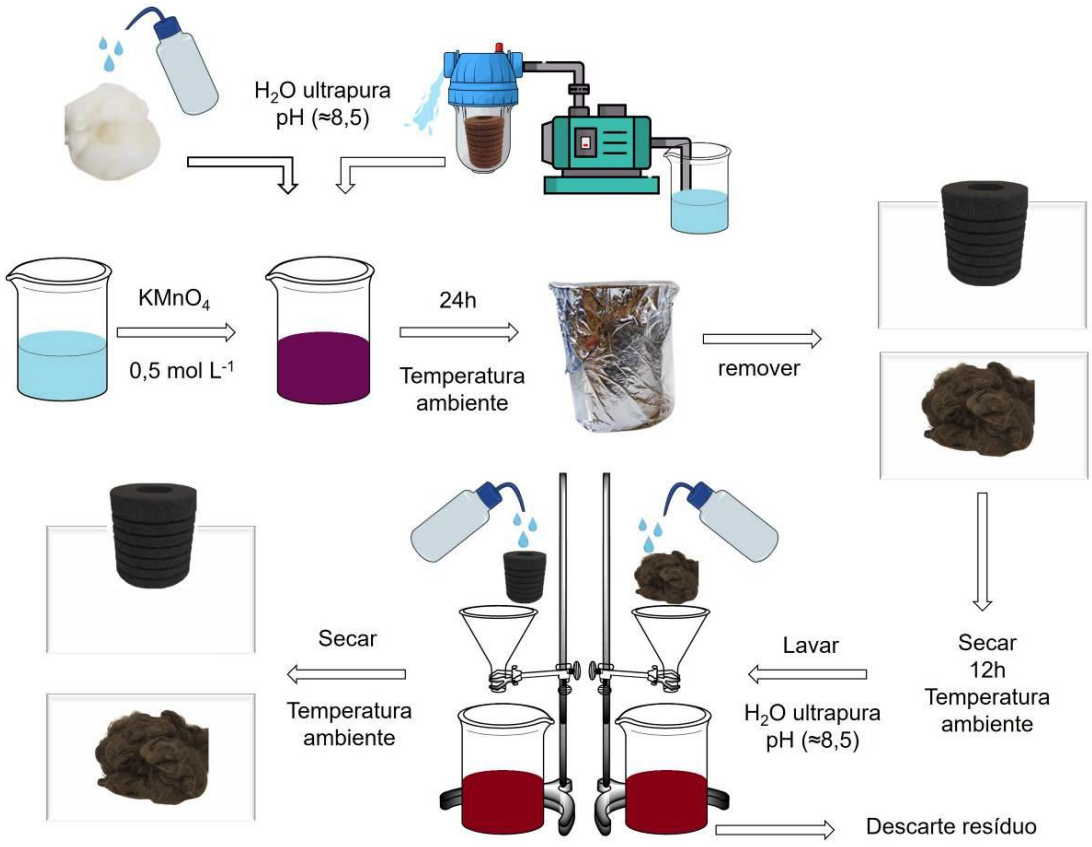


Fonte: Autoria própria (2026)

5.3.1 Impregnação de fibras e cartuchos

Para a impregnação das fibras PAN e dos cartuchos CEL (3M) adquiridos comercialmente, utilizou-se o método de Costa (2021) (Figura 12). Inicialmente, lavaram-se manualmente as fibras PAN e os cartuchos de celulose por bombeamento (Q ≈ 2,5 L min-1) com H_2O purificada, em sistema direto de água MILLI-Q® (resistividade < 18,2 MΩ cm^{-1}) livre de Ra.

Figura 12. Procedimento experimental do método de impregnação de Costa (2021) para fibras de poliacrilonitrila (PAN) e cartuchos de celulose (CEL).



Fonte: adaptado de Costa (2021)

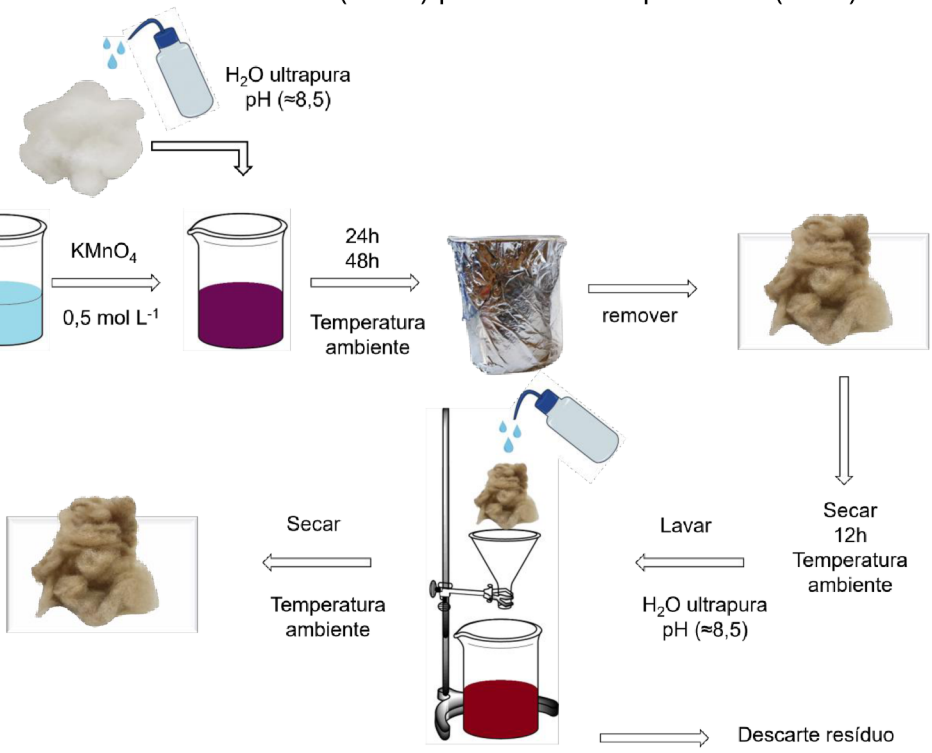
Em béqueres foram previamente revestidos com papel-alumínio em laboratório com luminosidade de 0 lx (lux) para evitar a fotodegradação da solução. À temperatura ambiente, imergiram-se as fibras e os cartuchos em solução saturada de $KMnO_4$ 0,5 mol L^{-1} por 24 horas. A proporção estequiométrica usada foi de 718 mL de $KMnO_4$ para cada cartucho de 7,5 cm de altura e 622 mL para os cartuchos de 6,5 cm

(HENDERSON *et al.*, 2012). Para cada 10 g de fibra usou-se 625 mL da solução (DIAS, 2014; KNAPP *et al.*, 2020). Após o tempo de reação, os polímeros foram removidos das soluções, deixando-os secar por 12 h à temperatura ambiente sobre papel absorvente.

Com água ultrapura, pH ajustado com NH_4OH 25% (aproximadamente 8,5), lavaram-se os polímeros para remoção do excesso de $KMnO_4$ e MnO_2 até que o resíduo se tornasse límpido. Posteriormente, deixou-os secando à temperatura ambiente até atingir peso constante e armazenou cada cartucho e porção de 10 g de fibra (previamente desfiadas, *"fluffing"*) em embalagens de polietileno transparentes. Todas as reações foram realizadas em réplicas com n = 6.

Para a impregnação das fibras de poliéster (PES), obtidas no comércio local, utilizou-se o método descrito por Henderson *et al.* (2012) e Costa (2021). Para a reação das fibras de PAN e dos cartuchos de CEL usou-se o de Costa (2021), conforme ilustrado na Figura 13.

Figura 13. Procedimento experimental do método de impregnação de Costa (2021) e Hederson *et al.* (2012) para fibras de poliéster (PES).



Fonte: adaptado de Costa (2021)

5.3.2 Estudo morfológico e estrutural das fibras e cartuchos de manganês

O estudo morfológico das fibras e dos cartuchos modificados foi realizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a microssonda de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) (ZHANG *et al*., 2019). As amostras foram secas com bomba a vácuo acoplada em dessecador e as imagens de MEV e EDS foram feitas com resolução 3.500 vezes.

Para a caracterização de grupos químicos e modificação estrutural, as amostras foram secas a vácuo em dessecador. Empregou-se a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), no modo de absorbância, e o DRIFT (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform*), com faixa de número de onda de 4.000 – 800 cm^{-1}, velocidade de leitura de 40 scans e resolução de 4.0 (DOVHYI *et al*., 2019).

A caracterização da área específica e da porosidade dos materiais foi realizada por meio da análise de adsorção de nitrogênio via Analisador de Área Superficial (BET). No laboratório, as amostras de polímeros (pré- e pós-reação) foram previamente secas até atingirem massa constante, determinada por gravimetria. A secagem dos polímeros foi conduzida em dessecador conectado a uma bomba a vácuo, à temperatura ambiente. Em seguida, realizou-se, na Central Integrada Analítica (CIA-FURG), um pré-tratamento adicional das amostras utilizando o equipamento Flow-Prep, sob aquecimento a 80 °C por 2 h.

A molhabilidade das amostras foi determinada deixando-as submersas em água ultrapura por 24 horas. Posteriormente, as fibras foram retiradas e colocadas em placas de Petri, pesando-as para determinar o quanto de água elas absorveram (Figura 14).

Figura 14. Teste de grau de molhamento de fibras PES e PAN e cartuchos CEL sem reação e pós-reação.



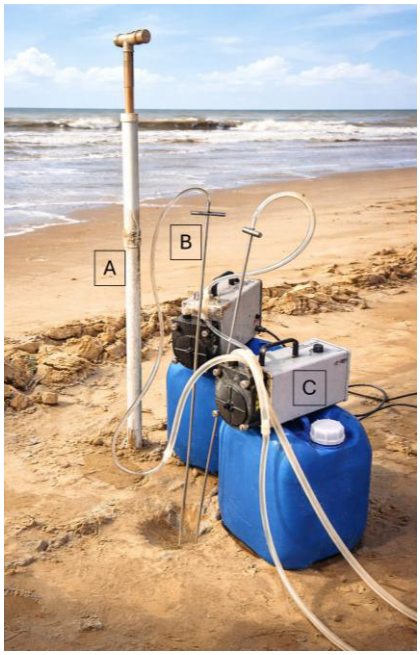
Fonte: autoria própria (2025)

5.3.3 Amostragem e processamento da amostra

A amostragem e o processamento das amostras foram conduzidos da mesma forma em todos os experimentos. Para a obtenção do analito, utilizaram-se águas subterrâneas da região da praia do Cassino (RS) (32°17'31"S 52°15'36"W), que apresentam atividades radiológicas naturais de Ra.

Cada avaliação descrita nos itens 5.3.4 e 5.3.5 foi coletada 420 L de água subterrânea com salinidade aproximada de 15 e pH entre 7 e 8,5, visando uma maior atividade radiológica. A coleta foi realizada mediante a abertura de poços entre 1 – 3 m de profundidade, utilizando o sistema *Push Point* (Figura 15).

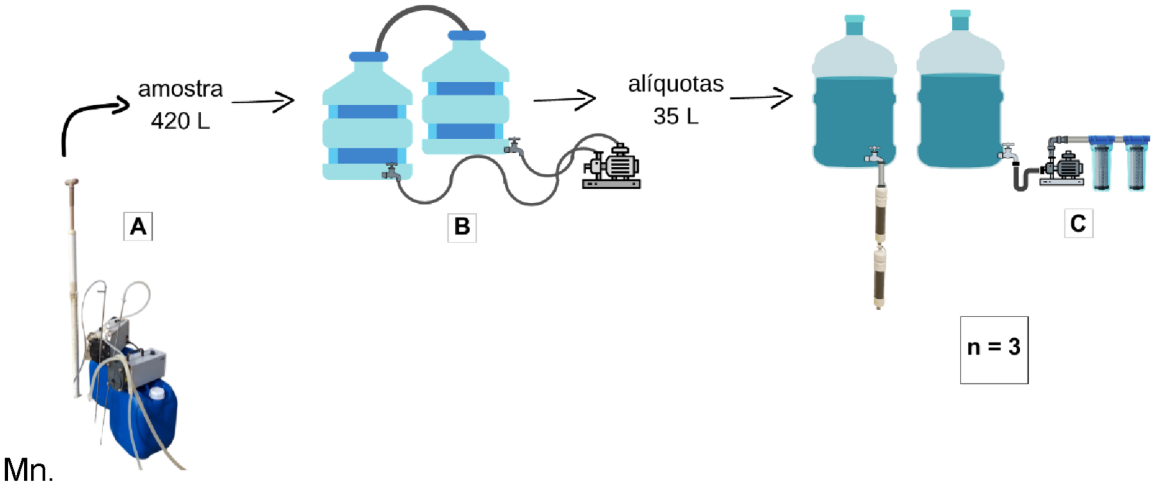
Figura 15. Amostragem de água subterrânea (A) com uso de um coletor de corruptos (B) vareta *Push Point* e (C) bomba peristáltica.



Fonte: adaptada de Costa (2021) – (imagem adaptada por inteligência artificial, ChatGPT versão 5.2, a partir de fotografia original)

As amostras foram acondicionadas em galões de polipropileno até o momento do processamento em laboratório. Posteriormente, foram homogeneizadas em dois galões de 210 litros, também de polipropileno, conectados a bombas peristálticas, formando um sistema de circulação até que salinidade, temperatura e pH se estabilizassem. Para a etapa de percolação, utilizaram-se alíquotas de 35 L para cada conjunto, em triplicata, conforme ilustrado na Figura 16 (KIM *et al.*, 2001; WASKA *et al.*, 2008; PETERSON *et al.*, 2009).

Figura 16. Homogeneização e pré-concentração de Ra (A) sistema *Push Point,* (B) homogeneização e (C) pré-concentração em fibras-Mn PAN e cartuchos-Mn.



Fonte: autoria própria (2025)

Em todos os experimentos, após a coleta e pré-concentração, os polímeros foram lavados com H_2O ultrapura (pH = 8,5), ajustado com NH_4OH (25%), para remover sais e evitar a lixiviação de MnO_2. Para cada amostra, utilizaram-se 500 mL de solução, a fim de prevenir a lixiviação dos isótopos de ^{232}Th.

Em seguida, ajustou-se a umidade para 50% na razão $m_{fibra/cartucho/água}$ nos itens 5.3.4 e 5.3.5, e para 60% na razão $m_{cartucho/água}$ no item 5.5.3, utilizando papel-filtro. Essa umidade foi monitorada por análise gravimétrica antes e após cada medida (SCHOLTEN *et al.*, 2010; CHARETTE *et al.*, 2012).

Para controle analítico das análises realizou-se a eficiência de retenção (Equação 3) (BASKARAN *et al.*, 1993; MANN *et al.*, 1984; DULAIOVA; BURNETT,

2004; DOVHYI *et al.*, 2019) dos cartuchos-Mn impregnados (n = 3) com fluxo de percolação de aproximadamente 2,5 L min^{-1} e a eficiência de retenção para as fibras-Mn PAN e PES (n = 3) com fluxo ≤ 1 L min^{-1} (MOORE, 2008; HENDERSON *et al.*, 2012). Em que *A* é a atividade radiológica do primeiro suporte em série (dpm L^{-1}) e *B* é a atividade radiológica do segundo suporte em série (dpm L^{-1}).

$$ER(\%) = 1 - \left(\frac{B}{A}\right) * 100 \qquad \text{(Equação 3)}$$

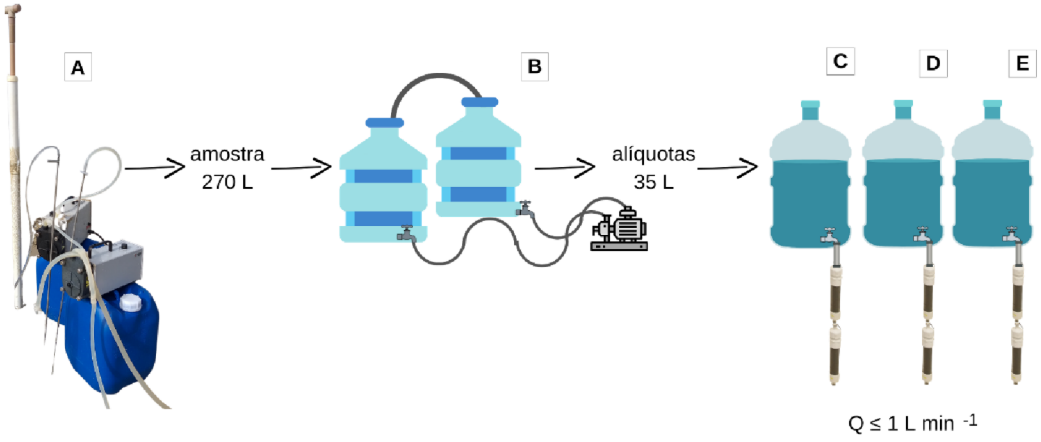
Onde:

A = atividade radiológica em dpm L^{-1} do primeiro suporte em série;
B = atividade radiológica em dpm L^{-1} do segundo suporte em série.

5.3.4 Eficiência de retenção em fibras de manganês

Avaliou-se a eficiência (Equação 3) das fibras de poliéster impregnadas (F-Mn PES) impregnadas por 24 h e 48 h. Para isto, utilizando a amostra coleta e processada conforme descrito no item 5.3.3, as alíquotas nas F-Mn PES, em triplicata, foram percoladas por gravidade com fluxo ≤ 1 L min^{-1} (MOORE, 2008), com os suportes conectados em série para determinar a fração retida no primeiro em comparação ao segundo. O mesmo procedimento foi realizado com as fibras PAN modificadas (F-Mn PAN), em triplicata, a fim de comparar as atividades radiológicas e a eficiência de retenção do polímero alternativo modificado com o convencional (Figura 17).

Figura 17. Homogeneização e pré-concentração das fibras modificadas (A) sistema *Push Point,* (B) homogeneização, (C) fibras-Mn PAN (D) fibras-Mn PES 24 horas e (E) fibras-Mn PES 48 horas.

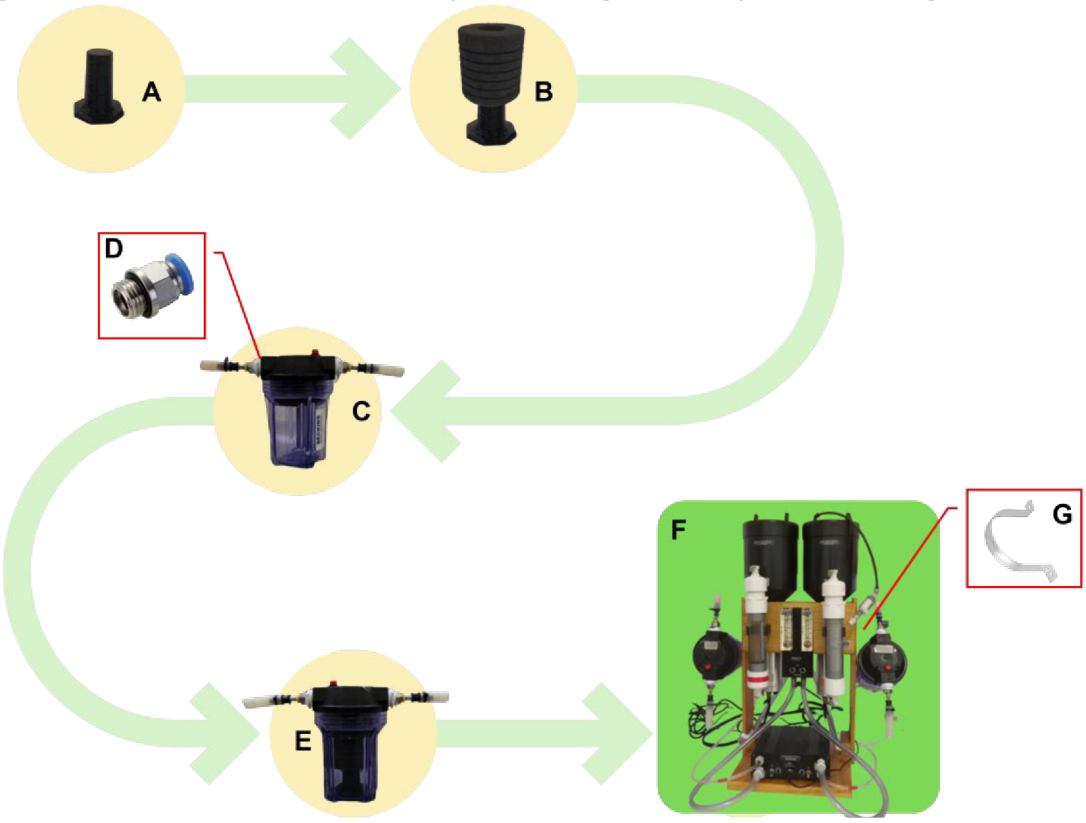


Fonte: autoria própria (2025)

5.3.5 Otimização da leitura dos cartuchos em Sistema RaDeCC

Para a otimização de leitura dos cartuchos, foram adaptados suportes de filtração de água (carcaça transparente de 5 pol com rosca de ½ pol) equipados com conectores que impedem o vazamento de gás Rn durante a emanação. Adicionalmente, foi confeccionada por impressão 3D uma base que mantém o cartucho firmemente preso dentro do filtro, garantindo melhor acoplamento ao sistema. Por fim, uma agarradeira metálica foi acoplada ao equipamento para manter os suportes de filtração estáveis ao longo da análise (Figura 18).

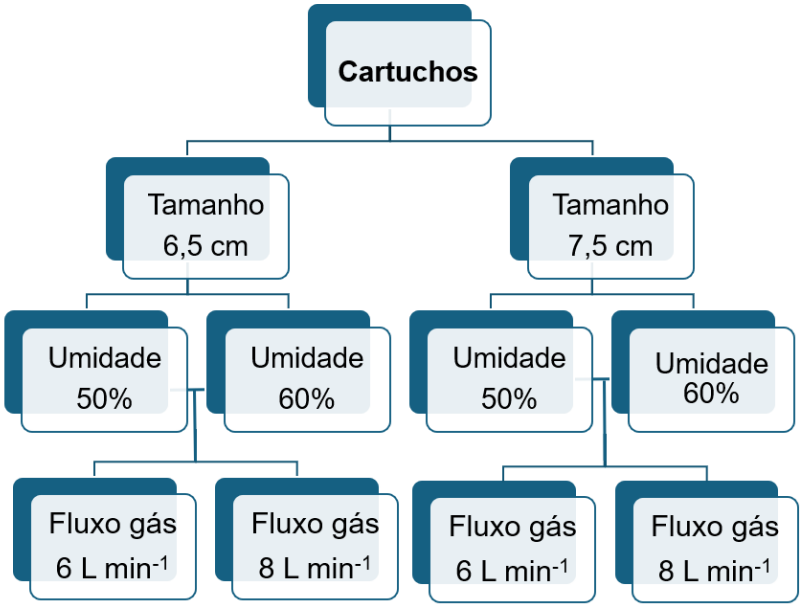
Figura 18. Configuração dos suportes de filtração e fixação dos cartuchos para leitura no RaDeCC: (A) suporte impresso em 3D (B) cartucho-Mn acoplado ao suporte (C) suporte de filtração de água (D) conector rápido para gás (E) suporte de filtração com o cartucho-Mn acoplado (F) sistema RaDeCC com o módulo de leitura de cartuchos e (G) agarradeira de alumínio utilizada para a fixação do suporte de filtração.



Fonte: autoria própria (2026)

Para identificar os melhores parâmetros de funcionamento do sistema adaptado para a leitura dos cartuchos-Mn, foram avaliados três aspectos: (i) o tamanho do cartucho, (ii) o teor de umidade e (iii) o fluxo de gás He (Figura 19). Após a obtenção das atividades radiológicas por meio do sistema RaDeCC, os dados foram submetidos à análise estatística utilizando o teste de Tukey ($p < 0,05$).

Figura 19. Esquema de combinação de parâmetros avaliados na otimização da determinação de Ra em cartuchos-Mn.



Fonte: autoria própria (2025)

5.3.6 Determinação da atividade radiológica

Para quantificar a atividade radiológica descrita nos itens 5.3.4 e 5.3.5, utilizou-se o RaDeCC. Para a determinação da eficiência dos detectores laranja, azul, verde e cinza do sistema RaDeCC nos canais 219 e 220, e no total, foram utilizados padrões prontos de ^{227}Ac (Fiber B3), ^{232}Th (Fiber B4) e de mistura de ^{227}Ac, ^{232}Th e ^{226}Ra (*Fiber* D3+4), preparados em fibras comerciais.

Para o sistema de cartucho, preparou-se o padrão em cartucho-Mn CEL de ^{232}Th (CTh232). Coletaram-se 5 L de água do mar (salinidade aproximada de 32) para viabilizar água livre de Ra. Essa água foi filtrada a vácuo utilizando filtro de 0,45 µm (Whatman®). Após isso, a água filtrada foi percolada em fibras-Mn PAN dispostas em

série, para remoção de Ra e, em seguida, filtrada a vácuo com papel-filtro, a fim de remover qualquer resíduo sólido.

Posteriormente, em uma embalagem de polipropileno de 1 L, foram colocados 300 mL de água do mar livre de Ra, ajustando o pH entre 7,5 e 8 com NH_4OH 25%. O cartucho-Mn foi colocado na embalagem, seguido da adição do padrão (4 dpm L^{-1}). O material permaneceu em um agitador horizontal (*Shaker*) por 72 h. Após esse período, o cartucho foi removido e deixado secar por 24 h em gotejamento. Por fim, realizou-se a lavagem com 500 mL de água ultrapura (pH 8,5) e seco à temperatura ambiente até 50% $m_{cartucho}/m_{água}$ (HENDERSON *et al.*, 2012). A leitura do padrão no sistema RaDeCC ocorreu após 30 dias do preparo para garantir o equilíbrio secular dos isótopos progenitores e filhos no polímero.

Realizaram-se três leituras em cada detector, intercalando os padrões, fazendo etapas de purga com ar atmosférico (5 - 10 min), branco (30 min) e padrão (30 min). Antes de cada ciclo de medição, o sistema foi novamente purgado com ar atmosférico, seguido da leitura do branco com gás He (CHARETTE *et al.*, 2012).

As análises de ^{224}Ra no RaDeCC seguiram o método proposto por Moore e Arnold (1996) e os cálculos por Garcia-Solsona *et al.* (2008). O intervalo de leitura para o ^{224}Ra foi de 0 a 4 dias após a pré-concentração. O tempo de leitura variou de acordo com a atividade do isótopo, buscando obter um erro padrão de leitura ≤ 8% para fibras-Mn e ≤ 15% para os cartuchos-Mn, conforme descrito nas Equações 4 e 5 (HENDERSON *et al.*, 2012; DIEGO-FELIU *et al.*, 2020).

$$E = \frac{DV}{\sqrt{n}} \qquad \text{(Equação 4)}$$

Onde:

E = erro da leitura;
DV = desvio padrão das contagens da amostra;
n = número de contagens da amostra.

$$\mathrm{EP(\%)} = \frac{\mathrm{E} * 100}{\mathrm{X}} \qquad \text{(Equação 5)}$$

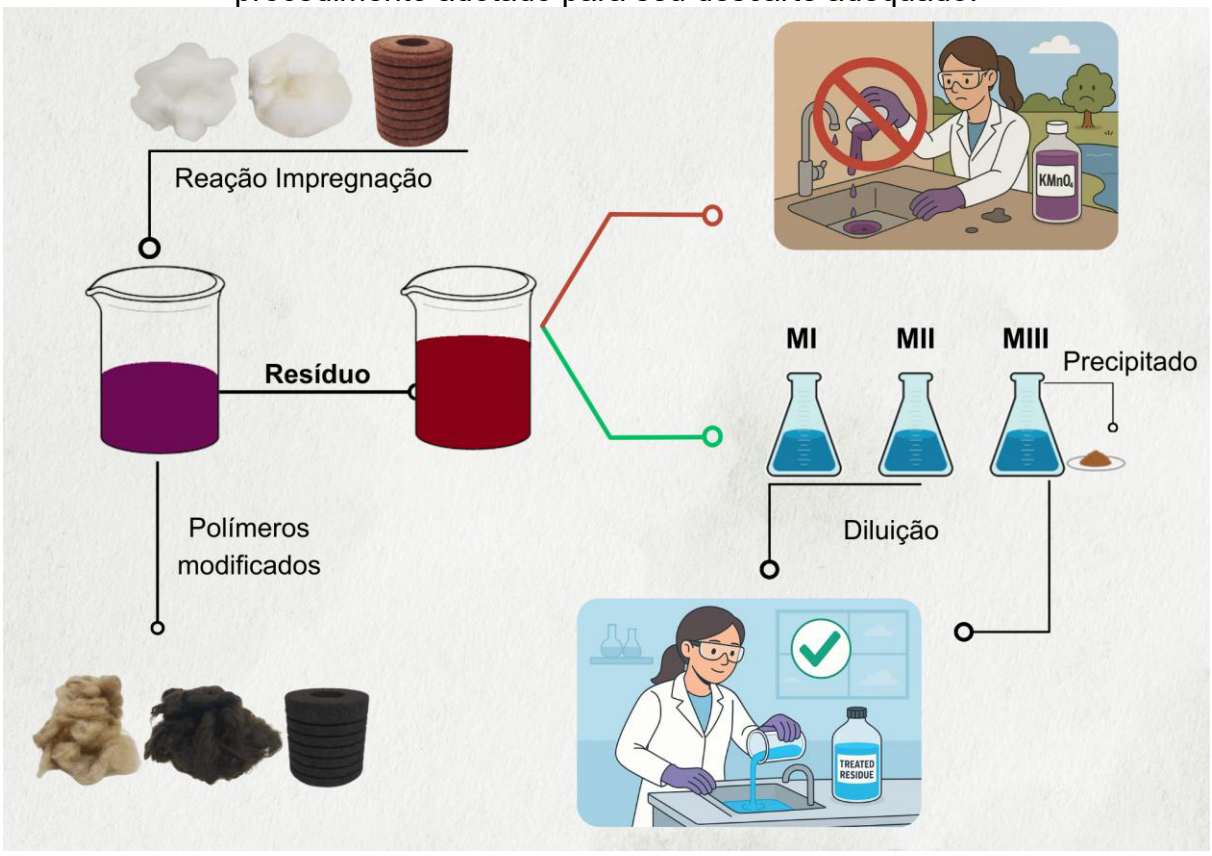
Onde:

EP = erro padrão em percentual;
E = erro da leitura;
X = média de contagens da amostra

5.4 Tratamento de resíduos

A reação de impregnação gera um grande volume de resíduo contendo dióxido de manganês (MnO_2) e permanganato de potássio ($KMnO_4$). A fim de minimizar o impacto ambiental e financeiro da instituição, realizou-se a avaliação de 3 métodos de tratamento destes resíduos para disposição final no ambiente ilustrado na Figura 20.

Figura 20. Processo de obtenção do resíduo gerado na reação de impregnação e procedimento adotado para seu descarte adequado.

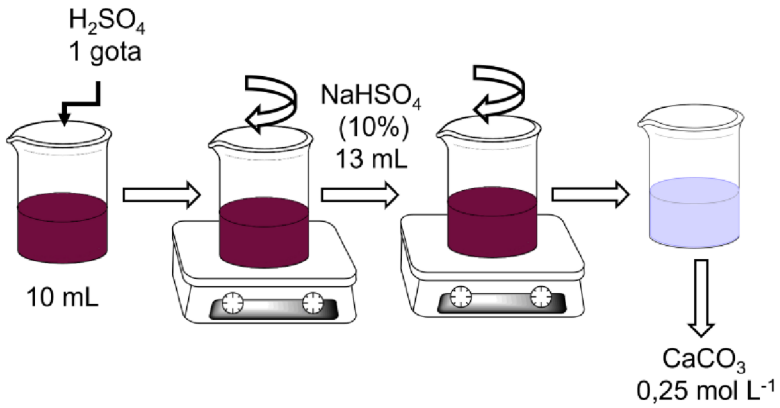


Fonte: autoria própria (2026)

As amostras de resíduos foram acidificadas e padronizadas com $Na_2C_2O_4$ (0,025 mol L^{-1}) por titulação volumétrica redox antes da determinação da quantidade estequiométrica proposta no método.

No método I, adicionou-se, para cada 10 mL de resíduo, uma gota de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 98%. Após isso, agitou-se e adicionou ao resíduo acidificado 13 mL de bisulfato de sódio ($NaHSO_4$) a 10%, até que a solução se tornasse clara e o precipitado se tornasse solúvel. Quando necessário, utilizou-se carbonato de cálcio ($CaCO_3$) 0,25 mol L^{-1} para neutralizar o resíduo tratado (ARMOUR *et al.*, 1984) (Figura 21).

Figura 21. Esquema experimental do método I para o tratamento de resíduo de $KMnO_4$.



Fonte: autoria própria (2025)

No método II (Figura 22), realizou-se a redução com H_2O_2 (30%) de acordo com a relação estequiométrica 2 $KMnO_4$: 3 H_2O_2 (MEDINA; SANTOS; BRITO, 2010).

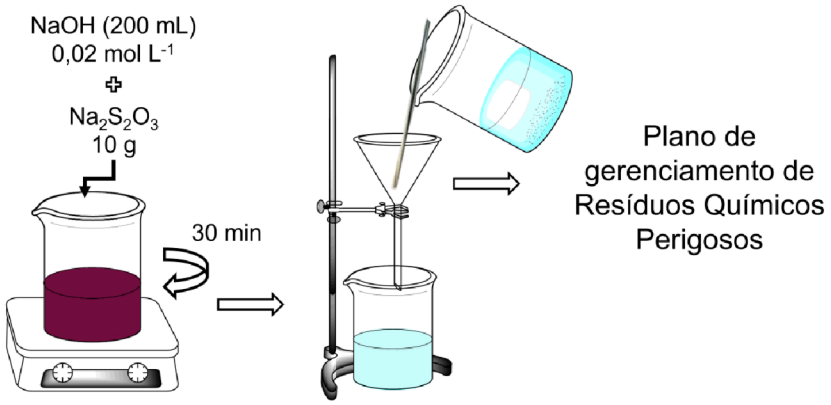
Figura 22. Esquema experimental do método II para o tratamento de resíduo de $KMnO_4$.



Fonte: autoria própria (2025)

Já no método III (Figura 23), para cada 8 mL de resíduo adicionaram-se 200 mL NaOH (0,02 mol L^{-1}) e 10 g de $Na_2S_2O_3$. Após isso, agitou-se por 30 min e filtrou-se o resíduo (BENTO; PAIM, 2015). O precipitado MnO_2 foi recolhido no papel-filtro, rotulado e destinado de acordo com o Plano de Gerenciamento de Resíduos Químicos Perigosos da Universidade Federal do Rio Grande – FURG.

Figura 23. Esquema experimental do método II para o tratamento de resíduo de $KMnO_4$.



Fonte: autoria própria (2025)

Os resíduos tratados pelos métodos I e II, assim como a fase líquida resultante do método III, foram submetidos à análise por espectroscopia de absorção atômica em chama (FAAS) para a determinação da concentração de manganês (Mn). Nos casos em que os valores obtidos excederam o limite de 1 mg L^{-1} estabelecido pela Resolução CONAMA nº 430/2011 que regula o descarte de efluentes tratados em corpos d'água, foram realizadas diluições adequadas antes do descarte, assegurando a conformidade com as diretrizes ambientais e minimizando potenciais impactos ao ecossistema.

5.4.1 Desempenho analítico

O desempenho analítico foi realizado através da orientação DOQ-CGCRE-008, revisada em julho de 2020, que estabelece diretrizes para a validação de métodos, incluindo métodos de análises químicas incluindo linearidade, exatidão, recuperação, precisão, limite de quantificação e limite de detecção (ANVISA, 2003; RIBANI *et al.*, 2004; INMETRO, 2020).

Na linearidade, a faixa de trabalho foi definida de acordo com as instruções do fabricante (Shimadzu). Foram preparadas as concentrações de 0,5; 1,0; 2,5 e 5,0 mg L^{-1} a partir de uma solução estoque multielementar de 1000 mg L^{-1}.

A precisão foi avaliada com base no Desvio Padrão Relativo (RSD) por meio de leituras repetidas das amostras do resíduo tratado (Equação 6).

$$RSD\ (\%) = \frac{\alpha}{X} * 100 \qquad \text{(Equação 6)}$$

Onde:

X = média da leitura das amostras;
α = desvio padrão da leitura das amostras.

A recuperação foi feita por meio de adição de padrão na amostra de 0,5; 2,5; e 5,0 mg L^{-1} e calculado de acordo com a Equação 7.

$$R\ (\%) = \frac{[\text{amostra+padrão}] - [\text{amostra}]}{[\text{padrão}]} \qquad \text{(Equação 7)}$$

Para o limite de quantificação (LOQ) e limite de detecção (LOD) realizou-se 10 vezes a leitura do branco da curva analítica e foram calculados conforme as Equações 8 e 9.

$$LOQ = \frac{10 * \alpha}{a} \qquad \text{(Equação 8)}$$

$$LOD = \frac{3 * \alpha}{a} \qquad \text{(Equação 9)}$$

Onde:

α = desvio padrão da leitura das amostras.
a = inclinação da curva de calibração.

6. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1 Avaliação e comparação da modificação dos cartuchos e das fibras

Cartucho de celulose (CEL) e fibras de poliacrilonitrila (PAN) são polímeros comumente aplicados na adsorção de isótopos de rádio após a impregnação com $KMnO_4$. No entanto, a caracterização química e morfológica dessas modificações ainda é pouco explorada na literatura. Embora existam alguns estudos sobre este tipo de modificação de material, não há abordagem específica para a adsorção desse analito e correlação da eficiência de retenção (SILVA, 2002; ABDERRAHIM *et al.*, 2015; LI; DANG, 2018; ZHANG *et al*., 2019; MUKESH; GODARA, 2019; IMOISLI; JEN, 2020). Além disso, não há, na literatura, reportada a aplicação da reação de impregnação em fibras de poliéster comercial (PES) com $KMNO_4$ para a adsorção de Ra e sua caracterização.

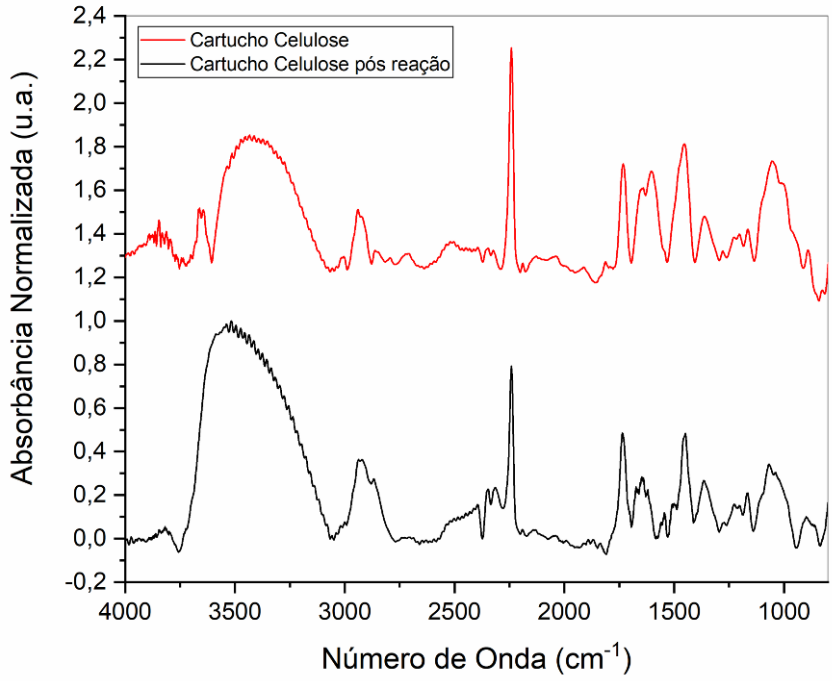
Deste modo, os itens 6.1.1, 6.1.2 e 6.1.3 apresentam os resultados e a discussão sobre a caraterização química, morfológica e superficial das fibras PAN e PES, bem como dos cartuchos CEL, por meio de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), análise do grau de molhamento e Analisador de Área Superficial (BET).

6.1.1 Caracterização química

A análise de FTIR dos cartuchos CEL é apresentada na Figura 24. No espectro pós-reação, observa-se um aumento da intensidade da banda em 3599 – 3414 cm^{-1} (Tabela 1) referente ao estiramento ν OH.

Este aumento é devido à incorporação da porção oxigenada proveniente do MnO_2, que por ocorrer reação em meio aquoso apresentou ligações de hidrogênio, também reportado por Imoisili e Jen (2020) ao reagir fibra de banana com $KMnO_4$ em meio prótico (água) e meio aprótico (acetona).

Figura 24. Espectros de FTIR de cartucho CEL pré-reação e pós-reação.



O estiramento C–H é afetado na reação, pois há um deslocamento de 2941 cm^{-1} (sem reação) para 2929 cm^{-1}. A banda em 1051 cm^{-1} corresponde ao estiramento do C-O, característico de álcoois primários e éteres presentes na estrutura da celulose (Figura 1). Após a reação, observa-se uma diminuição na intensidade dessa banda, o que sugere a redução do $KMnO_4$ a MnO_2, sendo este um sítio de reação redox e local de vibração quando o Mn é combinado com grupos OH (WANG *et al.*, 2014; ABDERRAHIM *et al.*, 2015; COSTA *et al.*, 2022).

Os estiramentos das ligações β-glicosídicas entre unidades de glicose permanecem no espectro em 898 $cm^{-1,}$ observando-se um deslocamento do espectro pré-reação (891 cm^{-1}) (OLIVEIRA *et al.*, 2020). Deste modo, a reação de impregnação não quebrou as ligações entre as unidades de glicose.

Próximo à região de 3500 cm^{-1} (banda com dois picos agudos) no cartucho sem reação observa-se um estiramento característico de ligações N-H de uma amina primária. Isto é indicativo de que o polímero foi dopado com poliacrilonitrila (PAN). Essa dopagem em polímeros à base de celulose ocorre, pois, este polímero é altamente hidrofílico e para evitar inchamento do material na presença de água, o polímero PAN

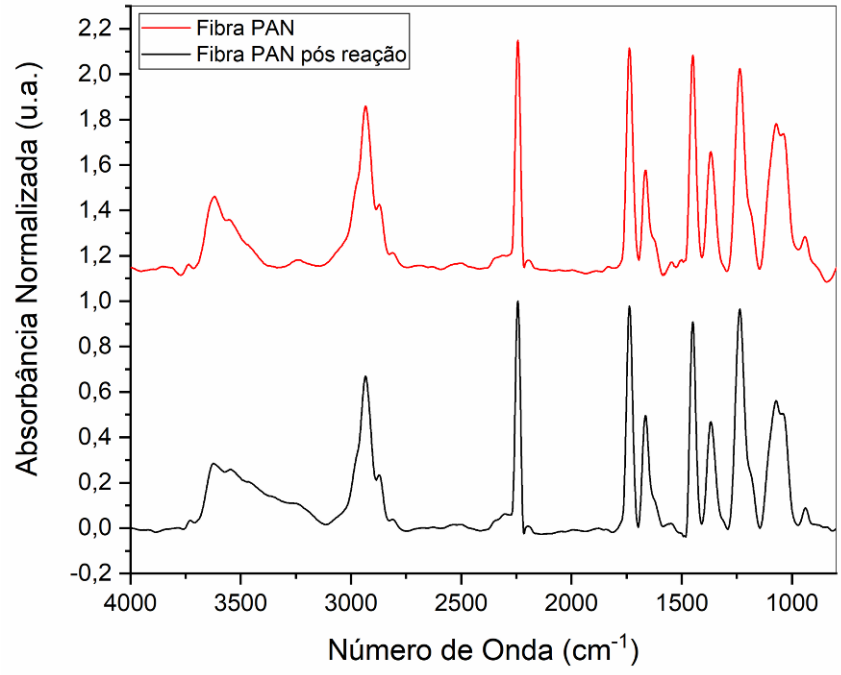
fornece uma hidrofobicidade devido a sua estrutura química melhorando a resistência mecânica do polímero e resistência térmica (BARBOSA, 2009; ASLAM *et al.*, 2022).

O que contribui para essa constatação é o desaparecimento dessa banda pós-reação, conforme indicado por Costa (2021) e Costa *et al.* (2022), que é um dos sítios em que ocorre a reação redox, assim como observado na própria fibra PAN conforme reportado por Zhang *et al.* (2019).

A caracterização da fibra PAN por FTIR é apresentada na Figura 25. Conforme ilustrado na Figura 2, a estrutura precursora da fibra PAN não apresenta grupos hidroxila (ν OH). No espectro pré-reação, observa-se uma banda de estiramento em 3620 cm^{-1}. Nesta região, encontram-se estiramentos ν OH ou ν NH, porém os presentes no espectro não apresentam as características dessas bandas.

Logo, essa banda pode ser associada à presença de umidade, de hidroxilas livres ou de impurezas do polímero. Após a reação, a banda permanece, porém, com deslocamento e alargamento na mesma região, o que sugere a incorporação de oxigênio proveniente do MnO_2, por meio de ligações de hidrogênio, bem como o cartucho CEL.

Figura 25. Espectros de FTIR da fibra PAN pré-reação e pós-reação.



O polímero sem reação apresenta as bandas características do polímero, destacando-se a absorção intensa em, aproximadamente, 2240 cm^{-1}, atribuída ao estiramento do grupo nitrila (ν C≡N), considerada a principal assinatura estrutural da poliacrilonitrila. Observam-se ainda bandas em 2920 e 2850 cm^{-1}, relacionadas ao estiramento assimétrico e simétrico de ligações C–H alifáticas, além de absorções na região de 1450–1350 cm^{-1}, atribuídas à deformação angular de grupos metileno.

Entretanto, diferentemente do observado por Zhang *et al*. (2019), não foi identificada mudança na banda em 2343 cm^{-1}, atribuída à possível interação do íon MnO_4^- com o grupo nitrila (ν C≡N), tampouco na banda em 1548 cm^{-1}, relacionada à deformação angular (δ C=N), que indicaria processos de semi-ciclização, ciclização e desidrogenação da cadeia polimérica. A permanência dessas bandas sugere que as condições reacionais empregadas não promoveram a reorganização estrutural típica da estabilização térmica da PAN, preservando a integridade da cadeia nitrílica.

Esse comportamento é consistente com a ausência de evidências espectrais de ciclização extensa, indicando que, apesar da modificação química superficial evidenciada visualmente pela alteração da coloração do polímero de branco para marrom não ter ocorrido degradação estrutural por reação em cadeia, a ciclização do PAN está associada ao surgimento de bandas características na região de 1500–1600 cm^{-1} (LI; DANG, 2018), o que não foi significativamente observado.

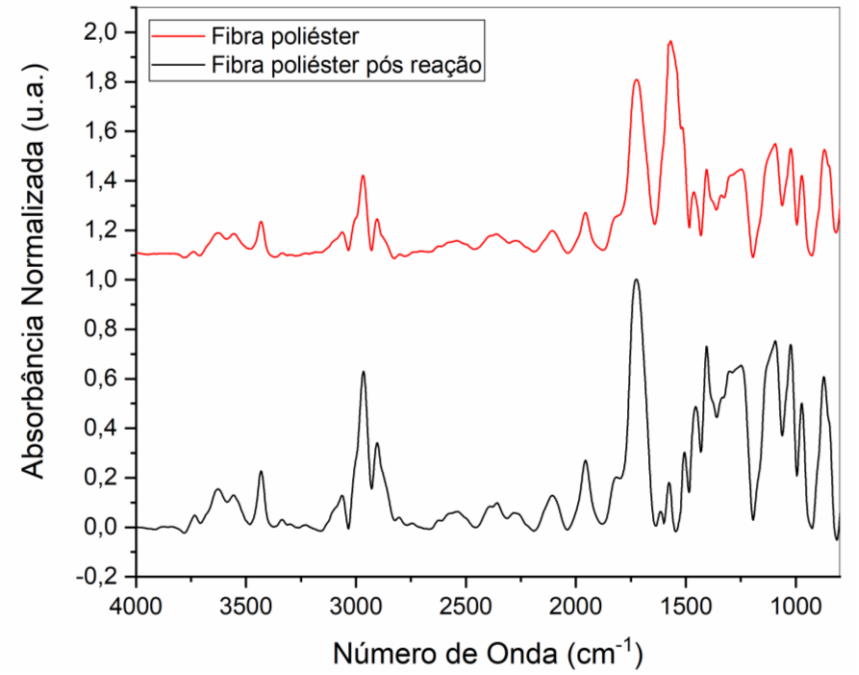
Observa-se ainda a presença de uma banda em torno de 1700 cm^{-1}, antes e após a impregnação, que é atribuída ao estiramento de carbonila (ν C=O) e na região de 1200–1000 cm^{-1}, associada a vibrações de ligações C–O com a mesma intensidade e sem deslocamento.

Considerando que a estrutura ideal da poliacrilonitrila pura não contém grupos C=O e C-O em sua cadeia principal (LI; DANG, 2018; ZHANG *et al*., 2019), sugere-se que essa absorção esteja associada a processos prévios de oxidação. Essas possivelmente decorrentes de exposição prolongada ao ar, uma vez que a fibra usada se encontra há muitos anos no laboratório e não estava armazenada adequadamente.

Essa oxidação espontânea pode ter reduzido parcialmente a quantidade de sítios ativos disponíveis para a redução do $KMnO_4$. Contudo, nas demais bandas analisadas, não houve influência significativa na modificação do material, demonstrando que fibras envelhecidas possuem potencial de impregnação.

Para avaliar a modificação da composição química da fibra PES, a Figura 26 apresenta a análise de FTIR do polímero antes e após a reação de impregnação. Assim como no cartucho CEL, há a presença da banda do grupo OH em 3431 cm^{-1}. Esta apresentou um aumento na intensidade sugerindo a introdução de grupos OH. Porém, a incorporação parece ser menos intensa do que o cartucho de CEL e da fibra PAN, podendo ser atribuído à característica hidrofóbica da matriz polimérica, que contém em sua composição silicone em sua superfície, dificultando interações com espécies hidrofílicas.

Figura 26. Espectros de FTIR da fibra PES pré-reação e pós-reação.



Corrobora-se essa característica pela análise do grau de molhamento, no qual a fibra PES, antes da reação, adsorveu 0,2179 g de água, enquanto após a impregnação essa quantidade aumentou para 0,2870 g (aumento de 31,7%).

A banda em 1570 cm^{-1}, atribuída ao estiramento do grupo C=C do anel aromático, apresentou um deslocamento para 1575 cm^{-1} após a reação. Entretanto, a permanência da banda indica que não houve degradação significativa do sistema aromático.

O deslocamento observado pode estar associado a alterações eletrônicas superficiais ou à interação com espécies formadas durante a reação, e não à oxidação pelo $KMnO_4$ na ligação π do anel. Isto deve-se à elevada estabilidade dos sistemas aromáticos, decorrente da deslocalização eletrônica por ressonância, bem como à conjugação entre o anel e o grupo carbonila do éster que contribuem para a preservação estrutural do núcleo aromático sob as condições empregadas.

A diminuição da intensidade da banda referente ao grupo C–H após a reação, em 2966 cm^{-1}, bem como o deslocamento da banda que, antes da reação, estava em 3061 cm^{-1}, indicam alterações estruturais na molécula. A redução da intensidade sugere que ocorreu reação em algum local contendo esse tipo de ligação, enquanto o deslocamento pode estar relacionado a mudanças no ambiente químico, possivelmente associadas às modificações superficiais induzidas pela oxidação com $KMnO_4$.

Adicionalmente, o aumento da intensidade da banda C-O em 1247 cm^{-1} indica maior polarização das ligações éster ou formação de grupos oxigenados, diferindo do observado por Imoisili e Jen (2020), possivelmente em função de diferenças nas condições experimentais e no grau de oxidação alcançado.

Desta forma, percebe-se que a modificação ocorreu predominantemente na superfície do polímero, sem alteração significativa da estrutura interna do polímero. O aumento da intensidade da banda de O-H em 3431 cm^{-1} sugere a introdução de grupos hidroxila na superfície, sendo a única banda com modificação mais pronunciada. A manutenção da banda do anel aromático, sem desaparecimento, indica preservação da cadeia principal.

A Tabela 1 apresenta todos os grupos funcionais atribuídos aos três polímeros analisados pré-reação e pós-reação, bem como os valores experimentais discutidos posteriormente e os valores teóricos dos números de onda das respectivas bandas.

Tabela 1. Dados comparativos do tipo de vibração de grupos funcionais teórico e experimental dos polímeros de celulose (CEL), poliéster (PES) e poliacrilonitrila (PAN).

Polímero	*Atribuição*	*Valor experimental* (cm^{-1})	*Valor teórico* (cm^{-1})
CEL	ν OH	3514 – 3309[a] 3599 – 3414[b]	3391*
	ν CH simétrico e assimétrico	2941[a] 2929[b]	2906 *
	δ CH_2	1454[a] 1448[b]	1465**
	δ CH	1361[a] 1363[b]	1373*
	ν C-O	1051[a] 1068[b]	1061*
	Lig. β-glicosídica entre unidades de glicose	891[a] 898[b]	898*
PAN	ν CH	2933[a,b] 2872[a,b]	2940***
	ν CN (nitrila)	2343[a,b]	2340***
	δ C=N	1548[a] 1550[b]	1580***
	δ CH_2	1448[a,b]	1455***
	δ C-C	1070[a] 1072[b]	1070***
	ν C=O	1700[a,b]	1750**
	ν C-O	1200[a,b]	1300**
PES	ν OH	3431[a,b]	3500**
	ν CH simétrico	3061[a] 2966[b]	3000**
	ν CH assimétrico	2902[a,b]	3000**
	ν C=O	1724[a]	1750**
	ν C=C anel	1570[a] 1575[b]	1600**
	δ CH_2	1462[a] 1456[b]	1465**
	ν C-O	1247[a,b]	1300**

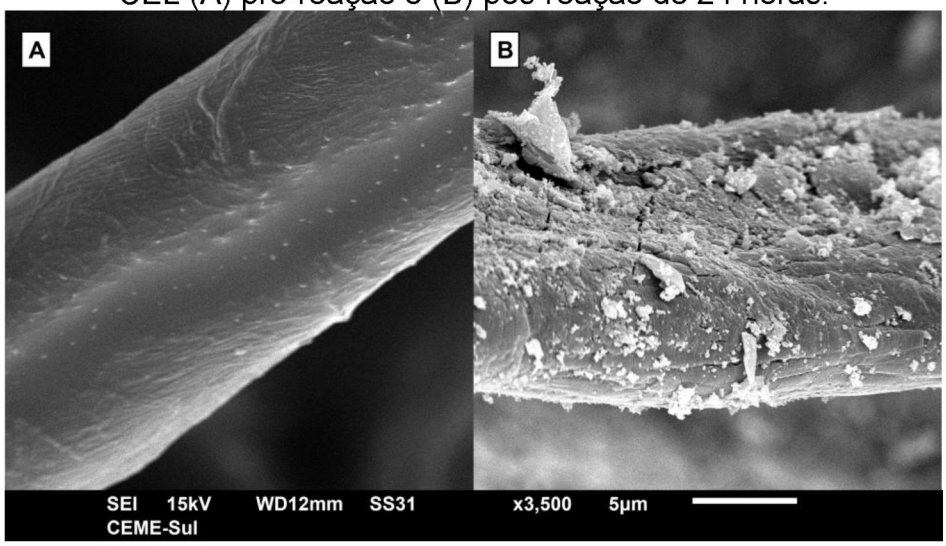
* Abderrahim *et al.* (2015) **Barbosa (2009) ***Zhang *et al.* (2019)
a – sem reação química; b – com reação química.

6.1.2 Caracterização morfológica e composição elementar

Na análise morfológica do cartucho CEL por MEV apresentada na Figura 27, possibilita-se a comparação entre a superfície pré-reação e pós-reação de 24 h. Semelhante ao observado por Costa (2021), na superfície do polímero após a impregnação (Figura 27B) há alterações microestruturais significativas.

Essas modificações incluem o surgimento de ranhuras na superfície, atribuídas à ação do agente oxidante forte ($KMnO_4$), além da presença de aglomerados de MnO_2 depositados na matriz polimérica. Isto indica que há mudanças nas propriedades de adsorção e grau de molhamento, uma vez que o polímero sem reação absorveu 0,3840 g de água enquanto o cartucho-Mn absorveu 0,4180 g (aumento de 8,8%), tornando-se mais hidrofílico.

Figura 27. Resultados da análise morfológica por MEV da superfície dos cartuchos CEL (A) pré-reação e (B) pós-reação de 24 horas.



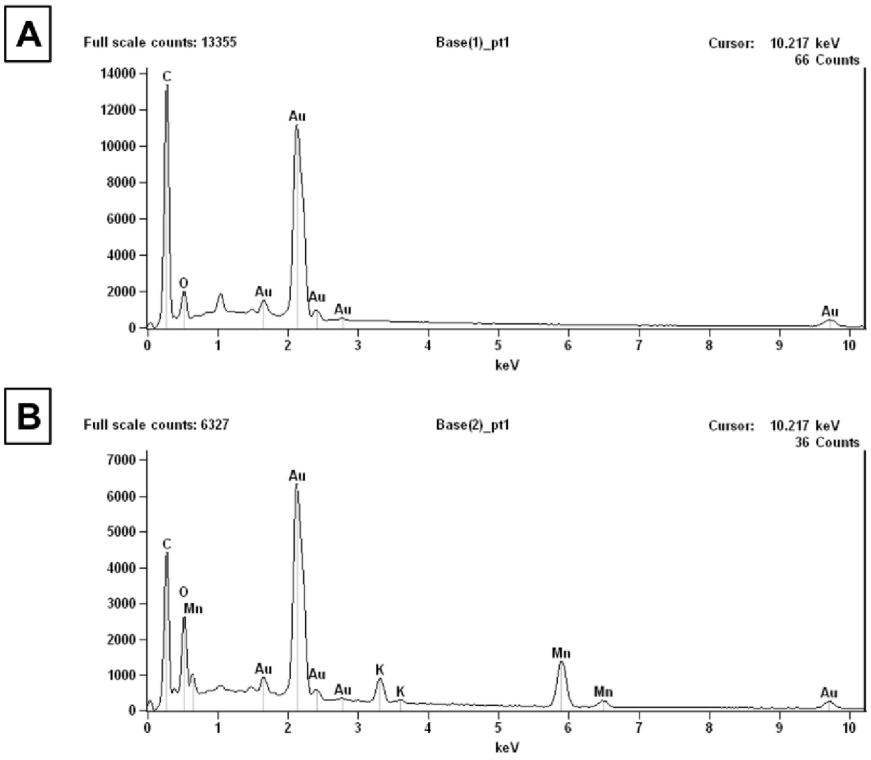
Fonte: autoria própria (2025)

As alterações observadas nos espectros de FTIR, como o aumento na quantidade de O e presença de possíveis sítios de redução de MnO_2, também são evidenciadas na análise de composição química por EDS (Figura 28).

No espectro de cartucho CEL antes da reação (Figura 28A), não há picos de energia relacionados ao Mn e ao K, indicando que sua composição inicial é predominantemente formada por C e O (Figura 1).

Entretanto, após a reação (Figura 28B) surgem três picos de energia característicos do Mn, confirmando a presença de seus isótopos na superfície, como visto por Zhang *et al.*, 2019 para as fibras PAN. Também há, pós-reação, picos de energia para o elemento químico K, que atua como trocador catiônico com Ra^{2+}. Porém, a sobreposição do Mn e O no espectro não possibilitou identificar o aumento de O, pré- e pós-reação de forma semi-qualitativa.

Figura 28. Espectros de comparação da composição química por EDS do cartucho CEL (A) pré-reação e (B) pós-reação de 24 horas.



Fonte: autoria própria (2025)

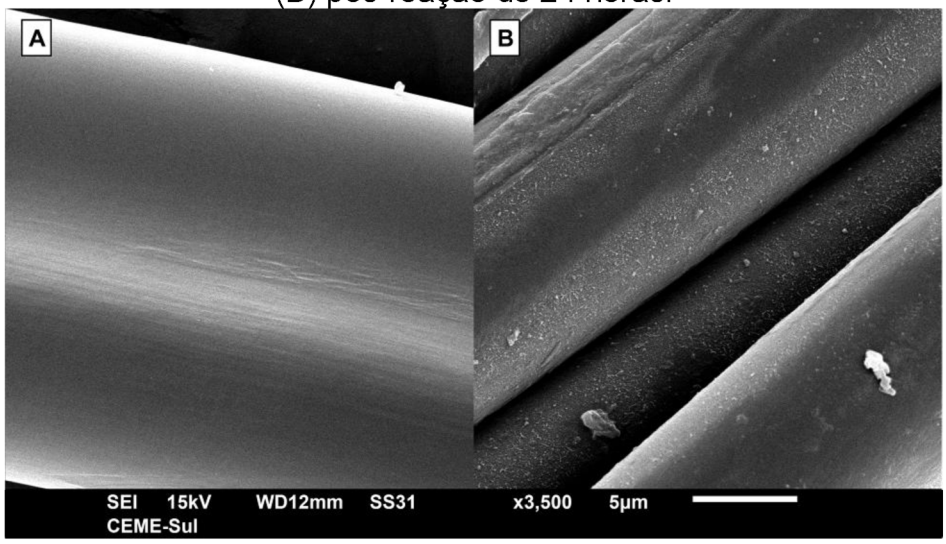
Para a fibra de PAN, a análise morfológica está apresentada na Figura 29. Na fibra pré-reação (Figura 29A), observa-se uma superfície relativamente lisa, contínua e homogênea, sem a presença de irregularidades significativas ou estruturas particuladas aderidas à matriz polimérica.

Após o tratamento com $KMnO_4$ (Figura 29B), são evidentes alterações na microestrutura da fibra, caracterizadas pela presença de depósitos e aglomerados distribuídos ao longo da superfície, atribuídos à formação de MnO_2 resultante da redução do permanganato.

Além da deposição, nota-se o aumento da rugosidade superficial. Essa alteração pode contribuir para o incremento da área superficial efetiva e, consequentemente, favorecer processos adsortivos, tanto pela presença do MnO_2 quanto pelo aumento de sítios ativos expostos.

A ocorrência dessa modificação superficial está em concordância com os resultados obtidos por FTIR, nos quais foi observada diminuição na intensidade de bandas associadas a grupos funcionais envolvidos no processo redox, bem como indícios de incorporação de oxigênio na estrutura.

Figura 29. Resultado da análise morfológica por MEV das fibras PAN (A) pré-reação e (B) pós-reação de 24 horas.



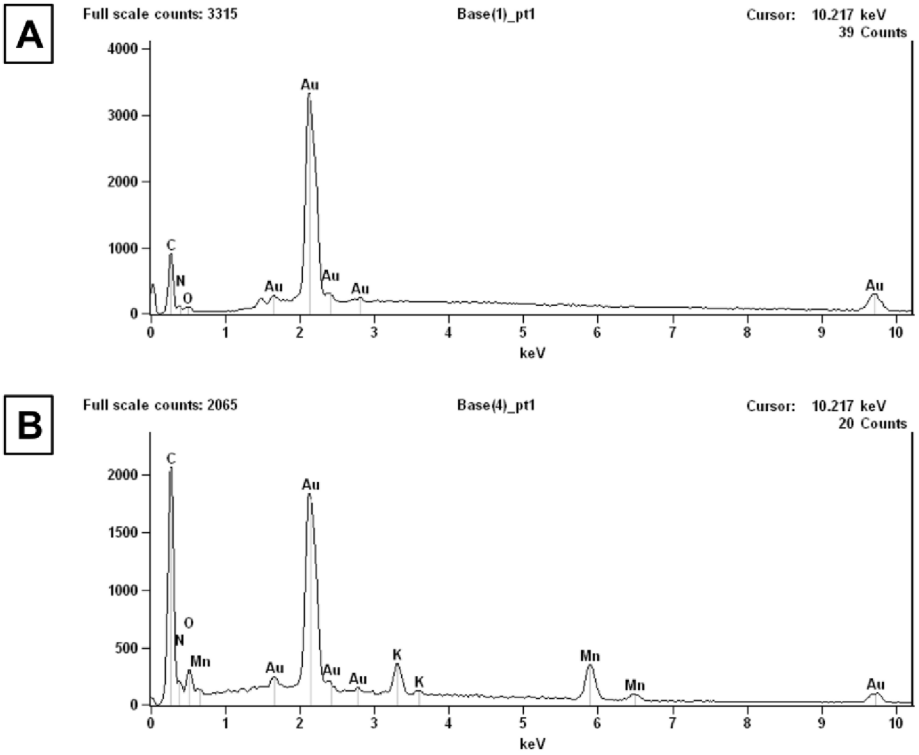
Fonte: autoria própria (2025)

Assim como nas análises para fibra PAN anteriores, a composição química por EDS (Figura 30A) antes da reação mostra a presença predominante de C e N, elementos químicos característicos da estrutura molecular da poliacrilonitrila (Figura 2). Porém, há um pico de energia referente ao O, elemento que não compõe a estrutura da PAN. A presença de O corrobora os resultados observados no FTIR, com estiramentos atribuídos aos grupos C–O e C=O, indicando a oxidação da fibra pré-reação devido ao seu envelhecimento.

Após a reação, na Figura 30B, observam-se picos de energia correspondentes aos elementos Mn e K, evidenciando a incorporação de MnO_2 e do contra-íon K^+ na estrutura polimérica. Esses resultados corroboram as discussões anteriores, indicando que a modificação química ocorreu conforme esperado.

Além disso, há uma diferença na intensidade do pico de energia do C entre as amostras pré- e pós-reação, que, mesmo não estando na mesma escala, há uma maior intensidade antes da impregnação. Essa variação pode estar relacionada à área específica analisada em cada espectro.

Figura 30. Espectros para a comparação da composição química por EDS da fibra PAN (A) pré-reação e (B) pós-reação de 24 horas.



Fonte: autoria própria (2025)

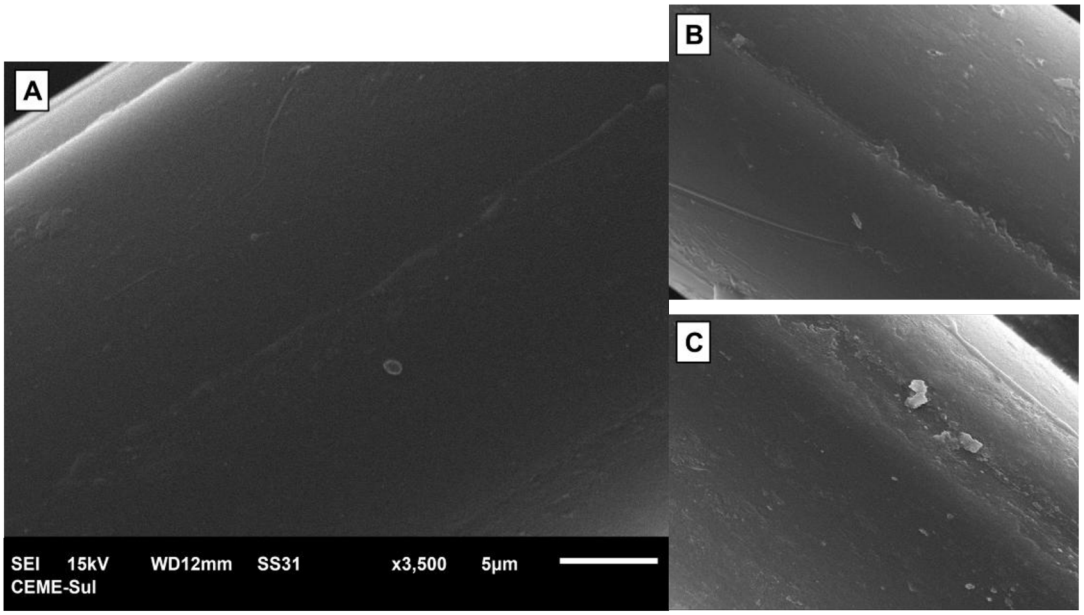
A análise da superfície da fibra PES por MEV, apresentada na Figura 31, mostra que, tanto antes quanto após a reação com $KMnO_4$, a morfologia da fibra permanece predominantemente lisa e homogênea. Após 24 e 48 h de impregnação (Figuras 31B e 31C), não são observadas alterações microestruturais expressivas na matriz polimérica, diferentemente do comportamento observado para a fibra-Mn PAN (Figura 29B), na qual houve aumento evidente de rugosidade.

No caso da fibra-Mn PES, as principais evidências de impregnação consistem na presença de aglomerados de MnO_2 depositados na superfície da fibra, indicando que o processo redox ocorreu, porém de maneira mais superficial e menos invasiva à estrutura do polímero. Isso reforça o que foi observado nas análises de FTIR, uma vez que as bandas referentes aos principais grupos passíveis de oxidação permaneceram

presentes, sugerindo apenas alterações no ambiente químico e a inserção de grupos –OH, sem modificação significativa da estrutura da cadeia polimérica.

Essa diferença de comportamento entre as fibras pode estar relacionada à natureza da fibra de PES, que apresenta acabamento siliconado. A presença dessa camada superficial confere maior hidrofobicidade e resistência a interações químicas. Durante a reação com $KMnO_4$, é plausível que tenha ocorrido a remoção parcial dessa camada de silicone, favorecendo a posterior deposição de MnO_2.

Figura 31. Resultados da análise morfológica por MEV da superfície das fibras PES (A) pré-reação (B) pós-reação de 24 horas e (C) pós-reação de 48 horas.



Fonte: autoria própria (2025)

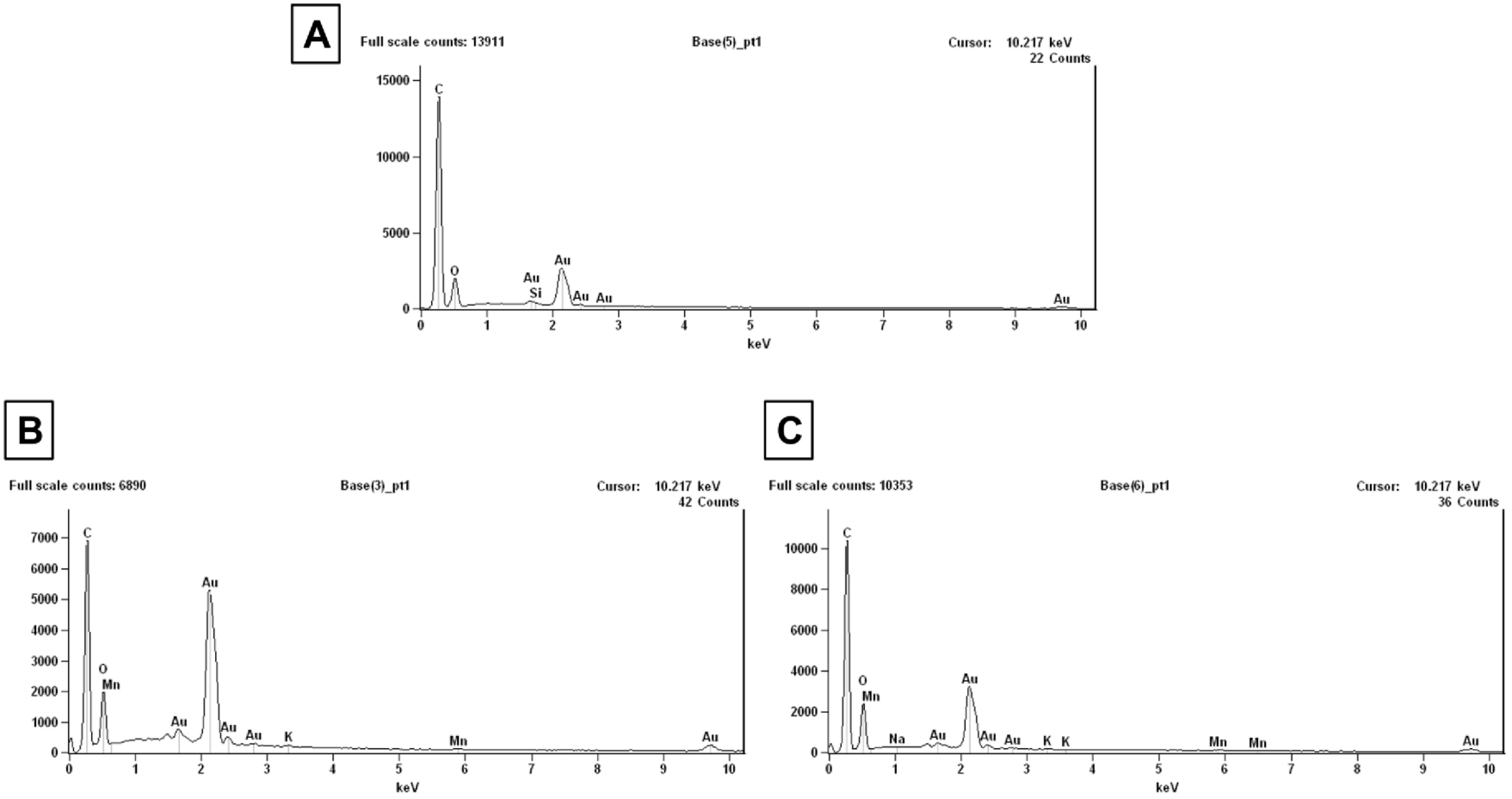
Além da mudança da superfície, observa-se na análise de EDS que a composição química foi alterada para os dois tempos reacionais. Na Figura 32A, antes da reação, observa-se um pico de energia correspondente ao elemento silício (Si), um dos elementos que constituem o silicone.

Após a reação, esse pico desaparece nas Figuras 32B e 32C, referentes às fibras impregnadas por 24 e 48 h, respectivamente. Esse resultado corrobora a possível remoção da camada de silicone durante a reação redox, sendo também notada na alteração da hidrofobicidade do material polimérico.

Além disto, os espectros dos polímeros modificados mostram a presença de picos de energia dos elementos químicos Mn e K, ambos com a mesma intensidade para os dois tempos reacionais. Entretanto, assim como observado nos espectros dos demais polímeros, o pico de Mn se sobrepõe aos de oxigênio após a reação. Adicionalmente, a presença de K nas Figuras 32B e 32C sugere a sua participação como contra-íon na modificação química do polímero.

Como todos os polímeros apresentaram picos de energia do elemento K e seus isótopos, conforme mencionado por Yadav, Bhaduri e Takur (2023), o MnO_2 presente é do tipo α ou δ, que é o tipo de dióxido capaz de manter este elemento na forma de íon (K^+).

Figura 32. Espectros para comparação da composição química por EDS da fibra PES (A) pré-reação, (B) pós-reação de 24 horas e (C) pós-reação de 48 horas.



Fonte: autoria própria (2025)

6.1.3 Caracterização da estrutura porosa e área superficial

A caracterização das propriedades texturais dos cartuchos CEL, das fibras PAN e PES, pré- e pós-reação de impregnação, por adsorção física de N_2 permitiu avaliar quantitativamente as alterações estruturais e superficiais. Nos parâmetros de área superficial, volume total de poros e diâmetro médio dos poros, apresentados na Tabela 2, estão os dados sobre a organização interna da matriz polimérica e a acessibilidade aos sítios ativos formados após a impregnação.

De modo geral, observa-se que os materiais modificados apresentam aumento na área superficial e no volume de poros em relação às amostras sem reação, indicando que o processo redox não apenas promoveu a deposição de MnO_2 na superfície, como evidenciado por MEV e EDS, mas também alterou a estrutura porosa do material.

Tabela 2. Dados de porosidade, área superficial e diâmetros dos polímeros obtidos por adsorção física com nitrogênio (N_2).

Polímero	*Área superficial* ($m^2\ g^{-1}$)	*Volume de poros* ($cm^3\ g^{-1}$)	*Diâmetro médio dos poros (nm)*
Cartucho CEL	0,2765	0,0003	4,80
Cartucho-Mn CEL	1,0307	0,0035	13,40
Fibra PAN	0,2813	0,0004	5,60
Fibra-Mn PAN	0,3270	0,0011	14,00
Fibra PES	0,1121	0,0001	4,00
Fibra-Mn PES	0,3545	0,0008	9,20

O cartucho-Mn CEL apresentou um aumento de área superficial BET de 273%. Isto sugere que este polímero é altamente suscetível ao ataque oxidativo, como já discutido nas modificações das principais bandas espectrais do FTIR. Seus poros tiveram um aumento de volume em 10 vezes, corroborando a observação na análise de MEV (Figura 29B) que mostra a forte alteração morfológica, com deformidades e rugosidades mais pronunciadas que os demais polímeros analisados. Além disso, sugere-se a desagregação parcial da estrutura fibrosa.

Para a fibra PAN obteve-se um aumento de 16% da área superficial BET após a impregnação. Isto corrobora a modificação estrutural observada por MEV (Figura 31B), que observou formação de cavidades e o surgimento da rugosidade superficial. O

volume triplicou, indicando o surgimento de microcavidades, aumento da acessibilidade superficial, sem que o polímero se degradasse, potencializando o uso do método de impregnação que foi controlado para não ocorrer a ciclização da molécula e em concordância com a permanência do estiramento referente ao grupo nitrila, característico da fibra PAN. Sobre o diâmetro médio dos poros, obteve-se um aumento de 2,5 vezes. Isto indica aumento da cavidade e estrutura menos compacta após a oxidação. Este aumento menos pronunciado aponta que a modificação não ocorreu dentro dos poros, mas na superfície e sua morfologia.

Já a fibra PES após a impregnação, apresentou um aumento de 216% da área superficial BET. Esse aumento, apesar do MEV (Figuras 33B e 33C) não mostrar uma mudança morfológica marcante em nenhum dos tempos reacionais, mostra que ocorreu microfissuração na superfície e inserção de grupos OH. Em relação ao volume de poros, a fibra PES, sem sofrer o processo oxidativo, não apresentou porosidade significativa (0,0001 $cm^3\ g^{-1}$). Esse resultado comprova o fato de a matriz polimérica adquirida ser recoberta por silicone e de, ao ser submetida à oxidação, ocorrer a modificação, criando cavidades que permitiram a acessibilidade do N_2, aumentando em 7x o volume. Já o diâmetro de poros aumentou em 2,3 vezes, mostrando que em comparação à fibra pré-reação houve uma menor compactação do polímero.

Ao comparar os resultados dos três polímeros, tem-se que todos apresentam mesoporos pré- e pós-reação, mas que depois da impregnação os mesoporos aumentaram de tamanho, permitindo uma maior área de contato. Além disto, as matrizes poliméricas apresentaram um aumento no volume e no diâmetro dos poros, indicando um aumento de rede ou criação de novos vazios.

O cartucho-Mn CEL apresentou a modificação mais expressiva em todos os parâmetros em relação às fibras. Esse resultado indica elevada suscetibilidade ao ataque oxidativo, já sugerida pelas alterações nas bandas espectrais observadas por FTIR. Assim, para o cartucho CEL, a oxidação não apenas promoveu a deposição de MnO_2, mas alterou significativamente a arquitetura estrutural do material.

Ao comparar as fibras à base de PAN e PES, a fibra PAN apresentou modificações estruturais mais evidentes que a fibra PES após a reação. No MEV, a

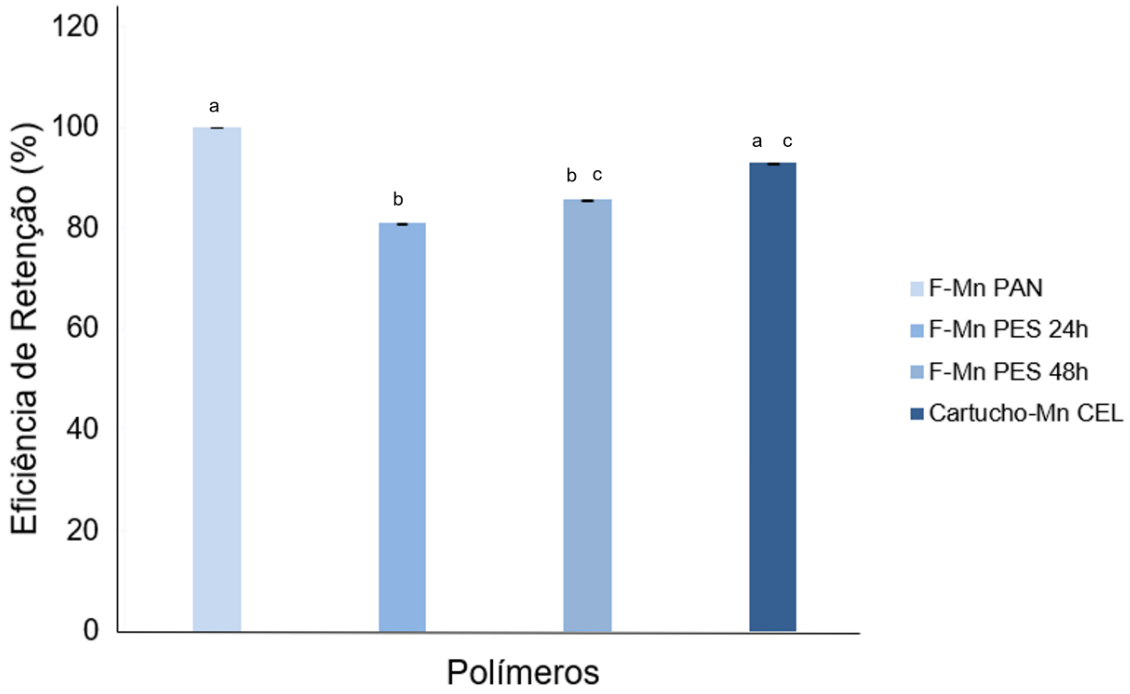
PAN exibiu formação de cavidades e aumento de rugosidade superficial, enquanto a PES manteve a morfologia praticamente intacta, com apenas aglomerados superficiais atribuídos à deposição de MnO_2. No FTIR, a PAN mostrou alterações mais pronunciadas nas bandas vibracionais, mantendo o estiramento característico do grupo nitrila, ao passo que na PES a principal modificação foi o aumento da banda de O–H, indicando funcionalização superficial. Em termos texturais, a PAN apresentou aumento de 16% na área superficial, triplicando o volume de poros e ampliando o diâmetro médio, o que evidencia reorganização estrutural controlada. Já a PES apresentou aumento expressivo de 216% na área BET e aumento de 7 vezes no volume de poros, associado à remoção do recobrimento de silicone e à criação de microcavidades superficiais, sem alteração significativa da estrutura interna do polímero.

6.1.4 Avaliação da eficiência de retenção dos polímeros modificados

A eficiência de retenção (ER) de ^{224}Ra nos polímeros impregnados foi avaliada a partir da pré-concentração da amostra, dispondo os polímeros em série, conforme descrito nos itens 5.3.4 (fibras PAN e PES) e 5.3.5 (cartuchos CEL).

A Figura 33 apresenta os resultados de ER em percentual, mostrando que todos os polímeros modificados adsorveram o analito, o que está diretamente relacionado à presença de MnO_2 nos sítios ativos de adsorção. Esses resultados confirmam a modificação estrutural e superficial dos materiais, conforme discutido nos itens 6.1.1, 6.1.2 e 6.1.3.

Figura 33. Resultados de eficiência de retenção nas fibras PAN, PES e cartuchos CEL impregnados.



*Letras iguais - os resultados não apresentaram diferença significativa (*p<0,05*) entre as médias pelo teste de Tukey

A fibra-Mn PAN apresentou uma ER de aproximadamente 100%, uma vez que a quantificação da atividade radiológica da fibra B em série estava abaixo do limite de detecção do equipamento. Já o cartucho-Mn CEL teve eficiência de 92,90±0,038%, encontrando-se em conformidade com os valores descritos na literatura por Costa (2021) utilizando pré-concentração de água subterrânea em cartuchos-Mn CEL e próximo ao determinado por Henderson *et al.* (2012) para águas costeiras com cartucho-Mn acrílico pelo seu método de impregnação. Ao comparar ambos os polímeros, observa-se que não há diferença estatisticamente significativa na adsorção de Ra.

O cartucho se destaca por apresentar uma ER alta mesmo com um fluxo de percolação da amostra de, aproximadamente, 2,5 vezes mais rápida em comparação com a fibra-Mn, material que pode ser aplicado por percolação por gravidade com um fluxo ≤ 1 L min^{-1} (MOORE, 2008; HENDERSON *et al.,* 2012). No caso da fibra-Mn, o aumento do fluxo não é viável, pois compromete o tempo de contato entre o adsorvente e o analito, reduzindo a ER. Em contrapartida, o cartucho permite a aplicação de fluxos mais elevados, inclusive com o uso de bombeamento, sem prejuízo estatisticamente

significativo na eficiência de adsorção, evidenciando maior robustez operacional do sistema, podendo atingir fluxos de até 8 L min^{-1}.

Mesmo ambos os polímeros não apresentando diferença estatística, a menor ER do cartucho-Mn pode estar associada ao volume do suporte necessário para acoplar o cartucho-Mn ao equipamento RaDeCC. Isso foi observado por Scholten *et al.* (2012) ao comparar tamanhos de suportes para fibras-Mn acrílicas durante o processo de intercalibração do GEOTRACES[4].

Nesse contexto, deve-se considerar que o volume e o tamanho do suporte dos cartuchos influenciam a chegada das partículas alfa à célula de cintilação. Isso ocorre porque uma maior área do suporte implica um caminho mais longo para a emanação do Rn. Dessa forma, o ^{220}Rn emanado do polímero precisa alcançar a câmara de cintilação antes de seu decaimento ($T_{1/2}$ = 55,2 s). Além disto, deve-se considerar a influência da estrutura do polímero e da superfície do polímero, já que sua superfície analisada por MEV apresentou maiores rugosidades e ranhuras, o que pode dificultar a emanação mesmo tendo área superficial, volume e diâmetro de poros maiores que os da fibra-Mn PAN.

No caso da fibra-Mn PES, não foram observadas diferenças significativas entre as reações de 24 e 48 horas, apresentando ER de 80,80±0,03% e 85,60±0,045%, respectivamente. Esses resultados indicam que ambos os tempos reacionais foram suficientes para promover a impregnação de MnO_2 na superfície do polímero, sendo o primeiro proposto por Costa (2021) para fibras-Mn PAN e cartuchos-Mn CEL. Essas eficiências de adsorção de ^{224}Ra, juntamente com os dados de caracterização química e morfológica da fibra PES, afirmam a viabilidade de impregnação de qualquer material orgânico fibroso, conforme apontado por Moore (1976), sendo a impregnação e adsorção de Ra deste polímero um resultado inédito.

Os valores de ER obtidos no presente estudo são comparáveis aos reportados na literatura para fibras-Mn PAN avaliadas por espectroscopia gama. Dovhyi *et al.*

[4] Do inglês *Geochemistry of Trace Element and their Isotopes*, é um programa internacional de pesquisa em química marinha com objetivo central de estudar a distribuição e o ciclo de elementos químicos encontrados em concentrações de elementos traço nos oceanos, e como eles impactam o clima, a vida marinha e as mudanças climáticas.

(2019) relataram ER entre 70 e 90% para fibras-Mn PAN, faixa na qual se inserem os resultados obtidos para a fibra-Mn PES. Da mesma forma, Moore, Key e Sarmiento (1985) registraram ER > 90% via espectroscopia gama, técnica considerada mais sensível e precisa para esse tipo de determinação. Esses dados demonstram que a fibra-Mn PES, mesmo sendo um material impregnado com $KMnO_4$ de forma inédita, apresentou eficiências compatíveis com as já reportadas para polímeros amplamente utilizados.

Ao comparar as ER das fibras-Mn PES com a fibra-Mn PAN, verifica-se diferença significativa, enquanto a comparação entre o cartucho-Mn CEL e a fibra-Mn PES (48 horas) não apresenta diferença estatística. Pode-se ainda considerar que a fibra-Mn PAN apresentou maior grau de modificação química após a impregnação, conforme evidenciado pelas alterações nas bandas do FTIR, maior deposição de MnO_2 observada no MEV e valores superiores de área superficial, volume e diâmetro de poros em relação à fibra-Mn PES.

Ao considerar o fluxo de percolação, tem-se que a fibra-Mn PAN teve um fluxo de 0,76 L min^{-1} (± 0,036) e a fibra-Mn PES 1,2 L min^{-1} (± 0,036), ou seja, a fibra-Mn PES percolou, aproximadamente, 1,6 vezes mais rápido. Segundo Moore (2008), o fluxo ideal para se obter melhor adsorção do analito é ≤ 1 L min^{-1}, a fim de proporcionar maior tempo de contato entre o analito e o adsorvente. Dessa forma, a fibra-Mn PES apresentou menor tempo de contato com o analito, uma vez que seu maior fluxo de percolação está associado à natureza mais hidrofóbica do polímero, mesmo após o processo de oxidação.

A Tabela 3 apresenta os resultados de contagens e atividades radiológicas obtidos para as fibras-Mn PAN e PES. Ao comparar as contagens por minuto (cpm), que representam o dado experimental bruto obtido pelas colisões da partícula α na célula de cintilação e expressam mais diretamente a quantidade de radionuclídeo retido pela fibra, observa-se diferença entre os polímeros, uma vez que a fibra-Mn PAN apresentou cerca de 1,6 vezes mais contagens.

Tabela 3. Atividades radiológicas e contagens das fibras-Mn PAN e fibras-Mn PES impregnadas em laboratório.

Polímero	*Contagens (cpm)*	*Atividade ^{224}Ra (dpm L^{-1})*	*Atividade ^{224}Ra corrigida (dpm L^{-1})*
Fibra-Mn PAN	7,607±0,676	0,444±0,031	0,444±0,031[b]
Fibra-Mn PES 24h	4,674±0,439[a]	0,394±0,023	0,442±0,029[b]
ibra-Mn PES 48h	4,073±0,196[a]	0,383±0,019	0,441±0,037[b]

*Letras iguais - os resultados não apresentaram diferença significativa (*p<0,05*) entre as médias pelo teste de Tukey

Entretanto, mesmo apresentando ER inferiores à fibra-Mn PAN, as fibras-Mn PES não comprometem a análise da atividade de Ra. Isso ocorre porque, após a análise radiológica, as atividades determinadas com a ER obtida por percolação em série são ajustadas considerando os fatores experimentais e uma ER de 100%, minimizando o impacto das diferenças de retenção entre os polímeros. Dessa forma, nenhuma das fibras-Mn apresentou diferença significativa na atividade radiológica após o tratamento dos dados, indicando consistência entre os resultados obtidos.

Esse comportamento sugere que o procedimento adotado tende a homogeneizar os resultados, reduzindo a sensibilidade da comparação direta entre os diferentes adsorventes. Além disso, como a atividade corrigida depende diretamente do fator de eficiência experimental, pequenas variações associadas à determinação da ER podem ser amplificadas durante o processamento dos dados, especialmente em polímeros com menor ER. Assim, embora as atividades corrigidas apresentem equivalência estatística, as diferenças observadas nas contagens indicam que parte dessa aproximação pode estar relacionada à propagação das incertezas analíticas inerentes ao método empregado.

Entretanto, os resultados obtidos para as fibras-Mn PES demonstram comportamento promissor, pois trata-se de um polímero inédito impregnado e usado para a adsorção de ^{224}Ra. Embora, no sistema RaDeCC, tenham sido utilizados os mesmos parâmetros de umidade, tempo de leitura, suporte e fluxo de gás He empregados para a fibra-Mn PAN, deve-se considerar que o PES apresentou diferenças em sua modificação química, morfológica e textural, conforme discutido anteriormente. Além disso, seu mecanismo de adsorção mostrou-se misto, ocorrendo

tanto de forma intraporto, quanto superficial, enquanto, para a fibra-Mn PAN, observa-se predominantemente uma adsorção superficial.

Mesmo apresentando menor ER em relação à PAN, o material manteve estabilidade analítica suficiente para permitir a determinação confiável de ^{224}Ra, além de apresentar atividades corrigidas estatisticamente equivalentes às obtidas para a fibra-Mn PAN. Esses resultados reforçam o potencial do poliéster como suporte alternativo para impregnação com MnO_2.

A Tabela 4 apresenta a comparação dos custos para a obtenção dos polímeros comerciais, fibras à base de poliacrilonitrila e poliéster e cartuchos de celulose, o que revela caráter positiva para o uso das fibras PES.

Tabela 4. Custos das fibras adquiridas comercialmente, fibras impregnadas em laboratório de poliacrilonitrila (PAN), poliéster (PES) e cartuchos de celulose (CEL).

Polímero	*Custos (US$)*	*Importação*
Fibra comercial[a]	10.00	Sim
Fibra PAN[a]	1.75	Sim
Fibra PES[a]	1.80	Não
Cartucho CEL[b]	5.53	Não

a – Unidade com massa 10 g; b – unidade com 7,5 cm

Percebe-se que a fibra-Mn PES, além de apresentar uma boa ER para Ra, apresenta um custo reduzido em relação às fibras comerciais. Em relação à fibra-Mn PAN, o custo é mensurado em *US$* 0.05 mais caro. Entretanto, o polímero PES não requer importação, uma vez que este pode ser adquirido no comércio local, eliminando a necessidade de um processo mais longo, o que reduz custos adicionais como taxações e impostos, além do tempo de recebimento.

Por outro lado, o cartucho-Mn CEL apresenta um custo mais elevado e é um adsorvente que não é comercializado. No entanto, esse material permite um maior número amostral em comparação às fibras, o que pode compensar o investimento inicial dependendo da escala de aplicação, como, por exemplo, cruzeiros com muitos pontos amostrais e profundidades.

6.2 Otimização das condições operacionais de leitura no sistema RaDeCC

No sistema RaDeCC, projetado para determinação de isótopos de Ra de vida curta em suportes para fibras-Mn, quando cartuchos são acoplados nele, há o uso de suporte de maior volume e disposição no equipamento. Além disso, como discutido no item 6.1, o polímero apresenta morfologia e características físicas e químicas distintas das fibras-Mn. Partindo disso, faz-se necessário analisar quais os melhores parâmetros de leitura para as adaptações realizadas no equipamento.

Assim, os parâmetros umidade, tamanho de cartucho e fluxo de gás He foram avaliados de forma combinada para determinar, para o sistema elaborado, quais seriam as melhores condições para a análise. Essa necessidade emerge do fato de que a umidade e o fluxo de gás são utilizados conforme indicado para as fibras-Mn (KIM *et al*., 2001; ZHAO *et al*., 2018; SCHOLTEN *et al*., 2010), enquanto o tamanho do cartucho foi estabelecido por Henderson *et al*. (2012) para os polímeros preparados pelo método de impregnação dos autores.

Inicialmente, avaliou-se a ER como parâmetro para verificação da eficiência de extração do analito, bem como se o desempenho dos cartuchos-Mn CEL se encontra dentro ou acima dos valores reportados na literatura. Neste caso, a ER da fibra-Mn foi empregada como um “padrão” inicial de avaliação, servindo de referência para a análise da ER, uma vez que o equipamento foi originalmente desenvolvido para esse sistema e polímero.

Nesse sentido, obteve-se ER para o cartucho-Mn CEL com tamanho de 6,5 cm, o valor de 81,2±2,77%, enquanto para o cartucho de 7,5 cm o valor foi de 79,1±1,57%, não sendo observada diferença estatística significativa entre eles pelo teste de Tukey, enquanto as fibras-Mn tiveram uma ER de 99,9%. De modo geral, os valores de ER obtidos estão em concordância com os reportados na literatura, conforme descrito por Costa (2021), sendo que os cartuchos-Mn apresentaram ER superiores àquelas quantificadas por espectroscopia γ, técnica radioanalítica reconhecida por sua maior precisão na quantificação (COSTA *et al*., 2022).

6.2.1 Avaliação das condições operacionais

Os dados das condições operacionais avaliados são apresentados na Tabela 5. Nota-se, assim como discutido na comparação das fibras-Mn PAN e PES, que as contagens não apresentaram diferença significativa. Isto sugere que as variações operacionais, nas faixas investigadas, não exerceram influência estatística sobre a resposta analítica do sistema RaDeCC, demonstrando robustez do método.

Embora não tenham sido observadas diferenças estatisticamente significativas entre as condições operacionais avaliadas, os cartuchos-Mn de 6,5 cm com umidade de 60% apresentaram as maiores médias de atividade radiológica corrigida. Esse comportamento sugere uma tendência de melhor desempenho nessas condições experimentais. Ressalta-se que, no tratamento matemático descrito por Garcia-Solsona *et al*. (2008), ocorre uma homogeneização parcial dos resultados devido à correção utilizando a eficiência dos detectores e a ER experimental, além da propagação das incertezas analíticas associadas a esse fator. Assim, especialmente para cartuchos com menor ER, como o cartucho-Mn CEL de 7,5 cm, pequenas variações experimentais podem ser amplificadas durante o processamento dos dados.

Nestas condições, a atividade corrigida quantificada foi de 0,719 ±0,058 dpm L^{-1} empregando um fluxo de gás He de 6 L min^{-1} e de 0,706±0,058 dpm L^{-1} com um fluxo de 8 L min^{-1}. Deste modo, percebeu-se que o fluxo de gás não influenciou a atividade radiológica obtida nessas condições, uma vez que elas não apresentaram diferença estatística significativa, permitindo utilizar um fluxo menor de gás.

Isto deve-se, possivelmente, ao mecanismo de emanação da partícula α no polímero. Quando houve um menor tamanho, a saída do Rn tornou-se mais favorecida devido ao menor percurso. Esta observação vai ao encontro dos cartuchos de 7,5 cm que apresentaram um desempenho inferior e homogêneo, no qual nem o aumento da umidade, nem a variação do fluxo foram capazes de elevar a atividade detectada para os níveis observados no cartucho menor. Ao analisar esses polímeros, obtiveram-se atividades radiológicas de 0,396±0,126 a 0,495±0,078 dpm L^{-1}, sendo, aproximadamente, 1,45 vezes menor que os cartuchos de 6,5 cm / 60% de umidade e, estatisticamente, comparáveis com os cartuchos de 6,5 cm / 50% de umidade.

Tabela 5. Avaliação das condições operacionais do sistema RaDeCC após adaptação para análise de isótopos de Ra em cartuchos.

Tamanho cartuchos (cm)	*Fluxo de He (L min^{-1})*	*Umidade (%)*	*Tempo médio de contagem* (min)	*Contagem (cpm)*	*Atividade radiológica média corrigida (dpm L^{-1})*	*Erro padrão médio da leitura (%)*
6,5	6	50	132±24,33^{c}	3,260±0,779^{e}	0,572±0,078^{a}	5,10±1,23
		60	86,67±6,81^{d}	4,652±0,396^{e}	0,719±0,058^{b}	5,16±1,50
	8	50	129±31,10^{c}	3,216±0,744^{e}	0,524±0,118^{a}	4,09±0,41
		60	87±9,64^{d}	4,652±0,544^{e}	0,706±0,074^{b}	6,41±1,31
7,5	6	50	113±15,13^{c}	3,060±0,812^{e}	0,462±0,191^{a}	4,04±1,13
		60	109,50±9,20^{c}	3,813±0,404^{e}	0,396±0,126a^{a}	5,13±0,94
	8	50	107,67±11,60^{c}	3,653±0,330^{e}	0,495±0,078^{a}	6,12±1,40
		60	129,67±11,60^{c}	4,086±0,236^{e}	0,414±0,155^{a}	5,80±0,73

*Letras iguais - os resultados não apresentaram diferença significativa ($p<0,05$) entre as médias pelo teste de Tukey.

Em relação à umidade, possivelmente o aumento da quantidade de partículas de água no polímero ocupou sítios ativos na superfície, reduzindo a intensidade das interações e favorecendo a liberação do gás Rn (TANNER, 1980; SCHOLTEN *et al*., 2012). Evidencia-se isto pela atividade de 0,572±0,078 dpm L^{-1} para fluxo de 6 L min^{-1} e 0,524±0,118 dpm L^{-1} para fluxo de 8 L min^{-1}, para o cartucho-Mn do mesmo tamanho, mas com umidade de 50%. Tanner (1980) reporta, para minerais, que em sistemas secos, parte dos átomos de Rn recém-formados tende a permanecer retidos na matriz sólida devido às interações superficiais e limitações associadas à estrutura porosa do material, comportamento similar ao observado no caso do polímero.

Além disso, a água pode formar filmes finos ou regiões capilares ao longo da rede porosa, modificando as propriedades de transporte no interior do adsorvente. A presença dessa camada líquida tende a facilitar a mobilidade do Rn resultante do recuo nuclear associado ao decaimento α do rádio, facilitando o trapeamento das partículas α (CHARETTE *et al.*, 2012). Em meio predominantemente seco, parte da energia de recuo pode ser dissipada diretamente na estrutura sólida, aumentando a chance de aprisionamento do gás em microporos ou defeitos estruturais. Por outro lado, quando há água, ocorre um efeito amortecedor que contribui para a transferência do Rn para regiões interconectadas da porosidade, favorecendo sua migração até a fase gasosa e posterior carreamento para a célula de cintilação (TANNER, 1980; SCHERY; GAEDDERT; WILKENING, 1984).

Além da maior atividade, a combinação do cartucho de 6,5 cm / 60% de umidade possibilitou uma redução no tempo de análise. O tempo médio de contagem foi de, aproximadamente, 87 minutos com erro de leitura de 5,16±1,50%, dentro do estimado pela literatura, ≤ 15%, em comparação às demais combinações que atingiram até 132 minutos (HENDERSON *et al*., 2012; DIEGO-FELIU *et al*., 2020). Isto faz-se interessante, uma vez que possibilita um maior número de análises em menor tempo, considerando que o tempo do ^{224}Ra é de 4 dias. Ademais, diminui o tempo de interação analista/equipamento, sendo um dos pontos que a literatura aborda como negativos para esta técnica radioanalítica (PETERSON *et al*., 2009; DULAIOVA; BURNETT, 2004).

Porém, ao analisar a atividade radiológica determinada na fibra-Mn e no cartucho-Mn com melhor desempenho, tem-se respectivamente 1,16±0,33 e 0,719 ±0,058 dpm L^{-1}. Percebe-se que o cartucho-Mn apresentou uma subestimação de 61% da atividade radiológica com a percolação da amostra com a mesma atividade de Ra.

Esse comportamento pode estar associado às limitações inerentes ao regime de fluxo em sistemas baseados em cartuchos. De acordo com Henderson *et al*. (2012), a eficiência de retenção em materiais impregnados com MnO_2 depende fortemente do tempo de contato entre o analito e a fase adsorvente. Assim, o sistema projetado com o suporte em impressão 3D poderia ser produzido sem porosidade para que não haja a passagem da amostra nesta parte do sistema, e sim apenas pelo polímero.

O mesmo comportamento da determinação da atividade radiológica foi notado ao analisar padrões preparados em laboratório com ^{232}Th na fibra-Mn e no cartucho-Mn, obtendo-se, respectivamente, 3,11 e 1,43 dpm L^{-1}, porém, a análise foi realizada sem a adaptação dos parâmetros discutidos nessa seção. Este comportamento do cartucho-Mn foi reportado por Costa (2021) com uma média de 50% da atividade subestimada do cartucho-Mn contra a fibra-Mn.

6.3 Avaliação dos métodos de tratamento de resíduos

O permanganato de potássio ($KMnO_4$) é um reagente químico classificado como tóxico e oxidante, conforme a Norma Técnica Brasileira (NBR 14.725-2). Quando ingerido ou descartado de forma inadequada no meio ambiente, pode causar danos à saúde humana, incluindo vômitos, diarreia e problemas neurológicos (ABNT, 2009; LI *et al.,* 2021). Para minimizar esses riscos, a resolução CONAMA nº 357/2005 estabelece o limite máximo de 1 mg L^{-1} para a presença de manganês (Mn) no ambiente, enquanto a Organização Mundial da Saúde (WHO, 2004) define um limite de 0,4 mg L^{-1} em água potável.

Diante disso, é fundamental que os resíduos de $KMnO_4$ sejam descartados de maneira adequada ou submetidos a tratamento antes de sua liberação no meio ambiente, já que este elemento pode ser reduzido no ambiente e formar óxido de

manganês (MnO_2), depositando-se em algas e aumentando a velocidade de sua deposição, além de atuar no controle de crescimento biológico (LI *et al*., 2021).

6.3.1 Desempenho analítico

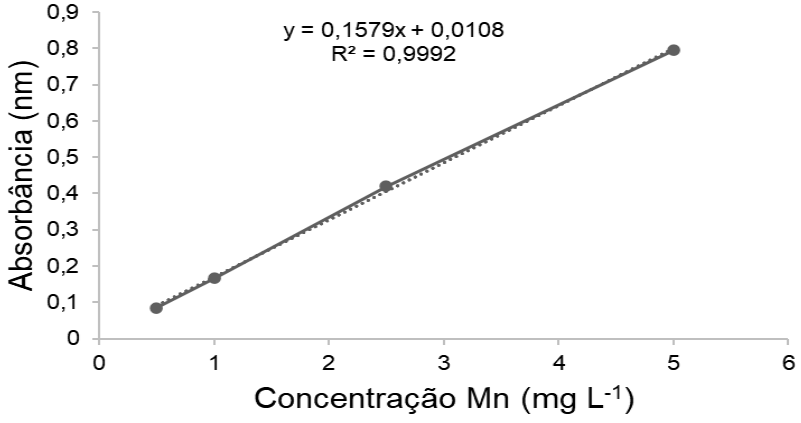
As figuras de mérito obtidas durante a avaliação do desempenho analítico para determinação de Mn nas amostras de resíduo são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Figuras de mérito para análise por FAAS dos resíduos tratados.

Parâmetros	***Resultados***
Curva de calibração	0,1579x + 0,0108
Coeficiente de correlação (r^2)	0,9992
Limite de detecção (LOD)	0,08 mg L^{-1}
Limite de quantificação (LOQ)	0,26 mg L^{-1}
Recuperação (0,5 mg L^{-1})	120,40%
Recuperação (2,5 mg L^{-1})	105,62%
Recuperação (5,0 mg L^{-1})	102,56%
Desvio Padrão Relativo (RSD)	0,04

A linearidade foi obtida pela curva de calibração 0,1579x + 0,0108, entre as concentrações de 0,5 e 5,0 mg L^{-1} de Mn, com coeficiente de correlação (r^2) de 0,9992 (Figura 34). Isto indica uma excelente linearidade do método na faixa avaliada, além de uma resposta instrumental proporcional à concentração do analito.

Figura 34. Curva de calibração externa utilizada para avaliação da linearidade e quantificação.



O limite de detecção (LOD) e o limite de quantificação (LOQ) instrumentais foram 0,08 mg L^{-1} e 0,26 mg L^{-1}, respectivamente, conforme descrito no item 5.7.2. Esses valores mostram a alta sensibilidade do método, permitindo a detecção e quantificação de baixas concentrações do analito com precisão.

A recuperação foi avaliada em três concentrações distintas (0,5 mg L^{-1}; 2,5 mg L^{-1} e 5,0 mg L^{-1}), apresentando valores de 120,40%; 105,62% e 102,56%, respectivamente, estando em concordância com a ISO/IEC 17025 (2017) que estabelece os requisitos de qualidade e competência para laboratórios de ensaio e calibração da análise, incluindo a análise por FAAS.

O desvio padrão relativo (RSD) foi de 0,04, demonstrando uma excelente precisão do método, ficando evidente a repetitividade das medições, garantindo que os resultados obtidos sejam confiáveis e reprodutíveis.

6.3.2 Comparação entre os métodos de tratamento de resíduo

Após a validação do método de análise, realizou-se a padronização por permanganometria das alíquotas de resíduos a serem tratados que apresentavam concentração de 0,23 mol L^{-1} de $KMnO_4$ (VOGEL, 1981; MEDINA; SANTOS; BRITO, 2010). Posterior ao tratamento, determinou-se a concentração de Mn^{2+} em solução, o fator de diluição para descarte no meio ambiente e o custo de tratamento pelos métodos I (MI), II (MII) e III (MIII). Os custos estimados foram de *US$* 1.80 para o método MI, *US$* 13.00 para o método MII e *US$* 16.60 para o método MIII.

No experimento MI observou-se a redução do $KMnO_4$ a íons Mn^{2+}, evidenciada pela mudança de coloração na solução, de roxa para incolor. A ausência de precipitado de MnO_2 sugere que o $KMnO_4$ foi completamente reduzido. No entanto, a quantificação do resíduo no MI apresentou uma concentração de 329,11 mg L^{-1}, inferior à observada no experimento MII. Esses resultados sugerem que, embora uma diluição de 325 vezes permita o descarte ambiental seguro, uma fração do resíduo permaneceu sem redução completa. Além disso, o fator de diluição de 50 vezes, recomendado por Armour *et al.* (1984) não está em conformidade com a Resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011). Embora o experimento MI tenha apresentado o menor custo estimado (*US$*

1.80), a presença de Mn solúvel residual exige diluição e/ou tratamento adicional para atender aos limites ambientais, aumentando indiretamente os custos e os riscos.

Em MII, observaram-se discrepâncias em comparação com o tratamento proposto por Medina, Brito e Santos (2010), visto que a redução completa do $KMnO_4$ não ocorreu conforme descrito pelos autores. Isso pode ser explicado pela reação redox entre $KMnO_4$ e H_2O_2 que depende do pH, que ocorre eficientemente em condições ácidas para produzir Mn^{2+} e O_2, mas pode levar à redução incompleta e à precipitação de MnO_2 em meios neutros ou alcalinos (EVONIK, 2025).

Durante o tratamento inicial, uma reação exotérmica causou um aumento de temperatura após a adição de H_2O_2, que se decompôs imediatamente apesar do uso de um banho de gelo para resfriamento, tornando o primeiro ensaio inviável. Para obter a redução, foi necessária a acidificação do resíduo com uma solução de H_2SO_4, conforme mostrado nas Equações 10 a 12 (VOGEL, 1981).

$$2\ MnO_4^- + 5\ H_2O_2 + 6\ H^+ \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 5\ O_2 + 8\ H_2O \quad \text{(Equação 10)}$$

$$2\ MnO_4^- + 16\ H^+ + 10\ e^- \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O \quad \text{(Equação 11)}$$

$$5\ H_2O_2 \rightarrow 5\ O_2 + 10\ H^+ + 10\ e^- \quad \text{(Equação 12)}$$

Após a acidificação, obteve-se a redução total do $KMnO_4$, sem aumentar a temperatura reacional, resultando em uma concentração de Mn de 1.165,0 mg L^{-1}. Dessa forma, para que o descarte no ambiente esteja em conformidade com as normas vigentes, seria necessário um fator de diluição de 1.150 vezes, bastante acima do anterior.

Ao realizar o MIII, obteve-se a redução parcial do resíduo a MnO_2 em estado sólido, que foi filtrado separando-o da fase líquida, e que ao ser analisado não mais apresentou Mn, tornando-se apta para descarte ambiental seguro, uma vez que todo o $KMnO_4$ foi reduzido a MnO_2. O subproduto também é valioso como catalisador oxidante em síntese orgânica, uma vez que tanto o MnO_2 quanto o $KMnO_4$ podem servir como precursores para a geração de íons MnO_4^- (BENTO; PAIM, 2015). O $KMnO_4$ também pode ser usado como precursor no preparo de nanopartículas e na remoção de metais pesados, o que compensa parcialmente os custos operacionais e transforma o passivo

ambiental em um recurso econômico (SAIDI; KADKHODAYAN, 2020; XIE *et al*., 2024).

7. CONCLUSÕES

A reação de impregnação com $KMnO_4$ aplicada a fibras de poliacrilonitrila e cartuchos à base de celulose já foi previamente otimizada para retenção de Ra. No entanto, a impregnação de fibras de poliéster, bem como a caracterização química e morfológica desses materiais para a adsorção de isótopos de Ra ainda não foram reportadas na literatura, configurando uma contribuição inédita deste estudo.

A análise por FTIR evidenciou, nos cartuchos de celulose, aumento da intensidade da banda de estiramento O-H e redução da banda C-O, indicando a ocorrência de interação redox e a formação de novos sítios oxigenados, enquanto a preservação das bandas β-glicosídicas confirmou que não houve oxirredução nas ligações π desse sistema conjugado. Na fibra PAN, o alargamento da banda na região de O-H e o surgimento de vibrações associadas a ligações C-O também evidenciaram a incorporação de oxigênio, sem alterações relevantes nas bandas características do grupo nitrila, o que sugere modificação predominantemente superficial. Para a fibra PES, as mudanças espectrais foram menos intensas, observando-se leve aumento na banda de O-H e pequenos deslocamentos nas bandas associadas ao sistema aromático e às ligações C-H e C-O, indicando funcionalização superficial limitada.

Corroborando os resultados do FTIR, a análise por MEV dos três polímeros mostrou a formação de aglomerados na superfície após a reação de impregnação, cuja composição, determinada por EDS, apresentou picos de energia característicos de Mn e K. Observou-se ainda maior homogeneidade na superfície das fibras PAN e PES quando comparadas ao cartucho.

Em relação à ER de Ra, verificou-se que o tempo de reação de 24 horas, previamente validado para cartuchos CEL e fibras PAN, mostrou-se igualmente adequado para as fibras-Mn PES. Para a fibra-Mn PES (24 horas), a ER foi de 80,8%, em comparação a 92,9% para cartuchos-Mn CEL e, aproximadamente, de 100% para fibra-Mn PAN, configurando um resultado expressivo diante do caráter inovador do material. Destaca-se que, mesmo com eficiências de retenção distintas entre os polímeros, a correção das atividades radiológicas evidenciou valores estatisticamente

equivalentes, sendo 0,444 dpm L^{-1} para a fibra-Mn PAN e 0,442 dpm L^{-1} para a fibra-Mn PES (24 horas). Entretanto, as contagens radiológicas foram cerca de 1,6 vezes maiores para a fibra-Mn PAN, indicando que a correção com a ER tende a homogeneizar os resultados, atribuindo incertezas analíticas.

Mesmo assim, os resultados obtidos demonstram que a fibra PES modificada apresenta capacidade de adsorção de isótopos de Ra com desempenho radiológico comparável ao das fibras PAN, sem diferenças estatísticas significativas, evidenciando sua viabilidade para aplicações em estudos ambientais. Adicionalmente, o material apresenta vantagens relevantes associadas ao menor custo e à possibilidade de produção local, reduzindo a dependência de materiais importados e ampliando o potencial de utilização em programas de monitoramento ambiental.

Quanto à otimização das condições operacionais do sistema RaDeCC para análise em cartuchos-Mn e ao sistema de suporte desenvolvido, verificou-se que a variação do fluxo de gás não influenciou a determinação das atividades radiológicas, sendo a combinação de cartuchos de 6,5 cm de comprimento e umidade de 60% aquela que demonstrou melhor desempenho para determinação da atividade radiológica.

Por fim, embora a reação de impregnação gere volume considerável de resíduos contendo espécies de Mn, demonstrou-se que estes podem ser tratados. Entre os métodos avaliados, o procedimento baseado no uso de H_2O_2 em meio ácido mostrou-se a alternativa mais viável, promovendo a redução completa de Mn e permitindo o descarte seguro após diluição em concentrações compatíveis com níveis ambientais, com custo estimado de *US$* 13,00 por litro de resíduo tratado. Nesse contexto, o método proposto reúne eficiência analítica, viabilidade econômica e abordagem ambientalmente responsável, consolidando-se como uma alternativa promissora para a determinação de isótopos de Ra.

8. PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas futuras para esta pesquisa, sugerem-se estudos adicionais que possam aprofundar o entendimento do método de impregnação, da caracterização e do comportamento dos polímeros na adsorção de Ra e dos métodos de análise que sejam portáteis e permitam analisar outros isótopos.

Para a impregnação sugere-se um planejamento experimental para verificar se concentrações inferiores ao sugerido pela literatura desde 1973, que é de 0,5 mol L^{-1}, se tornam viáveis. Isto possibilitaria uma economia de reagentes e uma menor geração de resíduos. Além disto, pode-se acrescentar a diminuição do tempo de reação, permanecendo à temperatura ambiente.

Em relação à caracterização dos polímeros, para melhor compreensão do processo adsortivo e das diferenças nas ER, pode-se recorrer à análise por espectroscopia Raman. Esta complementa a caracterização estrutural dos polímeros, permitindo a identificação da fase cristalina do MnO2 formado (α ou δ), bem como avaliar possíveis alterações no grau de organização estrutural das matrizes poliméricas após a impregnação, como, por exemplo, se há e onde ocorre a ligação do MnO_2. Além disso, a técnica poderia fornecer evidências adicionais sobre a preservação da estrutura nitrílica da fibra PAN e eventuais modificações no sistema aromático da fibra PES, o que não foi possível adquirir por FTIR.

Outra técnica que contribuiria com a interpretação da modificação pela reação de impregnação seria a análise de difração de raios X que, combinada aos dados da espectroscopia Raman, permitiria analisar a estrutura cristalina e a organização do dióxido e do polímero.

No que se refere ao fluxo de percolação da fibra-Mn PES indica-se, para o controle desse parâmetro estar em conformidade com o reportado na literatura, a incorporação no sistema de pré-concentração de uma válvula que permite o controle da vazão da amostra, uma vez que esse parâmetro deve ser controlado pelo laboratorista.

Sobre os métodos de análise radiológica, sugere-se a otimização do RaDeCC para determinação de ^{226}Ra em fibras-Mn PAN e PES, além da avaliação da eficiência de retenção de ^{224}Ra e ^{226}Ra em fibras-Mn PES. De forma inédita, propõe-se a aplicação e otimização do monitor portátil de radônio RAD-7 utilizando fibras-Mn PES, bem como a comparação entre as técnicas empregando o RaDeCC e o RAD-7.

A portabilidade do RAD-7 favorece análises em campo e em embarcações, possibilitando maior flexibilidade nas determinações *in situ*. Já as análises de ^{223}Ra e ^{226}Ra poderiam ser posteriormente realizadas no RaDeCC, devido aos maiores $t_{½}$ desses isótopos. A integração entre as duas técnicas pode ampliar a aplicabilidade dos dados em estudos ambientais, como estimativas de descarga de água subterrânea submarina (SGD).

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDERRAHIM, B. *et al*. Kinetic Thermal Degradation of Cellulose, Polybutylene Succinate and a Green Composite: comparative study. **World J. Environ. Eng.**, [s. l.], v. 6, n. 4, p. 95-110, 2015. http://dx.doi.org/ 10.12691/wjee-3-4-1.

AFONSO, J. C. MANGANÊS NO BRASIL: descoberta, extração, consumo e comercialização numa perspectiva histórica. **Quím. Nova**, [s. l.], v. 42, n. 10, p. 1172-1183, 2019. http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170435.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução-RE Nº 899, de 29 de maio de 2003. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2003/res0899_29_05_2003.html. Acesso em: 10 Junho 2025.

ARMOUR, M. A. *et al*. Hazardous Chemicals: Information and Disposal Guide. University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canadá. 1984. Disponível em: www.drashirleydecampos.com.br. Acesso em: 05 julho 2024.

ASLAM, M. *et al*. Polyacrylonitrile-based electrospun nanofibers – A critical review. **MSET**, [s. l.], v. 53, n. 12, p. 1575-1591, 2022. http://dx.doi.org/10.1002/mawe.202200150.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR ISO/IEC 17025:2017 – **Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração.** Rio de Janeiro: ABNT, 2017.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). NBR 14725-4 Produtos químicos – **Informações sobre segurança, saúde e meio ambiente**. Parte 4: Ficha de informações de segurança de produtos químicos - FISPQ. Rio de Janeiro: 2009.

BANDAR, S.; ANBIA, M.; SALEHI, S. Comparison of MnO_2 modified and unmodified magnetic Fe3O4 nanoparticle adsorbents and their potential to remove iron and manganese from aqueous media. **J. Alloys Compd.**, [s. l.], v. 851, p. 156822, 2021. http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156822.

BARBOSA, A. P. **Características estruturais e propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras de buriti**. 2011. 160 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2011.

BASKARAN, M. *et al*. A method for rapid in situ extraction and laboratory determination of Th, Pb, and Ra isotopes from large volumes of seawater. **Deep-Sea Res. PT I**: Oceanogr. Res. Papers, v. 40, n. 4, p. 849-865, 1993. http://dx.doi.org/10.1016/0967-0637(93)90075-e.

BENTO, W. A. S.; PAIM, A. P. S. Waste treatment of copper, silver, lead, chromium and potassium permanganate generated in the Chemistry lab of UFPE. **Ambiência**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 237-246, 2015. http://dx.doi.org/10.5935/ambiencia.2015.01.14nt.

BERNEDO, A. V. B. *et al*. Breve revisão sobre os estudos realizados com radiotraçadores artificiais para a obtenção de parâmetros físico-químicos em matrizes ambientais na Floresta Experimental de Itacuruçá/RJ. **Geochimica Brasiliensis**, [s. l.], v. 27, n. 2, p. 130-139, 2013. http://dx.doi.org/10.5327/z0102-9800201300020005.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA Nº 396/2008** - Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Publicada no DOU nº 66, de 07/04/2008, Seção 1, páginas 64-68.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. *Diário Oficial da União: seção 1*, Brasília, DF, 16 maio 2011. Disponível em: https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=114770. Acesso em: 6 maio 2026.

CASTRO, D. L.; CAVALCANTE, M. P.; PEDROSA, M. C. G. Nanotecnologia e polímeros: revisão dos temas visando a abordagem em aulas de química. **Revista Thema**, v. 16, n. 2, p. 313, 2019. http://dx.doi.org/10.15536/thema.v16.2019.313-330.1164.

CHARETTE, M. A. *et al*. GEOTRACES radium isotopes interlaboratory comparison experiment. **Limnol. Oceanogr.: Methods**, [s. l.], v. 10, n. 6, p.451-463, jun. 2012. http://dx.doi.org/10.4319/lom.2012.10.451.

CHOE, E. K. *et al*. NF process for the recovery of caustic soda and concentration of disodium terephthalate from alkaline wastewater from polyester fabrics. **Desalination**, [s. l.], v. 186, n. 1-3, p. 29-37, 2005. http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2005.04.056.

COSTA, A. G. *et al*. Impregnation methods and Ra adsorption process in Mn-fibers and Mn-cartridges: a mini review. **Environ. Technol. Innov.**, [s. l.], v. 25, p. 102144, 2022. http://dx.doi.org/10.1016/j.eti.2021.102144.

COSTA, A. G. **Eficiência de diferentes polímeros na pré-concentração de isótopos de rádio (Ra)**. 2021. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2021.

DIAS, T. H. **Distribuição de isótopos naturais de Ra no Complexo Estuarino de Paranaguá.** 2014. 48 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos, Centro de Estudos do Mar, Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2014.

DIEGO-FELIU, M. *et al*. Guidelines and Limits for the Quantification of Ra Isotopes and Related Radionuclides With the Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC). **J. Geophy. Res.: Oceans**, [s. l.], v. 125, n. 4, 2020. http://dx.doi.org/10.1029/2019jc015544.

DOVHYI, I. I. *et al*. MnO_2 fiber as a sorbent for radionuclides in oceanographic investigations. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 323, n. 1, p. 539-547, 2019. http://dx.doi.org/10.1007/s10967-019-06940-9.

DULAIOVA, H. *et al*. Are groundwater inputs into river-dominated areas important? The Chao Phraya River - Gulf of Thailand. **Limnol. Oceanogr.**, v. 51, n. 5, p. 2232-2247, 2006. http://dx.doi.org/10.4319/lo.2006.51.5.2232.

DULAIOVA, H.; BURNETT, W. C. An efficient method for γ-spectrometric determination of radium-226,228 via manganese fibers. **Limnol. Oceanogr**: Methods, [s. l.], v. 2, n. 8, p. 256-261, 2004. http://dx.doi.org/10.4319/lom.2004.2.256.

EIKENBERG, J. *et al*. Determination of 228Ra, 226Ra and 224Ra in natural water via adsorption on MnO2-coated discs. **J. Environ. Radioact.**, v. 54, n. 1, p. 109-131, 2001. http://dx.doi.org/10.1016/s0265-931x(00)00170-3.

Evonik. 2025. Determination of hydrogen peroxide concentration by titration with potassium permanganate. Disponível em: https://products.evonik.com/assets/24/93/Evonik_Determination_of_hydrogen_peroxide_concentration_by_titration_with_potassium_permanganate_EN_Asset_2352493.pdf?utm_source=chatgpt.com. Acesso em: 26 de setembro 2025.

FABBRI, P.; MESSORI, M. Surface Modification of Polymers. **MPP**, [s. l.], p. 109-130, 2017. http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-323-44353-1.00005-1.

GARCIA-SOLSONA, E. *et al*. Uncertainties associated with ^{223}Ra and 224Ra measurements in water via a Delayed Coincidence Counter (RaDeCC). **Mar. Chem.**, v. 109, n. 3-4, p. 198-219, 2008. http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2007.11.006.

GIFFIN, C.; KAUFMAN, A.; BROECKER, W. Delayed coincidence counter for the assay of actinon and thoron. **J. Geophys. Res.**, v. 68, n. 6, p. 1749-1757, 1963. http://dx.doi.org/10.1029/jz068i006p01749.

HE, Y. *et al*. Recent progress of manganese dioxide based electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. **IC&M**, [s.l.], v. 1, n. 3, p. 312-331, 2023. http://dx.doi.org/10.1039/d3im00034f.

HENDERSON, P. B. *et al*. Methodological advances for measuring low-level radium isotopes in seawater. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 296, n. 1, p. 357-362, 2012. http://dx.doi.org/10.1007/s10967-012-2047-9.

IMOISILI, P. E.; JEN, T. Mechanical and water absorption behaviour of potassium permanganate ($KMnO_4$) treated plantain (Musa Paradisiacal) fibre/epoxy bio-composites. **J. Mater. Res. Technol.**, [s.l.], v. 9, n. 4, p. 8705-8713, 2020. http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.121.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. DOQCGCRE-008 – Orientações sobre validação de métodos analíticos. Revisão 4. Rio de Janeiro: INMETRO, 2020. Disponível em: https://www.gov.br/cdtn/pt-br/assuntos/documentos-cgcre-abnt-nbr-iso-iec-17025/doq-cgcre-008/view. Acesso em: 10 Junho 2025.

KARAMANIS, D.; IOANNIDES, K. G.; STAMOULIS, K. C. Determination of 226Ra in aqueous solutions via sorption on thin films and α-spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, v. 573-574, p. 319-327, 2006. http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2006.03.024.

KHEDR, M. G. Radioactive contamination of groundwater, special aspects and advantages of removal by reverse osmosis and nanofiltration. **Desalination**, v. 321, p. 47-54, 2013. http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2013.01.013.

KIM, G. *et al.* Measurement of ^{224}Ra and ^{226}Ra Activities in Natural Waters Using a Radon-in-Air Monitor. **Environ. Sci. Technol.**, [s.l.], v. 35, n. 23, p. 4680-4683, 2001. http://dx.doi.org/10.1021/es010804u.

KNAPP, M. A. *et al*. Submarine Groundwater Discharge (SGD) to Coastal Waters of Saipan (Commonwealth of the Northern Mariana Islands, USA): implications for nitrogen sources, transport and ecological effects. **Water**, v. 12, n. 11, p. 3029-3030, 2020. http://dx.doi.org/10.3390/w12113029.

KO, T.; LIN, C. Characterization of PAN precursor modified with potassium permanganate. **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 7, n. 6, p. 628-630, 1988. http://dx.doi.org/10.1007/bf01730316.

L'ANNUNZIATA, M.F. Environmental Radioactivity. **Encyclopedia Of Sustainability Science And Technology**, [s.l.], v. 7, p. 1-21, 2020. http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4939-2493-6.

LI, J. *et al*. Oxidative transformation of emerging organic contaminants by aqueous permanganate: kinetics, products, toxicity changes, and effects of manganese products. **Water Res**., [s.l.], v. 203, p. 117513, 2021. http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2021.117513.

LI, X.; DANG, X. Effect of Potassium Permanganate Modification on Plasticized Spinning Polyacrylonitrile Fibers with Different Diameters. **Polymers**, [s.l.], v. 10, n. 12, p. 1330, 2018. http://dx.doi.org/10.3390/polym10121330.

LIAO, F. *et al*. Applying radium isotopes to estimate groundwater discharge into Poyang Lake, the largest freshwater lake in China. **J. Hydrol.**, [s.l.], v. 585, p. 124782, 2020. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.124782.

LOEFF, R. M. M. V.; MOORE, W. S. The analysis of natural radionuclides in seawater. Pp. 365-395. In: Grasshoff, K., Ehrhardt K. & Kremling, M. (Eds.). **Methods of seawater analysis**. Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1999.

LOPEZ, C. V.; MURGULET, D.; SANTOS, I. R.. Radioactive and stable isotope measurements reveal saline submarine groundwater discharge in a semiarid estuary. **J. Hydrol**, [s.l.], v. 590, 2020. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.

LUCAS, H. F. Improved Low-Level Alpha-Scintillation Counter for Radon. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 28, n. 9, p. 680-683, 1957. http://dx.doi.org/10.1063/1.1715975.

MA, J. *et al*. Removal of Radionuclides from Aqueous Solution by Manganese Dioxide-Based Nanomaterials and Mechanism Research: a review. **ACS EST ENG.**, [s.l.], v. 1, n. 4, p. 685-705, 2021. http://dx.doi.org/10.1021/acsestengg.0c00268.

MANN, D. R.; SURPREANT, L. D.; CASSO, S. A. In situ chemisorption of transuranics from seawater. **Nucl. Instrum. Meth. B**, v. 223, n. 2-3, p. 235-238, 1984. http://dx.doi.org/10.1016/0167-5087(84)90653-7

MANO, E. B. **Introdução a polímeros**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2004. 208 p.

MARQUEZ, K. S. G. **Rádio**. 2021. Disponível em: https://crqsp.org.br/elementos-quimicos-radio/. Acesso em: 02 março 2026.

MEDINA, Â. F.; SANTOS, D. F.; BRITO, N. N. Gerenciamento de resíduos de aulas práticas de química. **Engenharia ambiental: pesquisa e tecnologia**, Espírito Santo do Pinhal, v. 7, n. 3, p. 12-20, 2010.

MICHEL, M. M. *et al*. Significance of MnO_2 Type and Solution Parameters in Manganese Removal from Water Solution. **Int. J. Mol. Sci.**, [s.l.], v. 24, n. 5, p. 4448, 2023. http://dx.doi.org/10.3390/ijms24054448.

MOON, D. S. *et al*. Pre-concentration of radium isotopes from natural waters using MnO2 Resin. **Appl. Radiat. Isot.**, v. 59, n. 4, p. 255-262, 2003. http://dx.doi.org/10.1016/s0969-8043(03)00193-3.

MOORE, W. S. Fifteen years experience in measuring ^{224}Ra and ^{223}Ra by delayed-coincidence counting. **Mar. Chem.**, v. 109, n. 3-4, p. 188-197, 2008. http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2007.06.015.

MOORE, W. S. Preparing manganese oxide coated acrylic fiber and article there from. **US Pat. No. 3965283**, 18 dez. 1974, 1978. West River, Maryland, United States

MOORE, W. S. Sampling ^{228}Ra in the deep ocean. **Deep-Sea Res. Oceanogr. Abstracts**, v. 23, n. 7, p. 647-651, 1976. http://dx.doi.org/10.1016/0011-7471(76)90007-3.

MOORE, W. S.; ARNOLD, R. Measurement of ^{223}Ra and ^{224}Ra in coastal waters using a delayed coincidence counter. **J. Geophys. Res.,** p. 1321-1329, 1996. https://doi.org/10.1029/95JC03139.

MOORE, W. S.; CAI, P. Calibration of RaDeCC systems for ^{223}Ra measurements. **Mar. Chem.**, v. 156, p. 130-137, 2013. http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2013.03.002.

MOORE, W. S.; KEY, R. M.; SARMIENTO, J. L. Techniques for Precise Mapping of ^{226}Ra and ^{228}Ra in the Ocean. **J. Geophys. Res.,** p. 6983-6994, 1985. https://doi.org/10.1029/JC090iC04p06983.

MOORE, W. S.; REID, D. F. Extraction of radium from natural waters using manganese-impregnated acrylic fibers. **J. Geophys. Res.**, v. 78, n. 36, p. 8880-8886, 1973. https://doi.org/10.1029/JC078i036p08880.

MUKESH; GODARA, S. S. Effect of chemical modification of fiber surface on natural fiber composites: a review. **Mater. Today**: Proc., [s.l.], v. 18, p. 3428-3434, 2019. http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.270.

NORISUYE, K. *et al*. A method for preconcentrating Zr from large volumes of seawater using MnO2-impregnated fibers. **Talanta**, [s.l.], v. 53, n. 3, p. 639-644, 2000. http://dx.doi.org/10.1016/s0039-9140(00)00548-8.

OLIVEIRA, L. V. F. *et al.* Free-standing cellulose film containing manganese dioxide nanoparticles and its use in discoloration of indigo carmine dye. **Carbohydr. Polym.**, [s.l.], v. 230, p. 115621, 2020. http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115621.

OLIVEIRA, S. L. **Elementos de radioatividade a partir de primeiros princípios e aspectos ambientais no Distrito Uranífero de Lagoa Real - BA**. 2014. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2014.

PAIVA, M. L. **A descarga de água subterrânea na Plataforma Continental do Sul do Brasil**. 2018. 111 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Oceanologia, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2018.

PARVINZADEH, M.; EBRAHIMI, I. Influence of atmospheric-air plasma on the coating of a nonionic lubricating agent on polyester fiber. **Radiat. Eff. Defects Solids**, [s.l.], v. 166, n. 6, p. 408-416, 2011. http://dx.doi.org/10.1080/10420150.2011.553230.

PETERSON, R. N. *et al*. Comparison of measurement methods for radium-226 on manganese-fiber. **Limnol. Oceanogr.: Methods**, [s.l.], v. 7, n. 2, p. 196-205, 2009. http://dx.doi.org/10.4319/lom.2009.7.196.

RIBANI, M. *et al*. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quím. Nova**, [s.l.], v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004. http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422004000500017.

RUDNIK, E.. **Compostable Polymer Materials**. 2. Ed. Elsevier, 2019. 410 p.

SAIDI, M.; KADKHODAYAN, H. Toxic heavy metal removal from sulfide ores using potassium permanganate: process development and waste management. **JEM**, [s.l.], v. 276, p. 111354, 2020. http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111354.

SCHERY, S. D.; GAEDDERT, D. H.; WILKENING, M. H. Factors affecting exhalation of radon from a gravelly sandy loam. **J. Geophys. Res.**, Washington, v. 89, n. B9, p. 7299–7309, 1984. https://doi.org/10.1029/JD089iD05p07299.

SCHOLTEN, J. C. *et al*. Preparation of Mn-fiber standards for the efficiency calibration of the delayed coincidence counting system (RaDeCC). **Mar. Chem.**, v. 121, n. 1-4, p. 206-214, 2010. http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2010.04.009.

SELZER, S.; ANNETT, A.L.; HOMOKY, William B. RaDeCC Reader: fast, accurate and automated data processing for radium delayed coincidence counting systems. **Comput. Geosci.**, [s. l.], v. 149, p. 104699, 2021.

SILVA, C. M. P. **Tratamento alcalino e enzimático de fibras sintéticas**. 2002. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologias de Fabricação, Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade do Minho, Braga, 2002.

SZABO, Z. *et al*. Occurrence and geochemistry of radium in water from principal drinking-water aquifer systems of the United States. **Appl. Geochem.**, v. 27, n. 3, p.729-752, 2012. http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.11.002.

TAN, M. *et al*. Effects of solution chemistry and humic acid on the transport of polystyrene microplastics in manganese oxides coated sand. **J. Hazard. Mater.**, [s.l.], v. 413, p. 125410, 2021. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125410.

TANNER, A. B**.** Radon migration in the ground: a review. In: GESELL, T. F.; LOWDER, W. M. (ed.). **NRE-III**. Springfield: National Technical Information Service (NTIS), 1980. p. 5-56.

THAKUR, P.; WARD, A. L.; GONZÁLEZ-DELGADO, A. M. Optimal methods for preparation, separation, and determination of radium isotopes in environmental and biological samples. **J. Environ. Radioact.**, v. 228, p. 106522-106544, 2021. http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106522.

TONKIN, J. W.; BALISTRIERI, L. S.; MURRAY, J. W. Modeling sorption of divalent metal cations on hydrous manganese oxide using the diffuse double layer model. **Appl. Geochem.**, v. 19, n. 1, p. 29-53, 2004. http://dx.doi.org/10.1016/s0883-2927(03)00115-x.

VETRIVEL, S. *et al*. Cellulose acetate nanocomposite ultrafiltration membranes tailored with hydrous manganese dioxide nanoparticles for water treatment applications. **Polym. Adv. Technol.**, [s.l.], v. 30, n. 8, p. 1943-1950, 2019. http://dx.doi.org/10.1002/pat.4626.

VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. 5. ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981.

WANG, Y. *et al.* In situ synthesis of MnO_2 coated cellulose nanofibers hybrid for effective removal of methylene blue. **Carbohydr. Polym.**, [s.l.], v. 110, p. 302-308, 2014. http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.008.

WASKA, H. *et al*. An efficient and simple method for measuring ^{226}Ra using the scintillation cell in a delayed coincidence counting system (RaDeCC). **J. Environ. Radioact.**, [s.l.], v. 99, n. 12, p. 1859-1862, 2008. http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2008.08.008.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (2004) **Guidelines for drinking-water quality, Geneva, World Health Organization.** Disponível em: https://apublica.org/wp-content/uploads/2014/03/Guidelines-OMS-2011.pdf Acesso em: 05 fevereiro 2025.

XIE, C. *et al*. Research Progress on the Preparation of Manganese Dioxide Nanomaterials and Their Electrochemical Applications. **J. Nanomater.**, [s.l.], v. 14, n. 15, p. 1283, 2024. http://dx.doi.org/10.3390/nano14151283.

YADAV, P.; BHADURI, A.; THAKUR, A. Manganese Oxide Nanoparticles: an insight into structure, synthesis and applications. **ChemBioEng Ver.**, [s.l.], v. 10, n. 4, p. 510-528, 2023. http://dx.doi.org/10.1002/cben.202200056.

ZHANG, C. *et al*. Effect of $KMnO_4$ on chemical, crystal and microscopic structure of polyacrylonitrile fibers. **Ceram. Int.**, 2019. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.333.

ZHANG, D. *et al*. Highly porous honeycomb manganese oxide@carbon fibers core–shell nanocables for flexible supercapacitors. **Nano Energy**, v. 13, p.47-57, 2015. http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.01.047.

ZHANG, H. *et al*. Efficient removal of heavy metal ions from wastewater and fixation of heavy metals in soil by manganese dioxide nanosorbents with tailored hollow mesoporous structure. **Chem. Eng. Jv.**, [s.l.], v. 459, p. 141583, 2023. http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2023.141583.

ZHANG, H. *et al*. Synthesis of hollow mesoporous manganese dioxide nanoadsorbents with strong negative charge and their ultra-efficient adsorption for cationic dyes. **Sep. Purif. Technol.**, [s.l.], v. 295, p. 121241, 2022. http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121241.

ZHAO, S. *et al*. Nutrient-rich submarine groundwater discharge fuels the largest green tide in the world. **Sci. Total Environ**, [s.l.], v. 770, p. 144845, 2021. http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144845.

ZHAO, S. *et al*. Rapid ^{224}Ra measurements in water via multiple radon detectors. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, [s.l.], v. 318, n. 1, p. 27-33, 2018. http://dx.doi.org/10.1007/s10967-018-5981-3.